

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

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

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

Département Génie Chimique

Projet de Fin d'Etudes

en vue de l'obtention du diplôme
d'Ingénieur d'Etat en Chimie

Thème

**Caractérisation des Huiles Végétales en vue de
leur Utilisation comme Biodiesel**

Proposé et dirigé par :

Dr. A. MEFTI

Etudié par :

LEMBROUK Saïd
AICHOUBA Chemseddine

Soutenu le 24 Juin 2012, devant le jury composé de :

M^{me} F.SOUAHI

Professeur à l'ENP

Présidente

M^f T. AHMED ZAID

Professeur à l'ENP

Examinateur

M^{me} S.HADDOUM

Maître assistante à l'ENP

Examinatrice

M^{me} A. MEFTI

Maître de conférences à l'ENP

Rapporteur

Promotion 2011 - 2012

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^{me} A. MEFTI, qui a accepté de nous accorder un temps précieux pour notre encadrement. Nous adressons à elle nos sincères remerciements pour sa disponibilité et ses conseils.

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

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

M^r T. AHMED ZAID et M^{me} S. HADDOUM d'avoir donné de leur précieux temps pour examiner ce travail et juger les résultats.

Des remerciements vont également, à nos amis et camarades de promotion pour les bons moments que nous avons passés ensemble.

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

À mes très chers parents

À mes frères Hichem et Yasser, ma très chère et adorable sœur

Nassiba Pour leur soutien moral et leur affection.

À ma grand-mère Halima.

À mes très chères cousines Nadji et Hmidette.

À toutes mes tantes et mes oncles.

À toute La Famille AICHOUBA.

À mes amis : Chafik, Daoud, Amine et Samir.

Je tiens à remercier une personne très particulière pour moi et qui est toujours à mes côtés Meriem.

À tous ceux qui me sont chers.

Je dédie ce travail...

Avec plein d'affection.

Chemseddine

ملخص :

الهدف من هذا العمل هو التشخيص الفيزيائي والكيميائي لبعض عينات من الزيوت النباتية, الديزل الحيوي, الديزل والمقارنة بينها. وقد اعتبرنا صفات مأخوذة من المراجع العلمية لخليط من الزيوت كقياس و هذا للقيام بمقارنة هذا الخليط قبل و بعد عملية التكرير الذي هو الزيت المكررة. الاختبارات المنجزة تمحورت حول الخصائص الفيزيائية منها : الكثافة, معامل الانكسار, درجة حرارة السيالان, مؤشر اليود, مؤشر البيروكسيد (الأكسدة). هذه الخصائص تعطينا معلومات حول تركيب المادة, صلاحيتها للاحتراق, درجة التشبع, حالة التأكسد, و معلومات اخرى. لقد استخدمنا علاقات تجريبية لبعض الخصائص, و النتائج قورنت بالمعايير. عملنا هذا يوضع تحت هدف حماية البيئة و التنمية المستدامة.

الكلمات المفتاحية : زيت نباتي, التشخيص الفيزيائي والكيميائي, الديزل الاحفوري, الديزل الحيوي, مساهمة الجماعة

Résumé :

Le but de ce travail est la caractérisation physico-chimique de certains échantillons d'huiles végétales, de biodiesel et de diesel. Nous avons pris les caractéristiques, tirées de la littérature, d'un mélange d'huiles comme référence, afin de faire une comparaison entre ce mélange avant le raffinage et le produit après raffinage, qui est bien l'huile raffinée. Les tests réalisés portent sur les propriétés physico-chimiques, entre autres: la densité, indice de réfraction, point d'écoulement, viscosité et indice d'acide, indice d'iode, indice de cétane et indice de peroxyde. Ces propriétés nous renseignent sur la composition en élément majoritaire, la structure, les longueurs des chaînes carbonées, l'utilisation comme carburant, l'état d'altération ou d'oxydation, l'insaturation, ainsi que d'autres informations. Des corrélations ont été utilisées pour l'élaboration de certaines propriétés. Les résultats obtenus ont été comparés avec les normes. En outre, nous avons procédé à une comparaison entre les huiles brute ou raffinée, le pétrodiesel, carburant d'origine fossile et le biodiesel. Notre travail s'inscrit dans une perspective de protection de l'environnement et de développement durable.

Mots clés : huile végétale, analyse physico-chimique, pétrodiesel, biodiesel, contribution de groupe

Abstract :

The aim of this work is the physicochemical characterization of certain plant oils, biodiesel and diesel. We took the characteristics, drew from the literature, of a mixture of oils, as reference, in order to make a comparison between this mixture before the refining and the product after refining, which is well refined oil. The tests carried out the physicochemical properties, for example: density, index of refraction, point of flow, viscosity and acid value, iodine number, cetane number and peroxide number. These properties inform us about the composition in majority element, the structure, the lengths of the carbonaceous chains, the use as fuel, the state of deterioration or oxidation, the non-saturation, as well as other information. Correlations were used in this work for the development of certain properties. The results obtained were compared with the standards. Moreover, we preceded to a comparison between crude oils, refined, the pétrodiesel, fuel of fossil origin and the biodiesel. Our work falls under a prospect for environmental protection and sustainable development.

Key words: plant oil, physicochemical analyzes, diesel, biodiesel, contribution of group

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS

DEDICACES

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

ABREVIATIONS

INTRODUCTION GENERALE

PARTIE THEORIQUE

Chapitre I: Définitions et généralités sur les huiles végétales

I.1	Introduction.....	3
I.2	Définition.....	5
I.3	Définition des corps gras.....	7
I.4	Origine des corps gras	7
I.5	Classification des huiles végétales	7
I.6	Les différentes familles des huiles.....	8
I.7	Composition des huiles végétales	9
I.8	La production des huiles végétales.....	16
I.9	Raffinage des huiles.....	20
I.10	Source de biodiesel : Les huiles végétales.....	22
I.11	Les huiles végétales naturelles (pure) comme carburants.....	22
I.12	Conclusion.....	24

Chapitre II : Production de biodiesel à partir des huiles végétales

	Introduction.....	26
II.1	Définitions	26
II.1.1	Les biocarburants	26

II.1.2	Différentes filières de production des biocarburants	27
II.1.3	Le bioéthanol.....	31
II.1.4	Le Biodiesel.....	31
II.2	Les sources du biodiesel.....	31
II.3	Production mondiale de biocarburants.....	32
II.4	Les huiles végétales comme source de biodiesel.....	33
II.5	La réaction de trans-estérification.....	33
II.6	Historique sur la réaction de trans-estérification relatif aux huiles végétales	34
II.7	But de la réaction de trans-estérification	34
II.8	La réaction proprement dite.....	34
II.9	Application de la réaction de trans-estérification à l'huile de jatropha.....	35
II.10	Quelques considérations sur le glycérol	38
II.11	Procédés de production industrielle de Biodiesel.....	40
II.12	L'utilisation du biodiesel	42
II.13	Avantages et inconvénients du Biodiesel.....	43
II.14	Les perspectives de développement	44
	Conclusion.....	44

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre III : caractérisation physico-chimique

III.1	Introduction.....	47
III.2	Caractéristiques physico-chimiques des huiles végétales.....	47
III.2.1	Définitions.....	47
A.	Les critères distinctifs.....	47
B.	Les critères de qualité	48
III.2.2	Caractéristiques des biocarburants.....	49
	Viscosité cinématique	49

Indice de cétane (CN)	49
Le point de trouble (PT).....	50
Le point d'écoulement	50
Le point d'éclair	50
La couleur	50
Miscibilité	50
III.2.3 Méthodes d'analyse et normes.....	51
A. Analyse physico-chimique des échantillons.....	51
a. Densité.....	51
b. Couleur.....	52
c. Point de trouble et point d'écoulement.....	53
d. Indice de réfraction.....	57
e. Viscosité.....	59
B. Analyse chimique.....	62
a. Acidité	62
b. Indice de saponification.....	64
c. Indice d'iode.....	67
d. L'indice de peroxyde.....	68
e. Indice de cétane.....	72
III.3 Propriétés globales et utilisation.....	73
III.3.1 Avantages des huiles végétales comme carburant.....	74
III.3.1 Les huiles végétales et l'hydrogène	75
III.4 le biodiesel, le diesel et l'environnement.....	76
III.5 Conclusion.....	77

CONCLUSION GENERALE

ANNEXES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Le triglycéride.....	5
Figure I.2 : Quelques oléagineuses en images.....	6
Figure I.3 : Les glycérides.....	11
Figure I.4 : Acide gras.....	12
Figure I.5 : composition des huiles.....	13
Figure I.6 : Structure des acides gras.....	14
Figure I.7 : Presse manuelle à huile de palme, Amazonie.....	17
Figure I.8 : Procédé de décantation schématisé (l'huile décantée en jaune).....	18
Figure I.9 : Les huiles végétales, la source majeure de la production du biodiesel (La production globale du biodiesel par source).....	22
Figure I.10 : trans-estérification des triglycérides en utilisant du méthanol et un catalyseur.....	23
Figure II.1 : Les différentes voies de production de biocarburants et les filières ex-bioma Lignocellulosique.....	27
Figure II.2 : les micro-algues pour la production du biocarburant.....	30
Figure II.3 : La distribution des sources microalgues dans le monde.....	32
Figure II.4 : Production mondiale de biocarburants.....	33
Figure II.5 : transesterification des triglycérides en utilisant le méthanol et un catalyseur....	35
Figure II.6 : réaction catalysée de transestérification de l'huile de jatropha.....	36
Figure II.7 : Schéma de principe d'un procédé continu de production d'esters méthyliques catalyse homogène (société Lurgi).....	41
Figure II.8 : Schéma de principe d'un procédé continu de production d'esters méthyliques par catalyse hétérogène.....	42
Figure III.1 : dispositif d'analyse de densité.....	51
Figure III.2 : Dispositif du point de trouble et d'écoulement.....	54
Figure III.3 : Principe de la réfraction de la lumière.....	57
Figure III.4 : Réfractomètre de L'Abbe.....	58
Figure III.5 : réaction de saponification.....	64
Figure III.6 : Moteur à l'huile de palme.....	74

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Structure chimique des acides gras courants dans les huiles végétales.....	10
Tableau I.2 : Masse moléculaire et point de fusion des principaux acides gras.....	15
Tableau II.2: Caractéristiques physiques du Glycérol.....	39
Tableau III.1 : la PM densité du mélange	52
Tableau III.2: Densités des échantillons.....	52
Tableau III.3 : Absorbance des échantillons.....	53
Tableau III.4 : composition de l'huile de soja et le point de trouble	54
Tableau III.5 : la PM point de trouble, point d'écoulement et point d'éclair du mélange.....	55
Tableau III.6: Mesures des points de trouble, points d'écoulement et points d'éclair des échantillons.....	55
Tableau III.7 : la PM indice de réfraction et composition.....	59
Tableau III.8 : Indices de réfraction des échantillons (à 20°C).....	59
Tableau III.9 : la PM viscosité.....	60
Tableau III.10 : Viscosités des échantillons à 20°C, et à 40°C.....	60
Tableau III.11 : la PM acidité.....	63
Tableau III.12 : Acidités des échantillons.....	63
Tableau III.13 : la PM indice de saponification.....	66
Tableau III.14 : indices de saponification des échantillons.....	66
Tableau III.15 : la PM indice d'iode des deux méthodes.....	67
Tableau III.16 : indices d'iode des échantillons.....	68
Tableau III.17 : la stabilité en fonction des acides gras	70
Tableau III.18 : la PM indice de peroxyde	71
Tableau III.19 : indices de peroxyde des échantillons.....	72
Tableau III.20 : l'indice de cétane en fonction des acides gras.....	72
Tableau III.21: la PM indice de cétane	73
Tableau III.22: indices de cétane des échantillons.....	73
Tableau III.23: Émission de CO ₂ lors de la production et de l'utilisation de différents Carburants.....	76

ANNEXES

Tableau I : Quelques acides gras des HV utilisés ou testés comme alternative au Gasoil.

Tableau II: Propriétés de quelques acides gras comme fuel

Tableau III : Caractéristiques principales relatives des esters d'acides gras

Tableau IV : Standard ASTM(D6751) USA pour le Biodiesel

Tableau V : Standards Européen EN 14213 pour les biodiesel comme combustibles de chauffage

Tableau VII: Quelques méthodes détaillées

Tableau VIII : Spécification du gasoil selon NA 8110

Tableau IX : Ensemble de toutes les valeurs des propriétés mesurées

ABRÉVIATIONS

ASTM: American Society for Testing and Materials

Bxx : Mélange de gasoil et de biodiesel à α % en volume

CN : Indice de cétane

CO : monoxyde de carbone

CO₂ : dioxyde de carbone

d : densité

EMHV : Ester Méthylique d'Huiles Végétales

ETBE: Ethyl tertio-Butyl Ether

GES : gaz à effet de serre

POP : polluants organiques persistants

HM : HassiMéssaoud

ACV : Le cycle de vie

g/l: gramme par litre

g/mol : gramme par mole

I_a : indice d'acide

I₂ : indice d'iode

I_{sap} : indice de saponification

ISO: International Organization for Standardization

KOH : hydroxyde de potassium

KJ/mol : Kilojoule par mole

KJ/g : Kilojoulepar gramme

m: masse

mm²/s : millimètre carré par seconde

NaOH : hydroxyde de soduim

T : température

t: temps

V : volume

μ : viscosité cinématique

AG : Acides gras

AGE : Acide gras essentiel

AGPI : Acide gras polyinsaturé

HVB : Huiles végétales brutes

HVP : Huiles végétales pures

PM : La valeur de la propriété moyenne

P : Valeur de la propriété

HM : Gasoil Hassi Messaoud

EN : Norme Européenne

CSt : Le centistoke

°E : Degré Engler

EAG : Esters d'acides gras

AGL : acides gras libres

TAG : Triglycérides

DAG : Diglycérides

MAG : Mono-Glycéride

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'actuel engagement de beaucoup de pays, grâce aux directives des différentes rencontres sur les défis énergétiques et les changements climatiques, à la promotion des biocarburants, à savoir le bioéthanol, et le biodiesel, pour différents domaines d'application est une forte preuve de l'importance de ce créneau. Nous assistons actuellement à une forte attention politique et médiatique focalisée sur les biocarburants et les sujets concernant la sécurité alimentaire, le prix des aliments, les effets sur la biodiversité et les avantages perçus sur l'émission de CO₂ face aux carburants d'origine fossile. [1]

Compte tenu des problèmes que peut poser la compétition entre usages alimentaires et usages énergétiques pour certaines cultures (notamment les oléagineux types Colza, Soja, Palme), de nouvelles sources d'huiles végétales sont à l'étude pour alimenter les unités de production de biodiesel de 1^{ère} génération. Parmi elles, on compte des plantes productrices d'huiles non valorisées à ce jour pour l'alimentation, comme le Jatropha Curcas ou la Caméline, mais également des organismes aquatiques comme les micro-algues lipidiques. [2]

INTRODUCTION GENERALE

L'objet du présent travail est la caractérisation physico-chimique la plus complète possible d'échantillons d'huiles et gasoils et leur comparaison avec les normes puis avec un biodiesel.

Le but étant de faire le point sur l'écart qui sépare quelques caractéristiques physico-chimiques d'une huile végétale brute ou raffinée de celles d'un biodiesel (huile trans-estérifiée) ou d'un pétrodiesel.

Pour ce faire, nous avons sélectionné des échantillons et leur faisons subir une série de tests normalisés. Les résultats sont comparés et confrontés aux normes. Enfin la synthèse des résultats nous amène à faire quelques constations et recommandations.

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I

Définitions et généralités sur les huiles végétales

I.1 Introduction

L'huile est utilisée depuis les temps anciens. La première matière grasse utilisée par l'homme primitif fut la graisse fondue des carcasses d'animaux. L'olivier était cultivé en Méditerranée il y a 6 000 ans. L'huile n'avait pas que des utilisations alimentaires, on s'en servait également notamment pour s'éclairer. Les premières huiles à être pressées furent probablement l'huile de sésame et l'huile d'olive. À l'échelle mondiale, les huiles les plus importantes aujourd'hui sont l'huile de soja, l'huile de palme et l'huile de colza (canola). [1] Maintenant, l'huile est présente dans beaucoup de domaines de la vie : on l'utilise pour cuisiner, pour fabriquer la margarine ou d'autres aliments préparés industriellement, pour l'élaboration de produits non alimentaires tels que le savon, les cosmétiques, les médicaments et même la peinture. Tout comme les protéines, les hydrates de carbone et l'eau, les lipides (huiles, graisses, cholestérol) sont classés comme macronutriments: ce sont les composants qui forment l'essentiel de notre alimentation. [2]

L'huile végétale dans le Coran et le Hadith

الحديث:

قال رسول الله صلى الله عليه وسلم: ﴿اتدموا بالزيت وادهنوا به، فإنه من شجرة مباركة﴾ [رواه ابن ماجه]

القرآن الكريم:

قال الله تعالى: ﴿وَأَنْزَلْنَا مِنَ السَّمَاءِ مَاءً بِقَدَرٍ فَأَسْكَنَّا فِي الْأَرْضِ وَإِنَّا عَلَى ذَهَابٍ بِهِ لِقَادِرُونَ (18) فَأَنْشَأْنَا لَكُمْ بِهِ جَنَّاتٍ مِنْ نَجِيلٍ وَأَعْتَابٍ لَكُمْ فِيهَا فَوَاكِهِ كَثِيرَةٌ وَمِنْهَا تَأْكُلُونَ (19) وَشَجَرَةً تَخْرُجُ مِنْ طُورٍ سَيْنَاءَ تَنْبُتُ بِالذَّهْنِ وَصَنِيعٍ لِلْأَكْلِينَ (20) وَإِنَّ لَكُمْ فِي الْأَنْعَامِ لَعِبْرَةً نُسْقِيكُمْ مِمَّا فِي بُطُونِهَا وَلَكُمْ فِيهَا مَنَافِعُ كَثِيرَةٌ وَمِنْهَا تَأْكُلُونَ﴾ [المؤمنون: 18-21]

قال الله تعالى: ﴿اللَّهُ نُورُ السَّمَاوَاتِ وَالْأَرْضِ مِثْلُ نُورِهِ كَمِشْكَاةٍ فِيهَا مِصْبَاحٌ الْمِصْبَاحُ فِي زُجَاجَةٍ الزُّجَاجَةُ كَأَنَّهَا كَوْكَبٌ دُرِّيٌّ يُوقَدُ مِنْ شَجَرَةٍ مُبَارَكَةٍ زَيْتُونَةٍ لَا شَرْقِيَّةٍ وَلَا غَرْبِيَّةٍ يَكَادُ زَيْتُهَا يُضِيءُ وَلَوْ لَمْ تَمْسَسْهُ نَارٌ نُورٌ عَلَى نُورٍ يَهْدِي اللَّهُ لِنُورِهِ مَنْ يَشَاءُ وَيَضْرِبُ اللَّهُ الْأَمْثَالَ لِلنَّاسِ وَاللَّهُ بِكُلِّ شَيْءٍ عَلِيمٌ﴾ [النور: 35]

قال الله تعالى: ﴿وَالزَّيْتُونَ وَالزَّيْتُونَ﴾ [التين: 1]

﴿Nous avons fait descendre l'eau (de pluie) du ciel avec sagesse et mesure, quant à sa formation et sa chute, pour en faciliter l'usage, Nous avons assuré son existence sur la terre et

à l'intérieur du sol. Or, Nous sommes fort capable de la faire disparaître et de ne pas permettre aux gens d'en profiter. Mais, Nous n'avons point fait cela par miséricorde pour vous; croyez donc en Celui qui a créé l'eau et soyez reconnaissants envers Lui(18) Grâce à cette eau, Nous avons créé pour vous des jardins de palmiers et de vignes où vous trouvez des fruits abondants dont vous mangez(19) Nous avons créé pour vous l'olivier qui pousse dans la région du mont Al-Tor au Sinäï, ses fruits contiennent une huile dont vous tirez profit et qui est un corps gras nécessaire pour ceux qui mangent(20) Vous avez certes dans les bêtes, telles que les chameaux, les vaches et les moutons, une preuve de Notre pouvoir et de Notre grâce par les bienfaits que Nous vous accordons. Nous vous donnons à boire d'un lait, extrait de ce qui se trouve dans leurs ventres, pur et facile à absorber. Il y a également en ces bêtes de nombreuses utilités, telles que la viande, la laine et les poils; elles vous servent dans votre vie et vous vous en nourrissez ﴿[El Muminun : 18-21]

﴿Allah est la source de lumière dans les cieux et la terre. C'est Lui qui les éclaire par toute lumière sensible que nous voyons et qui nous guide, et par toute lumière spirituelle, telle que la Vérité et la Justice, le savoir et la vertu, la bonne direction et la foi; cette lumière apparaît grâce à l'observation des signes qu'Il a placés dans Sa création et par tout ce qui prouve l'existence d'Allah et invite à croire en Lui - qu'Il soit exalté. Sa Lumière merveilleuse et Ses preuves qui sont d'une clarté éclatante, sont semblables à la lumière éblouissante d'une lampe, placée dans la niche d'un mur qui aide à assembler les faisceaux lumineux et à en multiplier l'éclairage; cette lampe a été placée dans un récipient de cristal miroitant qui reluit comme un astre naissant ayant l'éclat d'une pierre précieuse. La flamme puise son combustible dans l'huile d'un arbre plein de bénédictions qui pousse dans un emplacement et une terre féconde; cet arbre c'est l'olivier planté dans un milieu modéré: il n'est ni trop à l'Est, sinon il serait privé de la chaleur du soleil à la fin de la journée, ni trop à l'Ouest, sinon il en serait privé au début de la journée; mais il se trouve au sommet d'une montagne ou bien dans un terrain vide où il profite du soleil tout le long de la journée; l'huile de cet arbre est si pure qu'elle semble propager elle-même une lumière, même sans être touchée par la flamme de la lampe. Tous ces facteurs réunis ajoutent un surplus d'éclairage à l'éclairage de la lampe, et une lumière à la lumière. Ainsi tout ce que l'on peut voir dans l'univers, qu'il soit matériel ou spirituel constitue un signe évident et indubitable de l'existence d'Allah et de la nécessité de croire en Lui, en Ses messages et en tout ce que ces derniers nous apportent. Allah, au moyen de ces preuves, guide qui Il veut vers la foi, lorsque ce dernier essaie de tirer profit de la lumière de son intelligence. Allah donne des exemples concrets pour faciliter la compréhension des notions abstraites. Allah - qu'Il soit exalté - possède un grand savoir: Il sait quel est celui qui a observé Ses signes et quel est celui qui s'en est détourné avec orgueil, et Il les rétribuera en fonction de cela ﴿[El Nour : 35]

﴿Je jure par les figues et par les olives, car ce sont des fruits bénis et particulièrement utiles ﴿[El Tin : 1]

Ce que nous venons de voir a été transmis à l'homme il y a 14 siècle !

