

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Ecole Nationale Polytechnique



Département du Génie Chimique

Projet de fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme d'ingénieurs
d'Etat en Génie Chimique

Thème :

Régénération des huiles végétales en vue de leur utilisation comme biodiesel

Proposé et dirigé par :

Dr A. MEFTI

Etudié par :

KALFAOUI Asma

MOUADA Serour

Promotion : juin 2012

ملخص:

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

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

Résumé :

À l'heure où les réserves en énergies fossiles s'amenuisent et le réchauffement de la planète devient un sujet d'actualité, les biocarburants apparaissent comme une solution alternative. Cependant, la production des biocarburants ne doit en aucun cas concurrencer la production agroalimentaire.

Ce travail consiste en l'étude des caractéristiques physico-chimiques de différents échantillons d'huiles végétales : brute, raffinée et usagée et ceci dans le but de connaître leurs compositions et leurs limites d'utilisation comme biocarburant.

Il consiste aussi en la régénération de l'huile usagée par le moyen de la bentonite, l'étude physico-chimique de l'huile régénérée, nous avons pu les comparer avec celles des biocarburants.

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

Abstract:

Nowadays, while the resources of fossil energies are reduced and the warming up of the planet becomes a topical question, the biofuels could be an alternative solution.

However the production of the biofuels should not at all compete with the agro alimentary production. This is a restriction of first order.

This work allowed us to study the physicochemical characteristic of vegetable oils: crude refined and used oil in order to obtain information on their composition and also their operational limits as fuel.

Afterwards, we will make a regeneration of the used oil by using the bentonite to know its characteristics and compare them with those of biofuels.

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

Remerciements

Louange A Dieu Le Tout Puissant, Le Créateur Des Cieux Et De La Terre.

Nos vifs remerciements sont d'abord adressés à notre promotrice Mme A. **MEFTI**, pour avoir dirigé ce présent travail ; nous la remercions de nous avoir soutenues et encouragées jusqu'à la dernière minute ; nous la remercions pour toutes ses remarques, ses conseils et ses orientations pour finaliser ce modeste projet.

Nous tenons également à remercier vivement les membres du jury qui ont bien voulu accepter de nous faire l'honneur de leurs présences :

Mr **R. BOUARAB** Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique (ENP), nous le remercions pour avoir accepté d'être le président de jury.

Mr **T.A. ZAID** Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique (ENP), pour son aide, son apport, sa disponibilité et sa gentillesse. Nous le remercions également pour avoir bien voulu examiner notre travail.

Mme **S.CHARCHARI** Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique (ENP), pour son sourire, sa gentillesse et pour son aide pendant nos années d'étude au génie chimique. Nous la remercions aussi pour avoir bien voulu examiner notre travail.

N'oublions pas de remercier notre laborantine Mme Radia ; ainsi que toutes les personnes qui nous ont aidé de prêt ou de loin dans la réalisation de ce modeste travail.

Dédicace

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

A mes deux magnifiques petites sœurs Nessrine et Maïssa.

Je le dédie également à mes grands-parents « Salah et Zoubida » que j'adore et qui ont toujours été là pour moi ; sans omettre ma mamy Valérie ainsi que toute ma famille.

Asma et Nassim qui ont toujours été présents dans les moments critiques ;

Amine, que je ne remercierai jamais assez pour son aide et son soutien; il a su m'encourager et était présent jusqu'à la dernière minute,

Hadjer, Imene Sehal et Imene Bouzeguzi que j'ai eu le plaisir de connaître et la chance d'apprécier durant mon cursus.

Je n'oublierai pas mon formidable binôme Serour avec qui j'ai eu l'immense honneur de travailler et de partager ses 4 inoubliables mois d'expériences.

A toutes les personnes que j'apprécie et qui m'ont aidé de près ou de loin »

Asma

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à mes chers parents que Dieu les prenne en miséricorde, et nous rassemble dans son paradis. Amen

À mes grands parents, ma sœur Nedjla, ma tante Hakima et son mari, qui m'ont soutenu tout au long de mon cursus universitaire.

À mon frère Djed, mes tantes Djamila, Rekia et Yamina, mes oncles Brahim, Redha, Abdelhafid et Adel. À mes cousins et cousines et à toute ma famille.

À mon binôme Asma qui m'a encouragée et m'a donné la force de continuer.

À toutes mes amies, ainsi qu'à toute la promotion de génie chimique 2011-2012.

Sourour

Sommaire

Introduction générale1

PARTIE THEORIQUE :

Chapitre I : Généralités sur les huiles et les corps gras

I.1 Définitions des corps gras	2
I.2 Origine des corps gras	2
I.3 Classification des huiles végétales	3
I.3.1 Huiles végétales concrètes	3
I.3.2 Huiles végétales fluides.....	3
I.4 Différentes familles d'huiles	3
I.4.1 Famille oléique.....	3
I.4.2 Famille linoléique.....	3
I.4.3 Famille alpha-linoléique	4
I.5 Composition des huiles végétales	4
I.5.1 Les lipides.....	4
I.5.2 Les acides gras	5
I.5.3 Les insaponifiables	9
I.6 L'huile alimentaire	10
I.6.1 Définition	10
I.6.2 Composition	10
I.6.3 Utilisation	11
I.6.4 Aspect économique et environnemental	13

Chapitre II : Les biocarburants

II.1	Introduction	14
II.2	Différentes familles de biocarburants	14
II.2.1	Biocarburants de 1 ^{ère} génération	14
II.2.2	Biocarburants de 2 ^{nde} génération	14
II.2.3	Biocarburants de 3 ^{ème} génération	14
II.3	Quelques technologies, leurs origines et intérêts	15
II.4	Caractéristiques des biocarburants	16
II.5	Bilan énergétique	18
II.6	Bilan environnemental	18

Chapitre III : Utilisations des huiles végétales comme carburant

III.1	Utilisations des huiles végétales et de leurs dérivés dans un moteur diesel	20
III.2	Mélanges d'huiles végétales et de gazole	20
III.3	Caractéristiques physico-chimiques des huiles végétales pures	21
III.3.1	Caractéristiques chimiques	21
a.	Teneur en huile et profil en acide gras	21
b.	Teneur en soufre	22
c.	Teneur en phosphore	22
d.	Teneur en cendres	22
e.	Teneur en eau	35
f.	Acidité	23
g.	Oxydation	23
III.3.2	Propriétés physiques	23
a.	Viscosité	23
b.	Densité	24
c.	Point d'éclair	24
d.	Pouvoir calorifique inférieur	24
e.	Indice de cétane	24
f.	Contamination	25
III.4	Le processus de fabrication du biodiesel à partir des graines oléagineuses	25

III.4.1 Production de l'huile	25
III.4.2 Transformation de l'huile	26
III.5 Huiles usagées	28
III.5.1 Sources	28
III.5.2 Propriétés chimiques et physiques	28
III.6 Esters d'huiles végétales	29
III.7 Spécifications des esters d'huiles végétales	29
III.8 Utilisations des esters végétaux	30
III.8.1 Utilisation de l'ester à faible taux.....	30
III.8.2 Utilisation de l'ester à taux élevé	31
III.9 Recyclage des huiles en biodiesel.....	31
III.9.1 Plantes terrestres non alimentaires	32
III.9.2 Microalgues lipidiques	33
III.10 Production des biocarburants dans le monde	33

Chapitre IV : La bentonite

IV.1 Définition et origine	36
IV.2 Différentes variétés de bentonite	36
IV.3 Propriétés de la bentonite	36
IV.4 Utilisations de la bentonite	37
IV.5 Coût de la bentonite	37
IV.6 But du traitement des huiles à la terre	38
IV.7 Méthodes d'activation de la bentonite	38
III.7.1 Activation thermique	38
III.7.2 Activation chimique à chaud	38
IV.8 Influence des facteurs physiques et chimiques	38
III.8.1 Facteurs physiques	38
III.8.2 Facteurs chimiques	39

PARTIE EXPERIMENTALE :

Chapitre V : Méthodes expérimentales et matériels

V.1 Introduction	40
V.1.1 Définition des normes	40
V.1.2 Différents types de normes.....	40
V.2 Essais normalisés	40
V.2.1 Mesure de la densité	40
V.2.2 Mesure de l'indice de réfraction	42
V.2.3 Mesure du point d'éclair	43
V.2.4 Tenue à froid	43
V.2.5 Mesure de la viscosité	46
V.2.6 La couleur	49
V.2.7 Indice de saponification	50
V.2.8 Indice d'iode	51
V.2.9 Indice d'acide	52
V.2.10 Indice de cétane	52
V.2.11 Analyse des acides gras par HPLC	53

Chapitre VI : Résultats expérimentaux

VI.I Introduction	54
--------------------------------	----

PARTIE I : ANALYSES DES ECHANTILLONS

VI.I.1 Echantillonnage	54
VI.I.2 Composition des échantillons	55
VI.I.3 Analyses physico-chimiques des échantillons	55

VI.I.3.1 Analyse physique	55
VI.I.3.2 Analyse chimique	59

PARTIE II : REGENERATION DE L'HUILE USAGEE

VI.II.1 Préparation des échantillons de bentonite.....	64
VI.II.2 Mode opératoire de l'activation	65
VI.II.3 Traitement des huiles de friture à la bentonite.....	66
VI.II.4 Analyses physico-chimiques	67
VI.II.4.1 Analyse physique	67
VI.II.4.2 Analyse chimique	71
 Conclusion générale	 72
Annexes	73

Liste des symboles et abréviations

A : Absorbance

AFNOR : Association Française de Normalisation

AG : Acylglycérol

AGL : Acide gras libre

ANSI: American National Standards Institute

ASTM: American National Standards Institute

A.P.I.: American Petroleum Institute

BD: Biodiesel

BSI: British standards institute

BtL: Biomass to Liquid

B20 : Mélange de 20% de biodiesel +80% de pétrodiesel.

CAS : Chemical abstract number

CCPCS : Commission consultative pour les carburants de substitution

d : densité

DIN : Deutsches Institut für Normung

EMHV : Ester méthylique d'huile végétale

ETBE : éthyl-tertiobutyl-éther .

FT : Fischer-Tropsch.

GES : Gaz à effet de serre.

GFC : Groupement français de combustion

HAP : Hydrocarbures aromatiques polycycliques

HC : Hydrocarbures

HPLC : Chromatographie liquide haute pression

HVP : Huile végétale pure

Ic : Indice de cétane

IFP : Institut français du pétrole

Ii : Indice d'iode

IOR : Indice d'octane recherche.

Is : Indice de saponification

ISO : International Organization for Standardization

n : Indice de réfraction

PCI : Pouvoir calorifique inférieur

PVR : La pression de vapeur Reid.

PPM : Partie par million

UE : Union européenne

UTAC : Union Technique de l'Automobile et du Cycle

v: Viscosité cinématique

WCO : waste cooking oil

Liste des tableaux

Tableau 1 : Acides gras saturés	6
Tableau 2 : Acides gras insaturés	7
Tableau 3 : Composition de quelques huiles en acides gras	9
Tableau 4 : Acides gras majoritaires dans la composition des huiles	11
Tableau 5 : Températures critiques de différentes huiles	12
Tableau 6 : Production mondiale d'huiles végétales pour l'année 2011	13
Tableau 7 : Productivités comparées des biocarburants de première et de seconde génération	15
Tableau 8 : Principales caractéristiques des biocarburants et comparaison avec celles de l'essence et du gazole	17
Tableau 9 : Rendement énergétique de l'ester méthylique de colza et du gazole	18
Tableau 10 : Résultats des émissions de gaz à effet de serre	20
Tableau 11 : Propriétés physiques de quelques mélanges « huiles végétales – gazole »	21
Tableau 12 : Spécifications des esters méthyliques d'huiles végétales non additivés destinés à être incorporés à un taux maximal de 5% du volume du gazole	30
Tableau 13 : Amélioration de la capacité lubrifiante du gazole par l'ester	31
Tableau 14 : Production des biocarburants dans le monde pour l'année 2010	34
Tableau 15 : Caractéristiques minéralogiques de la bentonite	37
Tableau 16 : Indice de saponification de quelques huiles	50
Tableau 17 : Indice d'iode de quelques huiles	52
Tableau 18 : Liste des essais normalisés	54
Tableau 19 : Echantillons d'huiles à étudier	54
Tableau 20 : Mesure de densité	55
Tableau 21 : Mesure du point de trouble et point d'écoulement	56

Tableau 22 : Mesure de l'indice de réfraction	57
Tableau 23 : Mesure de la viscosité à 20°C	58
Tableau 24 : Mesure de la viscosité à 40°C.....	58
Tableau 25 : Mesure de l'absorbance	59
Tableau 26 : Mesure de l'acidité	60
Tableau 27 : Mesure de l'indice de saponification	61
Tableau 28 : Calcul de l'indice d'iode	63
Tableau 29 : Calcul de l'indice de cétane	63
Tableau.30 : Echantillons des huiles régénérées	66
Tableau 31 : Mesure de densité des huiles régénérées	67
Tableau 32 : Mesure de point de trouble et de point d'écoulement des huiles régénérées	67
Tableau 33 : Mesure d'indice de réfraction des huiles régénérées	68
Tableau 34 : Mesure de la viscosité des huiles régénérées	68
Tableau 35 : Mesure de l'absorbance des huiles régénérées	69
Tableau 36 : Mesure de l'acidité des huiles régénérées	69
Tableau 37 : Mesure de l'indice de saponification des huiles régénérées	70
Tableau38 : Calcul de l'indice d'iode des huiles régénérées	70
Tableau 39 : Calcul de l'indice de cétane des huiles régénérées	71

Liste des figures

Figure 1 : Procédé de fabrication d'une huile	10
Figure 2 : Oxydation de l'huile exposée à l'air	12
Figure 3 : Différentes voies de production de biocarburants et filières ex-biomasse lignocellulosiques	16
Figure 4 : Emissions de gaz à effet de serre du gazole et du biodiésel	19
Figure 5: Processus de fabrication de l'huile d'olive	26
Figure 6 : Jatropha curcas et Camelina sativa	32
Figure 7 : Vue microscopique de microalgues	33
Figure 8 : Production mondiale des biocarburants pour l'année 2010	35
Figure 9 : Mesure directe à l'aéromètre	41
Figure 10 : Schéma du réfractomètre	42
Figure 11 : Méthode de détermination du point de trouble et du point d'écoulement.....	46
Figure 12 : Différents modèles de tubes viscosimétriques	47
Figure 13 : Schéma normalisé du viscosimètre Engler	48
Figure 14: Composition de l'huile de soja	55
Figure 15 : Mesure de la viscosité par la méthode d'Ubbelohde.....	57
Figure 16 : Structure cristallographique de la montmorillonite.....	64

Liste des annexes

Annexe 01 : Procédé de raffinage des huiles végétales brutes

Annexe 02 : Les différences entre le biodiesel et l'huile végétale-carburant

Annexe 03 : Les équivalences entre les diverses normes des méthodes d'analyse des fluides hydrauliques préconisées par les organismes de normalisation européens et américains

Annexe 04 : Equations dimensionnelles des viscosités dynamiques et cinématiques

Annexe 05 : Bulletin d'analyse de l'huile brute donné par le directeur du laboratoire de Cevital de Bejaia le 14/09/10

Annexe 06 : Préparation des solutions

Annexe 07 : Les spécifications et les méthodes d'essais relatives au gazole moteur

Introduction générale :

L'huile est une matière grasse onctueuse et épaisse, souvent liquide à température ambiante et qui est insoluble dans l'eau. Les huiles végétales se composent de lipides, formés de triacylglycérols, composés de molécules d'acides gras estérifiées par le glycérol (triol).