« L'huile d'olive est un corps gras parfaitement réglementé, tant pour sa définition que pour sa composition. »[3]

I.2 Définition [4]

Les huiles végétales sont des substances insolubles dans les solvants minéraux constituées en majeure partie d'esters de glycérol d'acides gras appelés triglycérides. Du point de vue structural, un triglycéride est une molécule de glycérol connectée à trois (3) molécules d'acides mono-carboxyliques, à longue chaîne hydrocarbonée appelés acides gras. Contrairement aux hydrocarbures constitués exclusivement d'hydrogène et de carbone, les molécules d'une huile végétale contiennent de l'oxygène et ont la structure chimique ci-jointe.

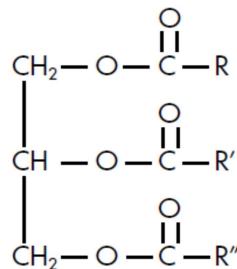


Figure I.1 : Le triglycéride [4]

R', R'' et R désignent des chaînes d'acides gras, différents en longueur et en nombre de doubles liaisons.

Parmi les principales huiles végétales produites actuellement à travers le monde, nous citons [5]:

- l'huile d'arachide.
- l'huile d'argan
- l'huile de colza.
- l'huile de coprah.
- l'huile de noix.
- l'huile de lin.
- l'huile de maïs.
- l'huile d'olive.
- l'huile de palme.
- l'huile de ricin.
- l'huile de soja.
- l'huile de tournesol.
- l'huile de thé.

Figure I.2 : Quelques oléagineuses en images [4]



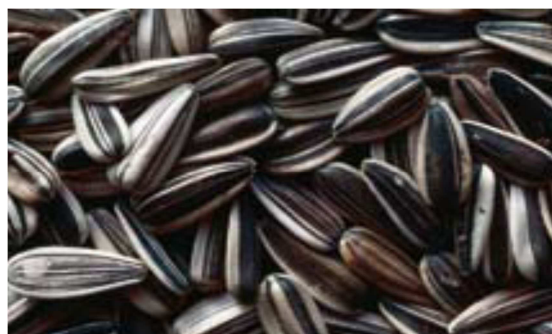
Coton



Arachide



tournesol plante



graines



Soja plante



graines



Palmier Babassu arbre



fruits



Colza plante



graines

Sur le plan énergétique, l'huile végétale peut être utilisée directement comme combustibles dans des moteurs à cycle de consommation court (engins agricoles, groupes électrogènes... etc.). Par contre, son usage dans d'autres types de moteurs nécessite une transformation préalable en raison de sa viscosité élevée qui constitue un facteur bloquant.

I.3 Définition des corps gras [6]

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 considérés comme produits de haute importance du fait qu'ils jouent de façon directe ou indirecte, immédiatement ou retardée, un rôle énergétique, structural et fonctionnel dans l'organisme vivant. Les corps gras sont des aliments dont le pourcentage en lipides est très élevé.

I.4 Origine des corps gras

Les corps gras sont d'origine végétale ou animale. [7]

Les corps gras d'origine végétale : Les huiles et les graisses végétales sont le plus souvent extraites des graines de végétaux oléagineux (arachide, tournesol, colza, soja), leur extraction à partir de la pulpe des fruits est limitée à deux principales espèces : olive et palme.

Les corps gras d'origine animale : Il s'agit ici d'une source importante de graisses et d'huiles diverses. On cite à titre d'exemple : saindoux et suif, huile de poisson, ...

I.5 Classification des huiles végétales

Selon le mode de trituration, on distingue deux grands types des huiles. [6]

I.5.1 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.5.2 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.6 Les différentes familles des huiles

Les huiles se répartissent en 3 familles, selon l'acide gras majoritaire.[8]

I.6.1 Famille oléique

Ce sont les acides gras (AG) mono insaturés. 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 elle contient peu d'AG polyinsaturés, dont certains sont nécessaires à l'organisme. L'huile d'arachide, quant à elle, est trop riche en AG mono-insaturé.

I.6.2 Famille linoléique

Elle concerne les acides gras (AG) poly insaturés, dont certains sont essentiels à notre organisme qui ne les fabrique pas. C'est le cas de l'acide linoléique qui fait partie des Oméga 6 (voir Figure I.5 : composition des huiles). L'huile de maïs est riche en acide oléique et linoléique.

I.6.3 Famille alpha-linoléique, α -linoléique (ou linolénique)

C'est un acide gras essentiel (AGE) qui fait partie des Oméga 3. Il joue un rôle dans la protection contre les maladies cardiovasculaires. L'huile de colza et huile de soja sont riches en Oméga 3. L'huile de noix est la plus riche en Oméga 3. Huiles conseillées : Huile d'olive, de Tournesol et de Noix.

Autrement dit, nous allons définir une classification selon la saturation des composants.

Classification des huiles selon la saturation [9]

Les huiles végétales peuvent être classées, le plus simplement possible en 3 grandes catégories :

- les huiles saturées, dans lesquelles on trouve les huiles de Coprah, de Palme et de Palmiste ; ces huiles sont résistantes à l'oxydation, présentent un bon indice de cétane, mais sont souvent très visqueuses, voire pâteuses aux températures moyennes (ce qui imposera un dispositif de pré-réchauffage pour les utiliser) ;
- les huiles semi-siccatives, les plus nombreuses avec l'huile d'olive, d'arachide, de purghère, de colza, moyennement visqueuses et les huiles de tournesol, soja, maïs, coton, carthame, plus fluides ;
- les huiles siccatives, comprenant les chaînes carbonées les plus longues telles que l'huile de lin et les huiles de poisson qui s'avèrent, à l'expérimentation, difficiles à assurer une combustion correcte dans le moteur.

I.7 Composition des huiles végétales

Globalement, elles se composent de 75% carbone, 15% hydrogène, et 10% oxygène.

[10]

Tableau I.1: Structure chimique des acides gras courants dans les huiles végétales [11].

Nomenclature d'usage des AG	Nomenclature chimique des AG	Structure	Formule
Laurique	dodécanoïque	12:0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂
Myristique	Tétradécanoïque	14:0	C ₁₄ H ₂₈ O ₂
Palmitique	Hexadécanoïque	16:0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
Stéarique	Octadécanoïque	18:0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
Arachidique	Eicosanoïque	20:0	C ₂₀ H ₄₀ O ₂
Behénique	Docosanoïque	22:0	C ₂₂ H ₄₄ O ₂
Lignocérique	Tétracosanoïque	24:0	C ₂₄ H ₄₈ O ₂
Oléique	Cis-9- Octadécanoïque	18 :1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
Linoléique	<i>cis</i> -9-, <i>cis</i> -12- Octadécanoïque	18 :2	C ₁₈ H ₃₂ O ₂
Linoléique	<i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12, <i>cis</i> -15- Octadécanoïque	18 :3	C ₁₈ H ₃₀ O ₂
Erucique	Cis-13- Docosanoïque	22 :1	C ₂₂ H ₄₂ O ₂

I.7.1 Les lipides [10]

A. Lipides simples

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

✓ Glycérides

Les glycérides sont des lipides simples aussi appelés graisses. Ce sont des esters du glycérol et d'acides gras (un, deux ou trois acides gras). Selon le nombre d'acides gras combinés au glycérol, on distingue les mono-glycérides, les diglycérides et les triglycérides.

Les triglycérides sont les constituants principaux des graisses animales et des huiles végétales (plus de 95%). Les mono-glycérides et les diglycérides sont beaucoup moins abondants que les triglycérides.

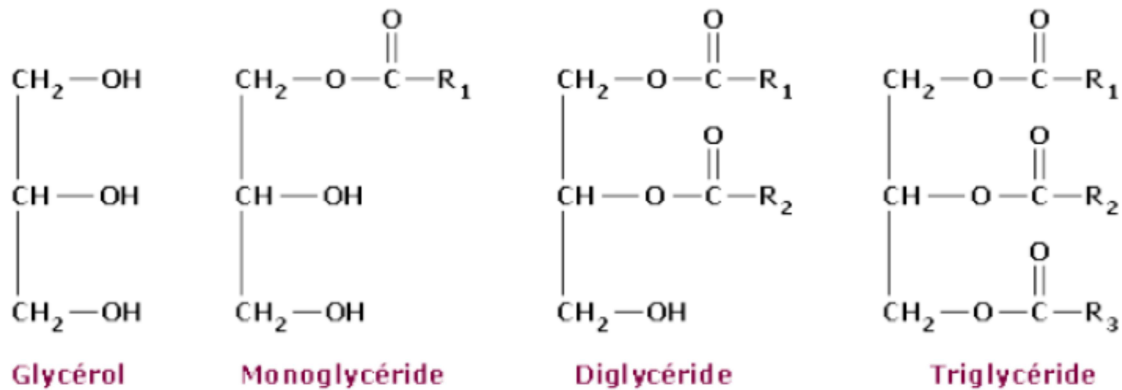
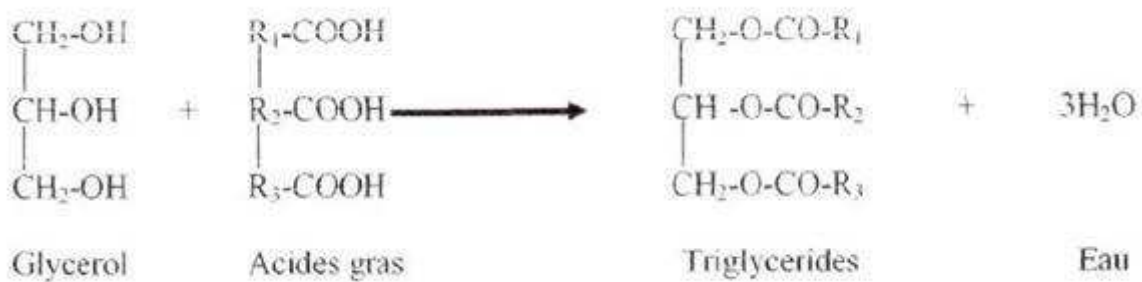


Figure I.3 : Les glycérides



R1, R2 et R3 sont les radicaux d'acides organiques à chaînes linéaires dont le nombre d'atomes de carbone est paire et généralement compris entre 4 et 24.

- Cérides

Les cérides sont également 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 aussi bien chez les végétaux que chez les animaux.

- Stérides

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

B. Lipides complexes

Les lipides complexes sont des lipides qui contiennent en plus du carbone, hydrogène et 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 (ou lipides phosphorés) les composés lipidiques contenant du phosphore. Ce sont les constituants principaux des membranes biologiques. On désigne sous le terme "phospholipides" l'ensemble des glycéro-phospholipides et des sphingo-phospholipides. Les sphingo-phospholipides sont des lipides membranaires ne contenant pas de glycérol. Ce sont composés d'un acide gras à longue chaîne, un alcool gras aminé comme la sphingosine. La sphingosine est un composé de 18 atomes de carbone, une double liaison trans, un groupement aminé et 2 hydroxydes.

I.7.2 Acides gras [10] [11]

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



Figure I.4 : 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.

- Acides gras saturés

Un acide gras saturé est un acide gras totalement saturé en hydrogène : toutes les liaisons entre les carbones sont simples. Ils sont généralement solides à température ambiante

(sous forme de graisse) à l'exception des acides butyrique (C₄H₈O₂) et caproïque (C₆H₁₂O₂). 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 : H₃C — [CH₂]_n — COOH où n est un nombre entier égal ou supérieur à 2.

- Acides gras insaturés

Un acide gras insaturé est un acide gras contenant une ou plusieurs insaturations. Il est mono-insaturé s'il contient une seule double liaison carbone=carbone et polyinsaturé s'il contient deux ou plusieurs. La présence d'une double liaison 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. L'autre source d'acide gras trans est l'hydrogénation catalytique partielle d'acides gras polyinsaturés. A température ordinaire, les acides gras insaturés sont liquides (huiles) qu'on trouve généralement dans les aliments d'origine végétale. Il est possible de transformer des huiles en graisses par hydrogénation de leurs doubles liaisons (ajout d'atomes d'hydrogène), ce qui correspond à une saturation des doubles liaisons. Cette opération est utilisée par exemple pour obtenir les margarines à partir des huiles végétales.

N.B : L'hydrolyse des corps gras, qu'elle soit d'origine chimique (présence d'eau) ou enzymatique par les enzymes lipolytiques (palme, karité, olive) entraîne la formation d'acides gras libres. [3]

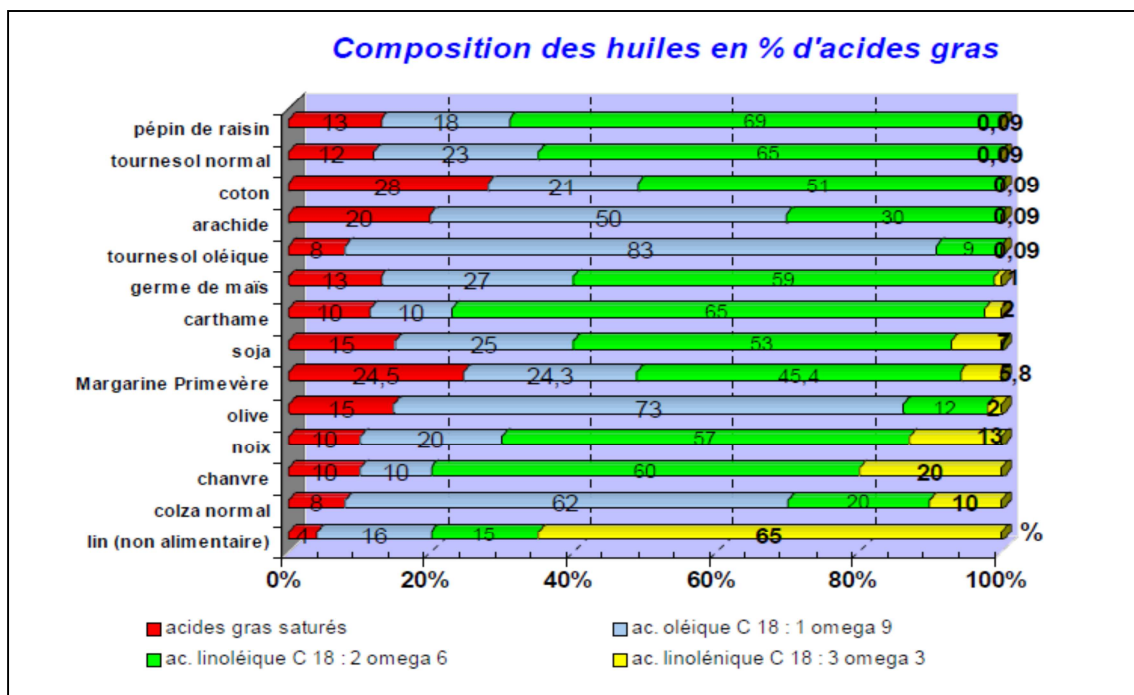


Figure I.5 : composition des huiles [9]

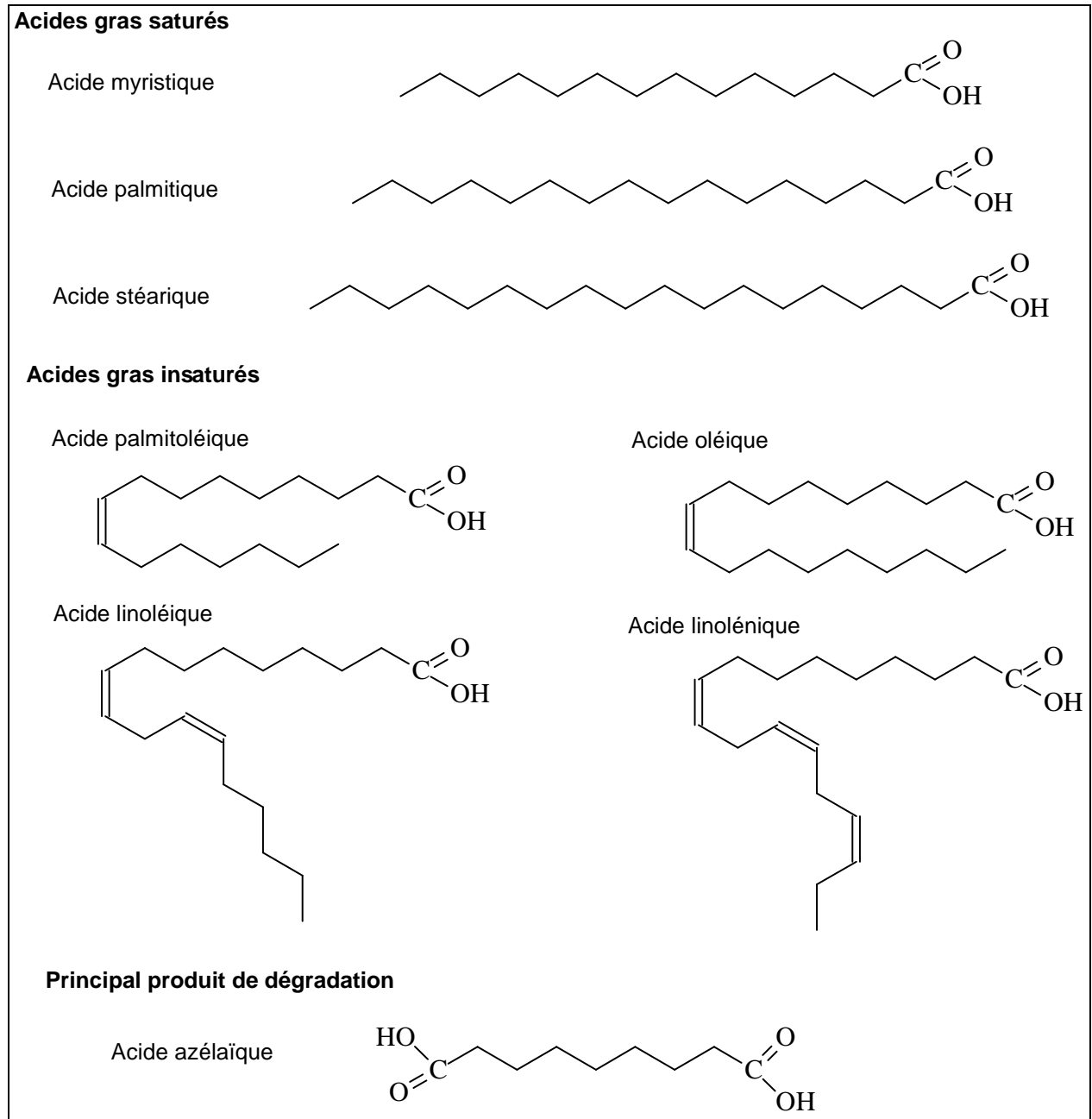


Figure I.6 : Structure des acides gras

	<i>Acide gras saturé</i>	<i>Masse moléculaire (Kda)</i>	<i>Point de fusion (°C)</i>
C4 : 0	butyrique	88.10	-7.9
C6 : 0	caproïque	116.16	-3.4
C8 : 0	caprylique	144.21	16.7
C10 : 0	caprique	172.26	31.6
C12 : 0	laurique	200.31	44.2
C14 : 0	myristique	228.36	54.4
C16 : 0	palmitique	256.42	62.9
C18 : 0	stéarique	284.47	69.6
C20 : 0	arachidique	312.52	75.4
C22 : 0	béhénique	340.57	80.0
C24 : 0	lignocérique	368.62	84.2
	<i>insaturé</i>		
C12 : 1	laurooléique	198.29	- (1)
C14 : 1	myristoléique	226.34	- (1)
C16 : 1	palmitoléique	254.39	- (1)
C18 : 1	oléique	282.44	- (1)
C20 : 1	gadoléique	310.50	- (1)
C22 : 1	érucique	338.55	- (1)
C24 : 1	sélacholéique	366.60	- (1)
C18 : 2	linoléique	280.43	- (1)
C18 : 3	α -linoléique	278.41	- (1)
C20 : 4	arachidonique	304.45	- (1)

Tableau I.2 : Masse moléculaire et point de fusion des principaux acides gras [12]

(1) Le point de fusion des acides gras insaturés varie de -50 à 30 °C

Acide gras polyinsaturé (AGPI) : rôle et intérêt [13]

Les acides gras polyinsaturés participent à un grand nombre de fonctions biologiques :

- Source d'énergie.
- Constituants fondamentaux des phospholipides des membranes cellulaires.
- Précurseurs de molécules régulant les fonctions cellulaires telles que :
 - Les prostaglandines et fonctions reproductrices
 - Les thromboxanes et fonctions plaquettaires
- Régulation de l'expression de gènes impliqués dans leur propre transport et leur métabolisme.

Les Oméga 3 ont de plus des fonctions spécifiques dans le développement et la physiologie de la rétine, du cerveau et du système nerveux. Les Oméga 3 semblent être protecteurs vis-à-vis des maladies cardio-vasculaires. Ils permettraient de diminuer un certain

nombre de facteurs de risques liés à ces maladies. Ainsi, l'acide α -linoléique inhiberait l'agrégation plaquettaire induite par la thrombine.

Les AGPI à longue chaîne semblent également protecteurs vis-à-vis de différents cancers. Ils seraient considérés comme inhibiteurs de la croissance tumorale.

I.7.3 Les insaponifiables [10] [14]

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 les plastoquinones font partie des quinones à chaîne isoprénique. Les stéroïdes regroupent les stérols, les acides biliaires, les hormones stéroïdes et la vitamine D.

I.8 La production des huiles végétales

I.8.1 Préparation des graines [6] [10]

La préparation des graines joue un rôle très important dans la qualité de l'huile. Cette étape est destinée à faciliter l'extraction de l'huile des graines. La pratique démontre qu'une graine bien préparée se travaille bien mieux et donne de meilleurs rendements en huile. Si les impuretés de la graine ne sont pas retirées, elles se retrouveront dans le tourteau, apportant avec elles de multiples agents d'altération. Il n'est pas rare de trouver dans des lots d'arachides par exemple 1% des particules inférieures à 1 mm. Ces fragments contiennent jusqu'à 75 % d'acide oléique dont l'acidité influence négativement le raffinage de l'huile et la conservation des tourteaux. C'est une opération rentable pour l'amélioration de la qualité de l'huile et de tourteau, Le nettoyage permet aussi l'élimination des certaines graines qui peuvent avoir un caractère toxique, les particules métalliques, la terre et les pierres dont la présence risque d'endommager le circuit de trituration.

Certaines graines nécessitent d'être décortiquées et dépelliculées avant d'entamer l'extraction. Étant donné qu'il y a une différence entre les graines en termes d'épaisseur, dureté et adhérence de l'enveloppe, des appareils spéciaux sont nécessaires pour chaque catégorie de graines à décortiquer.

I.8.2 Broyage et tamisage

Cette opération a pour but de réduire la dimension des fruits ou des graines oléagineuses afin de faciliter le travail des presses ou l'action du solvant. On peut utiliser un

broyeur à cylindres cannelés pour la préparation mécanique des amandes ou graines en huilerie. Les cannelures sont réalisées à la périphérie des cylindres afin de permettre l'engagement des produits et l'obtention de la granulométrie adéquate. L'alimentation est réalisée par un dispositif adapté de manière à assurer une bonne répartition des produits à broyer sur toute la longueur des cylindres, et d'en régler le débit.

I.8.3 Extraction [15] [4]

Par pressage et trituration [4]

Elle s'effectue en trois étapes :

- a. le pressage/trituration à froid, sans modification chimique,
- b. la décantation,
- c. la filtration.

a. Le pressage

Le pressage à froid, utilisé principalement pour les olives et les noix, permet d'extraire l'huile par pressages successifs à une température inférieure à 80 °C. Le pressage des fruits à pulpe peut être réalisé par extraction manuelle (Figure I.7) ou extraction thermique/mécanique. Le rendement de cette méthode est faible, le contenu en matière grasse du résidu de pressage (le tourteau) demeurant entre 6 et 12 %. Sous pressage à chaud, les graines sont préchauffées à 90 °C puis pressées par une vis sans fin où la température atteindra jusqu'à 120 °C. Le rendement est ainsi amélioré, la teneur en matière grasse dans le tourteau étant de l'ordre de 4 à 6 %.



Figure I.7: Presse manuelle à huile de palme, Amazonie [4]

b. Décantation et filtration

Le procédé de décantation est simple (Figure I.8). Il consiste à mettre en série des cuves et à introduire l'huile d'après pressage. Les matières les plus lourdes sont entraînées au fond des cuves. Le trop plein passe dans la cuve suivante et ainsi de suite jusqu'à clarifier suffisamment l'huile.

La figure ci-jointe, nous montre un des procédés de décantation. Il a la particularité d'avoir des vannes afin d'éliminer les matières en fond de cuve. Les simples cuves en cascade sont efficaces mais elles ont l'inconvénient de devoir être nettoyées régulièrement.

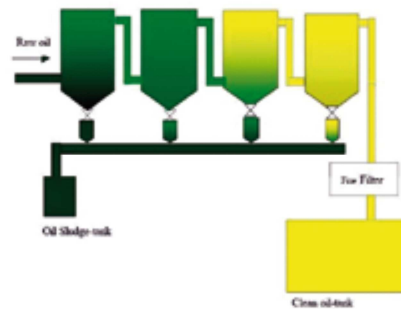


Figure I.8 : Procédé de décantation schématisé (l'huile décantée en jaune)

Pour utiliser l'huile dans un moteur ou comme combustible en chaudière, il est nécessaire de nettoyer l'huile par filtration soit directement en sortie de presse, soit après des phases de décantation. Il est préférable de l'effectuer après décantation afin de minimiser le temps de filtration et les problèmes rencontrés lors de la filtration d'une huile chargée en impuretés (obstruction des filtres, usure du matériel de filtration,...).

Dans le cas d'utilisation en chaudière une filtration à 10 mm est généralement suffisante. Mais pour éviter l'encrassement des filtres à gazole des moteurs, il faut une filtration minimum de l'huile de 5 mm, mais on peut affiner jusqu'à une porosité de 1 mm. Plus on utilisera un filtre de fine porosité plus on optimisera la qualité de l'huile mais avec un temps de filtration beaucoup plus long.

Il existe plusieurs systèmes de filtration :

- à cartouche. Les cartouches, qui doivent être changées tous les 6 000 à 8 000 litres, éliminent les particules supérieures à 1 mm. Ces filtres sont interdits pour les usages alimentaires en raison des composés utilisés pour leur fonctionnement mais sont utilisables pour de l'huile carburant.
- à plaque. Des cadres de filtration en coton ou en polypropylène retiennent les impuretés. L'huile est « recirculée » à travers le « gâteau » formé par les impuretés jusqu'à ce qu'on atteigne le degré de filtration souhaité (filtration par accumulation).

Une autre technique consiste à faire passer l'huile sous pression entre les cadres (filtration tangentielle). L'huile ne fait alors qu'un seul passage.

- à membrane. Des poches existent en différentes matières avec plusieurs grades de filtration (100 à 1 μm). La plupart sont lavables et peuvent être utilisées 3 à 4 fois. Ces poches sont adaptées aux petites productions (<1000 litres/jour) telles que celles des circuits courts.

Pour obtenir une huile carburant filtrée à 1 μm , il est préférable de procéder à deux filtrations successives. La première filtration permet d'éliminer toutes les particules de tailles supérieures à la porosité du filtre choisi (par exemple 50 μm) tout en gardant un débit suffisant. Ensuite, on effectue une seconde filtration avec le filtre de faible porosité (1 μm) pour éliminer toutes les particules d'une taille supérieure à 1 μm .

L'emploi d'une seule filtration entraîne des colmatages du filtre dont la fréquence est fonction du taux d'impuretés de l'huile à traiter. L'intérêt d'une bonne étape de décantation apparaît ici, même si cette dernière mobilise volumes et espaces dans les ateliers de production.

Par solvant [15]

Le procédé d'extraction consiste à retirer l'huile du grain à l'aide d'un solvant. Les graines doivent être préalablement dépoussiérées, et le plus souvent décortiquées ou dépelliculées.

Les lipides sont ensuite extraits par solubilisation dans un solvant organique (comme l'hexane, ou mélange hexane, acétone et eau) chauffé à 50-60 °C puis, par percolation à contre-courant du solvant pendant 4 à 5 heures. Le mélange d'huile et de solvant ainsi obtenu est distillé par chauffage (115-120 °C) sous aspiration et injection de vapeur. Le rendement de cette méthode est grandement supérieur au rendement obtenu par pressage, car elle produit des tourteaux déshuilés contenant de 0,5 à 2,5 % de matière grasse.

I.8.4 Stockage et distribution [4]

Afin de minimiser la pollution d'une huile végétale, il est préférable de stocker les graines plutôt que l'huile car le stockage de l'huile reste un poste exigeant en termes de qualité et de propreté (citernes propres et réservées à l'huile végétale). Pour favoriser une bonne conservation de l'huile, des précautions de stockage devront être appliquées telles que:

- l'utilisation de cuves insensibles à l'acidité en raison de la présence d'acides gras libres. Les cuves en métal sont à éviter car le cuivre et le fer favorise l'oxydation de l'huile. Elles

peuvent être en polyester par exemple (on évitera les PVC). Elles doivent être hermétiques pour protéger l'huile de la poussière et de l'oxygène de l'air,

- la conservation des cuves à une température constante pour éviter l'oxydation de l'huile, elles doivent être abritées de la lumière et de l'humidité,
- le nettoyage régulier des cuves.

Au cours de la distribution, il faut éviter de pomper au fond des cuves car la décantation se poursuit lors du stockage.

I.9 Raffinage des huiles [7] [16]

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.9.1 Définition

Le raffinage est défini dans le décret n°73.139 [7] sur les graisses et les huiles comestibles « 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 à 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.9.2 Les objectifs du raffinage

- Eliminer les produits indésirables pour avoir un produit d'un bon niveau de pureté tels que: 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 processus.

I.9.3 Les opérations essentielles du raffinage

A. La démucilagination

La démucilagination d'une huile consiste à :

- créer des interfaces entre l'huile et l'eau ;
- Laisser au contact des deux phases un temps suffisant pour que les molécules de phosphatides aient le temps de s'adsorber ;
- Utiliser éventuellement un adjuvant intervenant chimiquement ou physiquement.

B. Désacidification

Les corps gras, démucilaginés ou non, doivent être débarrassés des acides libres qu'ils contiennent, à cet effet il existe deux groupes de procédés :

- Les procédés qui consistent à extraire les acides :

- Par neutralisation
- Par séparation au moyen de solvants sélectifs

-Les procédés transformant les acides gras libres en glycérides neutres : ils reconstituent ainsi, l'huile initiale.

C. Blanchiment

Les huiles, débarrassés des produits nocifs et des acides gras libres, ont généralement acquis une teinte moins foncée, due à la présence de pigments colorés ou des produits à groupements chromogène qui peuvent accentuer cette teinte au cours de stockage ultérieurs. Le blanchiment a pour objet d'éliminer ces corps indésirables. On opère généralement au moyen de matières absorbantes comme certaines terres activées ou le charbon actif.

D. Désodorisation

Les huiles neutralisées et décolorées présentent une odeur et un goût particulier de par leur origine et aussi en raison des traitements effectués pendant le raffinage. Les produits responsables de ces odeurs sont en général des substances volatiles diverses (aldéhydes, cétone, carbone, ...) apportées naturellement par la graine ou le fruit mais aussi par les réactifs utilisés au cours du raffinage.

Ce procédé élimine les restes de substances susceptibles de faire rancir l'huile, ce qui prolonge sa durée de conservation durant l'entreposage après son emballage [1]. Pour obtenir ce résultat, on procède par distillation sous vide poussé, à une température relativement élevée et avec injection de vapeur d'eau surchauffée.

I.10 Source de biodiesel : les huiles végétales

Les huiles végétales et les graisses sont des sources renouvelables et durables pour le biodiesel, carburant alternatif au diesel. La diminution rapide des réserves de pétrole et l'augmentation de la demande énergétique mondiale qui ne cesse de s'accroître, ont fait que ces différentes ressources connaissent un regain d'intérêt et sont de nouveau promues dans beaucoup de pays (Figure I.9). [13]

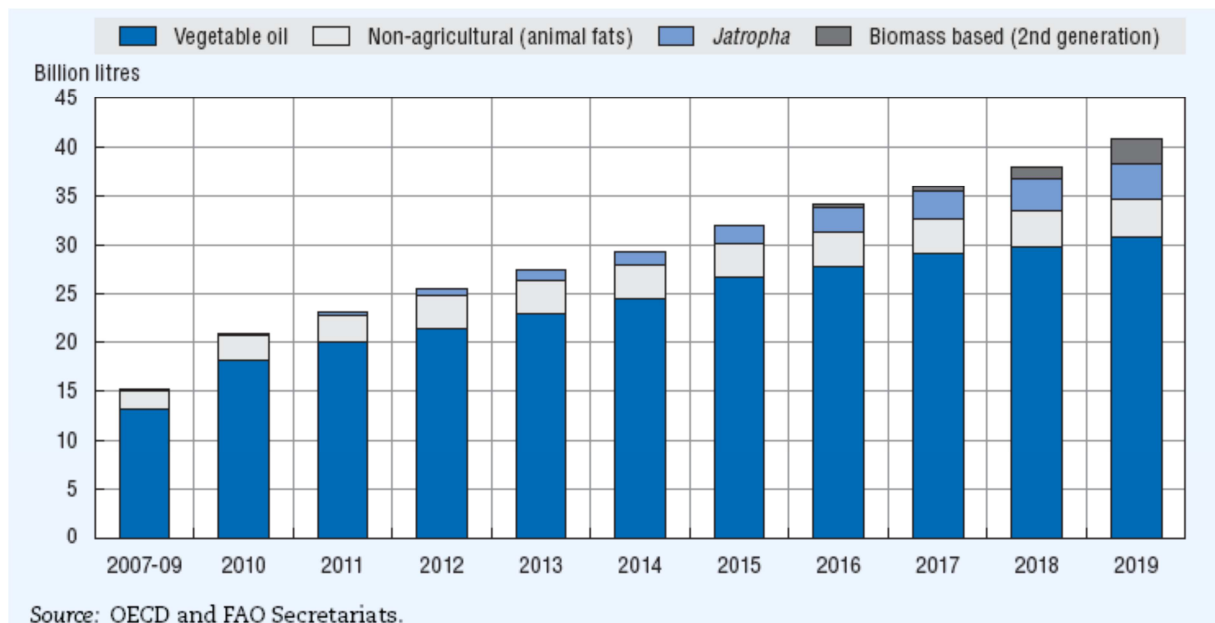


Figure I.9 : Les huiles végétales, la source majeure de la production du biodiesel (La production globale du biodiesel par source). [14]

I.11 Les huiles végétales naturelles (pures) comme carburants

Les huiles végétales, constituées essentiellement de triglycérides, ont la structure chimique donnée par la Figure I.7 et contiennent 98% de triglycérides et une faible quantité de mono et di-glycéride [16]. Beaucoup de chercheurs ont conclu que les huiles végétales pourraient être employées en tant que carburant de substitution pour les moteurs diesel. [3]. De ce fait, Elles occupent une position prépondérante dans le développement des carburants

alternatifs. Cependant plusieurs problèmes associés à leurs utilisations directes dans les moteurs Diesel se sont posés, en particulier pour les chambres de combustion à injection directe. [17]. Ces problèmes sont dus à la masse moléculaire élevée des triglycérides, qui peuvent être résolus par modification chimique de ces huiles. Après modification, le produit obtenu (biodiesel) présente des caractéristiques comparables à celles du Pétrodiesel. Il s'agit de la trans-estérification des huiles végétales. [18]

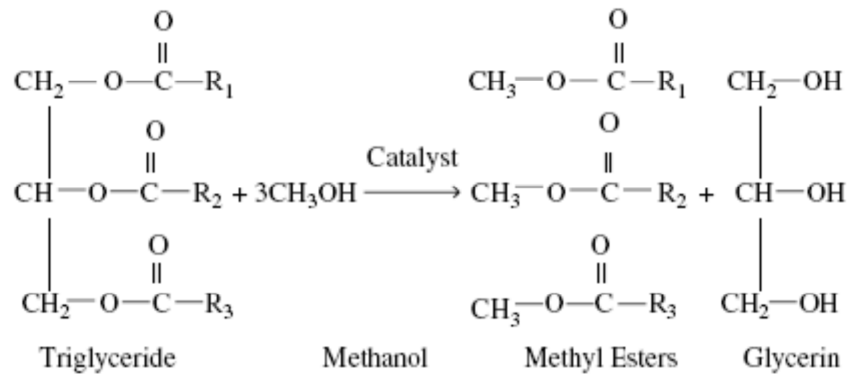


Figure I.10 : trans-estérification des triglycérides en utilisant du méthanol et un catalyseur [20].

Ne pas confondre [9]

HVB : Huiles végétales brutes : huiles végétales extraites en sites industriels par pression et à chaud et purifiées ensuite par de nombreux traitements visant à en faire une huile alimentaire.

HVP : Huiles végétales pures (terme européen adopté par l'IFHVP (institut français des huiles végétales pures) pour bien les distinguer des HVB impropres à la combustion) : huiles végétales vierges extraites par 1ère pression à froid et purifiées par décantation et filtration fine. Utilisées comme biocarburant oxygéné dans les moteurs diesel en mélange ou non au gazole selon les adaptations des moteurs.

Palme : huile issue de pulpe (péricarpe) de fruit de Palmier à huile ; huile comestible, riche en acide palmitique (40 à 60%), colorée en rouge par la présence de carotènes.

(4) Palmiste : amande du fruit de Palmier à huile, fournissant l'huile de palmiste et un tourteau (alimentation animale).

I.12 Conclusion

Produire de l'huile naturelle carburant peut s'envisager en utilisant les outils artisanaux ou industriels existants pour la filière alimentaire.

Mais si les exigences de qualité sont moins grandes et moins coûteuses qu'en production alimentaire elles demeurent cependant obligatoires.

Elles concernent essentiellement la filtration et le stockage. Néanmoins, le respect des teneurs en sédiments est parfois plus contraignant pour les huiles carburant que pour les huiles alimentaires.

CHAPITRE II

Production de biodiesel à partir des huiles végétales

INTRODUCTION [21]

La production et l'utilisation de biodiesel à l'échelle mondiale ont connu une forte croissance en raison des préoccupations environnementales accrues, de l'incertitude concernant la sécurité des réserves de pétrole brut, du surplus mondial de graines oléagineuses et des différentes subventions et politiques gouvernementales favorables consécutives à la hausse des prix des combustibles minéraux. La fabrication du biodiesel est une alternative de production de combustibles propres, biodégradables, non toxiques et renouvelables. Il peut à la fois servir de carburant de remplacement au diesel conventionnel ou d'additif. Pur ou mélangé, il réduit les émissions de toxines atmosphériques de CO₂, de matières particulaires, de monoxyde de carbone, d'hydrocarbures et de fumée noire que génèrent les véhicules. Ce phénomène pourrait provoquer des changements désastreux dans l'environnement, comme des tempêtes violentes, l'avancée des déserts et la fonte des calottes glaciaires, qui feraient monter les niveaux des mers et submergeraient des régions côtières. Le biodiesel est produit à partir de graisses animales ou de déchets de graisses de cuisson combinés avec de l'alcool (habituellement le méthanol). La transformation de ces produits donne du biodiesel pur et de la glycérine brute comme produit final. Le biodiesel entre dans les perspectives de la réduction des gaz à effet de serre (GES), établies dans le protocole de Kyoto[22] pour le développement de mécanismes propres, pour la réduction des émissions de dioxines et des dérivées furane, ainsi que pour les polluants organiques persistants ou POP originaires de la combustion du pétro diesel.

II.1 Définitions

II.1.1 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. [23]

II.1.2 Différentes filières de production des biocarburants :

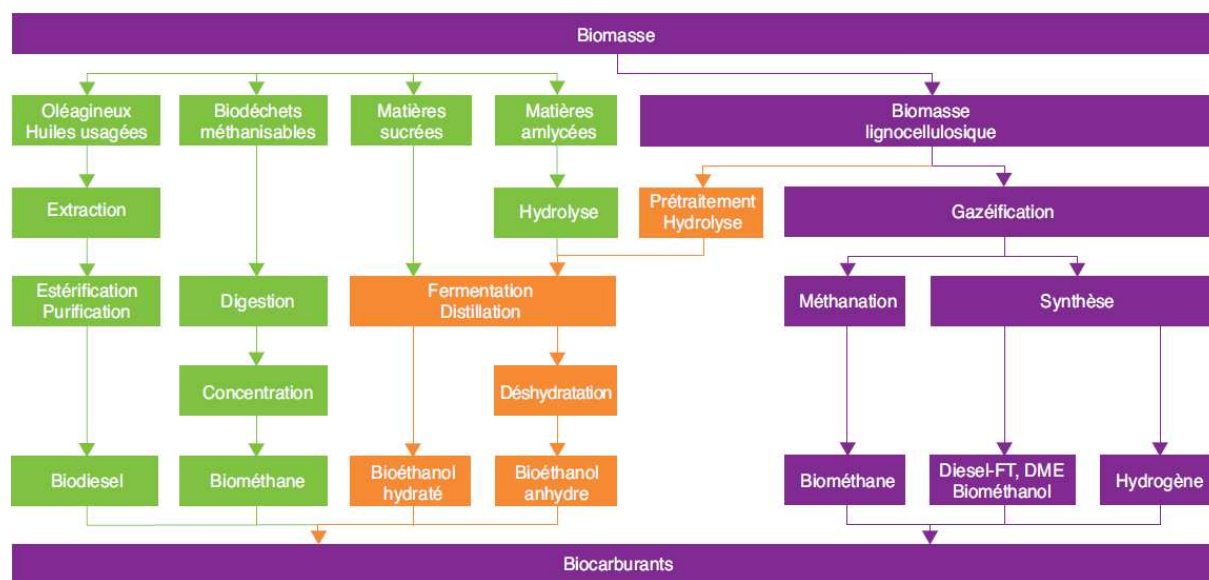


Figure II.1 : Les différentes voies de production de biocarburants et les filières ex-biomasse lignocellulosique [24]

a. Les biocarburants de première génération [25]

- **La filière huile**

De nombreuses espèces végétales sont oléifères avec des rendements en huile variant d'une espèce à l'autre. Même les huiles de fritures usagées, les huiles d'abattoirs ou de poissonneries et les huiles de vidange peuvent être utilisées comme biocarburant.