Le biodiesel est un combustible renouvelable éprouvé, qui fournit une quantité grandissante de combustible dans les pays de l'Union Européenne et des Etats-Unis. Le biodiesel peut être produit à partir de différentes matières premières, incluant les huiles végétales, les graisses animales et les graisses recyclées provenant du secteur de la restauration, et ce, en utilisant plusieurs technologies encore en cours de recherche.

Dans le présent travail, nous nous proposons d'étudier les caractéristiques physico-chimiques (densité, viscosité, indice d'acide, point d'écoulement, point de trouble...) de différents échantillons d'huiles :

- ✓ Huile brute
- ✓ Huile raffinée
- ✓ Huile usagée

Nous procéderons ensuite à des essais de régénération sur cette huile usée en utilisant, comme adsorbant, la bentonite sous plusieurs formes : brute, séchée et activée à l'acide.

Une fois l'huile traitée, nous étudierons les caractéristiques de cette dernière que nous allons ensuite comparer avec celles de l'huile usagée.

Tout ceci dans un double but de protection de l'environnement et d'économie d'énergie. En effet, les huiles sont très polluantes pour l'eau et les nappes phréatiques, c'est pour cela que la régénération de ces huiles usagées en biocarburant commence à se généraliser d'autant qu'elle permet d'économiser et de remplacer les carburants diesel fossiles.

Partie théorique

CHAPITRE I :
Généralités sur les
huiles et les corps gras

I.1 Définition des corps gras :

Les huiles végétales ou les corps gras sont des composés organiques insolubles dans l'eau et solubles dans les solvants organiques tels que l'hexane et le chloroforme. Ce sont des aliments dans lesquels le pourcentage en lipides est très élevé, ils sont considérés comme produits de haute importance en raison de leur rôle énergétique, structural et fonctionnel.

I.2 Origine des corps gras : [1]

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

✚ Fruits :

Huile d'olive

Huile de palme

Huile de noix

Huile de noisette

Huile de pépins de raisin

Huile d'amandes douces

✚ Céréales :

Huile de maïs

✚ Légumineuses :

Huile de soja

Huile d'arachide

✚ Graines :

Huile de tournesol

Huile de colza

Huile de citrouille

Mais aussi à partir du coton : huile de coton.

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

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

En Europe, les huiles les plus populaires sont les huiles de tournesol, de soja, de colza et d'arachide.

En Amérique du nord, on préfère l'huile de colza et en Asie l'huile de colza et de palme.

I.3 Classification des huiles végétales :

Selon le mode de trituration, on distingue deux grands types d'huile :

I.3.1 Huiles végétales concrètes :

Les huiles concrètes sont issues de la trituration des fruits : le coprah issu de la noix de coco, le palme issu du palmier à huile et le palmiste issu de son amande.

Ces produits se trouvent dans les trois types d'utilisation suivants:

- ✚ Alimentation humaine : biscuit, margarine...
- ✚ Alimentation animale : les poudres de lait pour les jeunes animaux...
- ✚ Usages industriels : cosmétique, savonnerie...

I.3.2 Huiles végétales fluides :

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

- ✚ Alimentaire : mayonnaise et assaisonnement
- ✚ Alimentation animale ou pour des usages industriels notamment pour la fabrication des peintures et des vernis

I.4 Différentes familles d'huiles : [1]

Les huiles se répartissent en trois familles :

I.4.1 Famille oléique : ce sont les acides gras monoinsaturés, ils interviennent dans le métabolisme du cholestérol et protègent contre les maladies cardiovasculaires. L'huile d'olive reste la meilleure source d'acide oléique, mais contient peu d'acides gras polyinsaturés dont certains sont nécessaires à l'organisme.

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

I.4.2 Famille linoléique : parmi les acides gras polyinsaturés, certains sont essentiels à notre organisme mais que ce dernier ne produit pas. C'est le cas de l'acide linoléique qui fait partie des omégas 6. L'huile de tournesol est la plus riche en vitamine E, antioxydant des vaisseaux et du cœur. L'huile de maïs est riche en acide oléique et linoléique, les huiles de pépins de raisin et de maïs sont pourvues en omégas 3.

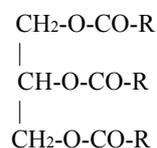
Les huiles linoléiques sont donc les huiles dont la teneur en acide linoléique (C18 :2) est supérieure à 50%.

I.4.3 Famille alpha-linoléique : c'est un acide gras essentiel qui fait partie des oméga 3. Il joue un rôle dans la protection contre les maladies cardiovasculaires. L'huile de colza et l'huile de soja sont riches en oméga 3. L'huile de germe de blé est riche en vitamine E. L'huile de noix est la plus riche en oméga 3.

Les huiles conseillées sont : l'huile d'olive, l'huile de tournesol et l'huile de noix.

I.5 Composition des huiles végétales : [2]

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



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

I.5.1 Les lipides :

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

- ✚ Soit complètement apolaire (lipide neutre)
 - ✚ Soit bipolaire, molécule amphiphile (ou amphipathique), avec une tête polaire liée à une chaîne fortement apolaire (queue)
- a. Les lipides simples :

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

✓ Les glycérides :

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

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

✓ Les cérides :

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

✓ Les stérides :

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

b. Les lipides complexes :

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

✓ Lipides phosphorés :

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

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

I.5.2 Les acides gras :

Les acides gras sont des acides carboxyliques ($R-COOH$) dont le radical R est une chaîne hydrocarbonée plus ou moins longue qui confère à la molécule son caractère hydrophobe c'est-à-dire « gras ».

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

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

a. Les acides gras saturés :

Un acide gras saturé est un acide gras totalement saturé en hydrogène, toutes les liaisons entre les carbones sont simples. Les acides gras saturés sont généralement solides à température ambiante (sous forme de graisse) à l'exception des acides butyrique ($C_4H_8O_2$) et caproïque ($C_6H_{12}O_2$). 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 : $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-COOH}$

Ou n est un nombre entier égal ou supérieur à 2.

Tableau 1 : **Acides gras saturés** [3]

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

b. Les acides gras insaturés :

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

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

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

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

Tableau 2 : **Acides gras insaturés**

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

c. Notion d'acide gras oméga :

La signification de la lettre oméga provient de la nomenclature physiologique et biochimique des acides gras insaturés. Cette nomenclature, indique juste le nombre de carbones, le nombre

d'insaturations et la position de la première double liaison (en partant du côté opposé du groupe acide). Cette dernière est exprimée par la lettre oméga (ω) mais parfois elle est remplacée par les lettres n ou d.

d. Les acides gras essentiels et les acides gras indispensables :

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

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

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

Les acides gras essentiels sont au nombre de deux : l'acide linoléique (C18 :2, ω -6) et l'acide alpha linoléique (C18 :3, ω -3). Chacun d'eux appartient à une famille différente ; le premier est de la famille des omégas 6 et le deuxième est de la famille des omégas 3. L'acide linoléique est principalement contenu dans certaines huiles végétales dites vierges et de première pression à froid (huile d'arachide, huile d'onagre, de tournesol, de carthame...), dans les œufs, les laitages, dans la viande de gibier sauvage. L'acide alpha linoléique provient des végétaux verts, de certains végétaux aquatiques, des produits marins (huile de poisson des mers froides comme le saumon, le flétan...), de certaines huiles végétales. Les deux acides constituent ensemble ce qu'on appelait autrefois la vitamine E.

I.5.3 Les insaponifiables :

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

Le tableau ci-contre (tableau 3) nous donne la composition de quelques huiles : [3]

Tableau 3 : Composition de quelques huiles en acides gras

Huiles	Acides gras totaux (g/100g)	Acide gras (% des acides gras totaux)		
		Saturés	Monoinsaturés	polyinsaturés
Huile d'arachide	100	20.8	47.5	31.7
Huile d'olive	100	15.2	74.3	10.5
Huile de colza	100	6.5	64.3	26.5
Huile de noisette	100	7.3	76.3	16.4
Huile de sésame	100	16	42	44
Huile de maïs	100	12.9	27.4	59.6
Huile de soja	100	14.8	21.6	63.6
Huile de tournesol	100	12.2	23.5	64.3
Huile de noix	100	9.8	17.1	72.3
Huile de pépins de raisins	100	9.6	16.1	69.9

I.6 L'huile alimentaire :

I.6.1 Définition :

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

Le schéma ci-dessous (fig.1) nous indique les différentes étapes de fabrication d'une huile végétale alimentaire ; (voir annexe 01).

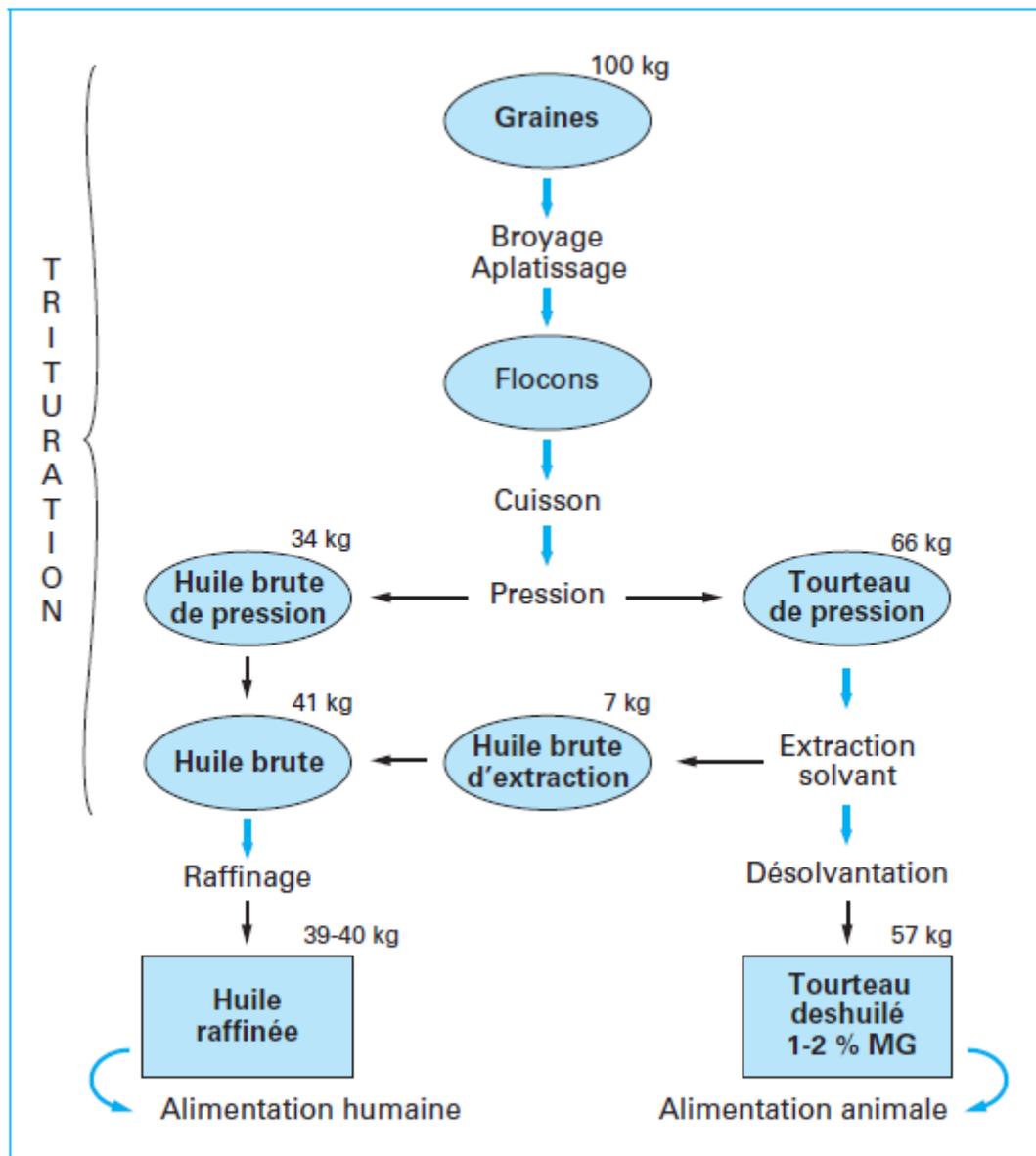


Fig.1 : Procédé de fabrication d'une huile [3]

I.6.2 Composition :

Les huiles alimentaires sont constituées à 100% de lipides (environ 99% de triglycérides, le reste étant principalement constitué de lécithines –suivant l'huile– et de vitamine E), elles ne

contiennent pas d'eau et sont très peu caloriques. Les huiles sont un mélange de triglycérides différents dont la composition moyenne est connue. Leur teneur élevée en acides gras monoinsaturés ou polyinsaturés est bénéfique pour la santé. Chaque huile a une composition en acide gras différente comme le montre le tableau suivant (tableau 4) : [5]

Tableau 4 : Acides gras majoritaires dans la composition des huiles			
saturés	Mono insaturés	Poly insaturés	
	Oméga -9	Oméga -3	Oméga -6
Coco / coprah Palme	Amande Arachide Avocat Noisette Noix de cajou Olive Pistache Tournesol oléique Colza (canola)	Cameline Lin	Germe de blé Maïs Pépin de raisin Pois Sésame Soja tournesol
		noix	

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

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

I.6.3 Utilisation :

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

Pour chaque huile, il existe une température critique (ou point de fumée) qu'il ne faut pas atteindre ou dépasser. Quand l'huile atteint sa température critique, ses composants se dégradent, forment des composés toxiques (benzopyrène, acroléine) et l'huile fume. C'est pour cela que certaines huiles comme l'huile de noix dont la température critique est basse sont déconseillées pour la cuisson. Il est préférable de jeter une huile qui a fumé ou même moussé. [5]

Le tableau suivant (tableau 5) nous renseigne sur les températures critiques de quelques huiles :

Tableau 5 : Températures critiques de quelques huiles

Origine	Température critique (°C)
Arachide	232 (raffinée), 160 (non-raffinée)
Avocat	271
Carthame	200
Colza	204 (raffinée), 177 (semi raffinée), 107 (vierge)
Olive	242 (raffinée), 216 (vierge), 191 (vierge-extra)
Tournesol	232 (raffinée ou semi raffinée), 107 (non raffinée)
Pépin de raisin	216 (raffinée)
Sésame	232 (semi-raffinée), 177 (non raffinée)
Soja	232 (raffinée), 177 (semi raffinée), 160 (non raffinée)
Germe de maïs	232 (raffinée), 160 (non raffinée)
Noix	204 (semi raffinée), 160 (non raffinée)
Pépin de courge	140
Palme	240 à 260

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

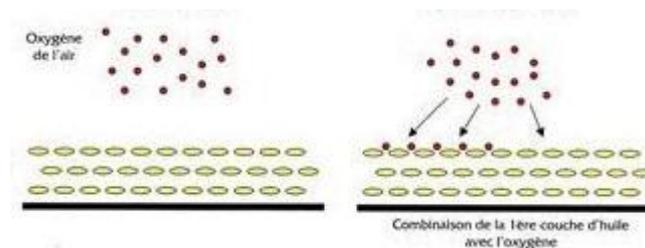


Fig.2 : Oxydation de l'huile exposée à l'air [6]

Les huiles pressées à froid contiennent plus de substances antioxydantes que les huiles raffinées. Lorsque les antioxydants contenus dans l'huile sont épuisés, elle commence à rancir : elle prend un goût acide et une odeur désagréable.

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

I.6.4 Aspect économique et environnemental : [5]

Sur le plan économique, la production des différentes huiles montre que six espèces végétales seulement assurent plus de 90% de la production d'huile pour la consommation humaine : palme, soja, colza, tournesol, arachide, coton. La survie de la population mondiale dépend de la production de ces quelques espèces pour la partie lipidique de sa ration alimentaire ; cela comporte un certain risque pour l'avenir et représente des enjeux politiques et économiques importants.

Palme	45.1	34%
Soja	39.8	30%
Colza	22.5	17%
Tournesol	12.6	9.5%
Arachide	5.1	3.9%
Coton	4.6	3.5%
Maïs	2.3	1.7%
total	132.0	100%

Le tableau 6 montre que les $\frac{3}{4}$ des huiles consommées dans le monde sont des huiles de palme et de soja.

Du point de vue environnemental, il faut noter que les huiles usagées (WCO) constituent une préoccupation de premier plan. Il ne faut donc pas les jeter dans les réseaux d'évacuation des eaux usées ni dans l'environnement en général. Il ne faut pas non plus les jeter dans les ordures ménagères. Ces huiles sont très polluantes pour l'eau et les nappes phréatiques, c'est pour cela que l'idée de régénérer ces huiles usagées commence à faire tache d'huile afin de les utiliser comme biocarburant. [5]

CHAPITRE II :

Les biocarburants

II.1 Introduction :

L'histoire des biocarburants a souvent été ponctuée par les crises énergétiques telles que les chocs pétroliers ou les pénuries de carburants fossiles. Les gazogènes qui produisent un gaz énergétique pauvre se sont ainsi développés par exemple durant la dernière guerre mondiale et la plupart des productions en Europe, aux Etats-Unis et au Brésil ont eu comme origine les crises pétrolières de 1973, 1979 et d'autres crises géopolitiques. Mais les biocarburants peuvent aussi être valorisés dans des situations où les lieux de production ou de distribution des produits pétroliers sont éloignés des lieux de consommation, conjugués à l'existence de ressources locales à valoriser. Dans ce cas, ils ont une fonction purement énergétique de carburant de substitution. En 2000, dans l'Union Européenne, seulement 389 millions de litres ont été produits à partir d'huiles végétales, en majorité du colza. Avant 2012, l'UE a prévu de produire 7.3 milliards de litres de biodiesel à partir des huiles végétales, le colza continuant son rôle de matière première principale. En 2000, aux Etats-Unis, la production du biodiesel à partir des huiles végétales a été de seulement 11 millions de litres, on prévoit que la production dépassera 2.7 milliards de litres en 2012.

Aujourd'hui, d'autres fonctions de biocarburants ont été mises en évidence. De par leur composition oxygénée, ils peuvent améliorer la combustion des hydrocarbures et réduire certaines émissions, ou encore, pour les dérivés des huiles végétales, améliorer les capacités lubrifiantes des carburants.

II.2 Différentes familles de biocarburants : [7]

Les biocarburants aujourd'hui commercialisés, dits de 1^{ère} génération, sont issus de ressources agricoles conventionnelles (betteraves, céréales, canne à sucre pour l'éthanol ; colza, tournesol, soja et palme pour le biodiesel), et devraient voir leurs limites de développement atteintes dans les années à venir. De nouvelles filières sont donc en cours de recherche et de développement pour répondre à la demande croissante en substituts aux carburants fossiles. On distingue parmi elles :

- ✚ Les biocarburants de 2nde génération, issus de la biomasse lignocellulosique (bois, pailles, résidus agricoles et forestiers, cultures lignocellulosique dédiées).
- ✚ Les biocarburants dont les procédés de production sont déjà matures (esters méthylique d'huiles végétales, hydrogénation d'huiles végétales), mais utilisant de nouvelles ressources huileuses sans composition directe avec l'alimentation, comme l'huile de jatropha ou de cameline (espèces végétales peu exploitées à ce jour), mais aussi les huiles issues de microalgues d'eau douce ou marine, ces ressources sont dites de 3^{ème} génération.

A l'horizon 2015-2020, deux grandes voies technologiques sont susceptibles de valoriser plus ou moins complètement ces derniers : la voie biochimique (hydrolyse et fermentation) qui permet la production d'éthanol et la voie thermochimique (thermolyse et synthèse) qui permet la production de méthanol, de biodiesel et de toute une gamme de produit de synthèse. [8]

Toute la biomasse étant potentiellement convertie en carburants, les rendements (GJ/ha) des biocarburants de seconde génération sont bien supérieurs (de deux à quatre fois la productivité par hectare) aux biocarburants de première génération, à l'exception de la canne à sucre et de l'ester d'huile de palme s'ils sont produits dans des conditions pédoclimatiques favorables, comme l'illustre le tableau suivant (tableau 7) : [8]

	Filière biocarburant	Rendement biomasse (t/ha)	Rendement biocarburant	
			Volumique (l/ha)	Energétique (GJ/ha)
1^{ère}	Biodiesel de tournesol	1.5 à 2.4 (g)	680 à 1100	23.4 à 37.2
	Biodiesel de soja	2.6 à 3.6 (g)	450 à 610	15.8 à 21.4
	Biodiesel de colza	1.5 à 3.64 (g)	690 à 1560	23.4 à 52.8
	Biodiesel de graine de coton	1.3 à 1.7 (g)	260 à 340	9.0 à 11.8
	Biodiesel de jatropha	0.8 à 2 (g)	240 à 600	8.2 à 20.4
	Biodiesel de palme	7 à 15 (g)	3500 à 7500	121.8 à 261.0
	Ethanol de blé	6.7 à 8.3	2510 à 2990	53.4 à 63.6
	Ethanol de maïs	6 à 8.7	2160 à 3130	46.0 à 66.6
	Ethanol de betterave	56.4 à 84	3200 à 4800	68.1 à 102.2
	Ethanol de canne à sucre	50 à 85	3500 à 6500	74.5 à 138.3
	Ethanol de sorgho	92	5000	106.4
2^{nde}	Ethanol de paille de blé	3.2 à 6 (ms)	1200 à 2270	25.6 à 48.3
	Ethanol cultures pérennes	12.3 (ms)	4060	86.4
	Biodiesel FT d'eucalyptus	20 (ms)	3000 à 5000	103.2 à 172.0
	Méthanol d'eucalyptus	20 (ms)	9000 à 11 000	140 à 172
	DME d'eucalyptus	20 (ms)	10 000	188
Gr : graines ; ms : matières sèches par an ; pour la seconde génération, il s'agit de valeurs estimées				

II.3 Quelques technologies, leurs origines et intérêts : [7]

Parmi les technologies en mesure de convertir la biomasse lignocellulosique en carburant, et faisant l'objet d'importants programmes de recherche, on retrouve celles produisant des substituts à l'essence, au diesel, ainsi qu'au kérosène pour l'aviation.

Le principal substitut à l'essence est l'éthanol lignocellulosique. Il s'agit du même produit que l'éthanol actuellement commercialisé, seule la ressource et les premières étapes de traitement de celle-ci diffèrent. Mais, d'autres substituts commencent aussi à susciter l'intérêt d'industriels et d'universitaires, tel que le biométhanol, qui peut être produit à partir de la biomasse par la voie thermochimique et le biobutanol produit par voie biologique. [12]

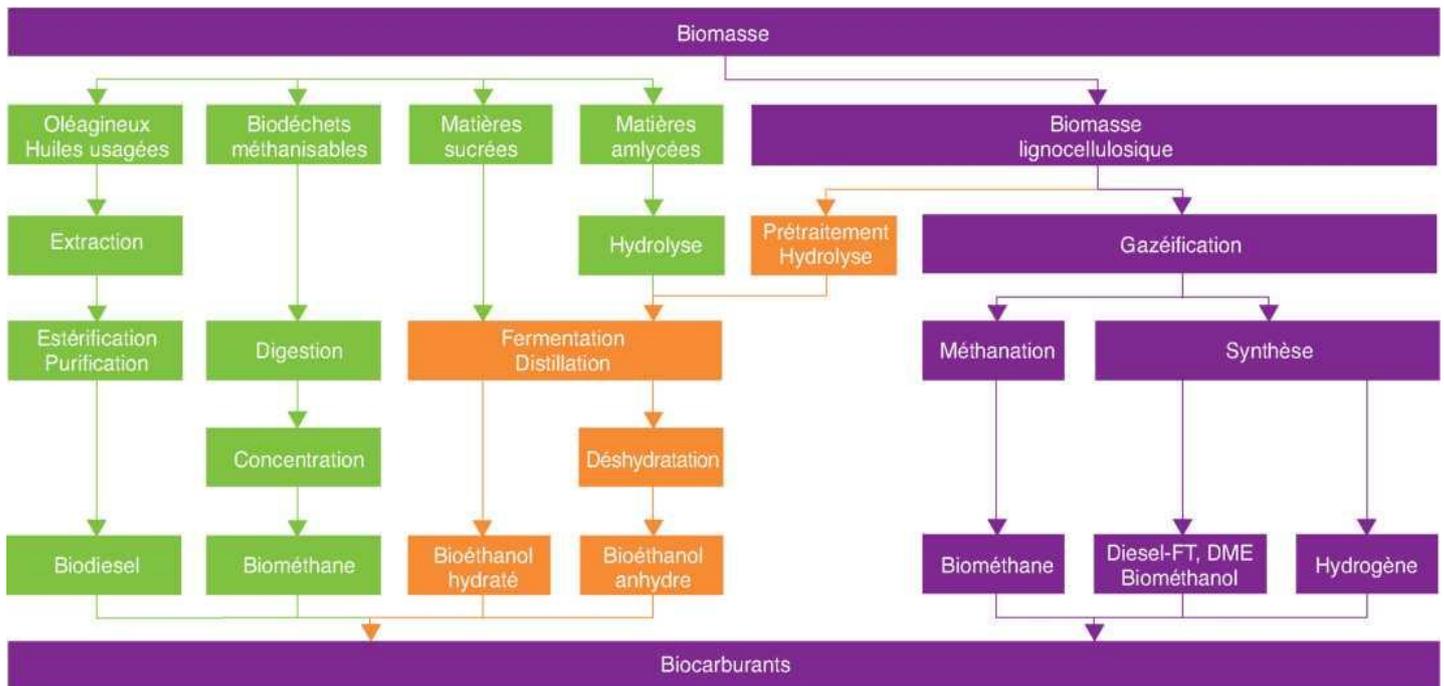


Fig.3: Différentes voies de production de biocarburants et filières ex-biomasse lignocellulosiques [9], [12]

Le biocarburant lignocellulosique le plus couramment envisagé pour les véhicules diesel, « le BtL », qui est un gazole de synthèse de très bonne qualité pouvant être incorporé à des taux élevés dans un réservoir classique. On l'appelle également diesel-FT, pour synthèse Fischer-Tropsch. Ce type de procédé permet non seulement la production du gazole de synthèse, mais également du kérosène de synthèse pour l'aviation. [12]

En Europe, où la demande en gazole routier est forte et croissante, cette technologie est vue comme une alternative intéressante. Mais avec l'intégration de l'aviation dans le protocole de Kyoto et la volonté croissante de réduction des GES du secteur, cette voie de production de carburant d'origine végétale suscite un intérêt plus général.

II.4 Caractéristiques des biocarburants : [13]

Les caractéristiques du biodiesel sont très variables, notamment en fonction de la source d'huile et du type d'alcool utilisé pour la transestérification.

Tableau 8 : Principales caractéristiques des biocarburants et comparaison avec celles de l'essence et du gazole [13] [14]

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

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

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

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

De façon générale, le biodiesel contient moins d'énergie sur base pondérale que le pétrodiesel. Cependant, cette différence est à peine perceptible dans les mélanges de biodiesel, des évaluations réalisées avec du B20 indiquant une économie de carburant et une puissance semblables au pétrodiesel. [13]

Par ailleurs, un avantage important du biodiesel par rapport au pétrodiesel est son indice de cétane plus élevé (comme le montre le tableau 8). Un indice de cétane élevé entraîne une combustion plus complète du carburant et est corrélé avec une émission plus faible d'oxyde d'azote, qui représente le gaz à effet de serre le plus important.

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

II.5 Bilan énergétique : [15]

Le bilan énergétique de la filière de production et d'utilisation de l'ester méthylique de colza a également été établi par le CCPCS et complété par un écobilan comparant cette filière à celle du gazole. Le rendement énergétique R_1 indique que pour une dépense d'énergie fossile de 1 unité, la production d'ester de colza est de 1.9 unité énergétique avec un rendement de 3 tonnes de graines par hectare et ceci sans tenir compte des coproduits (paille, glycérides...). Si l'on tient compte de ces coproduits, le rendement R_2 est exprimé par rapport à l'énergie totale obtenue qui est de 5.4. En comparaison, le bilan énergétique du gazole est de 0.885, soit un résultat inférieur.

L'écobilan a permis de calculer le rendement R_3 défini de la façon suivante :

$R_3 = \text{énergie restituée sous forme de carburant oxygéné} / \text{énergie totale consommée imputée au seul ester}$

Les résultats des différents rendements sont donnés dans le tableau suivant (tableau 9) :

Produits	R_1	R_2	R_3
Ester méthylique de colza	1.9	5.4 (avec pailles)	3.7 (avec pailles)
		2.6 (sans pailles)	2.7 (sans pailles)
Gazole [18]	0.885		

Le rendement énergétique de la production d'ester méthylique de colza est largement supérieur à 1. Cela signifie que la consommation d'énergie est inférieure à l'énergie contenue dans le produit obtenu.