L'extraction de l'huile végétale peut être effectuée par simple pressage ou par absorption chimique. L'Huile Végétale Brute ainsi obtenue peut être utilisée directement dans les moteurs diesels adaptés en raison notamment de sa viscosité relativement élevée. Elle peut également être transformée en mono esters méthyliques (Esters Méthyliques d'Huile Végétale - EMHV) et en glycérol par une réaction de transestérification avec des molécules de méthanol. Ce produit transformé, appelé également diester est un biodiesel non toxique, ne contenant pas de soufre, et est hautement biodégradable.

- **La filière alcool**

La transformation du sucre en alcool pour la production de biocarburant se fait grâce à la fermentation éthanolique à partir de plantes cultivées riches en sucre ou en amidon comme la canne à sucre, la betterave sucrière, le maïs ou le blé. Selon le degré de transformation, plusieurs dérivées peuvent être obtenus et représentent autant de sous - filières :

- Le bioéthanol qui est obtenu par la fermentation de sucres simples ou de l'amidon hydrolysé, grâce à des levures du genre *Saccharomyces*. L'éthanol ainsi obtenu, peut remplacer partiellement ou totalement l'essence dans les moteurs à explosion et peut servir de complément au gasoil.

- L'Ethyl-tertio-butyl-éther (ETBE) qui est un éther (dérivé) de l'éthanol, obtenu par réaction entre l'éthanol et l'isobutène et est utilisé comme additif à hauteur de 15 % à l'essence en remplacement du plomb. L'isobutène est un sous - produit du raffinage du pétrole.

- Le biobutanol ou alcool butylique est obtenu grâce à la transformation des sucres par fermentation acétonobutylique à l'aide de la bactérie Gram positive anaérobique. Cette réaction chimique produit du dihydrogène, de l'acide acétique, de l'acide propionique, de l'acétone, de l'isopropanol et de l'éthanol. Le biobutanol présente de nombreux avantages par rapport au bioéthanol et peut valablement servir de biocarburant de substitution en cas de flambée des cours du pétrole.

- Le méthanol ou "alcool de bois" obtenu à partir du méthane par transformation du bois, est un biocarburant qui peut remplacer partiellement l'essence, ou utilisé comme additif du gasoil et dans certaines piles à combustible. Il est cependant très toxique pour l'homme et les animaux à sang chaud.

- **La filière gaz**

Cette filière s'intéresse à la production de biogaz à partir de la fermentation méthanique ou méthanisation des matières organiques animales ou végétales riches en sucre en milieu anaérobique. Cette méthanisation produit du méthane (65%), du gaz carbonique (34%) et d'autres produits comme le sulfure d'hydrogène et la diazote. Le méthane ainsi obtenu peut se substituer au gaz naturel. Il existe également d'autres biocarburants gazeux obtenus à partir du biométhane par divers procédés chimiques.

- **La filière charbon de bois ou biocarburant solide**

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

b. Les biocarburants de deuxième génération [25]

Les biocarburants ou agrocarburants de deuxième génération n'utiliseront pas de denrées alimentaires comme les céréales ou les betteraves pour leur fabrication, contrairement aux biocarburants de la première génération. Ils seront fabriqués à partir des végétaux et des résidus de ces végétaux, afin de fournir une solution plus écologique, plus équitable et plus durable.

Les agrocarburants de deuxième génération utilisent des procédés comme la pyrolyse (destruction d'une matière organique par la chaleur) et la gazéification de la biomasse qui permet la transformation des matières organiques en gaz combustible. Ces procédés permettraient de prendre en compte le problème de la limitation des surfaces agricoles, et d'exploiter un éventail de culture beaucoup plus large que celui de la gamme alimentaire.

Les biocarburants de deuxième génération exploitent les résidus de la sylviculture, les déchets organiques, des cultures classiques comme la luzerne, ou de nouvelles culture comme le miscanthus.

La production de biocarburants de deuxième génération par voie enzymatique à partir de matériaux lignocellulosiques se heurte au mur de la rentabilité globale des opérations et arrive difficilement à convaincre les investisseurs (industriels et cultivateurs) de se lancer dans la phase industrielle. C'est un procédé qui classiquement se déroule en trois étapes avec dégradation à chaud du matériau ligneux en milieu acide (150° à 180°C en milieu sulfurique à 0,5% durant quelques minutes), transformation enzymatique des polysaccharides en sucres et fermentation alcoolique. La première étape est déterminée par ce que les spécialistes du domaine appellent la "récalcitrance intrinsèque" du matériau qui caractérise la difficulté à dégrader l'armature ligneuse puis à le transformer en sucres. Plus cette "récalcitrance" est élevée et plus le prétraitement doit être long et sévère ce qui altère le rendement global final en éthanol en raison de la dégradation combinée du matériau lignocellulosique en furfural (C5) et hydroxymethyl furfural (C6). La deuxième étape enzymatique sera réalisée d'autant

plus facilement et utilisera d'autant moins d'enzymes hors de prix que la première étape de dégradation aura été efficace. Enfin les bières obtenues après fermentation seront d'autant plus concentrées que le rendement en sucre de la phase précédente aura été élevé.

c. Les biocarburants de troisième génération



Figure II.2 : Les micro-algues pour la production du biocarburant [26]

Les biocarburants de troisième génération sont principalement produits par des microalgues. On distingue deux façons de les cultiver. D'une part avec des procédés dit « intensifs » où les microalgues croissent dans des photobioréacteurs fermés où l'on contrôle les paramètres physico-chimiques et d'autre part, les procédés dit « extensifs » dans des bassins en extérieur. Le milieu de culture circule grâce à des roues à aubes. Les éléments nutritifs sont apportés de manière à garantir, dans les conditions standards, une croissance optimale des algues. Un bullage assure l'apport en CO₂. Ces systèmes, de part leur caractère ouvert, sont très sensibles à la contamination.

Les microalgues peuvent subir différentes transformations pour être valorisées en biocarburant. Elles peuvent accumuler des acides gras jusqu'à 80 % de leur poids sec, permettant d'envisager des rendements à l'hectare supérieurs d'un facteur 30 aux espèces oléagineuses terrestres. Ces acides gras doivent être extraits puis transestérifiés pour produire du biodiesel. D'autres espèces de microalgues peuvent contenir des sucres et ainsi être fermentées en bioéthanol. Enfin, les microalgues peuvent être méthanisées pour produire du biogaz. [27]

II.1.3 Le bioéthanol [28]

L'alcool, dit " bioéthanol ", est produit à partir de plantes riches en sucre (betteraves, canne à sucre...), en amidon (pomme de terre, céréales) ou encore dans les plantes ligneuses (bois, paille...). Deux étapes de base entrent dans la fabrication du bioéthanol : l'hydrolyse et la fermentation.

- l'hydrolyse est une réaction chimique accélérée par des enzymes appelées les cellulases, qui décomposent des chaînes complexes d'hydrate de carbone, telles que la cellulose, en de plus petits sucres fermentescibles.

- la fermentation décompose les composés organiques, tels que les sucres, en alcools comme le bioéthanol.

Le bioéthanol peut être utilisé directement ou associé (à 45 %) à de l'isobutylène, il forme alors l'éthyltertio- butyl-éther (ETBE), qui est, pour l'instant, le carburant utilisé en France, en mélange aux essences. L'ETBE a pour formule chimique $C_2H_5-O-C_4H_9$ c'est un éther

Additionnés à l'essence, l'éthanol et l'ETBE améliorent l'indice d'octane, ce qui permet de les utiliser dans les essences sans plomb. Dans ce cas, la perte de puissance du moteur est compensée par l'augmentation du rendement du moteur due à la meilleure qualité de la combustion, en raison de la présence d'oxygène dans ces composés.

Au Brésil, le bioéthanol est utilisé à l'état pur dans des voitures dont le moteur est adapté. En Europe, son usage est limité comme additif au supercarburant à un taux inférieur à 5%.

II.1. -Le Biodiesel [28]

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 les sources du biodiesel

La production du biodiesel commence par le choix de la matière première qui est essentiellement d'origine végétale (huiles végétales) ou animale (graisses). Les graisses et les huiles usagées domestiques, commerciales et des processus industriels pourraient aussi être

exploitées comme une matière première [29]. Les microorganismes oléagineux, en particulier les microalgues constituent en outre une autre source potentielle. [30]



Figure II.3: La distribution des sources micro-algues dans le monde. [31]

II.3 Production mondiale de biocarburants

La production mondiale d'agrocarburants a plus que triplé entre 2000 et 2008 et 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 de biocarburants a atteint en 2009 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 revient 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.[32]

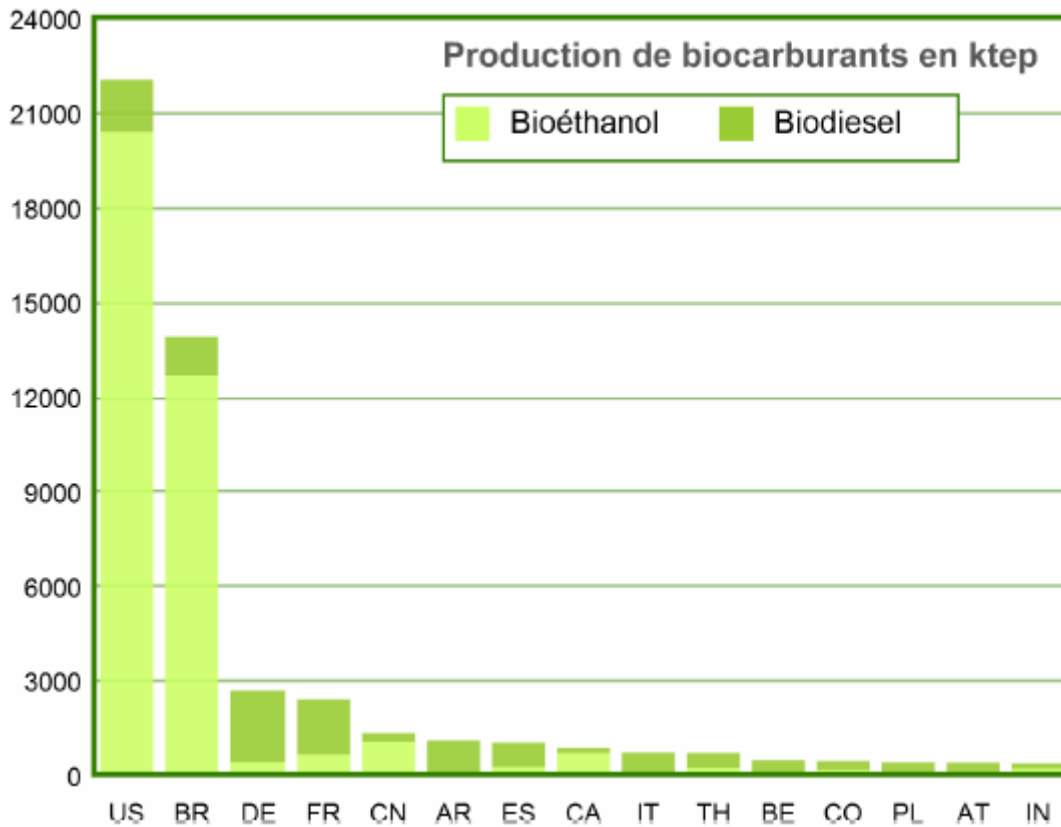


Figure II.4 : Production mondiale de biocarburants [33]

II.4 Les huiles végétales comme source de biodiesel

Les carburants alternatifs au pétrodiesel sont produits à partir des sources naturelles et renouvelables comme les huiles végétales et les graisses [34]. L'utilisation des huiles végétales (huile de palme, Soja, Tournesol, Arachide et huile d'Olive) comme un carburant alternatif au pétrodiesel remonte à 9 décennies. Due à la diminution rapide des réserves en pétrole, ces différentes ressources connaissent un regain d'intérêt et sont de nouveau promues dans divers pays.

II.5 la réaction de trans-estérification [35]

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 trans-estérification. 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.6 Historique sur la réaction de transestérification relative aux huiles végétales [36]

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.7 But de la réaction de trans-estérification : [36]

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.8 La réaction proprement dite [35]

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. En 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, certains de leurs caractéristiques peuvent être amélioré (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 suivant l'équation d'équilibre:

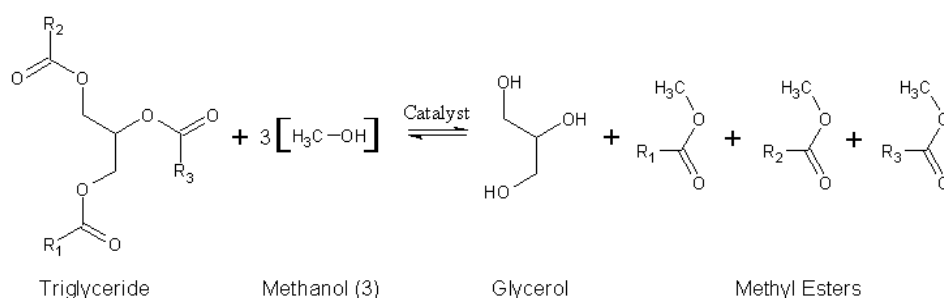
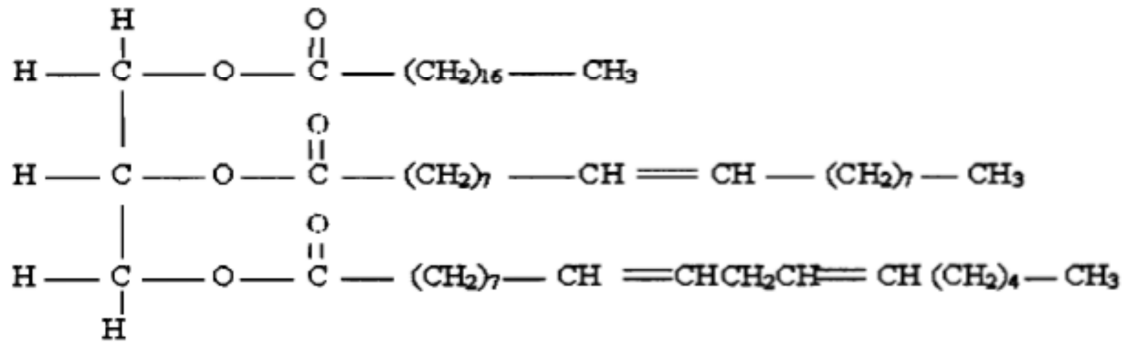


Figure II.5: transesterification des triglycérides en utilisant un méthanol et un catalyseur [35]

II.9 Application de la réaction de transestérification à l'huile de jatropha

Le raffinage de l'huile de jatropha par la réaction de transestérification consiste à faire réagir de l'huile jatropha avec un alcool pour donner les esters correspondants et du glycérol. L'un des facteurs importants de cette réaction de conversion est la nature et la quantité de catalyseur (base) utilisé. Il permet d'améliorer la vitesse de réaction et d'augmenter le rendement. Il s'agit généralement de l'hydroxyde de sodium (NaOH) ou de l'hydroxyde de potassium (KOH).

-La structure organique du jatropha curcas est la suivante [37]



-La réaction de trans-estérification contribue au raffinage de l'huile de jatropha selon la figure suivante :

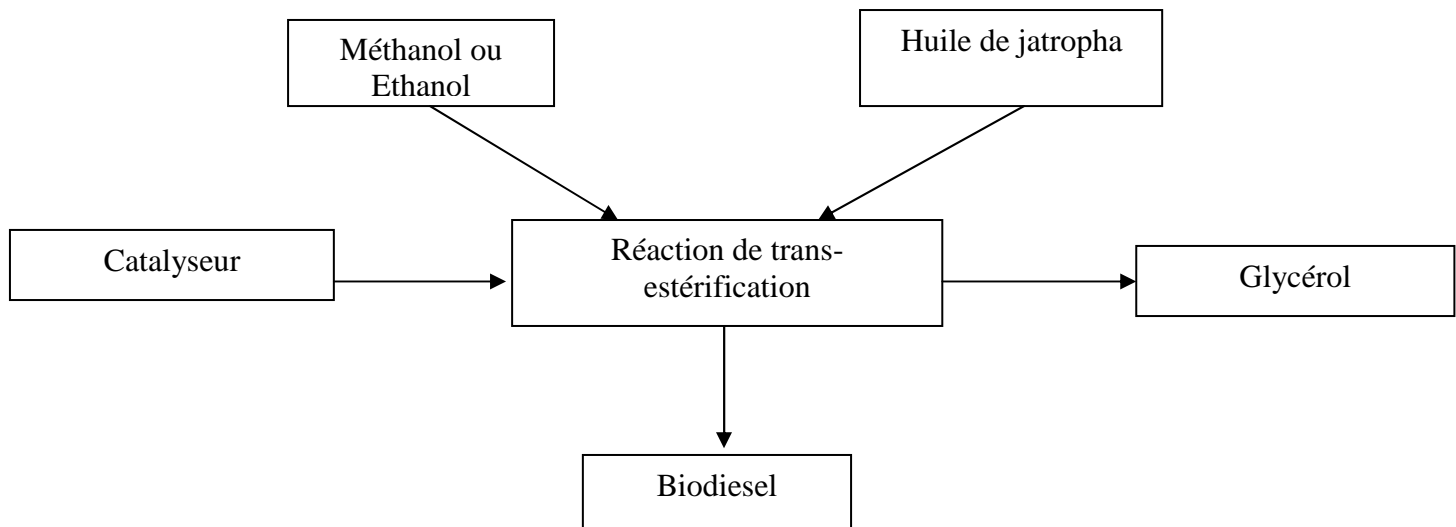
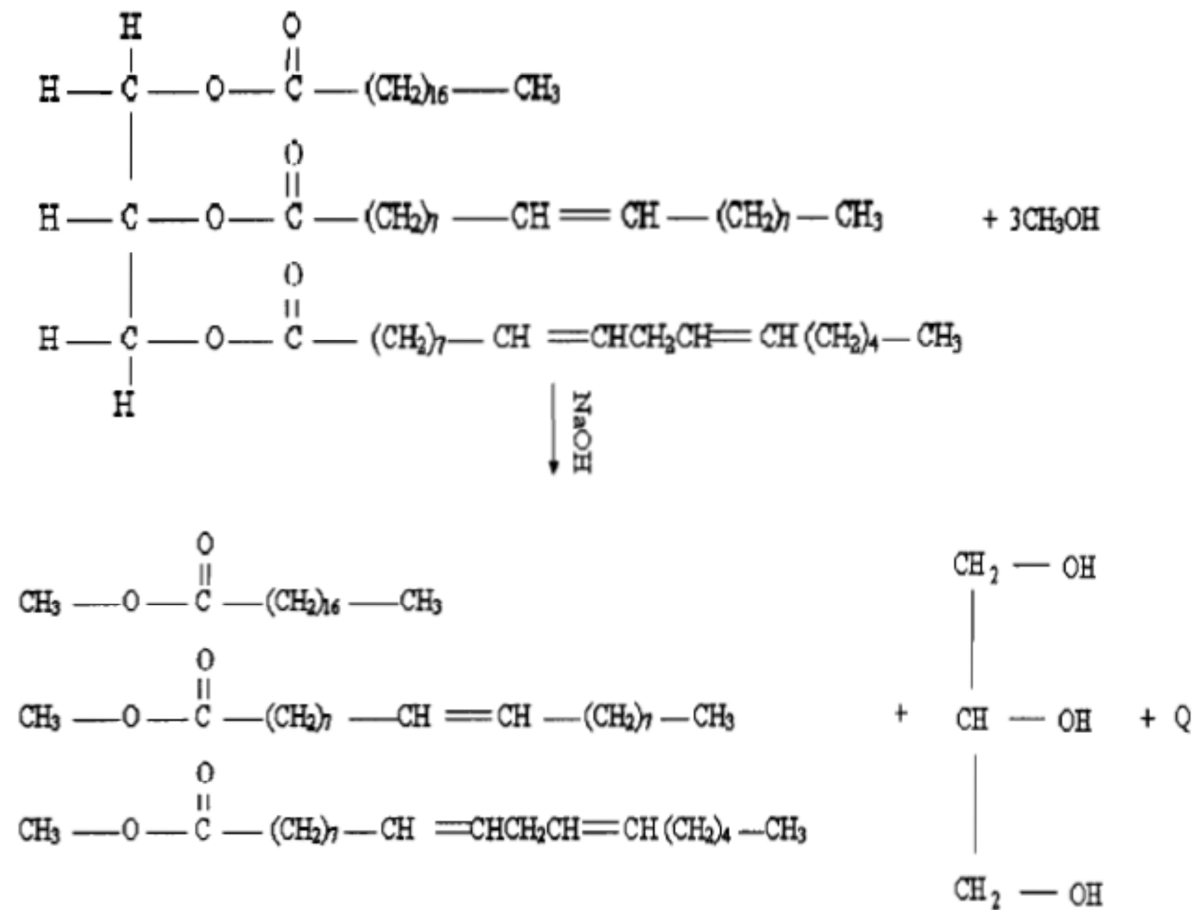


Figure II.6: la réaction catalysée de transestérification de l'huile de jatropha [38]

-Ainsi on obtient la réaction suivante :



II.10 Quelques considérations sur le glycérol [36]

Le glycérol, encore appelé propane 1-2-3 triol ou glycérine est un alcool trihydraté, visqueux et au goût sucré. Il a été découvert en 1779 par SCHEELE.