II.6 Bilan environnemental : [15]

Contrairement au gazole, l'ester d'huile végétale n'est pas toxique et agréé comme produit de qualité alimentaire ; il est aussi biodégradable à 98% en 21 jours. L'ester ne contient pas de soufre, par conséquent, son utilisation réduit les émissions de dérivés soufrés dans le gaz d'échappement. Selon plusieurs études allemandes, autrichiennes et françaises, et selon le nombre de mutations cellulaires observées sur salmonelle, le pouvoir mutagène des gaz d'échappement de l'ester utilisé pur est inférieur de 60% à celui du gazole.

L'impact de l'ester sur la pollution de l'air dépend de son taux d'incorporation :

- ✚ En mélange à 5 % dans le gazole, on observe une réduction des hydrocarbures (HC) et des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) extraits ou non des particules, un léger accroissement des oxydes d'azote et aucune différence sur l'émission d'aldéhydes et de cétones (essais Institut Français du Pétrole sur bancs moteurs).
- ✚ En mélange à 30 % dans le gazole, qui est la solution retenue par de nombreuses collectivités pour leurs flottes de bus et de véhicules utilitaires, les résultats sont variables car ils dépendent de la situation existante liée à la qualité du gazole utilisé et de l'état des moteurs. Les particules et les fumées sont en forte régression (- 20 %), les oxydes de carbone diminuent de 21 %, les hydrocarbures totaux sont réduits de 26 % et les oxydes d'azote sont stables.

À ce taux, et selon les résultats des émissions du test effectué à l'UTAC sur un cycle urbain, l'ester permet de réduire de 13 % le potentiel photochimique des gaz précurseurs de la formation de l'ozone. Avec 100 % d'ester, ce potentiel est réduit de 45 %. [16]

Un écobilan de l'ester méthylique de colza comparé au gazole a été réalisé en France et prend en compte l'ensemble de la filière, depuis la production du colza jusqu'à l'utilisation de l'ester dans les moteurs. Au plan des impacts, cette analyse met clairement en évidence que le bilan environnemental de l'ester comparé au gazole est positif. En effet, les biocarburants sont particulièrement intéressants par leur caractère renouvelable, puisqu'ils ne participent pas au renforcement de l'effet de serre, causé principalement dans les applications énergétiques, par les émissions de CO₂ (celui-ci étant recyclé par la photosynthèse lors de la croissance des végétaux utilisés). L'impact sur l'effet de serre est réduit de 4 à 5 fois et l'impact sur l'épuisement des ressources naturelles est divisé par 4 (fig.5).

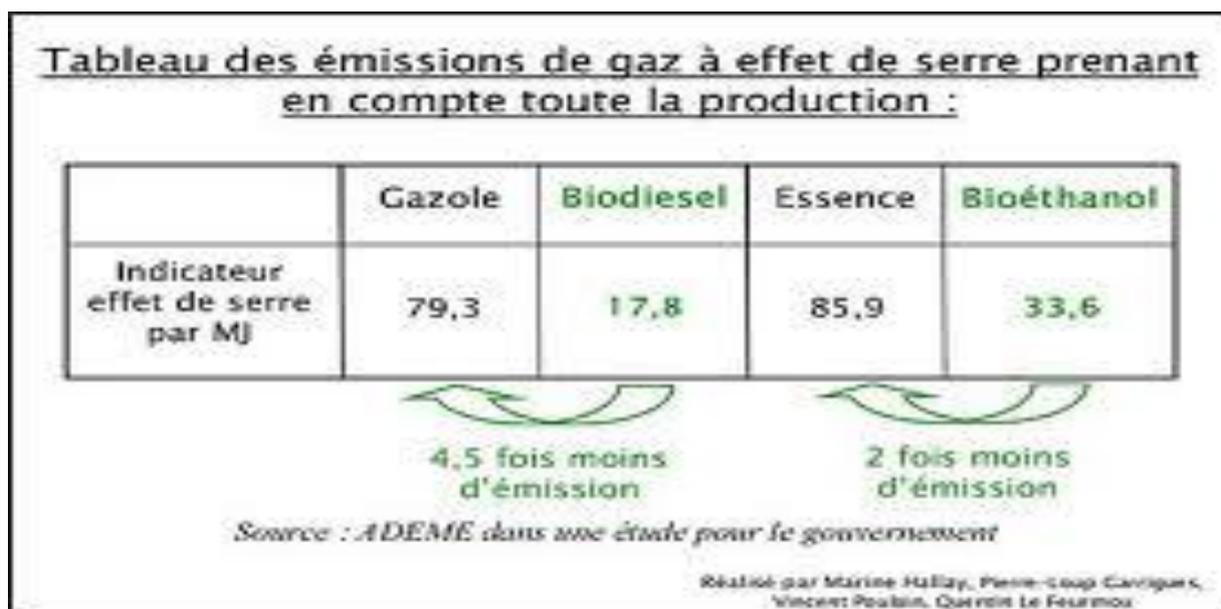


Fig.4 : Emissions de gaz à effet de serre du gazole et du biodiesel [16]

CHAPITRE III :
Utilisations des huiles
végétales comme
biocarburant

III.1 Utilisations des huiles végétales et de leurs dérivés dans un moteur diesel :

A l'origine, l'inventeur du Diesel (Rudolph Diesel) a mis au point son moteur avec de l'huile d'arachide et de nombreux exemples d'utilisation étendue à plus au moins grande échelle, au niveau mondial, ont déjà été réalisés avec de l'huile de colza, tournesol, palme, coton... En France, seules les huiles de colza et de tournesol ont été testées récemment en conditions réelles, essentiellement avec les tracteurs agricoles, pures ou en mélange avec du fioul. Les huiles pures filtrées et dégommees sont admissibles dans les moteurs à préchambre, capable d'accepter indifféremment de l'huile pure, un ester, du gazole ou leur mélange. [17]

Un essai d'endurance à 1000h a été effectué sur un moteur Deutz de type 912 W, avec de l'huile de tournesol, sans constat d'anomalie ou d'usure anormale. Les résultats des émissions, [17] (Centre de coopération internationale en recherche agronomique pour le développement) N°126/97, sont notés dans le tableau ci-contre (tableau 10) :

Polluant	Fioul domestique (g/kWh)	Huile de tournesol (g/kWh)	Règlement R49 (g/kWh)
CO	2.3	1.9	6.5
HC	0.6	0.5	1.3
NOX	6.6	6.4	9.2

III.2 Mélanges d'huiles végétales et de gazole : [19]

Les propriétés physiques des huiles végétales peuvent être améliorées quand elles sont mélangées avec le carburant diesel. La dissolution se fait de sorte qu'il ne peut y avoir de séparation de phases. Les propriétés des mélanges sont généralement intermédiaires entre celles du gazole et des huiles végétales, comme le montre le tableau suivant (tableau 11) :

Tableau 11 : Propriétés physiques de quelques mélanges « huiles végétales–gazole »

Carburant	Viscosité à 37.8 °C [mm ² /s]	Densité à 15.6 °C	Point éclair [°C]	Point de pulvérisation [°C]	Indice de cétane	Pouvoir calorifique [kJ/kg]
Gazole de référence	3.46	0.8654	71	-50	44.3	44 694
Arachide						
25%	6.60	0.8789		-15	41.8	
50%	12.60	0.8922	84	-9	40.5	
100%	39.51	0.9176	328	-2	39.0	39 647
Maïs						
25%	6.85	0.8827		-21	42.0	
50%	11.37	0.8956	83	-21	40.0	
100%	33.46	0.9230	320	-19	34.4	39 461
Tournesol						
25%	6.40	0.8780		-20	42.1	
50%	10.75	0.8944	81	-19	40.8	
100%	33.46	0.9224	320	-9	33.4	39 565
Soja						
25%	6.25	0.8800		-25	43.6	
50%	11.28	0.8944	82	-19	41.9	
100%	32.31	0.9224	314	-9	41.9	39 007

Pour certains moteurs qui n'acceptent pas les huiles végétales brutes, des mélanges riches en gazole peuvent être utilisés.

III.3 Caractéristiques physico-chimiques des huiles végétales pures : [20]

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

III.3.1 Caractéristiques chimiques :

a. Teneur en huile et profil en acides gras :

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

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

b. Teneur en soufre :

La teneur en soufre est à prendre en compte dans le cas de l'HVP carburant. En effet, le soufre contribue à l'émission de particules et de dioxyde de soufre par l'échappement ainsi qu'à la formation de dépôts d'acides dans l'huile lubrifiante. Les teneurs mesurées sur l'huile produite à la ferme sont généralement faibles puisqu'elles se situent sous la barre des 20 ppm alors que les exigences de teneur en soufre des différents carburants sont de maximum 50 ppm pour 2005 et 10 ppm pour 2009.

c. Teneur en phosphore :

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

d. Teneur en cendres :

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

e. Teneur en eau :

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

f. Acidité :

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

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

g. Oxydation :

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

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

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

III.3.2 Propriétés physiques :

a. Viscosité :

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

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

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

b. Densité :

La densité peut être définie comme étant le poids du produit contenu dans un volume déterminé (un litre) dans des conditions déterminées. La densité varie peu entre les différentes huiles végétales mais, elle est supérieure à la densité du diesel. La densité de l'HVP trouve son intérêt pour l'utilisation de l'huile en mélange ; cette dernière est voisine de celle du gazole, ce qui signifie que le mélange HVP/gazole est homogène et que les deux carburants ne se séparent pas.

c. Point d'éclair :

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

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

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

d. Pouvoir calorifique inférieur :

Le pouvoir calorifique inférieur (PCI) se définit comme étant la quantité de chaleur dégagée par la combustion complète d'une unité de combustible. Elle s'exprime en $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$. Cette valeur permet de comparer différents produits de nature différente. Le pouvoir calorifique est proche d'une huile végétale à une autre mais inférieur d'environ 10% au PCI du carburant diesel. Cependant, en raison de la légère différence de densité, le PCI des huiles végétales exprimé par unité de volume se rapproche de celui du diesel. C'est-à-dire qu'en termes énergétiques, un litre d'HVP permettra le même travail qu'un litre de fioul agricole.

e. Indice de cétane :

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

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

Par contre, un indice trop élevé (> 60) :

✚ Réduit le bruit du moteur mais présente un mauvais rendement thermodynamique

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

f. Contamination :

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

III.4 Processus de fabrication du biodiesel à partir de graines oléagineuses: [21]

La production du biodiesel à partir de graines oléagineuses comprend deux phases importantes, soit : la production de l'huile à partir des graines (trituration) et la transformation de cette huile en biodiesel.

III.4.1 Production de l'huile :

Cette première phase est identique à celle requise pour produire de l'huile végétale destinée à la consommation humaine (fig.1). L'huile contenue dans les graines ou les fruits oléagineux, est extraite selon deux méthodes : mécanique ou physique par pression ; et chimique à l'aide d'un solvant, hexane le plus souvent.

a. Par 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 (comme indiqué sur la fig.5) [22]. 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 %.

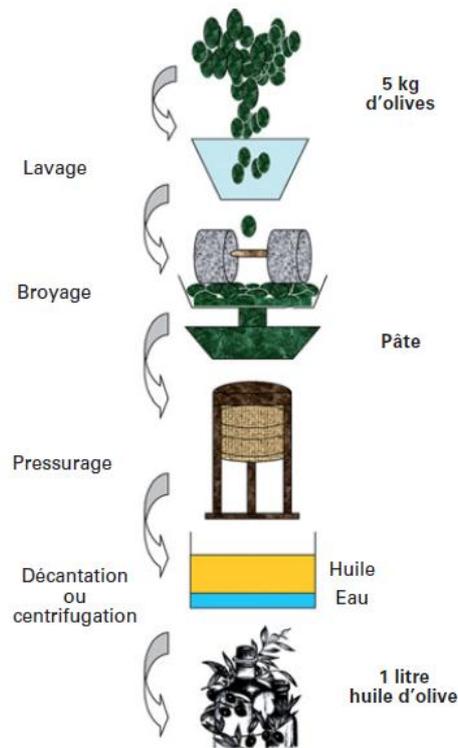


Fig.5: Processus de fabrication de l'huile d'olive [22]

b. Par extraction :

L'extraction par solvants des huiles est essentiellement réalisée industriellement en mettant en contact la matière oléagineuse à traiter avec un solvant approprié. 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) 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.

III.4.2 Transformation de l'huile :

Le biodiesel est produit à partir de l'huile par transesterification. Ce procédé modifie chimiquement la structure du corps gras à l'aide d'un alcool afin de former des composés de type ester, composante principale du biodiesel. Ce procédé comprend les étapes suivantes :

a. Réaction :

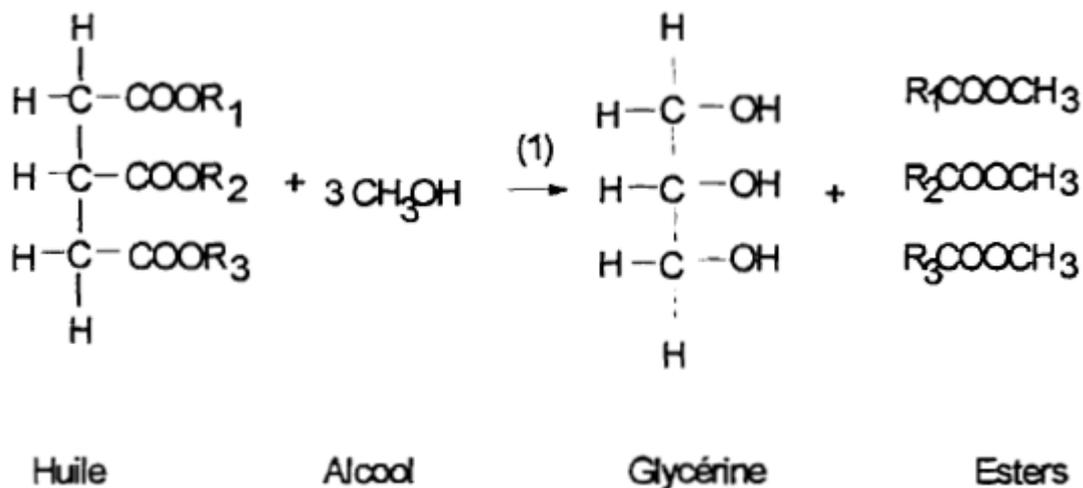
La réaction de transesterification permet de raffiner l'huile puisque la plus grande partie des phospholipides et des acides gras libres sera éliminée. L'acide gras libre disparaît complètement avec les catalyseurs basiques. En catalyse acide, l'ester reste encore acide, ce

qui risque de poser problème. Lorsque la réaction est incomplète, il peut y avoir présence de mono et de diglycérides dans les esters. Il faut donc éliminer les monoglycérides par filtration ou éviter d'en former.