Il est présent naturellement dans toutes les huiles végétales sous forme de glycérides et se retrouve comme sous- produit quand ces huiles sont saponifiées ou trans-estérifiées ou dans la production d'acide gras.

Le glycérol peut être produit à des fins commerciales par synthèse à partir du propylène. Son utilisation est diverse : elle s'étend aux industries pharmaceutiques, cosmétiques, aux pâtes dentifrices, aux résines synthétiques et aux industries de tabac et alimentaires.

Le terme glycérol s'applique seulement au propane 1-2-3 triol pur et celui de glycérine au produit commercial purifiée qui contient plus de 95% de glycérol.

Plusieurs qualités de glycérine sont disponibles sur le marché, la différence réside dans la composition en glycérol, la couleur, l'odeur et les traces d'impuretés.

➤ Propriétés : [36]

Le glycérol est complètement soluble dans l'eau et l'alcool, moyennement soluble dans l'éther diethyl, l'acétate et le dioxane et insoluble dans les hydrocarbures. A température ambiante, le glycérol est généralement sous sa forme cristallisée car il a tendance à se sous refroidir et sa température de congélation diminue grandement quand on le mélange à l'eau.

Ex : 66,7% glycérol +33,3% eau forment un mélange eutectique qui se solidifie à - 46.5 °C

Tableau II.2 : Caractéristiques physiques du Glycérol [36]

Propriétés	Valeurs
Température de fusion à 1 bar	18,17 °C
Température d'ébullition à :	
0,53 kPa	14,9 °C
1,33 kPa	166,1 °C
13,33 kPa	222,4 °C
101,3 kPa	290 C°
Densité à 25 °C	1,262
Pression de vapeur à :	
50°C	0.33Pa
100°C	526Pa
150°C	576Pa
200°C	61000Pa
Tension de surface (20 °C)	36,4 mN/m
Viscosité (20°C)	1499 mPa .s
Chaleur de vaporisation	
55 °C	88,12 J/mol
95 °C	76,02 J/mol
Chaleur de formation	667,8 kJ/mol
Conductivité thermique	0,28W/m.K
Flash point	177 - 199°C
Température d'inflammation	204°C

II.11 Procédés de production industrielle de Biodiesel [39]

II.11.1 la production des esters méthylique

Pour la synthèse de biodiesel méthylique on distingue :

- les procédés en discontinu utilisés surtout pour les petites capacités. On y rencontre des installations avec de petits réacteurs pouvant produire 150 litres de biodiesel par jour (ou moins), des installations de taille moyenne avec des capacités pouvant aller jusqu'à 2500 litres par jour (ou plus). Généralement, il est considéré qu'une unité d'estérification de ce type est rentable au-delà de 20 000 tonnes de biodiesel par an (effet d'échelle qui se traduit par une baisse des coûts de productions) et la limite de ce type de procédés en discontinu est de 80000 tonnes par an (soit un réacteur de 15 m³).
- les procédés en continu, très souvent choisis dans les productions industrielles actuelles. Les capacités de production des installations industrielles actuelles peuvent dépasser 100000 tonnes par an.

On distingue par ailleurs deux principales techniques de catalyse : homogène et hétérogène.

- **La catalyse homogène** : La trans-estérification est effectuée suivant le principe général décrit ci-dessous en utilisant un catalyseur basique. Les principaux catalyseurs utilisés dans ce procédé sont la soude, la potasse et le méthylate de sodium. Dans les procédés en continu utilisant la catalyse homogène, la trans-estérification a généralement lieu dans deux réacteurs en série. On obtient à la sortie du deuxième réacteur l'ester méthylique qui est lavé (pour éliminer les traces de catalyseur, de glycérine et de méthanol) puis séché à 140 °C sous pression réduite. Les rendements en esters de ce procédé sont compris entre 98,5 et 99,4 %. La glycérine (glycérol) issue du procédé est purifiée en neutralisant les sels basiques provenant du catalyseur à l'aide d'un acide minéral.

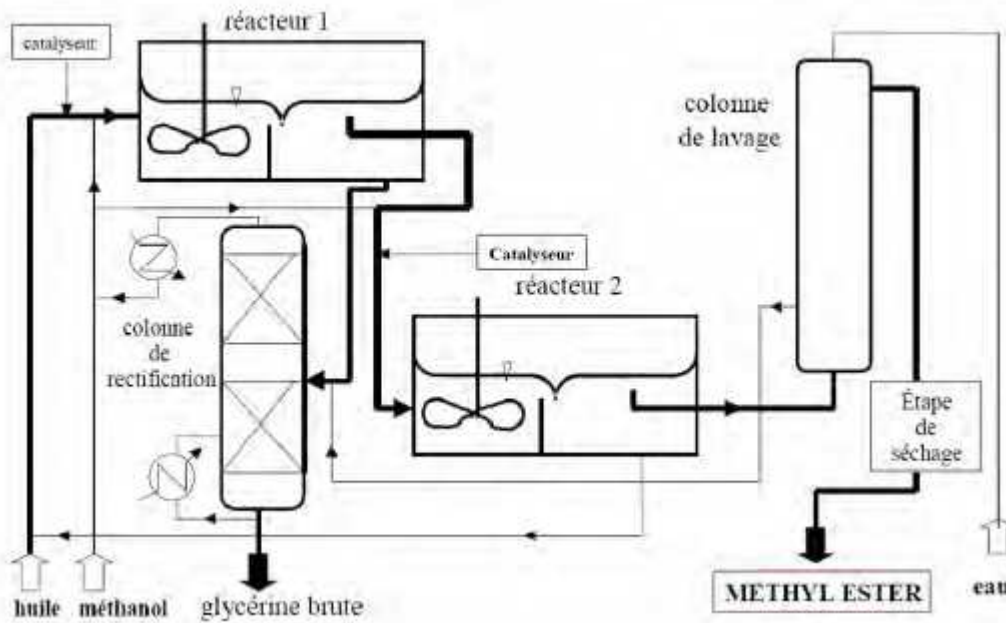


Figure II.7: Schéma de principe d'un procédé continu de production d'esters méthyliques par catalyse homogène

- **La catalyse hétérogène :** Ce procédé utilise un catalyseur en général solide non miscible aux huiles (utilisé généralement dans les procédés en continu). Il a l'avantage de produire de la glycerine qui ne nécessite pas des traitements coûteux de purification (car ne contient pas les sels basiques comme dans le cas de la catalyse homogène) et de permettre une réutilisation du catalyseur. L'un de ces catalyseurs le plus utilisé est un aluminat de zinc de formule $ZnAl_2O_4$, (aucune perte d'activité n'est observée après 1 an de fonctionnement, et on observe une bonne résistance à l'attrition [45]). Dans le procédé continu par catalyse hétérogène, on utilise comme précédemment, deux réacteurs en série. La teneur en esters avec ce procédé est supérieure à 98 % en poids. La glycerine obtenue présente une pureté supérieure à celle obtenue par les procédés fonctionnant en catalyse homogène (pureté > 98%).

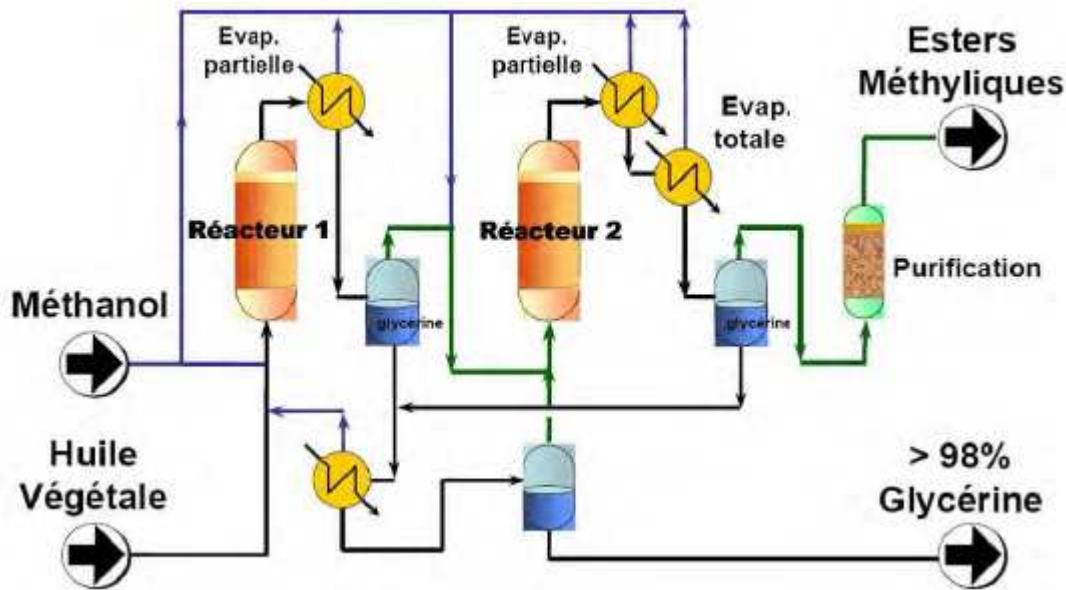


Figure II.8: Schéma de principe d'un procédé continu de production d'esters méthyliques par catalyse hétérogène

II.11.2 la production des esters éthyliques

De l'éthanol peut être utilisé à la place du méthanol. Cependant la catalyse homogène, est très délicate. En effet, la distillation nécessaire de l'alcool à la sortie du premier réacteur (pour favoriser la séparation de la glycérine avant l'entrée dans le second réacteur) est difficile à mettre en œuvre dans le cas de l'éthanol. On peut produire à nouveau des glycérides (réaction inverse) avec la présence du catalyseur, encore actif. Ce problème ne se présente pas en catalyse hétérogène avec l'éthanol.

Un autre inconvénient de l'éthanol est sa pureté (teneur en eau). L'obtention d'éthanol pur, indispensable à la réalisation correcte de la trans-estérification, est beaucoup plus délicate et coûteuse que dans le cas du méthanol. En termes de rendements, ils sont plus faibles que dans le cas du méthanol du fait de la faible réactivité de l'éthanol par rapport au méthanol.

La maîtrise de la production optimisée d'esters éthyliques fait toujours l'objet de recherches.

La catalyse hétérogène se présente comme une option intéressante.

II.12 L'utilisation du biodiesel [41]

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 Nord⁴ ou EN 14214 en Europe⁵) 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.13 Avantages et inconvénients du Biodiesel

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 conventionnel, offre la même performance et longévité conventionnel du moteur que le pétrodiesel, inflammable et non-toxique, réduit les émissions, les vapeurs nocives et les odeurs. [42]

Le biodiesel est meilleur que le carburant diesel en termes de teneur en soufre, point d'inflammabilité, contenu aromatique et biodégradabilité. [43]

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

(1) de comportement du carburant au froid

(2) la densité d'énergie réduite

(3) la dégradation du carburant durant le stockage pendant des périodes prolongées. [43]

II.14 Les perspectives de développement [44]

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 efficiente des bois et sous-produits agricoles, accompagnée de l'insertion des cultures lignocellulosiques dédiées dans les systèmes agricoles, assureront l'approvisionnement des unités de 2ème 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, développement économique et réduction des émissions de GES liées au transport.

Conclusion

Le Biodiesel, dérive des huiles ou des graisses animales, est recommandé pour être exploité comme un substitut pour le pétrodiesel. Principalement, parce que ceci est un carburant renouvelable, respectueux a l'environnement en réduisant les émissions des GES et il est aisément biodégradable.

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre III

Caractérisation physico-chimique

III.1 Introduction

Les huiles végétales sont constituées essentiellement ($\approx 99\%$) de triacylglycérols (ou triglycérides). Elles contiennent aussi de l'oxygène, qui améliore la combustion et diminue la pollution [9]. Les autres constituants tels que stérols, vitamines liposolubles et phospholipides sont mineurs ($\approx 1\%$). [45]

Les huiles végétales sont utilisées pour leurs propriétés propres (maintien du film hydrolipidique cutané, anti-âge...) ou pour leurs propriétés générales (participant à la phase grasse d'une émulsion, vectrices d'huiles essentielles, ou solubilisant de tensioactifs dans une huile démaquillante...). Quand elles sont vierges et de première pression à froid, leur richesse en vitamines A, C et E leur confère des propriétés anti-oxydantes et anti-radicalaires ce qui leur donne une action dans la conservation du cosmétique. Un débouché énergétique, qui est le biodiesel, s'intéresse plutôt aux propriétés physico-chimiques comme la viscosité et l'acidité sur lesquelles nous ferons le point par la suite.

Nous avons travaillé dans notre projet sur l'huile brute de soja, et son méthyle esters d'acide gras (biodiesel), ainsi que sur l'huile raffinée « **Elio** », composée de 55% d'huile de tournesol, 40% de soja, et 5% d'olive. [46]

Pour cette dernière (huile raffinée), afin de donner un intérêt à son étude, nous allons comparer ses propriétés physico-chimiques à celles du mélange d'huiles d'où elle est issue. Nous nous baserons sur la contribution de chaque huile existante dans le mélange avant le raffinage, selon son pourcentage massique. Nous supposerons qu'il n'y a pas d'interaction entre les huiles du mélange, qui sont le tournesol, le soja et l'olive, ainsi le comportement de l'huile serait le même aussi bien toute seule qu'en mélange.

III.2 Caractéristiques physico-chimiques des huiles végétales

Pour caractériser les huiles, on utilise deux types de critères, à savoir : les critères distinctifs ; les critères de qualité.

III.2.1 Définitions [47]

A. Les critères distinctifs

1. Ils renseignent sur la composition et la structure des constituants des huiles.
2. Ce sont entre autres la densité ou la masse volumique (d ; ρ), la viscosité cinématique μ , l'indice d'iode I_d , l'indice de saponification I_{sap} , l'insaponifiable et la composition en acide gras.

- densité ou la masse volumique (d ; ρ)

Renseigne sur l'insaturation, l'état d'oxydation ou la polymérisation.

- la viscosité μ

La viscosité est la propriété de l'huile, résultant de la résistance qu'opposent ses molécules à une force tendant à les déplacer par glissement. Elle varie avec la température.

- l'indice de réfraction I_{ref}

C'est une caractéristique du groupe auquel appartient l'huile et elle permet d'identifier celles de composition inconnue.

- l'indice d'iode I_{I_2}

Il renseigne sur le degré d'insaturation.

- l'indice de saponification I_{sap}

C'est la quantité de NaOH nécessaire pour saponifier la totalité des acides gras libres ou estérifiés. Il permet donc d'évaluer la quantité d'acide non engagée dans la liaison glycéridique.

- l'insaponifiable

C'est l'ensemble des substances qui ne réagissent pas avec les alcalis pour donner du savon et qui ne sont pas volatiles à plus de 100 °C.

B. Les critères de qualité

Ils concernent soit l'état d'altération plus ou moins important de l'huile, soit le classement en différentes catégories (brute, vierge ou raffinée).

Nous pouvons citer parmi eux ceux-ci :

- L'indice d'acidité I_a

L'acidité est le pourcentage d'acides gras libres exprimé conventionnellement en acide laurique pour le coprah et le palmiste, acide palmitique pour le palme, acide oléique pour la majeure partie des corps gras. [3]

L'acidité peut aussi s'exprimer sous la forme d'indice d'acide qui est fonction de la quantité d'acides gras libres et caractérise l'état d'altération de l'huile par hydrolyse. C'est une quantité évaluée en milligrammes de KOH par gramme d'huile.

- L'indice de peroxyde

Il mesure le degré de rancidité. C'est la quantité en milligrammes de dioxygène par gramme d'huile. Il permet d'apprécier l'état de dégradation par oxydation.

III.2.2 Caractéristiques des biocarburants

Pour les carburants en général, l'indice de cétane et la viscosité sont à grande importance.

Influences des caractéristiques des acides gras sur les propriétés du biodiesel

Les propriétés du biodiesel sont directement influencées par la structure moléculaire des AG. La longueur de chaîne, le degré d'insaturation, la configuration de la double liaison, et le type de la fonction ester sont les facteurs déterminants pour les propriétés du biodiesel [48].

Viscosité cinématique

La viscosité cinématique est la première raison pour laquelle le biodiesel est utilisé au lieu des huiles végétales ou des graisses animales [49]. Elle affecte l'atomisation (pulvérisation) du carburant durant l'injection dans la chambre de combustion. La viscosité du biodiesel est beaucoup plus moindre que celle de l'huile végétale. La viscosité cinématique fait partie des spécifications les plus importantes prévues par les normes du biodiesel (normes ASTM D445 ou ISO 3104). [50]

Indice de cétane (CN)

L'indice de cétane est un indice qui traduit les propriétés d'auto-inflammation. C'est un indicateur primordial pour un carburant de qualité dans le domaine du moteur diesel. L'indice de cétane d'un carburant diesel est relié au délai d'auto-inflammation (ID, ignition Delay) qui désigne en effet le laps de temps qui s'écoule entre le moment où les premières gouttes de gazole qui sortent de l'injecteur et l'instant d'initiation de la combustion. Plus l'ID est faible, meilleur est le CN et vice versa. [51]

Caractéristiques à froid

L'un des problèmes majeurs associés à l'utilisation du biodiesel est son comportement à froid. [52] Ces caractéristiques sont souvent représentées par trois paramètres qui sont le point de trouble (ASTM D2500 or D5773), le point d'écoulement (ASTM D97 ou D5949) et la température limite de filtrabilité (ASTM D6371) que nous n'avons pas traitée dans notre travail.

Le point de trouble (PT)

Il est défini comme la température à partir de laquelle la cristallisation devient visible à l'œil nu. A une température au-dessous du PT, les cristaux se fusionnent entre eux aboutissant à une agglomération suffisamment dense pour bloquer l'écoulement du fluide (carburant). La plus faible température à partir de laquelle le fluide cesse de s'écouler dans des conditions spécifiées par la norme est définie comme le point d'écoulement. La température limite de filtrabilité est généralement considéré un indicateur plus crédible pour évaluer le comportement à froid que le PT. [53]

Le point d'écoulement

Il est également un paramètre important dans le choix d'un biocarburant destiné à évacuer les calories. Il est défini comme la température la plus basse à laquelle le fluide coule encore lorsqu'il est refroidi, sans agitation, dans des conditions normalisées. Le fait que le liquide atteigne une consistance qui l'amène à se figer, est lié à la masse moléculaire, la composition du liquide et au mélange de différentes molécules. [54]

Le 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. [3] Un point d'éclair minimum pour le diesel doit être assuré dans le but d'une utilisation plus sécurisée. Le PE du biodiesel serait plus élevé que celui du diesel, ce qui le rend plus sûr. Les normes internationales stipulent que le PE du biodiesel doit être supérieur à 120 (EN EN14214) et 130 °C (ASTM6751).

La couleur

La couleur est un paramètre souvent considéré car un changement de coloration d'un liquide en service peut provenir de l'oxydation ou de la mise en solution de pigments de matériaux incompatibles). Ainsi, l'évaluation de la couleur se pratique suivant la norme ISO 2049[55], par comparaison avec des teintes de référence.

Miscibilité

La miscibilité est la capacité du biocarburant à se mélanger de façon homogène avec d'autres carburants. Cette propriété est indispensable dans la production du biodiesel et du bioéthanol.

III.2.3 Méthodes d'analyse et normes

A. Analyse physico-chimique des échantillons

a. Densité

Mode opératoire

Mettre 200 ml du produit à analyser dans une éprouvette de 250ml, tremper le densimètre dans l'éprouvette et attendre qu'il se stabilise, lire directement sur le densimètre la valeur de la graduation correspondante à la surface du liquide.

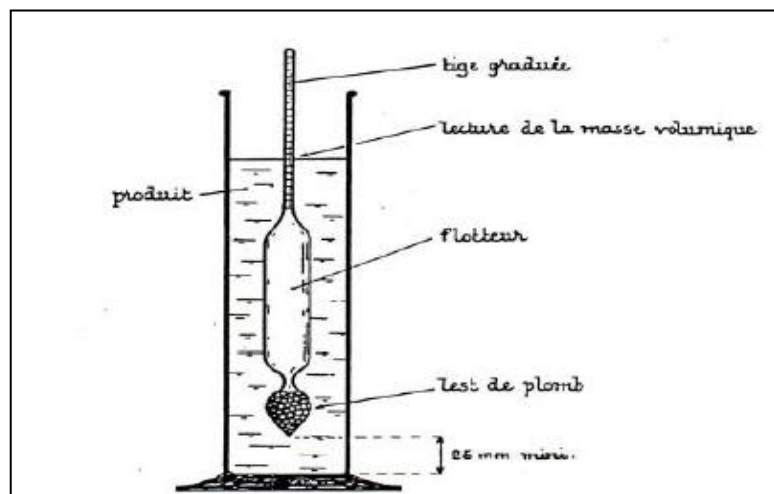


Figure III.1 : dispositif d'analyse de densité

Pour le mélange des huiles pures tournesol, soja et olive, afin d'avoir la valeur moyenne de la norme du mélange, nous nous baserons sur l'additivité des propriétés. Nous définissons, alors « la propriété moyenne » PM, que nous généraliserons sur tout le travail. Les valeurs PM pour le tournesol et l'olive sont tirées de la littérature.