Si l'alcool reste dans les esters, certaines de leurs caractéristiques peuvent être améliorées (qualité à froid, courbe de distillation, viscosité), mais au détriment de l'indice de cétane et du point d'éclair.

La réaction s'effectue à une température légèrement supérieure au point d'ébullition de l'alcool (environ 70 °C) afin d'en accélérer la vitesse. Le temps de réaction varie entre 1 et 8 heures.

La fabrication d'esters méthyliques et éthyliques à partir des huiles végétales est donnée par la réaction de transestérification suivante :



Où : (1) représente le catalyseur.

b. Séparation :

La réaction génère deux nouveaux produits, le glycérol et le biodiesel (ester) auxquels demeure mélangé l'alcool en excès utilisé lors de la réaction. Le glycérol étant plus dense que le biodiesel, les deux phases peuvent être séparées de façon gravitaire en soutirant le glycérol par le bas du réservoir de décantation. Un décanteur centrifuge peut aussi être utilisé pour accélérer cette séparation.

c. Récupération de l'alcool :

Après séparation du glycérol et du biodiesel, l'excès d'alcool dans chacune des phases est enlevé par évaporation ou par distillation. L'alcool ainsi recueilli est par la suite réutilisé dans le procédé.

d. Neutralisation du glycérol :

Le catalyseur est neutralisé à l'aide d'un acide, ce qui produit du glycérol brut dont la pureté varie entre 80 et 88 %. Le glycérol à cette étape peut contenir de l'eau, des savons, de l'alcool et des traces de catalyseur non utilisé. Pour des besoins particuliers (marchés pharmaceutiques et cosmétiques), le glycérol est distillé afin d'obtenir un degré de pureté supérieur à 99 %.

e. Lavage du biodiesel (ester) :

Selon le procédé et l'utilisation finale du biodiesel, il peut être purifié par lavage à l'eau chaude afin d'éliminer les résidus de catalyseur et les autres impuretés. Le biodiesel ainsi produit est un liquide ambre-jaune d'une viscosité similaire au pétrodiesel.

III.5 Huiles usagées : [23]

III.5.1 Sources :

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

- ✦ Huiles de friture usagées
- ✦ Graisses animales

III.5.2 Propriétés chimiques et physiques :

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

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

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

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

Sous hautes températures et à un bas taux d'oxygène, les glycérides et les acides gras saturés sont craqués et donnent des petites molécules telles que les n -alcanes, alcènes, et des acides gras avec des chaînes plus courtes. En ce qui concerne les acides gras insaturés, la

plupart des produits sont les composés dimères tels que les dehydrodimers, les dimères saturés, et les composés polycycliques comme les polymères acides. [24]

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

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

Production du BD avec un catalyseur alcalin:

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

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

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

III.6 Esters d'huiles végétales :

Pour des raisons bien précises, les esters sont mieux adaptés que les huiles végétales pour un usage banalisé. En effet, leurs caractéristiques sont très voisines à celles du gazole et conviennent aussi aux moteurs à injection directe. La viscosité a une influence directe sur la qualité de l'injection du carburant et donc sur la taille et la répartition des gouttelettes dans la chambre de combustion. Pour cette raison, l'huile est utilisable avec des moteurs équipés de chambre de turbulence, l'ester quant à lui n'a pas cette contrainte.

III.7 Spécifications des esters d'huiles végétales : [13]

Les principales caractéristiques des esters d'huiles végétales et du gazole sont équivalentes, et leur usage comme carburant ou combustible est autorisé au taux maximal de 5% en volume dans le gazole, le gazole grand froid et le fioul domestique, par des spécifications définies par deux arrêtés du 28 août 1997, ces spécifications sont notées dans le tableau qui suit (tableau 12) :

Tableau 12 : Spécifications des esters méthyliques d'huiles végétales non additivés destinés à être incorporés à un taux maximal de 5% du volume dans le gazole et le gazole grand froid		
Paramètres	Limites	Méthodes d'analyses
Aspect	Clair et limpide à 15°C	
Couleur	<12	ASTM D1544
Masse volumique à 15°C (kg/m³)	870 à 900	NF EN ISO 12185
Viscosité à 40°C (mm²/s)	3.5 à 5	NF EN ISO 3104
Point d'éclair (°C)	≥ 100	NF EN 22719
Distillation sous pression réduite (% en volume)	≥ 95% à 360°C	ASTM D1160
Teneur en eau (mg/kg)	≤ 200	NF T60-700
Indice de cétane mesuré	≥ 49	NF EN 150 5165
Résidu de carbone sur le 10% de distillation sous vide (% en masse)	0.30	NF EN ISO 10370
Indice d'acide (mg KOH/g)	≤ 0.5	NF T 60-702
Point d'écoulement (°C)	≤ -10	NF T 60-105
Teneur en ester (%en masse)	≥ 96.5	NF T 60-703
Teneur en méthanol (%en masse)	≤ 0.1	NF T 60-701
Teneur en phosphore (mg/kg)	≤ 10	NF T 60-705
Teneur en métaux alcalins (Na ou K) (mg/kg)	≤ 5 ≤ 5	NF T 60-706-1 NF T 60-706-2
Indice d'iode	≤ 115	NF ISO 3961
Teneur en glycérol libre (% en masse)	≤ 0.02	NF T 60-704
Teneur en mono glycérides (%en masse)	≤ 0.8	NF T 60-704
Teneur en di glycérides (%en masse)	≤ 0.2	NF T 60-704
Teneur en triglycérides (%en masse)	≤ 0.2	NF T 60-704
Glycérol total (% en masse)	≤ 0.25	NF T 60-704
Des travaux sont en cours pour déterminer les critères de stabilité		

III.8 Utilisations des esters végétaux :

III.8.1 Utilisation de l'ester à faible taux :

Il s'agit en majorité d'une incorporation dans le gazole par les pétroliers (Elf, Total), autorisé jusqu'à un maximum de 5% en volume. En réalité, ce taux maximal n'est pas systématiquement pratiqué et dans ce cas, l'ester améliore la capacité lubrifiante du gazole. Il a alors une fonction d'additif et ce mélange à faible taux a la dénomination gazole. Un

programme international d'essai a été réalisé en laboratoire et à grande échelle avec un taux de 5% sur une flotte de 88 véhicules (bus, bennes à déchets, véhicules légers, poids lourds) et la conclusion a été que son utilisation est complètement transparente.

III.8.2 Utilisation de l'ester à taux relevé :

L'institut français du pétrole (IFP) et d'autres organismes en Europe ont démontré par des tests appropriés, l'usure provoquée par différents gazoles avec ou sans soufre et l'influence des différents esters méthyliques de colza utilisés comme additif sur la capacité lubrifiante du carburant. Les résultats sont différents selon la quantité d'ester ajoutée, comme le montre le tableau 13 :

Ester méthylique de colza (% en volume)	Réduction de l'usure comparée au gazole pur	
	Gazole Suédois (1)	Gazole EN590 (2)
0.8	15%	45%
1	45%	45%
2	70% (3)	65% (4)

1. 1ppm de soufre
2. 460ppm de soufre
3. Seulement 25% avec un autre ester
4. Seulement 30% avec un autre ester

L'incorporation de l'ester méthylique de colza dans le gazole permet d'améliorer la capacité lubrifiante avec un taux minimal de 1 à 2% d'additivation, qui selon les cas, peut-être suffisant pour palier la réduction de la quantité de soufre dans le gazole. Il est fort probable que des esters plus spécifiques issus d'acides gras oléiques aient encore une meilleure capacité lubrifiante et soient mieux adaptés à cette fonction.

III.9 Recyclage des huiles en biodiesel : [25]

La culture des végétaux pour produire des carburants pour l'automobile fait peser une menace sans précédent sur les dernières grandes forêts de la planète. Des projets démesurés lancés par l'industrie de l'ère post pétrole menaçant tout autant la biodiversité que le réchauffement climatique.

Il faut 200 ans pour revenir à un bilan CO₂ positif quand une forêt est abattue au profit d'une culture destinée à la production de biocarburant. De plus, les engrais azotés utilisés pour la fertilisation des sols, et particulièrement ceux qui contiennent des protoxydes d'azote N₂O ont le pouvoir réchauffant 296 fois supérieur à celui du CO₂.

Les biocarburants de 1^{ère} génération ne sont pas alors plus respectueux envers l'environnement que les énergies fossiles. La mise en concurrence avec la production alimentaire risque d'entraîner des famines. De plus, le rendement des agrocarburants est très faible au regard de son impact sur l'environnement. Pour de nombreux observateurs,

l'utilisation des produits alimentaires pour faire le plein des véhicules est éthiquement inacceptable... [26]

Pour la production du biodiesel, on songe plutôt à utiliser des huiles qui ne sont pas alimentaires, ou utiliser les huiles alimentaires **usagées**. Comme a été le cas de la petite société suisse « Biocarb », qui a développé une technique de recyclage des huiles usées qui s'inscrit vraiment dans un projet de développement durable.

Pionnier du recyclage énergétique en Europe, Biocarb produit aujourd'hui 600 000 litres de biodiesel par mois.

Biocarb recycle de vieilles huiles alimentaires, des huiles de moteurs, des huiles de friture. Le biodiesel est ainsi accepté par tous les moteurs sans aucune modification. (Voir annexe 03).

III.9.1 Plantes terrestres non alimentaires : [8]

Historiquement cultivé pour la production des savons, des bougies et également en tant que barrières de parc à bétail dans les élevages, la *Jatropha curcas* est un arbuste adapté au climat subtropical, résistant à la sécheresse et capable de développer sur sol pauvre. L'huile stockée dans ses graines et par ailleurs composée d'une molécule toxique la rendant impropre à la consommation alimentaire. Du fait de ces caractéristiques, de nombreux projets de mise en culture de *Jatropha* ont vu le jour en Asie et en Afrique dans le but d'en exploiter l'huile pour la production du biodiesel. Différents facteurs ont cependant freiné l'engouement pour cette culture :

Problèmes de financement liés à la crise, prise de conscience des difficultés techniques et des problèmes de rentabilité d'exploitation de la plante à grande échelle. Cette plante reste néanmoins une voie de mobilisation de biomasse en zone difficile potentiellement intéressante. [27]

La caméline est quant à elle une plante de climat tempéré de la même famille que le colza. Elle présente des qualités de robustesse la rendant moins exigeante en intrant que les cultures oléagineuses classiques, et lui permettant une implantation sur terre moins fertiles, pour un rendement en huile légèrement inférieur à celui du colza. Des programmes de recherches sur cette culture et ses techniques de récoltes sont actuellement en cours dans plusieurs pays d'Europe (l'Italie et l'Espagne notamment), aux Etats-Unis, au Canada, en

Chine et au Brésil.



Fig 6: *Jatropha curcas* et *Camelina sativa* [27]

Plusieurs compagnies aériennes ont d'ores et déjà effectué des tests en vol avec des carburants contenant un pourcentage plus au moins important d'huiles de jatropha et de caméline hydrogénées. [25]

III.9.2 Microalgues lipidiques :

Organismes aquatiques comportant plusieurs centaines de milliers d'espèces différentes, certaines microalgues ont été identifiées pour leur capacité à stocker les lipides au sein de leur cellule. De taille très réduite (quelques micromètres), les organismes autotrophes sont capables de se dupliquer à très grande vitesse grâce à la photosynthèse (à partir d'éléments simples comme le dioxyde de carbone, l'eau, les sels minéraux...). Selon les conditions de production, leurs rendements en huiles peuvent être de 10 à 30 fois supérieures à ceux du colza (de 10 à 40 t d'huile/ha/an). [28]

Hormis leur productivité, les microalgues présentent l'avantage de se cultiver en bassin ou en réacteur ne requérant pas la mobilisation ni des terres agricoles ni forestières. Certaines espèces de microalgues peuvent par ailleurs se développer à l'abri de la lumière (mode hétérotrophe), mais requièrent l'apport d'une source exogène de matière organique.

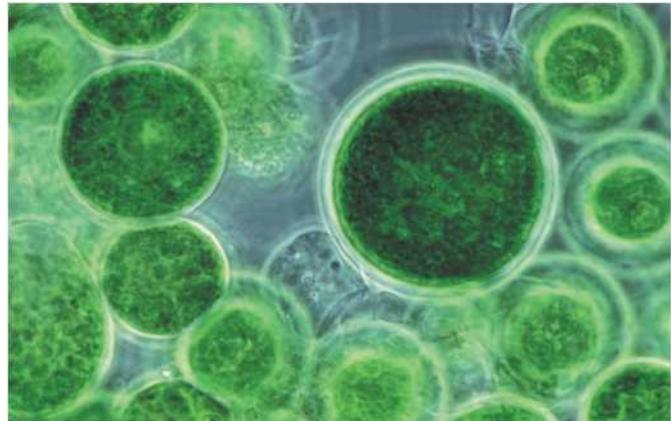


Fig 7 : Vue microscopique de microalgues [28]

III.10 Production des biocarburants dans le monde :

Deux types de biocarburants sont principalement produits et utilisés : **l'éthanol**, dans les moteurs de type essence et les **Esters méthyliques d'huiles végétales (EMHV)** dans les moteurs de type diesel. La production du premier mobilise aujourd'hui deux grands types de cultures : celle des plantes sucrières (cannes à sucre, betteraves) et celle des plantes amylacées (blé, maïs), la canne à sucre et le maïs contribuant à la majeure partie de la production mondiale d'éthanol. Les autres biocarburants actuels, les EMHV, proviennent d'huiles végétales tirées par exemple du colza, du tournesol ou encore de la palme ou du soja.

1617 litres de biocarburants sont produits dans le monde chaque seconde soit 51,7 milliards de litres. Même si la croissance des biocarburants est forte notamment aux USA et au Brésil ces dernières années (zéro en 1975 ; environ 40 milliards de litres en 2010), les biocarburants ne représentent qu'environ 1% de la production mondiale de carburants. [28]

Le tableau suivant (tableau 14) nous donne la production des biocarburants en 2010 dans quelques pays du monde :

Tableau 14 : Production des biocarburants dans le monde en 2010 [27], [11]		
Etats-Unis (US)	22 014	43%
Brésil (BR)	13 863	27%
Allemagne (DE)	2647	5%
France (FR)	2383	5%
Chine (CN)	1309	3%
Argentine (AR)	1080	2%
Espagne (ES)	1003	2%
Canada (CA)	833	2%
Italie (IT)	694	1%
Thaïlande (TH)	687	1%
Belgique (BE)	444	1%
Colombie (CO)	419	1%
Pologne (PL)	381	1%
Autriche (AT)	368	1%
Inde (IN)	352	1%
Autres	3292	6%
Total	51 769	100%

On remarque que l'Union Européenne totalise 19% de la production mondiale des biocarburants.