La valeur de la propriété moyenne $PM = 0,55 * P_{\text{tournesol}} + 0,4 * P_{\text{soja}} + 0,05 * P_{\text{olive}}$

P : valeur de la propriété

➤ Résultats

Tableau III.1 : la PM densité du mélange

	Tournesol	soja	olive	PM du mélange
Densité à 20°C	0,920	0,920	0,913	<u>0,919</u>

Tableau III.2: Densités des échantillons

Echantillons		Huile brute de soja	Le mélange	Huile raffinée	Biodiesel issu de soja	Gasoil Hassi Messaoud (HM)
densité	15°C	0,930	–	0,920	0,8850	0,820
	20°C	0,920	<u>0,919</u>	<u>0,910</u>	0,870	0,810
Norme Européenne EN (15°C)		0,910 [56]		–	0,860-0,900	0,820-0,845

A partir des données du tableau, nous pouvons dire que les densités de l'huile mélange et de l'huile raffinée sont proches, à une légère augmentation au cas de l'huile du mélange, qui est dû au processus de raffinage modifiant la composition et la structure. Cependant, les huiles (brute, raffinée ou mélange) sont plus denses que le biodiesel et le gasoil. Donc, la diminution de la densité de l'huile au biodiesel justifie son utilisation comme carburant meilleur que l'huile elle-même. En outre, nous remarquons que le biodiesel est plus dense que le pétrodiesel. Dans notre cas, tous les deux dans leurs normes d'utilisation comme carburant.

b. Couleur

La qualité de certains produits peut être déterminée à partir de la couleur. Pour cela nous avons utilisé un appareil spectrophotomètre en mesurant l'absorbance des différents échantillons.

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 de la solution comme [1] :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

On parle aussi de la transmittance définie par la relation:

$$T = \frac{I}{I_0}$$

C'est-à-dire

$$A = -\log T$$

➤ Résultats

Tableau III.3 : Absorbance des échantillons

Echantillons	Huile brute de soja	Huile raffinée	Biodiesel issu de soja	Gasoil HM
Absorbance bleu	0,12	0,009	0,16	0,15
Absorbance Rouge	0,01	–	0,25	–
Absorbance Vert	0,18	0,01	0,17	0,05

c. Point de trouble et point d'écoulement

Principe et définitions

Point de trouble

Le point de trouble, observé tous les degrés en refroidissant le produit, correspond à l'apparition d'un trouble distinct. Il indique le début de solidification de l'échantillon.

Point d'écoulement

Par observation tous les 3°C, en inclinant le tube pendant 5 secondes, on repère la température pour laquelle dans ces conditions le produit ne coule plus. Le point d'écoulement est déterminé en ajoutant 3°C à la température précédente, selon notre mode opératoire.

Mode opératoire

L'échantillon est placé dans un tube à essais cylindrique à fond plat. Ce tube est muni d'un bouchon portant un thermomètre, et est placé à l'intérieur d'une jaquette refroidie par un mélange réfrigérant.

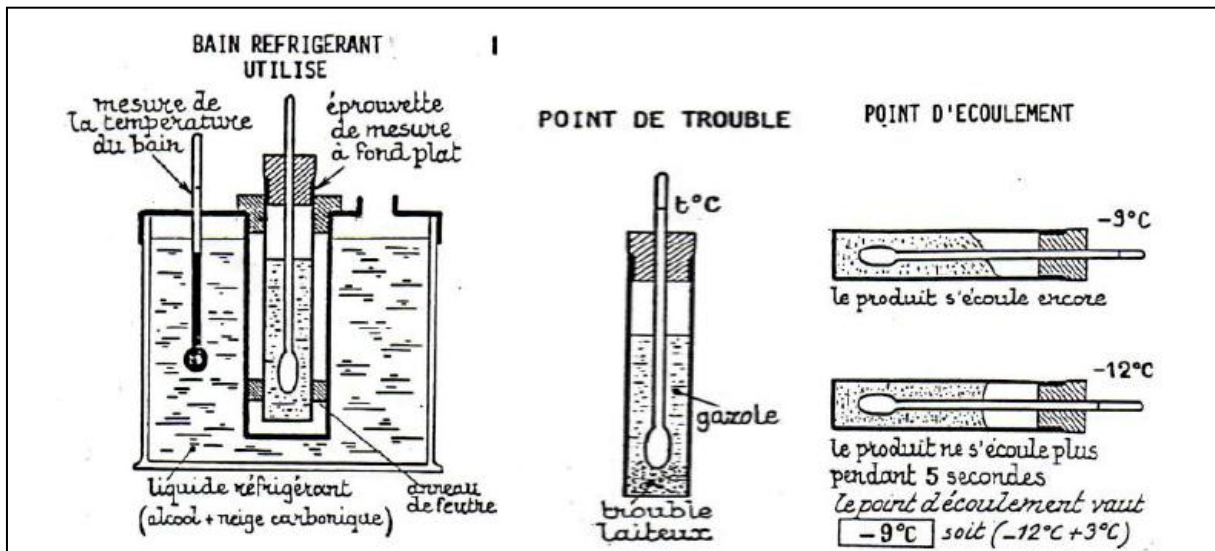


Figure III.2 : Dispositif du point de trouble et d'écoulement

Dans la littérature, nous avons le tableau suivant : [57]

Tableaux III.4 : composition de l'huile de soja et le point de trouble

	Saturé	Mono-insaturé	polyinsaturé
Acide gras	12:0, 14:0, 16:0 18:0, 20:0, 22:0	16 :1,18 :1,20 :1	18 :2,18 :3
Point de trouble	élevé	moyen	faible
Composition de l'huile de soja en acides gras (% massique)	15%	20%	65%

Comme on le voit d'après le tableau précédent, 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.

➤ **Résultats**

Tableau III.5 : la PM point de trouble, point d'écoulement et point d'éclair du mélange

	tournesol	Soja	olive	Le mélange
Point de trouble	-2°C	-4°C	-4°C	<u>-2,9°C</u>
Point d'écoulement	-6°C	-4°C	-6°C	<u>-5,2°C</u>
Point d'éclair	316	330	–	–

Tableaux III.6: Mesures des points de trouble, points d'écoulement et points d'éclair des échantillons

➤ **Point de trouble**

Echantillons	Huile brute de soja	Le mélange	Huile raffinée	Biodiesel issu de soja	Gasol HM
Point trouble	3°C	<u>-2,9°C</u>	<u>1°C</u>	-2°C	0°C
Norme Européenne	-3.9°C	–	–	-1°C	≤5°C

➤ **Point d'écoulement**

Echantillons	Huile brute	Le mélange	Huile raffinée	Biodiesel	Gasoil HM
Point d'écoulement	-4°C	<u>-5,2°C</u>	<u>-7°C</u>	- 8°C	-12°C
Norme Européenne EN	-4°C	–	–	-6 jusqu'à -8°C [9]	≤ -7°C

Les huiles saturées présentent des températures de solidification élevées et posent des problèmes pratiques d'utilisation. Il en est de même pour leurs esters éthyliques ou méthyliques. [9]. Sur ce, nous pouvons dire que le mélange est moins saturé que l'huile raffinée. Ce qui justifie la température d'écoulement basse de l'huile raffinée par rapport au mélange. La même remarque pour le biodiesel et son composé d'origine. Une anomalie est enregistrée pour le point de trouble entre le mélange et l'huile raffinée. Pour le gasoil, il détient les valeurs de température les plus basses.

➤ **Point d'éclair**

Echantillons	Huile brute de soja	Le mélange	Huile raffinée	Biodiesel issu de soja	Gasoil HM
Point d'éclair	>120°C	–	>120°C	>120°C	65°C
Norme Européenne EN	254-330°C [4]	–	–	> 101°C 131[15]	61 - 120°C

Plus de détails : Sur l'effet de la température sur le comportement des échantillons, nous pouvons faire les remarques suivantes :

-Le point d'écoulement du biodiesel est proche de celui des huiles, un fait qui n'est pas attendu, du moment que la trans-estérification améliore les propriétés à froid, comme

l'écoulement ici. L'optimisation de cette propriété est importante, surtout quand on parle de carburant. Il est normal que ce point pour le biodiesel soit supérieur à celui du gasoil (-12°C), et cela est dû certainement à l'origine du biodiesel, et donc aux propriétés des huiles.

-Le point d'écoulement croît avec le nombre d'atomes de carbone, avec les longues chaînes, c'est le cas de l'huile brute et du mélange. Cela nous amène à dire que toute opération de fragmentation des composés de l'huile, ou de purification fait diminuer le point d'écoulement. C'est bien remarquable avec le raffinage, au cas de l'huile raffinée.

-Pour une même longueur de chaîne, le point d'écoulement décroît avec le nombre des doubles liaisons, c'est le cas de biodiesel, et de l'huile raffinée.

-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. L'effet contraire est juste pour la sécurité pendant le stockage, c'est-à-dire, meilleur est le biodiesel sur ce plan. Une autre constatation, le point d'éclair de l'huile végétale brute, mélange ou raffinée en norme est très important, mais cela n'a pas empêché l'utilisation de l'huile directement comme carburant par exemple dans les moteurs électrogènes.

d. Indice de réfraction

L'indice de réfraction des huiles varie en fonction de leur insaturation. Il est mesuré suivant la norme ISO 6320 à 20°C pour les huiles fluides et à 40°C pour les graisses. L'indice de réfraction est mesuré à l'aide de réfractomètres, de type Abbe, thermostatés. Il est lié à la température ($0,00035$ par degré au voisinage de 20°C). [3]

Exemples [3]

Huiles riches en acide oléique 1,468 à 1,472

Huiles riches en acide linoléique 1,471 à 1,477

Huiles riches en acide linoléique 1,480 à 1,523

Graisses animales (40°C) 1,470 à 1,480

Principe

La lumière quand elle change de milieu (en traversant par exemple l'interface entre l'air et l'eau) change légèrement de direction; l'angle que fait le rayon incident avec l'horizontal (angle i) est plus grand que celui que fait le rayon réfracté (angle r).

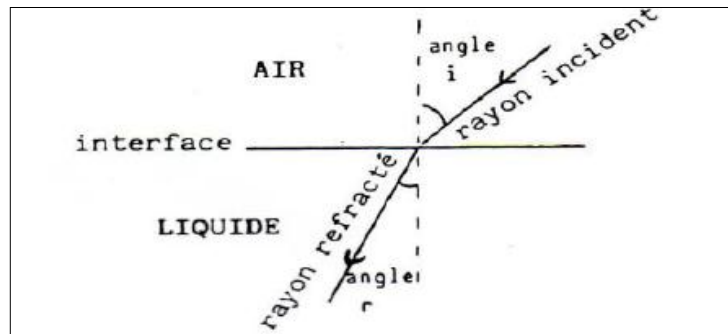


Figure III.3 : Principe de la réfraction de la lumière

Pour une température et un liquide donnés, le rapport des sinus des angles i et r est constant quelque soit l'angle avec lequel le rayon incident arrive sur l'interface. Ce rapport est appelé indice de réfraction par rapport à l'air du liquide considéré et on le note " n ". Il est caractéristique d'un liquide qu'il soit pur ou mélange.

Mode opératoire

Une goutte de liquide à tester (0,5ml) est déposée sur le prisme principal du réfractomètre (1) qui a préalablement été nettoyé scrupuleusement. Le couvercle du réfractomètre (2) est alors refermé puis l'opérateur tourne la molette (3) de l'appareil jusqu'à ce que la ligne (de séparation entre la zone claire et la zone obscure) qu'il regarde par l'oculaire "visée" (4) soit en correspondance avec le réticule (5). Il lit alors l'indice de réfraction par l'autre oculaire (6) où il voit une échelle directement graduée en indice de réfraction (7). Il note la valeur de n pour la température de l'essai.

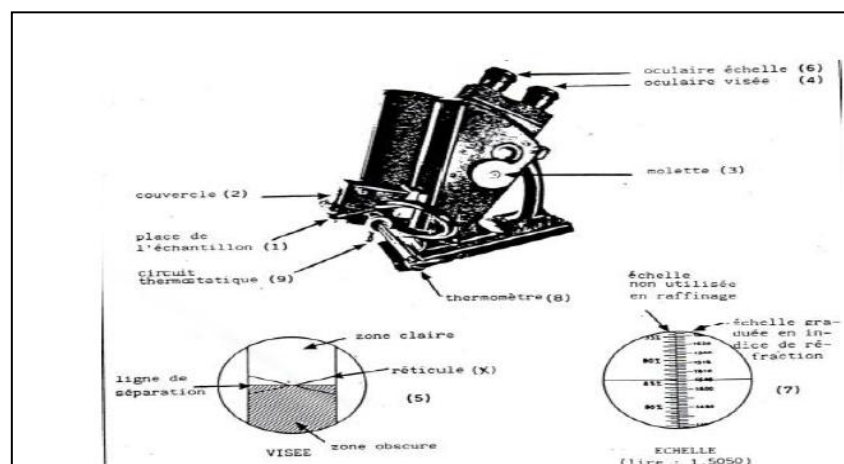


Figure III.4: Réfractomètre de L'Abbe

➤ Résultats

Tableau III.7 : la PM indice de réfraction et composition

	Tournesol	Soja	olive	Le mélange
Indice de réfraction à 20°C [3]	1,477	1,477	1,472	<u>1,476</u>
% de l'acide gras majoritaire [9]	65% ac. linoléique C 18 : 2, oméga 6	53% ac. linoléique C 18 : 2, oméga 6	73% ac. oléique C 18 : 1, oméga 9	–
La famille	linoléique	linoléique	oléique	

Tableau III.8 : Indices de réfraction des échantillons (à 20°C)

Echantillons	Huile brute de soja	Le mélange	Huile raffinée	Biodiesel issu de soja	Gasoil HM
indice de réfraction	1,473	<u>1,476</u>	<u>1,470</u>	1,457	1,457
Norme	1,471 à 1,477[3]	–	–	–	–

L'indice de réfraction nous renseigne sur la masse molaire, plus il est grand plus serait la masse molaire grande. C'est pour cela l'indice de réfraction de l'huile brute de soja est supérieur à son biodiesel, et celui du mélange, par contribution de groupe, est supérieur, à celui de l'huile raffinée. Cela nous confirme la diminution de teneurs de certains composés, de longueurs des chaînes carbonées par le procédé de raffinage, ou la réaction de trans-estérification de l'huile.

e. Viscosité

Principe

Les méthodes utilisées pour déterminer la viscosité conduisent à adopter 2 définitions différentes :

La viscosité dynamique traduit la réalité des frottements intérieurs entre les particules de fluide. Elle s'exprime le plus souvent en milli Pascal secondes plus connus sous l'appellation centipoises (abréviation : CP).

La viscosité cinématique prend en compte, en plus des frottements internes, la masse volumique ou densité du liquide. Cette dernière intervient chaque fois que l'on détermine une viscosité en mesurant un temps d'écoulement sous charge. On conçoit, en effet, que le temps obtenu dépend non seulement de la viscosité propre du liquide mais aussi de la densité. La viscosité cinématique s'exprime dans le système SI (système International) en m²/s. On préfère souvent utiliser le mm²/s qui correspond à l'unité la plus connue de viscosité cinématique : le centistoke (cSt).

Pour le cas des huiles, la viscosité est proportionnelle au degré de saturation du corps gras.

➤ Résultats

Tableau III.9 : la PM viscosité

	tournesol	Soja	olive	Le mélange
Viscosité à 20°C (cSt)	58[4]	61[4]	84[9]	<u>60,5</u>

Tableaux III.10 : Viscosités des échantillons à 20°C, et à 40°C

1) Température 20°C

Echantillons	Huile brute	Le mélange	Huile raffinée	Biodiesel	Gasoil HM
t (s)	492	–	435	88	67

Viscosité cinématique (°E)	9,72	–	8,60	1,74	1,32
Viscosité cinématique (cSt)	74,0	<u>60,5</u>	<u>65,5</u>	8,5	4,5
Norme Européenne EN	57-76[56]	–	–	6,3 – 8,1	1,2 - 10

2) Température 40°C

Echantillons	Huile brute	Huile raffinée	Biodiesel	Gasoil HM
t (s)	228	194	88	62
Viscosité cinématique (degré, °E)	4,51	3,83	1,74	1,23
Viscosité cinématique (cSt)	33,5	28,5	4,1	3,09
Norme Européenne EN	32 [9]	–	3,5 - 5	2,0 – 4,5

La viscosité diminue en fonction de l'insaturation ainsi qu'avec le chauffage. Elle augmente avec l'oxydation. [3]

Sur ce, et sur les résultats obtenus, nous pouvons faire les remarques suivantes :

-la viscosité de n'importe quelle espèce étudiée diminue avec l'augmentation de la température (de 20°C à 40°C).

-la viscosité des échantillons huiles est autour de 70 cSt à 20°C, et autour de 30 cSt à 40°C. C'est une importante variation par rapport au biodiesel, qui passe de 8,5(20°C) ; un peu plus que la borne maximale de la norme (8,1) ; à 4,1 (40°C), une valeur qui est bien dans la norme, cela confie au biodiesel un meilleur comportement vis-à-vis de la température. Notons que le

mélange est moins visqueux que l'huile raffinée, ce qui confirme la diminution des insaturations par le procédé de raffinage.

-le gasoil HM enregistre, dans tous les cas, les plus faibles valeurs de viscosité, et la plus faible variation sous l'effet de la température.

B. Analyse chimique

a. Acidité

C'est la quantité en mg de solution basique pouvant neutraliser un gramme de corps gras. Dans les standards, cet indice se donne en mg KOH /g de corps gras.

Matériels utilisés

- Burette 25 ml ;
- Erlen meyer 250 ml ;
- Pipette en plastique ;
- Eprouvette 50 ml.

Solutions utilisées

- Phénolphtaléine ;
- Solution KOH 0.5N ;
- Solution KOH 0.1N ;
- Solvants : mélange volume à volume 25 ml d'éther-di éthylique + 25 ml d'éthanol ou 50 ml d'éthanol seulement.

Mode opératoire

- Peser 20g du produit sur une balance analytique ;
- Ajouter 50 ml du mélange éther-di éthylique + éthanol ou 50 ml d'éthanol et mélanger;
- Ajouter quelques gouttes de phénolphtaléine ;
- Titrer gouttes à gouttes avec une solution KOH 0.1N, jusqu'à l'obtention d'un virage (couleur rose).

Expression du résultat

L'indice d'acidité se calcule avec la relation suivante [6] :

$$\text{indice d'acidité} = \frac{56,1 \times V_{\text{KOH}} \times C_{\text{KOH}}}{M}$$

Avec 56.1 : une constante, qui est la masse molaire de KOH ; V (KOH) : volume du titre ; C (KOH) : concentration de la solution KOH (0.1N ou 0.5N) ; M : prise d'essai (20g).

➤ Résultats

Tableau III.11 : la PM acidité

	tournesol	soja	olive	Le mélange
Indice d'acide (mg KOH /g) [58]	0,6	0,6	6,6	<u>0,9</u>

Tableau III.12 : Acidités des échantillons

Echantillons	Huile brute	Le mélange	Huile raffinée	Biodiesel	Gasoil HM
Volume de KOH (ml)	2,5		1,5	4,5	0,8
Indice d'acide (mg KOH /g)	0,513	<u>0,900</u>	<u>0,427</u>	0,280	0,224
Indice d'acide (en % massique)	0,051	0,090	0,042	0,028	0,022
La norme (mg KOH /g)	Max 0,6 [58]	–	–	0,5 max (EN)	–

Les résultats expérimentaux montrent que la réaction de trans-estérification appauvrit l'huile de ses acides gras libres. Elle diminue ainsi son taux d'acidité. Ce taux d'acidité diminue dans le cas de l'huile raffinée. Pour essayer de justifier nos résultats, nous avons les arguments suivants :

Les acides gras libres et les composés mineurs [59]

La qualité de la matière première conditionne le type de catalyseur et le procédé de production des Esters d'acides gras (EAG) afin de respecter les normes telles que l'ASTM D6751 ou EN 14214. Si la matière première renferme un taux significatif de AGL (acides gras libres) (>3 % en poids), un catalyseur alcalin homogène comme le KOH et NaOH ou un Methoxine aboutit à des réactions secondaires dans laquelle le catalyseur réagit avec les AGL pour former un savon (sel de sodium d'acide gras) et de l'eau (ou le méthanol dans le cas du Methoxide de sodium). Ceci conduit à une inhibition (quenching) irréversible du catalyseur, et à l'obtention d'un mélange indésirable d'AGL, de TAG non réagis, de savon, DAG, MAG, Biodiesel, glycérol, eau et/ou méthanol. Une transesterification alcaline ne peut aboutir ou sera inhibée si la teneur en AGL dépasse 3 % du poids.

Les composés mineurs d'un produit (huile ou biodiesel) du sont éliminés par des procédés de purification, des prétraitements (raffinage, décoloration, désodorisation, dégomme etc.). Certains de ces composants peuvent avoir des effets bénéfiques en tant qu'agents antioxydants, par contre d'autres rendent le produit sensible à la photo-oxydation. [60]

b. Indice de saponification

C'est le nombre de mg de potasse caustique (KOH) nécessaire pour transformer en savon les acides gras libres ou combinés, d'un gramme de corps gras. La quantité de potasse KOH utilisée varie avec la masse molaire des acides gras. Plus la masse molaire est élevée, plus l'indice de saponification est faible : l'indice de saponification est donc une mesure indirecte de la masse molaire des acides gras. [61] L'indice de saponification rend compte de la longueur des chaînes hydrocarbonées des acides gras. [3]

La saponification

C'est une réaction faite à chaud en présence d'une base forte, elle conduit à la formation de savons et de glycérol. Cette réaction permet de mesurer l'indice de saponification.