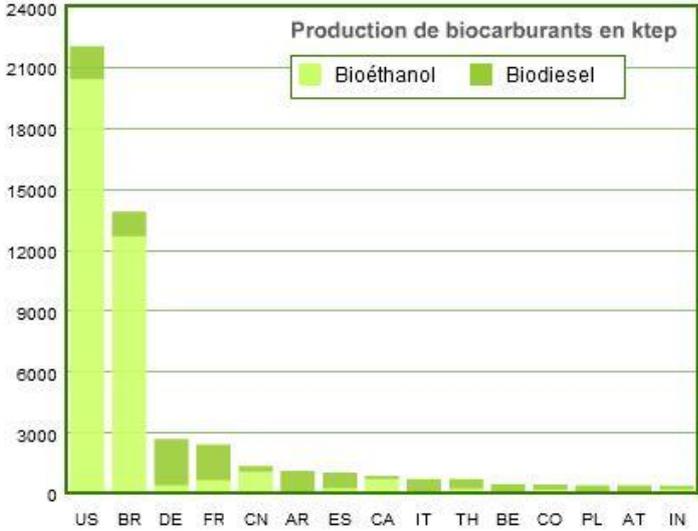


Fig 8 : Production mondiale des biocarburants pour l'année 2010 (en ktep)

CHAPITRE IV :

La bentonite

Introduction : [30]

L'utilisation des argiles dans différents domaines comme l'agriculture, le pétrolier, le traitement des eaux, la clarification des huiles végétales et la fabrication des produits cosmétiques a montré son intérêt dans l'industrie chimique et autres. Ces argiles sont composées de minéraux appartenant généralement aux groupes des montmorillonites. Elles sont utilisées soit à l'état naturel, soit traitées par divers procédés, afin d'améliorer certaines de leurs caractéristiques. Parmi ces argiles on nomme la bentonite.

IV.1 Définition et origine :

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

Le numéro CAS de la bentonite est 1302-78-9.

IV.2 Différentes variétés de bentonite :

Il existe deux types de bentonites :

- ✚ La bentonite à base de sodium : qui augmente de volume lorsqu'elle est humide et qui peut absorber plusieurs fois sa masse en eau. Cette propriété est mise en valeur dans les mastics pour l'enfouissement de matières polluantes dans le sol.

Elle est utilisée dans les puits de forage de pétrole et dans la recherche géothermique.

- ✚ La bentonite à base de calcium (pascalite) : qui ne possède pas de propriétés de gonflement, a des applications pharmaceutiques dont les résultats restent à prouver.

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

IV.3 Propriétés de la bentonite :

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

Le tableau 15 nous renseigne sur les caractéristiques minéralogiques de la bentonite :

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

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

IV.4 Utilisations de la bentonite :

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

La bentonite est également utilisée dans le domaine de la géothermie (pompes à chaleur) pour empêcher les tuyaux de geler. Elle sert de produit d'étanchéité dans les étangs artificiels. Elle peut être utilisée comme déshydratant et comme additif alimentaire (antiagglomérant dans les colorants, au maximum 5%), son numéro E est le 558.

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

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

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

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

- ✚ Raffinage de pétrole
- ✚ Moules de fonderie
- ✚ Génie civil pour ses qualités thixotropes
- ✚ Additifs pour détergents
- ✚ Traitement des eaux usées
- ✚ Laques et peintures
- ✚ Cosmétiques, traitement de l'acné
- ✚ Huile pour transformateurs
- ✚ Composantes des boues de forage
- ✚ Amendement des sols trop secs (sablonneux) à raison de 500g.m⁻² chaque année pendant 5 ans

IV.5 Coût de la bentonite :

Le coût de l'argile bentonitique varie de 150 à 250 euros/tonne selon les quantités achetées.

IV.6 But du traitement des huiles à la terre: [31]

Le traitement aux adsorbants aura pour but:

- + Décoloration par l'élimination : des produits d'oxydation, des composés et impuretés colorés responsables de la coloration des huiles brutes
- + Assurance de la résistance à l'oxydation aux températures élevées et la stabilité de la couleur au stockage prolongé, par l'élimination des produits aisément oxydables
- + Elimination de l'acidité libre
- + Elimination des dernières traces de goût et d'odeur
- + Adsorption des traces de savon

IV.7 Méthodes d'activation de la bentonite :

IV.7.1 Activation thermique :

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

IV.7.2 Activation chimique à chaud :

L'activation acide s'effectue à l'aide d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 5 % massique (en références aux travaux précédents). La suspension est maintenue pendant 6 heures sous agitation à une température constante, d'environ 98 °C. [32], [33], [34]

IV.8 Influence des facteurs physiques et chimiques :

IV.8.1 Facteurs physiques :

a. Température :

L'efficacité décolorante des terres activées croît rapidement avec la température. [31]

b. Temps de contact :

Toutes conditions égales par ailleurs, la décoloration croît rapidement avec le temps de contact pour se stabiliser et décroître ensuite. Le temps optimum est fonction de la température et est compris entre 15 minutes et plusieurs heures. [31]

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

c. Dimensions de l'adsorbant :

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

d. Agitation :

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

IV.8.2 Facteurs chimiques :

a. Oxygène

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

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

b. Humidité de la terre :

Nous avons déjà souligné, à plusieurs reprises, le rôle de l'humidité et les recherches au laboratoire comme la pratique industrielle l'a si bien démontré, l'importance de l'humidité contenue dans la terre. [31]

Partie expérimentale

CHAPITRE V :
Méthodes
expérimentales et
matériels

V.1 Introduction :

Afin de connaître les différentes caractéristiques des multiples échantillons d'huile à notre disposition, une série d'essai doit être effectuée (densité, viscosité, point d'éclair, point d'écoulement...), dans le but de connaître la qualité de l'huile et ses spécifications.

Dans l'industrie, un certain nombre de tests classiques est effectué sur les produits finis au laboratoire de contrôle pour vérifier que le réglage des unités est correct et s'assurer que la qualité répond bien aux normes. [35]

V.1.1 Définition des normes :

Les normes donnent les caractéristiques d'un matériel ou d'un produit. C'est le résultat d'un consensus entre les producteurs et les consommateurs en premier lieu et ensuite d'un accord avec l'administration.

V.1.2 Types de normes :

Il existe deux types de normes :

- Normes de classifications et de caractérisations : équivalentes aux spécifications mais non contrôlées par l'administration publique.
- Normes de tests et de méthodes d'essai : cités dans les caractéristiques, elles permettent, en suivant exactement le même protocole opératoire, de vérifier les données fournies par le producteur.

Les organismes de normalisation sont :

- Les organismes officiels : ISO, AFNOR (France), DIN (Allemagne), ANSI (Etats-Unis), BSI (Grande Bretagne). Totalement centralisé dans certains pays (France et Allemagne), plus décentralisée dans d'autres (Etats-Unis).
- Les organismes professionnels sont GFC (France), ASTM et A.P.I. (Voir annexe 03).

V.2 Différentes techniques de mesure (essais normalisés) :

V.2.1 Mesure de la densité : [35]

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

a. Méthodes de mesure de la densité :

✚ Mesure directe à l'aéromètre :

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

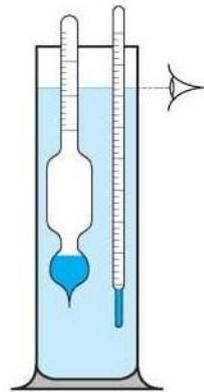


Fig.9 : Mesure directe à l'aéromètre [35]

✚ Mesure au pycnomètre :

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

Remarque :

La densité peut être mesurée par d'autres appareils tel que:

- **Le densimètre électronique : il détermine la période d'oscillation du liquide dans un tube en U.**

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

b. Mode opératoire :

Verser avec précaution, la prise d'essai dans l'éprouvette, propre et sèche, en évitant autant que possible la formation de billes gazeuses et en réduisant au maximum les pertes par évaporation pour les produits particulièrement volatils.

Prendre toutes les précautions utiles pour que la température de la prise d'essai ne varie pas de façon appréciable pendant le temps nécessaire aux déterminations.

Plonger avec précaution l'aéromètre au sein de la prise d'essai, et après équilibre, la faire descendre de deux divisions environs dans le liquide puis le laisser remonter.

Vérifier que l'aéromètre n'est pas en contact avec la paroi intérieure de l'éprouvette, attendre que l'aéromètre soit complètement au repos, cette précaution est particulièrement nécessaire pour les produits visqueux.

Sur l'aéromètre, effectuer la lecture à la hauteur de l'échelle qui se trouve coupée par la surface du liquide. Pour repérer cette hauteur, se placer de manière que l'œil se trouve légèrement au-dessus du niveau du liquide, puis se relever lentement pour que la surface que l'on voit d'abord sous la forme d'une ellipse très aplatie, apparaisse finalement sous la forme d'une ligne droite coupant l'échelle de l'aéromètre.

V.2.2 Mesure de l'indice de réfraction :

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

a. Définition :

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

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

b. Matériels utilisés :

✚ Refractomètre :

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



Fig.10 : Réfractomètre

Mode opératoire :

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

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

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

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

V.2.3 Mesure du point d'éclair : [33]

a. Définition :

La définition la plus simple du point d'éclair est la température à laquelle il faut porter un produit pour qu'il émette dans les conditions normalisées, des vapeurs en quantités suffisantes pour que ces dernières puissent s'enflammer en présence d'une flamme. Il s'agit d'une caractéristique importante pour la sécurité dans la manipulation et le stockage des produits.

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

Nous distinguons deux types d'essais normalisés et qui sont :

✚ Point d'éclair en vase clos des lubrifiants et des huiles combustibles (norme NF T 60-103) : Ce type d'appareils s'applique aux gasoils moteurs, fuel oil domestique et aux fuels oil lourds.

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

✚ Point d'éclair et point de feu des huiles et graisses industrielles appareil CLEVELAND (norme NF T 60-118) :

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

c. Mode opératoire :

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

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

V.2.4 Tenue au froid :

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

✚ Le point de trouble :

S'appliquant aux huiles limpides sous une épaisseur de 38mm environs.

✚ Le point d'écoulement :

S'appliquant à toutes les huiles.

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

Nous allons mesurer le point de trouble et le point d'écoulement en utilisant la norme NF T 60-105.

a. Le point trouble :

Définition :

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

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

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

Mode opératoire :

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

Verser l'huile dans un tube à essai jusqu'au trait circulaire.

Refermer le tube avec le bouchon muni du thermomètre, maintenu verticalement et bien centré.

Maintenir le bain de refroidissement entre -1°C et +2°C. Maintenir la jaquette contenant le tube à essai en position verticale dans le bain.

Chaque fois que la température indiquée par le thermomètre descend de 1°C, retirer vivement le tube à essai de la jaquette mais sans remuer l'huile. Vérifier la limpidité de l'huile et remettre le tube à essai dans la jaquette.

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

b. Le point d'écoulement :

Définition :

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

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

Mode opératoire :

Verser l'huile dans le tube à essai jusqu'au trait circulaire.

Refermer le tube avec le bouchon muni du thermomètre, maintenu verticalement et bien centré, la naissance du capillaire du thermomètre étant à 3 mm du dessous de la surface de l'huile.

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

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

Si l'huile n'a pas cessé de couler remettre le tube à essai jusqu'à ce que le contenu du tube ne coule plus. Continuer l'essai de la même manière jusqu'à ce que la surface de l'huile ne se déforme pas pendant les cinq secondes durant lesquelles le tube à essai est maintenu horizontalement (fig.11).

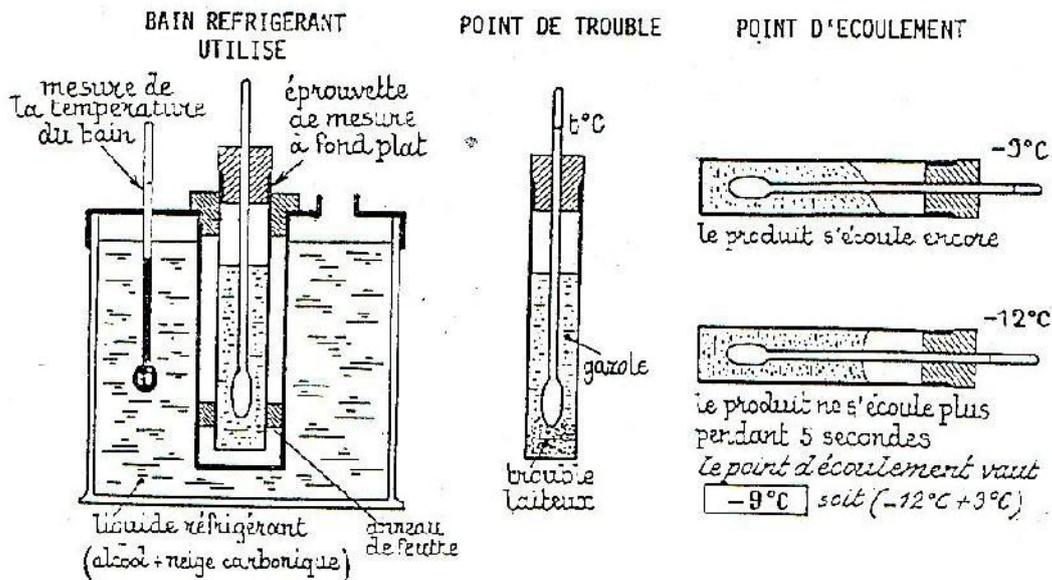


Fig.11 : Méthode de détermination du point de trouble et du point d'écoulement

V.2.5 Mesure de la viscosité : [35]

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

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

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

a. Définition de la viscosité cinématique :

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

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

b. Les viscosimètres capillaires :

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

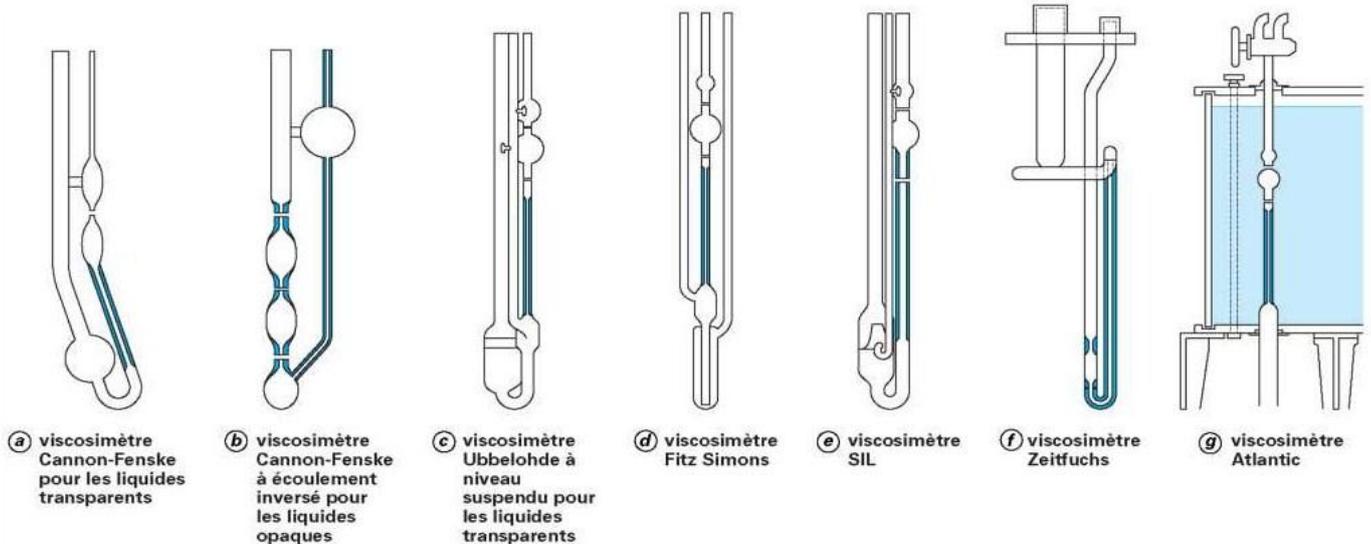


Fig.12 : Différents modèles de tubes viscosimétriques [35]

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

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

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

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

$$v = C \cdot t$$

Avec : t : durée de l'écoulement

C : constante du viscosimètre

c. Mesure par le viscosimètre Engler :

La viscosité Engler d'un liquide est le rapport de la durée d'écoulement de 200 ml de ce liquide à travers l'orifice calibré d'un viscosimètre Engler, à la durée d'écoulement de 200 ml d'eau distillée à 20 °C. Ce rapport s'exprime en degré Engler (°E). (Voir annexe 04).