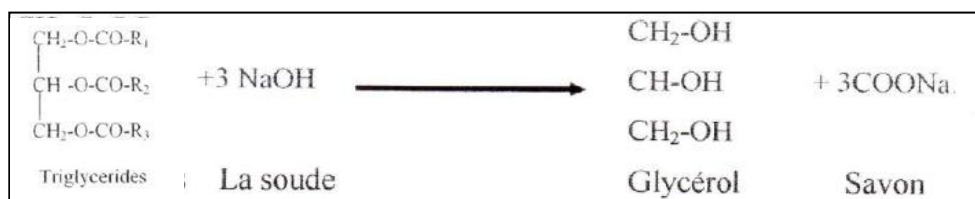


Figure III.5 : réaction de saponification

Mode opératoire

Appareillage

La saponification doit se faire dans un erlen meyer de 250 ml et résistant aux alcalins. L'ébullition doit se faire 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.

Réactifs

- Huile végétale
- Solution alcaline d'alcool (KOH + CH₃COOH) : elle est préparée en dissolvant 40 g de KOH dans un litre d'alcool éthylique en maintenant la température en dessous de 15,5°C jusqu'à dissolution complète du KOH, cette solution doit rester claire. Le noircissement de la solution est dû à la présence d'aldéhydes dans l'alcool. Si cela arrivait, on doit purifier l'alcool : le procédé de purification le plus simple est celui utilisé par "American Chemist's Oil Society". 5 à 10 g de KOH sont placés dans un ballon de 2 litres et on y ajoute 1 à 1,5 L d'alcool éthylique 95%. On porte à ébullition à reflux au bain-marie pendant 30 à 60 mn. On distille ensuite la solution en récupérant l'alcool pur à 95%.
- Acide chlorhydrique (HCl, 0,5N).
- Papier filtrant (pour éliminer les impuretés et les traces d'eau).
- Indicateur : On utilise la phénolphtaléine lorsque la couleur de l'huile est claire (notre cas par exemple).

N.B : Des produits chimiques déjà prêts ayant été obtenus, il est plus avantageux de les utiliser pour éviter de perdre du temps et être sûr que tous les produits sont chimiquement purs. Il s'agit des produits suivants :

- solution 0,5N d'hydroxyde de potassium (KOH) dans l'alcool.

- solution titrée d'acide chlorhydrique 0,5N.
- phénolphtaléine, 1% éthanolique.

Procédé

- On prend l'huile et on la filtre avec un papier filtrant pour éliminer les impuretés et les traces d'eau.
- On pèse 2 g d'huile et on y ajoute 25 ml de la solution basique d'alcool dans l'eren meyer à l'aide d'une pipette.
- On prépare la détermination du blanc de la même façon puis on pose le condenseur comme précédemment.
- On porte à ébullition lente pour les 2 cas pendant 1 h.
- On écarte le condenseur et on ajoute (lorsque le produit est encore chaud) 4 à 5 gouttes de l'indicateur (phénolphtaléine 1% dans l'alcool éthylique).
- On titre ensuite avec HCl 0,5N jusqu'à la disparition de la couleur rouge.

Calcul de l'indice : [61]

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

- VT : Volume versé
au témoin, il est égal à 21,5 ml
- VE : Volume de l'essai
- M_{KOH} : masse molaire du KOH en g/mol

➤ Résultats

Tableau III.13 : la PM indice de saponification

	tournesol	soja	olive	Le mélange
I_{sap} (mg de KOH/ g) [58]	191	192	190	<u>191,35</u>

Tableau III.14 : indices de saponification des échantillons

Echantillons	Huile brute	Le mélange	Huile raffinée	Biodiesel
Volume d'essai (ml)	7,7	–	7,1	8,0
I_{sap} (mg de KOH/ g)	195,54	<u>191,35</u>	201,96	140

g de corps gras)				
La norme Européenne (mg de KOH/ g)	187 - 192	–	–	–

D'après le tableau, l'indice de saponification de l'huile raffinée est le plus important, ensuite celui du mélange. Ce dernier est supérieur à celui du biodiesel, ce qui nous amène à dire, d'après uniquement ces résultats et la réaction de saponification, que l'huile (brute ou mélange) contient plus de glycérides que le biodiesel issu d'elle. Autrement, la transestérification consomme des glycérides en général, ce qui est bien le cas. La comparaison entre le mélange et l'huile raffinée nous confirme que plus la masse molaire est élevée, plus l'indice de saponification est faible.

c. Indice d'iode

C'est le nombre de grammes d'iode fixé par 100 g de corps gras. C'est une addition pure et simple d'iode sur les doubles (ou triples) liaisons, et qui caractérise l'insaturation du corps gras. Plus il est grand, plus le nombre d'insaturations est grand aussi.

Faute de matériel nécessaire à l'obtention de l'indice d'iode, nous allons nous contenter de l'avoir par deux corrélations. Il s'agit de la corrélation de Lund, qui relie la densité à l'indice de saponification et à l'indice d'iode. Elle s'exprime par :

$$d = 0,8467 + 3.10^{-4}I_{\text{sap}} + 14 .10^{-5} I_{\text{I}_2}$$

$$\implies I_{\text{I}_2} = (d - 0,8467 - 3.10^{-4}I_{\text{sap}}) / 14 .10^{-5}$$

La deuxième corrélation [3]

$$\text{indice d'iode} = \frac{90 * \% \text{ oléique} + 181 * \% \text{ linoléique} + 274 * \% \text{ linoléinique}}{100}$$

➤ Résultats

Tableau III.15: la PM indice d'iode des deux méthodes

	tournesol	soja	olive	Le mélange
I_{I2} 1^{ère} corrélation	113,5 [4]	131,5 [58]	84,5 [58]	<u>119,25</u>
% d'acide oléique	23	25	73	–
% d'acide linoléique	65	53	12	–
% d'acide linoléique	0,09	7	2	–
I_{I2} 2^{ème} corrélation	138,59	137,61	92,9	<u>135,91</u>

La composition en acides gras a été tirée de la référence [9]

Tableau III.16: indices d'iode des échantillons

Echantillons	Huile brute	Le mélange	Huile raffinée	Biodiesel
La densité	0,930	–	0,920	0,885
I_{sap}	195,54	191,35	201,96	140
I_{I2}	108,81(expérimental) 137,61(calcul)	<u>119,25</u> <u>135,91</u>	<u>90,80</u>	80,71
La norme Européenne	125 - 138	–	–	–

La connaissance de l'indice d'iode permet de porter un premier jugement sur l'aptitude à la combustion de l'huile : plus l'indice est élevé, plus la combustion peut poser des problèmes. [9]

Nous remarquons que le degré d'insaturation du mélange est plus important que celui de l'huile raffinée dans les deux cas. Le procédé de raffinage a appauvri les huiles en insaturation, se présentant à l'état pure par exemple en odeurs (doubles liaisons). Pour l'huile brute comparée au biodiesel, l'indice d'iode de ce dernier est beaucoup plus faible. D'autre part, l'huile brute de soja est composée de 85% d'acides gras insaturés. (Voir Figure I.5 : composition des huiles)

d. L'indice de peroxyde [1]

L'indice de peroxyde sert à caractériser une huile végétale, une graisse animale ou un biodiesel, au même titre que l'indice de saponification, de l'indice d'iode (d'insaturation) et de l'indice d'acide (acides gras libres). Cet indice s'intéresse au nombre d'oxygène actif dans les chaînes organiques d'un corps gras (lipides, acides gras libres, mono-, di- et triglycérides). Cet oxygène actif peut être sous forme d'époxyde ou sous forme d'hydro-péroxyde.

Cet indice permet d'évaluer le degré d'oxydation des acides gras insaturés de la matière grasse (rancissement). Plus celui-ci est élevé, plus la matière grasse est oxydée. Cependant, cet indice n'est qu'un indicateur de début d'oxydation : celui-ci augmente pour atteindre un pic puis diminue avec l'état d'oxydation avancée. Les peroxydes forment alors des composés aldéhydiques volatils (exemple : éthane-dial (glyoxal)) et non volatils (aldéhydes à longue chaîne carbonée). Ces composés peuvent être (pour les aldéhydes à longue chaîne) reliés à un autre indice, l'indice d'anisidine qui prend en compte les composés aldéhydiques non volatils.

Le paramètre TotOx (*Total Oxydation*) qui est la somme de deux fois l'indice de peroxyde + l'indice d'anisidine permet de mieux évaluer l'état d'oxydation de la matière grasse, en tenant compte des différentes formes d'oxydation des acides gras. Concrètement : il est possible de trouver un indice de peroxyde élevé sur une matière grasse qui ne présente pas encore des signes évidents de rancissement, comme l'odeur de rance, plutôt attribuables aux composés aldéhydiques volatils. Inversement, un indice de peroxyde peu élevé ne signifie pas qu'une matière grasse n'est pas altérée : le processus d'oxydation a pu évoluer vers la formation de composés aldéhydiques.

L'oxydation d'une huile [46]

L'oxydation est une réaction chimique qui s'effectue au niveau des liaisons insaturées des acides gras. C'est une réaction qui a lieu quand un corps non saturé entre en contact avec

l'oxygène. Il est connu depuis longtemps que les corps gras exposés à l'air et à la lumière subissent une oxydation conduite à leur détérioration et puis l'apparition d'un goût de rance. En pratique, il est souvent nécessaires et suffisant de vérifier par un examen visuel que la couleur de l'huile n'est pas devenue trop foncée et que cette dernière dégage une odeur caractéristiques des huiles oxydées. Pour prévenir ce phénomène aussi longtemps, il est nécessaire d'ajouter des antioxydants (Vitamine E par exemple).

Dans la littérature, nous avons des informations dans le tableau suivant :

Tableau III.17 : la stabilité en fonction des acides gras [57]

	Saturé	Mono-insaturé	polyinsaturé
Acide gras	12:0, 14:0, 16:0 18:0, 20:0, 22:0	16 :1,18 :1,20 :1	18 :2,18 :3
Stabilité oxydative	élevée	moyenne	faible

Méthode d'analyse de l'indice de peroxyde

Détermination de l'indice de peroxyde d'après la Norme NFT 60 220

Principe

Traitement du corps gras en solution dans de l'acide acétique et du chloroforme par une solution d'iodure de potassium. Titration de l'iode libéré par une solution titrée de thiosulfate de sodium.

Définition

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.

Réactifs

- Tous les réactifs doivent être exempts d'oxygène.
- Mélange de 10 ml de chloroforme et de 15 ml d'acide acétique privé d'oxygène par barbotage d'azote.
- Solution aqueuse saturée d'iodure de potassium récemment préparée.

- Solution aqueuse N/100 de thiosulfate de sodium. Cette solution doit être refaite tous les deux jours.
- Indicateur d'iode.

Mode opératoire

- 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 25 ml du mélange 3.1. Dissoudre en agitant.
- Ajouter 1 ml d'iodure de potassium. 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.

Expression des résultats

L'indice de peroxyde s'exprime en meq d'O₂/kg = (V-V') x 5

V = Volume de thiosulfate N/100

V' = Volume de thiosulfate N/100 de l'essai à blanc

1 millimole / kg = 2 milliéquivalent/kg = 16 microgrammes/g

L'essai à blanc ne doit jamais dépasser la valeur de 2 meq O₂/kg. Si tel est le cas l'analyse n'est pas valable.

➤ Résultats

Tableau III.18: la PM indice de peroxyde

	tournesol	soja	olive	Le mélange
--	-----------	------	-------	------------

Indice de peroxyde (millieq d'O₂/kg d'huile) [58]	10	10	20	<u>10,5</u>
---	----	----	----	-------------

Tableau III.19: indices de peroxyde des échantillons

Echantillon	Huile brute	Le mélange	Huile raffinée	Biodiesel
Volume de thiosulfate (ml)	20	–	10,5	34,7
Indice de peroxyde (millieq d'O₂/kg d'huile)	95	<u>10,5</u>	52,5	168,5
La norme (millieq d'O₂/kg d'huile) [58]	Max 10	–	–	–

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 brute et le biodiesel, au contraire de l'huile raffinée, cela d'après les valeurs du tableau. Mais réellement, nous ne pouvons pas conclure, à cause des valeurs qui s'éloignent beaucoup des normes.

e. Indice de cétane

L'indice de cétane sert à apprécier l'aptitude à l'auto inflammation d'un gazole. La façon la plus rapide pour le déterminer est l'utilisation de l'équation de Klopfenstein. Cette équation peut également s'obtenir à partir des indices d'iode et de saponification des esters méthyliques déterminés expérimentalement.

$$I_{\text{cétane}} = 46.3 + \frac{5458}{I_{\text{sap}}} - 0.225 * I_{\text{I}_2}$$

I_{sap} : indice de saponification.

I_{I_2} : indice d'iode.

Dans la littérature, nous avons un tableau qui illustre une relation entre l'indice de cétane et la composition.

Tableau III.20 : l'indice de cétane en fonction des acides gras. [57]

	Saturé	Mono-insaturé	polyinsaturé
Acide gras	12:0, 14:0, 16:0 18:0, 20:0, 22:0	16 :1,18 :1,20 :1	18 :2,18 :3
Indice de cétane	élevé	moyen	faible
Composition de l'huile de soja en AG	15%	20%	65%

➤ Résultats

Tableau III.21: la PM indice de cétane

	tournesol	soja	olive	Le mélange
I _{cétane} selon [4], [9]	32[4]	30[4]	60 [9]	<u>32,6</u>
I _{cétane} selon [9]	52	53	60	<u>52,80</u>

Tableau III.22: indices de cétane des échantillons

Echantillons	Huile brute	Le mélange	Huile raffinée	Biodiesel	Gasoil HM
I _{sap}	195,54	191,35	201,96	140	–
I _{I2}	108,81	119,25	90,8	80,71	–
I _{cétane}	50,00	<u>32,6</u> [4], [9]	52,89	67,12	53,3 [62]
I _{cétane}	–	<u>52,80</u> [9]	52,89	–	
La norme Européenne	36-39[56]	–	–	50,9[14]	51 - 53(EN)

Nous remarquons une différence de 30 dans cet indice pour le mélange, selon la source. Aux meilleurs des cas, il est proche de celui de l'huile raffinée, ce qui nous amène à dire que cette dernière brûle mieux qu'à l'état pure. Celui de biodiesel est le plus important. Une anomalie : cet pour le biodiesel est supérieur à celui du gasoil HM !

III.3 Propriétés globales et utilisation [63], [64]

En cosmétologie, elles sont choisies selon leurs propriétés sur la peau, mais aussi, leurs caractéristiques physico-chimiques.

Ainsi, du fait de leur structure glycéridique, les huiles et graisses présentent des caractéristiques de fusion spécifiques : ainsi, certaines huiles sont naturellement liquides à la température ambiante – telles que les huiles de tournesol, de colza, de soja... – d'autres semi-solides comme l'huile de palme, et d'autres enfin, sont totalement solides (huile de coprah). La différence essentielle entre les huiles et les graisses est leur température de fusion. Les huiles sont fluides à température ambiante, ce qui n'est pas le cas des graisses. Chacune d'elles contient des acides gras qui varient selon la longueur de la chaîne carbonée qui les compose et suivant leur degré de saturation. Cette dernière caractéristique engendre des graisses qu'on appelle saturées (hydrogénation complète) ou insaturées (incomplète). La longueur de la chaîne et le degré de saturation influent tous deux sur le point de fusion. C'est leur tendance à contenir d'avantage d'acides gras non saturés que les graisses animales qui donnent aux huiles végétales leur aspect liquide à température ambiante - l'inverse se vérifie pour les graisses animales. Ainsi, en augmentant les combinaisons, des propriétés distinctes apparaissent et par conséquent rendent possibles des utilisations très variées de l'huile.

III.3.1 Avantages des huiles végétales comme carburant [4]



Figure III.6 : Moteur à l'huile de palme

Les huiles végétales naturelles ont des propriétés énergétiques proches de celles du fioul. Produites par l'agriculture, elles ne sont pas un substitut direct de l'essence mais bien du gazole qui est le principal carburant agricole. Par ailleurs, elles se mélangent très bien aux fiouls. Les huiles issues de cultures annuelles ou de plantations pérennes peuvent être produites directement sur l'exploitation. L'impact sur l'écosystème local est aisément évaluable. Les moyens de production s'appuient sur des techniques et des technologies disponibles et existantes en petites, moyennes ou grandes capacités. La qualité requise en tant que carburant n'est pas aussi exigeante que pour l'alimentation humaine. Les stockages et transferts, s'ils exigent de la propreté, ne nécessitent pas de matériaux alimentaires. Une huile impropre ou toxique à la consommation humaine peut être utilisée comme carburant comme par exemple l'huile de ricin. Enfin leur utilisation en tant que biocarburant peut se faire selon deux voies :

- en tant que carburant industriel : par trans-estérification à l'aide d'un alcool méthylique ou éthylique ou par cracking catalytique ;
- en tant que carburant local en circuit court d'autoconsommation.

Le cracking catalytique de l'huile est une réaction effectuée à 400°C minimum, elle permet de séparer, sous forme de CO₂, la partie oxygénée d'une huile végétale et de couper ses longues chaînes en molécules plus petites. Cela permet de se rapprocher de produits pétroliers tels que l'essence, gazole et gaz.

Dans le dernier cas, on privilégiera l'usage sous leur forme naturelle. La première voie nécessite une transformation chimique sophistiquée si l'on ne veut pas générer trop de pertes lors de l'estérification. Cette voie s'applique généralement aux moyennes ou grandes productions industrielles, elle s'éloigne souvent des exploitations agricoles.

La seconde voie peut s'envisager sur les lieux de production de la matière première. Elle est rapidement applicable et peut ne pas nécessiter d'intrants souvent onéreux.

La production d'huiles végétales biocarburant présente des avantages écologiques. Ainsi, l'agriculture produit de cinq à dix fois l'énergie qu'elle consomme. Cette énergie se présente sous la forme de produits alimentaires énergétiques et de sous-produits utilisables pour produire de l'énergie (bagasse de canne à sucre par exemple). Mais aujourd'hui l'agriculture moderne dépend de la mécanisation. Laquelle est totalement dépendante de carburant liquide. L'intérêt du circuit court d'autoconsommation d'huile végétale naturelle permet de produire le carburant nécessaire à la production agricole dans un rapport proche de l'idéal qui est de 1 pour 10. Autrement dit, un hectare de tournesol ou de colza peut produire 9 hectares d'oléagineux sans recours à du carburant pétrolier. Enfin, l'intérêt, pour des unités de production agricoles petites ou moyennes est de pouvoir produire localement l'huile alimentaire, le carburant nécessaire à la production, le sous-produit (tourteau) utilisable directement en alimentation animale.

III.3.2 Les huiles végétales et l'hydrogène [9]

Depuis plusieurs décennies les médias proclament que l'hydrogène serait le porteur idéal d'énergie du futur, et que les cellules hydrogènes seraient une technique universelle pour former proprement le courant et la chaleur à partir d'hydrogène. L'extraire du gaz fossile peut-être ? Alors nous n'avons rien gagné au niveau de l'écologie et de la protection du climat. Le plus profitable serait d'extraire l'hydrogène par électrolyse de l'eau avec du courant solaire. (L'hydrogène solaire). Les scientifiques sont de plus en plus sceptiques concernant la disposition de la technique hydrogène.

La raison principale est : les propriétés physiques de l'hydrogène sur terre, avec une pression atmosphérique et par température normale, sont visiblement défavorables. Comme l'élément le plus petit, l'hydrogène est très léger, mais extrêmement volatile : il y a même diffusion à travers les parois en acier du réservoir à pression. Gazéiforme, il a une très faible masse relative d'énergie par rapport à son volume. Même liquéfié à -253 °C , sa masse d'énergie de 2,3 kWh par litre n'est que d'un quart de celle de l'huile végétale (9,2kWh/l) à 20°C .

Actuellement, pour la fabrication et la liquidation d'un litre d'hydrogène on utilise trois fois plus d'énergie externe que pour la production d'un litre d'huile végétale. En résumé cela signifie que l'huile végétale est douze fois mieux. Au bilan énergétique (y compris le stockage, le transport, les pertes au remplissage) la technique hydrogène succombe à la technique à l'huile végétale dans un rapport de 1 : 15. Ce qui veut dire que l'huile végétale est 15 fois plus efficace en énergie.

III.4 le biodiesel, le diesel et l'environnement

Les caractéristiques du biodiesel sont très variables, notamment en fonction de la source d'huile et du type d'alcool utilisé pour la trans-estérification. De façon générale, le biodiesel contient moins d'énergie sur base pondérale que le pétrodiesel (environ 10 %). Cependant, cette différence est à peine perceptible dans les mélanges de biodiesel, des évaluations réalisées avec du B20 (20% est la proportion volumique du biodiesel dans du diesel) indiquant 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. Un indice élevé entraîne une combustion plus complète du carburant et est corrélé avec une émission plus faible d'oxyde d'azote, un important gaz à effet de serre. Le point d'autoallumage (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 trouble plus élevé) et requiert donc davantage d'additif que le pétrodiesel pour maintenir une viscosité suffisante par temps froid.

Emission de CO₂

	production	combustion	TOTAL
Essence	11,35	100,11	111,46
Diesel	8,60	87,59	96,19
Biodiesel	0,01	68,38	68,39
Biodiesel 20%	6,88	83,75	90,73

Tableau III.23: Émission de CO₂ lors de la production et de l'utilisation de différents carburants

D'après le tableau récapitulatif des émissions de CO₂ de certains carburants, le biodiesel rejette très peu de dioxyde de carbone lors de sa production (synthèse) et peu lors de sa combustion (utilisation). Effectivement ces rejets de CO₂ sont majoritairement compensés par l'absorption des oléagineux à l'origine du biodiesel. Pour le diesel, lors de l'extraction, la pollution est faible. C'est lors du raffinage (production) du pétrole extrait qu'il y a rejet de déchets polluant et également lors de son utilisation.