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

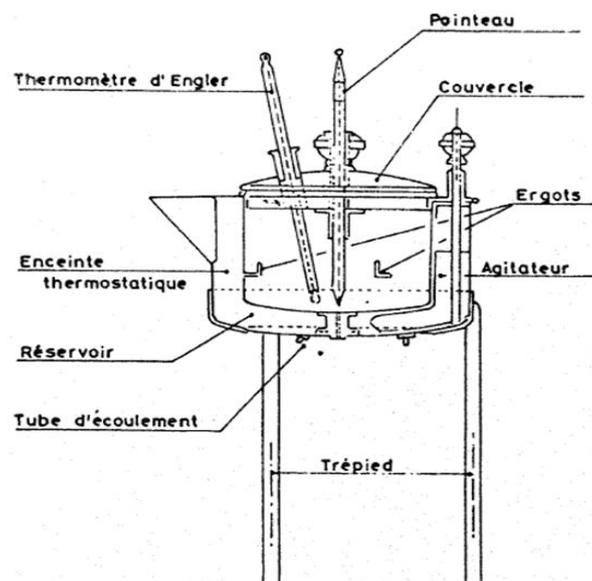


Fig.13 : Schéma normalisé du viscosimètre Engler

d. Indice de viscosité :

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

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

e. Températures repères :

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

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

V.2.6 La couleur :

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

Nombreuses sont les méthodes permettant de déterminer la couleur des corps gras. Les méthodes les plus utilisées comparent visuellement la couleur de l'échantillon à des étalons conventionnels : [36]

- ✚ Méthode Lovibond (NF ISO 15-305 et NFT 60-224) : qui consiste à comparer avec un jeu de verres colorés jaunes et rouges
- ✚ Méthode FAC : qui consiste à encadrer la couleur entre deux des 18 verres proposés

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

a. Définition du colorimètre : [37]

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

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

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

b. Principe :

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

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

On parle aussi de transmittance définie par la relation :

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

V.2.7 Indice de saponification : [36], [19]

a. Définition :

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

Il est nécessaire d'opérer :

✚ En phase homogène

✚ A température élevée en présence d'un excès d'une solution éthanolique de potasse

Cet excès est ensuite dosé par retour, ce qui permet de déterminer la quantité de potasse consommée.

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

Une huile ayant un indice de saponification élevé nécessite plus d'hydroxyde de potassium qu'une huile avec un indice de saponification plus bas pour être transformée en savon.

L'indice de saponification nous aidera en outre à l'estimation de la quantité de catalyseur (hydroxyde de potassium) à utiliser lors de la réaction de transesterification.

Le tableau suivant (tableau 16) nous donne quelques exemples sur les indices de saponification de quelques huiles :

Tableau 16 : **Indice de saponification de quelques huiles**

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

Cet indice est déterminé suivant la norme NF ISO 3657.

V.2.8 Indice d'iode : [36], [19]

a. Définition:

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

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

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

b. Normes utilisées :

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

En présence d'un large excès d'halogénure d'iode, l'iode est fixé sur les doubles liaisons en une heure.

L'iode non consommé est ensuite dosé par le thiosulfate.

Plusieurs méthodes sont proposées :

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

La méthode de Wijs est certainement la plus utilisée (possibilité de trouver dans le commerce du réactif prêt à l'emploi).

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

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

Le tableau ci-dessous (tableau 17) donne quelques exemples sur les indices d'iode de quelques huiles :

Tableau 17 : **Indice d'iode de quelques huiles**

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

V.2.9 Indice d'acide :

L'indice d'acide, indique la quantité d'acides gras libres dans une huile. Il est défini comme la masse d'hydroxyde de potassium, exprimée en mg, nécessaire au titrage de tous les acides libres contenus dans 1 g de cette huile.

L'huile dégradée contient de plus en plus d'acides libres, ce qui fait croître son indice d'acide. La mesure de cette acidité libre est un moyen pour déterminer son altération.

V.2.10 Indice de cétane : [19], [38], [39]

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

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

(2)

$$I_{\text{cétane}} = 46.3 + \frac{5458}{x} - 0.225 * y$$

Avec : n : nombre de carbone

N : nombre de doubles liaisons

x : indice de saponification

y : indice d'iode

V.2.11 Analyse des acides gras par HPLC : [36]

Les lipides peuvent être analysés en chromatographie liquide haute pression « CLHP » sous différentes formes :

- ✚ Sous forme d'acides gras, après saponification puis acidification et extraction
- ✚ Sous forme dérivée : esters méthyliques ou esters phénylacétiques

L'analyse peut être réalisée soit par chromatographie d'adsorption sur colonne de silice traitée au nitrate d'argent (5 à 20 %), la phase mobile pouvant être le benzène, ou bien un mélange « acétone – acétonitrile », soit par chromatographie de partage en phases inverses : les colonnes les plus utilisées sont de type octadécyl, les éluants du type acétonitrile-eau 70-30 v/v ou méthanol-eau 95-5 v/v. Cette analyse devrait permettre d'identifier et de quantifier les principaux constituants de l'huile.

CHAPITRE VI :
Résultats
expérimentaux

VI.I Introduction :

Nous avons divisé ce chapitre en deux parties : la première partie consistera en l'analyse des différents échantillons d'huiles disponibles ; quant à la deuxième partie, elle sera réservée à la régénération de l'huile usagée par la bentonite.

Afin de déterminer les caractéristiques physico-chimiques d'une huile, nous devons faire les expériences suivantes (tableau 18) :

Tableau 18 : Liste des essais normalisés

✓ Densité	NF EN ISO 3675
✓ Point de trouble	NF T60-105
✓ Point d'écoulement	NF T60-105
✓ Point d'éclair	NF T60-118
✓ Indice de réfraction	ISO 6320
✓ Viscosité	NF EN 12846
✓ Couleur	
✓ Indice d'acide (acidité)	ISO 660
✓ Indice de saponification	NF ISO 3657
✓ Indice d'iode	
✓ Indice de cétane	

Partie I :**VI.I.1 Echantillonnage :**

Nous avons pris quatre échantillons d'huiles de différentes provenances (tableau 19) dont nous avons ensuite comparé les caractéristiques :

Tableau 19 : Echantillons d'huiles à étudier

Echantillons	Provenance	Notation
Huile brute	Cevital (Bejaia)	H 01
Huile raffinée (Elio)	Cevital	H 02
Huile usagée	Domestique	H 03
Huile usagée	Restauration	H 04

VI.1.2 Composition des échantillons :

Les différents échantillons pris en compte ont pour composition :

- ✚ Huile brute : 100% soja

Dont la composition est illustré ci-contre (fig.14)

- ✚ Huile Elio (neuve ou raffinée) : 55% tournesol, 40% soja et 5% olive [4], [40] (Voir annexe 05).

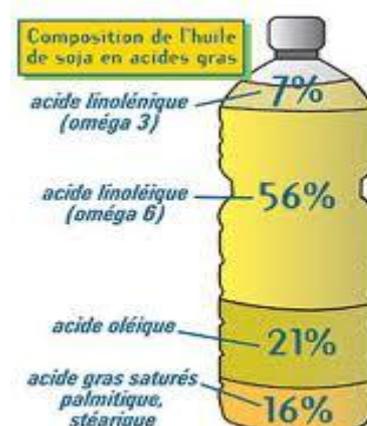


Fig.14 : Composition de l'huile de soja

Pour ce qui est des huiles usagées, nous avons vu intéressant, de comparer les caractéristiques de l'huile utilisée à différentes échelles (domestique et restauration).

VI.1.3 Analyses physico-chimiques :

Le principe et le mode opératoire de chaque essai normalisé a été détaillé dans le chapitre précédent (Chapitre V).

VI.1.3.1 Analyse physique :

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

a. Densité :

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

Après avoir rempli l'éprouvette d'huile à analyser et trempé soigneusement l'aéromètre, on attend que ce dernier se stabilise, puis on lit directement les valeurs correspondantes. Nous avons mesuré la densité des différents échantillons à deux températures différentes (15°C et 20°C) ; les résultats sont donnés dans le tableau suivant (tableau 20) :

Tableau 20 : Mesure de densité

	H 01	H 02	H 03	H 04
d (15°C)	0.9240	0.9240	0.9230	0.9220
d (20°C)	0.9210	0.9200	0.9215	0.9190
Valeurs limites [31]	[0.915 ; 0.964]			
Norme	NF EN ISO 3675			

Nous remarquons, en effet, que la densité diminue avec l'augmentation de la température et que toutes les valeurs sont dans les normes et proches les unes des autres.

Il faut aussi noter que les huiles fortement acides ont une densité inférieure à celles des huiles neutres correspondantes ; et aussi les acides gras ont une densité inférieure à celle de leurs glycérides. [41]

b. Tenue à froid :

Après avoir verser l'échantillon d'huile à analyser dans un tube à essai cylindrique à fond plat dont le bouchon est muni d'un thermomètre qui nous indiquera, au refroidissement dans un bain de glace, la température à laquelle l'huile deviendra trouble (point de trouble), puis la température à laquelle le fluide cessera de couler (point d'écoulement). Les résultats trouvés sont notés dans le tableau 21 :

Tableau 21 : **Mesure du point de trouble et point d'écoulement**

	H 01	H 02	H 03	H 04
Point de trouble (°C)	3	3	3	3
Valeurs limites (°C)	[1 ; 5]			
Point d'écoulement (°C)	-5	-7	-7	-7
Valeurs limites (°C) [31]	>-10			
norme]	NF T60-105			

A haute température, les huiles brutes ne posent aucune difficulté au niveau de la combustion, mais les cires contenue dans ces huiles sont problématiques à froid. Ceci explique le point d'écoulement relativement élevé de l'huile brute par rapport aux autres huiles : l'huile brute subit un décirage lors de son raffinage. (Voir annexe 01).

c. Indice de réfraction :

Après avoir déposé une goutte d'huile à analyser sur le prisme du réfractomètre, et le régler de façon à avoir une séparation des deux zones (claire et obscure), la lecture de l'indice de réfraction se fera directement à travers l'oculaire. Ces expériences sont faites à une température de 20°C, les résultats obtenus pour les différentes huiles sont données dans le tableau 22 :

Tableau 22 : Mesure de l'indice de réfraction

	H 01	H 02	H 03	H 04
Indice de réfraction	1.4760	1.4759	1.4752	1.4759
Valeurs limites [31]	[1.468 ; 1.475]			
norme	ISO 6320			

Nous constatons que l'indice de réfraction de l'huile brute est supérieur à celui de l'huile raffinée et des huiles usagées, et ceci est prévisible du fait que l'huile brute a subi une décoloration.

Nous pouvons même déduire à partir de ces résultats que la couleur de l'huile brute est plus prononcée que celles des autres huiles.

d. Viscosité :

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

La mesure de la viscosité par la méthode d'Ubbelohde se fait comme indiqué ci-dessous : (fig.15) :

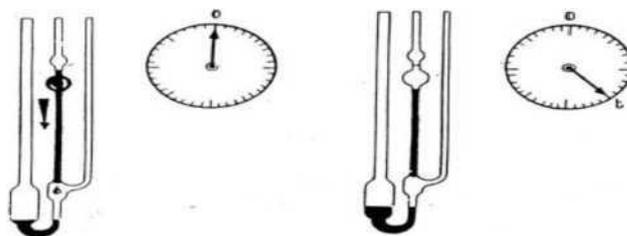


Fig.15 : Mesure de la viscosité par la méthode d'Ubbelohde

Après des essais peu concluants avec ce dispositif, nous avons opté pour la méthode d'Engler, ou nous avons mesuré la durée d'écoulement de 200 ml de chaque échantillon d'huile à travers l'orifice calibré du viscosimètre Engler ; puis nous avons divisé la valeur obtenue par la durée d'écoulement de 200 ml d'eau distillée à 20 °C qui est de 50.6 s.

Le rapport est exprimé en °E ; pour convertir les °E en centistokes, nous utilisons la table donnée dans l'annexe 04. Les résultats trouvés à une température de 20°C, sont les suivants (tableau 23) :

Tableau 23 : Mesure de la viscosité à 20°C

		H 01	H 02	H 03	H 04
1^{er} essai	t (s)	500	477	618	591
	Viscosité (°E)	9.88	9.42	12.21	11.68
	Viscosité (cSt)	75.1	72.0	99.1	98.0
2^{eme} essai	t (s)	496	487	617	587
	Viscosité (°E)	9.80	9.62	12.19	11.60
	Viscosité (cSt)	75.0	73.3	99.0	98.5
Valeurs limites (cSt)		[50 ; 80]			
norme		NF EN 12846			

Nous avons mentionné précédemment que lors de la friture les acides gras insaturés forment des dimères tels que les dehydrodimers, les dimères saturés, et les composés polycycliques comme les polymères acides, ceci explique l'augmentation de la viscosité des huiles de friture (dans l'huile alimentaire : soja, colza, tournesol et maïs ou leurs mélanges, nous avons plus d'acides gras insaturés que d'acide gras saturés (tableaux 3 et 4)).