Mais ces données sont à nuancer : il ne prend pas en compte la culture du soja et celle des cannes à sucre et/ou de betteraves rouges pour la production d'éthanol nécessaires pour la synthèse du biodiesel. En effet, il n'inclut pas la pollution effectuée lors des cultures, et ne présente que les rejets de CO₂, or d'autres gaz sont plus nocifs et représentent une pollution plus importante que ce gaz, comme les sulfates, et monoxyde de carbone (carbone imbrûlé qui est un gaz à effet de serre).

Enfin, nous pouvons dire que le biodiesel est un carburant très proche du diesel, tant au niveau des caractéristiques qu'au niveau de l'énergie libérée. On remarque également que lors de l'utilisation, la pollution du biodiesel est largement plus faible que celle du diesel normal. Cependant, si on regarde en amont de la production du biodiesel (culture surtout) on constate que la pollution devient importante (érosion, engrais et pesticides).

III.5 Conclusion

Les huiles végétales présentent des caractéristiques proches de celles des fiouls et se révèlent de bons carburants pour les moteurs diesels. Alors, pourquoi aujourd'hui si peu d'applications carburant des huiles végétales ? L'histoire indique que M. Diesel, inventeur de ce type de moteur, les avait qualifiées comme carburant dès 1900. C'est l'évolution économique et industrielle mondiale qui a spécialisé les moteurs vers le pétrole, ressource plus abondante et, hier, plus facile d'accès. [4]

Comme toutes les « énergies vertes », l'huile végétale est en période normale et à moyen terme plus chère que le pétrole. Par ailleurs, les huiles ne respectent pas, par nature, les spécifications standards établies pour les produits pétroliers, ce qui pose des problèmes techniques à leur usage dans les moteurs courants et leur interdit des homologations d'usage dans beaucoup de pays développés (eux-mêmes constructeurs des moteurs).

Enfin, la compétition entre usages énergétique et alimentaire demeure un facteur de blocage fort.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail entre dans le cadre d'un projet de recherche sur les biocarburants, fruit d'une collaboration entre le CDER et l'ENP, avait pour objectif principal de caractériser physico-chimiquement des huiles végétales et un biodiesel en le comparant avec un gasoil de Hassi Messaoud, afin de déterminer les conditions d'utilisation des huiles végétales en tant que biofuel.

Ainsi, différents échantillons ont été analysés : huile brute, huile trans-estérifiée, huile raffinée, comparés à un mélange des huiles constituant l'huile raffinée à l'état pure et les spécifications selon les normes du pétrodiesel et du biodiesel ont été déterminées : densité, points de trouble et d'écoulement, viscosité.... ainsi que les indices d'acide, d'iode et de saponification ,nécessaires pour l'indice de cétane, caractéristique de première importance pour un carburant diesel.

Après comparaison, il s'avère que la viscosité et le point d'écoulement sont les caractéristiques qui distinguent le plus les huiles végétales pures des biocarburants. Pour cette raison la trans-estérification a un rôle déterminant à jouer dans le processus de production du biodiesel, en plus de l'origine de l'huile dont la partie théorique a souligné l'impact sur la composition qualitative et quantitative.

De plus, la promotion de la culture des plantes oléagineuses pose un dilemme à savoir « *Energie* » vs « *Sécurité alimentaire* », ce qui peut conduire à surclasser les productions alimentaires au profit de l'énergie et compromettre ainsi les politiques d'autosuffisance alimentaire qui revêtent une importance aussi capitale pour de nombreux pays.

Il convient de réfléchir sérieusement sur cette question, en essayant de trouver un compromis entre ces deux aspects qui aboutira à la mise en place d'une politique convenable.

ANNEXES

Tableau I : Quelques acides gras des HV utilisés ou testés comme alternative au Gasoil. [A]

Huile ou graisse	Indice d'iode (mg)	Indice de saponif (mg)	Composition en acide gras							
			8 :0	10 :0	12 :0	14 :0	16 :0	18 :0	18 :1	18 :2
Babasse	10-18	245-246	2,6- 7,3	1-2-7-6	40-45	11-27	5,2-11	1-8-7-4	9-20	1,4-6,6
Colza	110-126	188-193					1,5-6	1-2,5	52-66,9	16-1-31
Coco	6-12	248-265	4,6-9,5	4,5-9,7	44-51	13-20,6	7,5-10,5	1-3,5	5-8,2	1-2,6
Mais	103-140	187-198				0-0 ,3	7-16,5	1-3, 3	20-43	39-62,5
Cotton	90-119	189-198				0,6-1,5	21-4-26-4	2,11-5	14,7-21,7	46,7-58,2
Olive	75-94	184-196			0-1,3	7-20	0,5-5	55-84,5	3,5-21	
Palme	35-61	186-209			0,5-2,4	32-47,5	3,5-6,3	36-53	6-12	
Arachide	80-106	187-196				0-0,5	6-14	1,9-6	36,4-67,1	13-43
Sésame	104-120	187-195					7,2-9,2	5,8-9,2	35-46	35-48

Tableau II: Propriétés de quelques acides gras comme fuel. [B]

Huile ou graisse	Indice de cétane	Pouvoir calorifique (kJ /Kg)	Viscosité cinématique à 37,8°C (mm ² /s)	Point trouble (°C)	Point de figeage (°C)	Flash point (°C)
Mais	37	39500	34	-1, 1	-40	277
Colza	37 ,6	39709	37,0	-3,9	-31,7	246
Soja	37,0	39623	32,0	-3,9	-12,2	254
Cotton	41,8	39468	33,5	1,7	-15	234
Palme	42					
Arachide	41,8	39782	39,6	12,8	-6,7	271
Sésame	40,2	39349	35,5	-3,9	-9,4	260

Tableau III : Caractéristiques principales relatées des esters d'acides gras [B]

Huile-ester	Indice de cétane	Pouvoir calorifique (kJ /Kg)	Viscosité cinématique 40°C mm ² /s	Point de trouble (°C)	Point de figeage (°C)	Flash point (°C)
Coco-éthyle	67,4	38158	3,08	5	-3	190
Mais-Méthyle	65	38480	4,52	-3,4	-3	111
Coton-méthyle	51,2		6,8 (212)		-4	110
Olive-méthyle	61	37287	4,70	-2	-3	>110
Palme-éthyle	56,2	39070	4,5 (37,8°C)	8	6	193
Colza-méthyle	56	37500	4,53	-6		169
Colza-éthyle	67,4	40663	6,02	1	-12	170
Friture méthyle	59	37337	4,5	1	-3	>110

Tableau IV : Standard ASTM(D6751) USA pour le Biodiesel.[B]

Propriétés	Limites	Unités	Méthode
Flash point	120 min	C°	D 93
Eau et sédiments	0.050 max	% volume	D 2709
Viscosité cinématique (40°C)	10.9 - 6,0	mm ² /s	D 445
Résidu de sulfate	0.020 max	% masse	D 874
Soufre	0,0015 max	masse	D 5453
Indice de corrosion du cuivre	n°3 max		D 130
Indice de cétane	47 min		D 613
Point de trouble	-3 à 12°C	°C	D 2500
Résidu en carbone (100% d'échantillon)	0,05 max	% masse	D 4530
Indice d'acide	0,8 max	mg KOH/g	D 664
Glycérine libre	0,020 max	% masse	D 6584
Total en glycérine	0,24 max	% masse	D 6584
Contenu en phosphore	0,001 max	% masse	D 4951
Température de distillation (conditions atmosphériques d'évaporation)	360 max	°C	D1160

Tableau V : Standards Européen EN 14213 pour les biodiesel comme combustible de chauffage. [B]

Propriétés	Méthode	Limites Min Max	Unités
Contenu en ester	EN 14103	96,5	% masse
Densité 15°C	EN 180 3675 EN 180 12185	0 ,860 0,900	Kg/m ³
Viscosité 40°C	EN 180 3164 EN 1803105	3,5 5	mm ² /s
Flash point	EN 180 3679	120	°C
Contenu en soufre	EN 180 20846- 24180 20884	10	mg/Kg
Résidu en carbone	EN 150 10 370	0,3	% masse
Résidu de sulfate	150 3987	0,02	% masse
Contenu en eau	EN 15012937	500	mg/Kg
Stabilité à l'oxydation 110°C	EN 14112	4	h
Indice d'acide	EN14104	0,5	mg KOH/g
Indice d'iode	EN 14111	130	g I ₂ /100g
Contenu en Monoglycéride	EN 14105	0,8	% masse
Contenu en diglycéride	EN 14105	0,2	% masse
Contenu en triglycéride	EN 14105	0,2	% masse
Glycérine libre	EN 14105 EN 14106	0,02	% masse
Point trouble	180 3016	0	°C
Pouvoir calorifique	DIN 51 900-1 DIN 51 900-2	35	mj/Kg

Tableau VI : Standard Sud-Africain pour le biodiesel.[B]

Propriétés	Méthode	Limites	Unités
Contenu en ester	EN 14103	min 96,5	% masse
Densité 15°C	ISO 3675-15012185	min 0,860	Kg/m ³
Viscosité 40°C	ISO 3104	3,5-5	mm ² /s
Flash point	ISO 3679	min 129	°C
Contenu en soufre	ISO 20846 - 15020884	max 10	mg/Kg
Résidu en carbone	ISO 10370	0,3	%masse
Indice de cétane	ISO 5156	51	
Résidu de sulfate	ISO 12937	0,02	%masse
Contenu en eau	EN 12937	0,05	%masse
Stabilité à l'oxydation 110°C		min 6	h
Indice d'acide	EN 14104	0,5	mg KOH/g
Indice d'iode	EN 140	max 140	g I ₂ /100g
Contenu en Monoglycéride	EN 14105	max 0,8	%masse
Contenu en diglycéride	EN 14105	0,2	%masse
Contenu en triglycéride	EN 14105	0,2	%masse
Glycérol libre	EN 14 105 EN 14106	max 0,02	%masse
contenu en phosphore		max 10	mg/Kg

Tableau VII: Quelques méthodes détaillées.[B]

Standard	Titre
ASTM 6584	Détermination de la glycérine libre et totale dans le B 100 d'ester méthylique de Biodiesel par chromatographie en phase vapeur
EN 14 078	Produits liquides. Détermination des acides gras par la spectroscopie infrarouge.
EN 14103	Détermination des esters et de l'ester méthylique d'acide linoléique
EN 14104	Détermination de l'indice d'acide
EN 14 105	Détermination du glycérol total et libre et la composition en mono-di- triglycéride.
EN 141 06	Détermination du glycérol libre.
EN 141 07	Détermination de la quantité de phosphore par la méthode de la mesure de l'émission spectrométrique de l'ICP : inductively coupled plasma
EN 14108	Détermination de la composition en sodium par la méthode de la spectroscopie de l'absorption atomique
EN 14 109	Détermination de la composition en potassium par la méthode de la spectroscopie de l'absorption atomique
EN 14 110	Détermination de la composition en méthanol
EN 14 111	Détermination de l'indice d'iode
EN 14 112	Détermination de la stabilité à l'oxydation(AccemerratedOxidationtest)
EN 14 331	Séparation et caractérisation des esters méthyliques d'acide gras par chromatographie en phase liquide ou vapeur
EN 14538	Détermination de la composition en (Ca ; Mg) par analyse spectrale de l'émission optique avec ICP.

Tableau VIII : Spécification du gasoil selon NA 8110.[C]

Caractéristiques	Normes	Limites (1992)	Limites (1999)
Couleur	NA 1145	2.5 Max	2.5 Max
Densité à 15°C	NA 417	0,810 – 0,860	0,810 – 0,860
Distillation, °C	NA 1445		
65% Vol		250min	250min
90% Vol		350min	350min
PF		390min	390min
Viscosité à 20°C, (cSt)	NA 1443	9max	9max
Teneur en soufre, (ppm)	NA 2890	2500	1500
Teneur en cendres, (%pds)	NA 1660	TND	TND
Teneur en eau,(%pds)	NA 421	TND	TND
Point d'éclair	NA 2658	55min	55min
Point d'écoulement (°C)	NA 2660		
En Hiver		-12 max	-12 max
En Eté		-7max	-7max
<i>Indice</i> de Cétane	NA 8117	48min	48min

Tableau IX : Ensemble de toutes les valeurs des propriétés mesurées

propriétés	Huile brute de soja	Huile raffinée	Biodiesel issu de soja	Gasoil Hassi Messaoud (HM)
Densité à 20°C	0,920	<u>0,910</u>	0,870	0,810
Couleur (Absorbance bleu)	0,12	0,009	0,16	0,15
Point d'écoulement	- 4°C	<u>-7°C</u>	- 8°C	-12°C
Point trouble	3°C	<u>1°C</u>	- 2°C	0°C
Point d'éclair	>120°C	>120°C	>120°C	65°C
Indice de réfraction à 20°C	1,473	<u>1,470</u>	1,457	1,457
Viscosité cinématique (cSt) à 20°C	74,0	<u>65,5</u>	8,5	4,5
Indice d'acide (en % massique)	0,051	0,042	0,028	0,022
Indice de saponif (mg de KOH/ g de corps gras)	195,54	201,96	140	-
Indice d'iode	108,81(experimental) 137,61(calcul)	<u>90,80</u>	80,71	-
Indice de peroxyde (millieq d'O ₂ /kg d'huile)	95	52,5	168,5	-
Indice de cétane	50,00	52,89	67,12	53,3 [62]

BIBLIOGRAPHIE

- [1]: huile végétale carburant, Wikipédia.
- [2]: *Huiles végétales pures et Biodiesel*, magazine Biomotion, University of West Hungary - Faculty of Agriculture and Food, HUNGARY 2009.
- [3] MICHEL OLLE, « *Analyse des corps gras* », *techniques de l'ingénieur P 3 325 -1*.
- [4] : *Guide technique pour une utilisation énergétique des huiles végétales* / PATRICK ROUSSET, Coordonnateur. – Brasília : Cirad (Centre de coopération internationale en recherche agronomique pour le Développement), 2008.
- [5] : C. CHOUIREF, « *Etude de la biodégradabilité de l'huile de tournesol époxydée* ». Mémoire d'ingénieur en génie de l'environnement, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 2004.
- [6] : ROGER FRANCOIS «*Les industries des corps gras* » Technologie et documentation 11, rue Lavoisier 1974.
- [7] : M. KBOUCHI, « *Raffinage des huiles végétales* » Rapport de stage dans l'usine de Cevital Bejaïa 2008.
- [8] : ELISABETH VERLING et MARLIENE FRENOT « *Biochimie des aliments diététique* » 2eme édition 2001.
- [9] : institut français des huiles végétales pures, site <http://institut.hvp.free.fr> mise à jour par J. LAMBERT, 2005
- [10] : www.azaquar.com
- [11] : *Acides gras : nomenclature et sources alimentaires*, auteurs : CUVELIER C., CABARAUX J.-F., DUFRASNE I., HORNICK J.-L., ISTASSE L, Nutrition, Département des Productions Animales, Faculté de Médecine Vétérinaire, 2004, Université de Liège B43, Sart-Tilman, 4000 Liège, Belgique
- [12]: FORMO M.W. *Physical properties of fats and fatty acids*.
- [13] : *AGPI et physiologie du système nerveux central*, SYLVIE VANCASSEL ET PHILIPPE GUESNET. (<http://www.unsa.jouy.inra.fr/lipides/pdf/Quimper.pdf>)
- [14] : CHRISTINE CHENE « *les matières grasses* ». Site internet : www.adrianor.com
- [15] : *La production de biodiesel à partir de cultures oléagineuses*, centre de référence en agriculture et agroalimentaire du Québec, Publication no EVC 031, 2008
- [16] : documents et protocoles fournies par l'usine de Ceval.
- [17]: MUSTAFA BALAT, HAVVA BALAT: *A critical review of bio-diesel as a vehicular fuel: Energy, Conversion and Management* 49 (2008) 2727–2741.
- [18] C.C. ENWEREMADU, M.M. MBARAWA, 2009: *Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil—A review*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13 (2009) 2205–2224.
- [19]: BABU AK, D. DEVARADJANE: *Vegetable oils and their derivatives as fuels for CI engines—an overview*. SAE 2003. 2003-01-0767.
- [20] : MUSTAFA CANAKCI: *The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feed stocks*. *Bioresource Technology* 98 (2007) 183–190.
- [21]: *Physics, Chemistry and Technology* Vol. 5, No 1, 2007, pp. 61 – 67.
- [22]: *Kyoto Protocol*, Kyoto Protocol of the United Nations Framework Convention on Climate Change, Kyoto (1997).
- [23] : ISABELLE CANTIN, *la production de biodiesel à partir des microalgues Ayant un métabolisme hétérotrophe*. Sherbrooke, Québec, Canada, juillet 2010.
- [24] : Plate-forme biocarburants Suisse, www.plateforme.biocarburants.ch
- [25]: www.leblogenergie.com
- [26] : www.ome-biocarburants.com

- [27] : J. CALIEZ / L. NGUYEN, les biocarburants, synthèse faite d'après le rapport « Les biocarburants » de P. Sadones publié dans EDEN 2006 (énergie durable en Normandie). 2010, page 9.
- [28] : Conseil québécois du biodiesel. www.biodieselquebec.org/Pdf//differences.pdf
- [29]: ANINIDITA KARMAKAR, SUBRATA KARMAKARET SOUTI MUKHERJEE: *Properties of various Plants and animals feed stocks for biodiesel production*. Bioresource Technology 1017201–7210 (2010).
- [30]: CHISTI Y.: *Biodiesel from microalgae beats bioethanol*. Trends Biotechnol 26:126 131(2008).
- [31]: LIN LIN, ZHOU CUNSHAN, SARITPORNVITTAYAPADUNG, SHEN XIANGQIANET DONG MINGDONG: *Opportunities and challenges for biodiesel fuel*. Applied Energy 88 1020–1031(2011).
- [32]: Plateforme Biocarburants ·ENERS Energy Concept Agence de promotion des biocarburants · Production mondiale de biocarburants. Suisse. 2010.
- [33]: Plateforme Biocarburants ·ENERS Energy Concept Agence de promotion des biocarburants·2009 Suisse
- [34]: B.K. BARNWAL, M.P. SHARMA: *Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 9, 363–378(2005).
- [35]: MUSTAFA CANAKCI: *The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstock* .Bioresource Technology 98 (2007) 183–190
- [36]: GERHARD KNOTHE; JON VAN GERPEN, JURGEN KRAHL: *The biodiesel handbook*, inois, AOCS, 2004, 303p]
- [37]: R.E.E. JONGSCHAAP.W.J. CORRÉ,P.S. BINDRABAN AND W.A. BRANDENBURG: *Claim and facts On Jatropha Curcas L* 2007.
- [38]: AYHAN DEMIRBAS: *Biodiesel, A Realist Fuel Alternative for Diesel Engines*, 1988.
- [39]: Programme des Nations Unies pour le Développement (PNUD), Rapport sur le Développement Humain, 2006, <http://hdr.undp.org/hdr2006/statistics/countries>
- [40]: DANIEL BALLERINI, Les biocarburants de première génération : l'éthanol et le Biodiesel, Etat de l'art, novembre 2007.
- [41]:www.eners.ch
- [42]: ASHOK PANDEY: *Handbook of Plant-Based Biofuels*. CRC Press Taylor & Francis Group (2009).
- [43]: KAHRAMAN BOZBAS: *Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in The European Union*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 12 (2008) 542–552.
- [44] :www.ifpenergiesnouvelles.fr
- [45] : TOUNSI HANANE, projet de fin d'études, *biodégradation d'un polymère Synthétisé a partir d'huile Végétale*, Ecole Nationale Polytechnique, 2011.
- [46] : M. CHENAH MOHAMED AMINE, projet de fin d'études *Caractérisation physico-chimique des huiles végétales*, Ecole Nationale Polytechnique, 2011.
- [47] : MACTAR DIOP, projet de fin d'études, *Production De Biodiesel A Partir De L'huile De jatropha*, Universite Cheikh Anta Diop De Dakar, juillet 2009
- [48] : AMOURI MOHAMMED, *Evaluation du potentiel des espèces végétales régionales pour la production du biodiesel*, mémoire de Magister en énergies renouvelables, option Bioénergie, Ecole Nationale Polytechnique, 2012.
- [49] [50] [53]: M.M. GUI, K.T. LEE, S. BHATIA: *Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. Waste edible oil as biodiesel feedstock* (2008).
- [51], [52]: AHINDRANAG: *Biofuel Refining and Performance*. by The McGraw-Hill Companies, Inc (2008).

- [54] : P.J VUARCHEX, *Huile et liquide isolant*, Techniques de l'ingénieur, Volume 1, DAB, traité D230, juin 1995.
- [55] : Norme ISO, *Produits pétrolier-détermination de la couleur*, juillet 1996.
- [56] : Classification des huiles végétales (accords de Bonn.2002), site : <http://flore99.free.fr>
- [57] : JOHN CHI-WEI LAN, AMY TSUI, SHAW S. WAN AND HO-SHING WU: *Biochemical Engineering*. by Nova Science Publishers, Inc.New York(2009).
- [58] : Loi concernant les aliments, drogues, cosmétiques et instruments thérapeutiques au Canada, Source : <http://laws.justice.gc.ca>
- [59] : DWIGHT TOMES, PRAKASH LAKSHMANAN, DAVID SONGSTAD: *Biofuels.Global Impact on Renewable Energy, Production, Agriculture, and Technological Advancements*. Springer Science+ Business Media, LLC (2011).
- [60] BABU AK, D. DEVARADJANE: *Vegetable oils and their derivatives as fuels for CI engines—an overview*. SAE 2003. 2003-01-0767.
- [61] : www.Wikipédia.com
- [62] : <http://institut.hvp.free.fr>