La viscosité augmente aussi avec l'oxydation, et diminue en fonction de l'insaturation ainsi qu'avec le chauffage. C'est pour cela que nous avons jugé nécessaire de mesurer la viscosité à une température de 40°C, d'autant que cette température est souvent spécifiée dans les normes [13]. Les résultats obtenus figurent dans le tableau 24 :

Tableau 24 : Mesure de la viscosité à 40°C

	H 01	H 02	H 03	H 04
t (s)	252	243	242	287
Viscosité (°E)	4.70	4.80	4.79	5.68
Viscosité (cSt)	35.0	35.6	35.5	43.0

Nous remarquons en effet, que les viscosités diminuent avec l'augmentation de la température.

e. Couleur :

Pour cet essai, nous allons remplir des petits tubes que nous allons placer dans le colorimètre (ce dernier doit être d'abord calibré avec de l'eau dont l'absorbance correspond à 0). La valeur de l'absorbance sera lue directement à partir de l'appareil, les résultats sont indiqués dans le tableau 25 :

Tableau 25 : Mesure de l'absorbance

	H 01	H 02	H 03	H 04
Absorbance A	0.151	0	0.013	0.0305

L'absorbance de l'huile brute est plus importante que celle de l'huile raffinée, étant donné que cette dernière a subi un traitement de décoloration et que l'huile raffinée doit avoir un aspect limpide et brillant, peu colorée et des caractéristiques organoleptiques neutres pour répondre aux attentes du consommateur.

La variation de la couleur des huiles usagées est due à leur oxydation au cours de la friture.

VI.I.3.2 Analyse chimique :

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

a. Acidité :

L'acidité est la quantité d'acide gras libre exprimée en pourcentage (%) d'acide oléique.

Pour la mesure de l'acidité des différentes huiles, nous avons besoin de :

Matériels

- ✚ Burette 25 ml
- ✚ Erlenmeyer 250 ml
- ✚ Eprouvette 50 ml

Solutions

- ✚ Phénolphtaléine
- ✚ Solution KOH 0.1 N
- ✚ Solvant : mélange de 25 ml d'éther-di-éthylique et de 25 ml d'éthanol

Nous commençons par peser 20 g de chaque échantillon d'huile, que nous rajouterons à 50 ml du mélange d'éther-di-éthylique et d'éthanol (25-25 v/v) et quelques gouttes de phénolphtaléine. Le tout sera titré au KOH (0.1 N) jusqu'à l'obtention d'un virage (couleur rose).

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

$$Ia = \frac{56.1 * V(KOH) * C(KOH)}{M}$$

Avec : V(KOH) : volume du titre

C(KOH) : concentration de la solution de KOH (0.1 N)

M : prise d'essai (20 g)

L'acidité sera alors égale à : l'indice d'acidité /2

Les résultats obtenus sont notés dans le tableau 26 :

Tableau 26 : Mesure de l'acidité

	H 01	H 02	H 03	H 04
Acidité (%)	0.15	0.03	0.04	0.07
Valeurs limites (%)	≤ 2			
norme	ISO 660			

L'acidité de l'huile brute est relativement élevée mais une fois cette huile traitée, son acidité diminue (H02).

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

b. Indice de saponification :

Pour la mesure de l'indice de saponification, nous avons besoin des produits et matériels suivants :

Matériels

- ✚ Erlenmeyer 250 ml
- ✚ Pipette
- ✚ Burette
- ✚ Papier filtrant (afin d'éliminer les impuretés et les traces d'eau)

Solutions

- ✚ Phénolphtaléine
- ✚ Solution KOH 0.5 N
- ✚ HCl 0.5 N

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

- ✓ On prend l'huile à analyser qu'on filtre avec un papier filtrant afin d'éliminer les impuretés et les traces d'eau,
- ✓ On pèse 2 ± 0.001 g d'huile dont on lui ajoute 25 ml de la solution basique d'alcool dans l'erlenmeyer à l'aide d'une pipette,

- ✓ On porte à ébullition lente pendant 1 h,
- ✓ On écarte le condenseur et on ajoute (lorsque le produit est encore chaud) 4 à 5 gouttes de phénolphtaléine,
- ✓ On prépare la détermination de l'essai à blanc de la même manière,
- ✓ On titre avec HCl 0.5N jusqu'à la disparition de la couleur rose.

L'indice de saponification se calculera ainsi avec la relation suivante:

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

Avec : IS : Indice de saponification

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

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

C_{HCl} : concentration de la solution d'acide chlorhydrique en mol/l

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

m : masse d'huile exactement pesée en g

Le volume à blanc V_T étant égale à 21.5 ml, les résultats obtenus sont notés dans le tableau 27 :

Tableau 27 : Mesure de l'indice de saponification

	H 01	H 02	H 03	H 04
Is (mg/g)	193	188	218	197
Valeurs limites	[182 ; 196]			
norme	NF ISO 3657			

On remarque des valeurs élevées, notamment pour l'échantillon H 03 qui est au-dessus de la norme, et ceci est dû à la réaction d'oxydation et de craquage que peut subir cette huile.

Le raffinage de l'huile brute est un phénomène qui permet l'élimination des traces de savons, c'est pour cela que l'indice de saponification de l'huile raffinée est moins important que celui de l'huile brute.

c. Indice d'iode :

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

Matériels

- + Erlenmeyer 250 ml
- + Burette
- + Eprouvette 250 ml

Solutions

- + Cyclohexane
- + Réactif de Wijs
- + KI à 10%
- + Thiosulfate de sodium à 0.1 N
- + Thiodène

Dans un erlenmeyer bouché, il nous faut introduire :

- ✓ Une masse voisine exacte voisine de 0.2 g de corps gras
- ✓ 10 ml de cyclohexane
- ✓ 10 ml du réactif de Wijs

L'erlenmeyer est ensuite bouché et maintenu dans l'obscurité pendant 30 min, une fois ce temps écoulé, nous ajoutons 100 ml d'eau distillée et 20 ml de KI.

Nous doserons ensuite par une solution de thiosulfate de sodium (0.1 N) en présence de thiodène.

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

$$Ii = \frac{N * (V_0 - V) * 12.69}{P}$$

Avec : N : normalité du thiosulfate de sodium

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

V_0 : volume du thiosulfate de sodium utilisé pour l'essai à blanc (ml)

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

Dans notre cas, nous n'avons pas pu mesurer l'indice d'iode par cette méthode, en raison du **manque considérable de produits** ; pour contourner cette difficulté, nous avons cherché une corrélation simple qui pourra nous aider à calculer l'indice d'iode.

Ainsi, si nous mesurons la densité et l'indice de saponification, nous pourrons déduire la valeur approximative de l'indice d'iode par la relation de Lund [39] :

$$Ii = \frac{(d - 0.8467 - 3 * 10^{-4} * I_s)}{14 * 10^{-5}}$$

Les résultats sont donnés dans le tableau 28 :

Tableau 28 : Calcul de l'indice d'iode

	H 01	H 02	H 03	H 04
Ii (cg_{iode} / g_{huile})	117	122	67	116
Valeurs limites	[5 ; 138]			

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

d. Indice de cétane :

En utilisant la corrélation donnée dans le chapitre précédent, qui est fonction de l'indice d'iode et de l'indice de saponification, nous obtenons les résultats donnés dans le tableau 29 suivant :

Tableau 29 : Calcul de l'indice de cétane

	H 01	H 02	H 03	H 04
Ic	48.0	47.9	56.2	47.9
Valeurs limites	>47			

La neutralisation est une des étapes du raffinage de l'huile brute (voir annexe 01), cette étape limite l'oxydation de l'huile et donc son indice de cétane qui mesure sa capacité à l'auto inflammation.

Partie II :

Pour régénérer les huiles usagées (nous avons choisi l'huile la plus usagée H 04 de restauration), et nous avons procédé avec 3 types de bentonite :

- ☞ Bentonite brute
- ☞ Bentonite séchée à 110°C pendant 24h
- ☞ Bentonite activée à l'acide HCl à 5%.

VI.II.1 Préparation des échantillons de bentonite :

- ★ Bentonite brute :

La bentonite est déshydratée jusqu'à poids constant à l'étuve sous une température de 105 à 110°C. Ensuite, elle est broyée dans un mortier et par tamisage, les fractions recueillies sont celles ayant un diamètre < 500 µm.

★ Méthodes d'activation de la bentonite :

Pour l'ensemble des opérations d'activation effectuées, la bentonite est préalablement broyée et tamisée.

a) Activation thermique

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

Le séchage d'une bentonite à une température de 110°C, permet l'élimination de l'eau fixée entre les feuillets caractérisant sa structure. Une augmentation de cette température jusqu'à 700°C provoque le départ de l'eau de constitution et la destruction d'impuretés telles que les carbonates de calcium, ce qui affecte les pores et la surface spécifique de la bentonite et par conséquent sa capacité adsorptionnelle [32], [34].

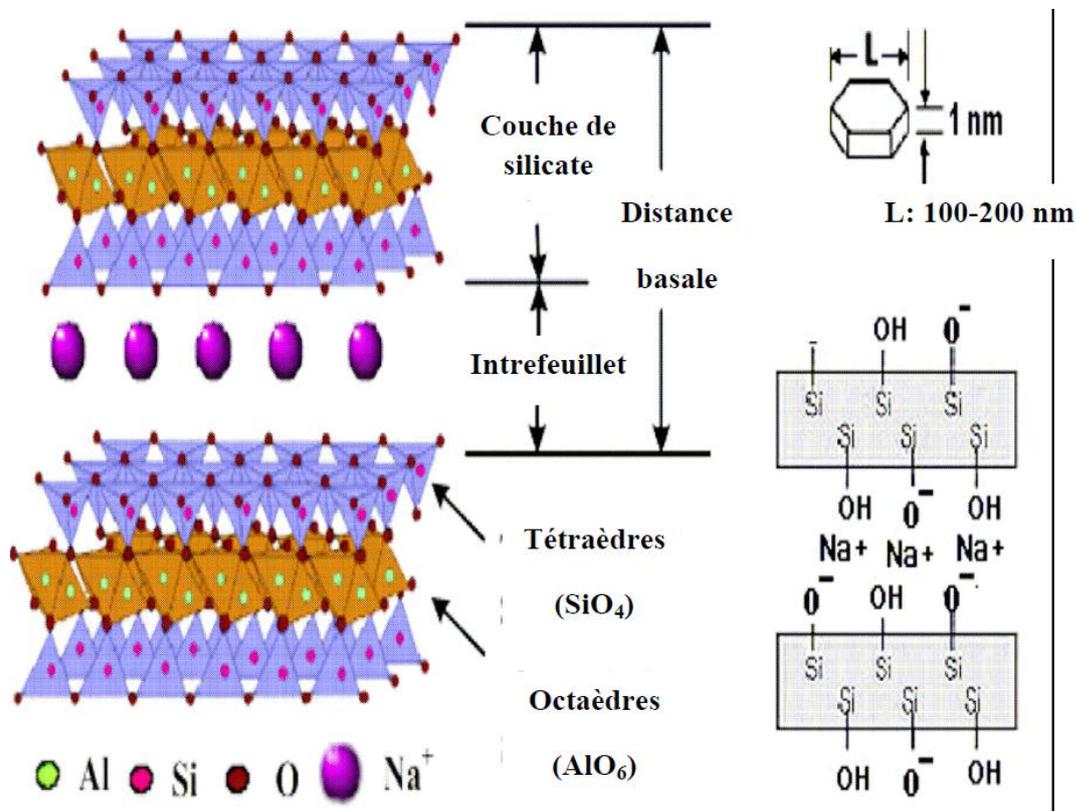


Fig.16 : Structure cristallographique de la montmorillonite [43], [44], [45]

Dans cette étude, l'échantillon de bentonite est traité thermiquement à une température de 110°C pendant 24 heures.

b) Activation chimique à chaud :

L'activation acide a été effectuée à l'aide d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 5 % massique (préparée comme indiqué dans l'annexe 06). La proportion d'acide pur utilisé est de 35% par rapport à la masse de terre. La suspension est maintenue pendant 6 heures sous agitation à une température constante, d'environ 98 °C. [32], [33], [34]

L'activation à chaud est réalisée dans un ballon de 500 ml, muni d'un réfrigérant, ou nous mettons en contact 137 ml de la solution d'acide HCl 5% avec 20 g de bentonite brute.

Après activation chimique, les cations échangeables (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ ...) vont être remplacés par des ions H^+ qui confèrent le caractère acide à la bentonite activée, duquel dépend l'amélioration du pouvoir de sorption [33].

VI.II.2 Mode opératoire de l'activation acide :

Dans un réacteur de 500 ml muni d'un réfrigérant, d'un agitateur et d'un thermomètre, nous introduisons la bentonite puis la solution d'acide chlorhydrique à 5 %. Notons que l'utilisation de cet acide minéral à cette concentration est le résultat expérimental obtenu lors de travaux précédents. [44]

Le mélange est alors chauffé jusqu'à environ 98°C , température que nous maintenons constante durant tout le processus d'activation au moyen d'un bain-marie. L'agitation a été maintenue pendant toute la durée du traitement pour éviter qu'une attaque locale trop vive ne détruise les minéraux argileux. Le temps de contact, initialement fixé à 6 h [45], est déterminé à partir de l'instant où la température de la suspension atteint 98°C environ. La bentonite activée est, par la suite, filtrée, puis lavée avec de l'eau distillée jusqu'à ce que la totalité des anions (Cl^-) introduits par ce traitement acide soit éliminée. Nous le vérifions par action d'une solution saturée de nitrate d'argent (AgNO_3) sur le filtrat. L'absence de précipité blanc de chlorure d'argent (AgCl) indique l'élimination des ions (Cl^-).

L'activation acide mène vers :

- ☞ L'élimination de certaines impuretés telles le calcaire, la dolomie...
- ☞ Le remplacement des cations en position échangeable (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ ...) par des cations H^+
- ☞ L'élimination de l'eau et de certains cations métalliques (Li^+ , Ti^{4+} ...)
- ☞ La possibilité d'élimination des ions hydroxyles (OH^-) du réseau de montmorillonite
- ☞ Le changement du caractère des liaisons internes
- ☞ Le remplacement de l'aluminium par l'hydrogène et passage d' Al^{3+} , Fe^{2+} en solution
- ☞ L'apparition de défauts dans la structure cristalline
- ☞ L'augmentation du volume poreux
- ☞ L'augmentation de la surface spécifique

Mais, il arrive que cette activation acide ait un effet néfaste sur la capacité de sorption de certaines bentonites. Certains auteurs ont montré qu'une activation jusqu'à 5 % en acide

diminue la capacité de sorption des bentonites de 15 % et, au fur et à mesure que cette concentration en acide augmente, cette sorption diminue [48].

VI.II.3 Traitement des huiles de friture à la bentonite :

Pour le traitement des huiles de friture à la bentonite, nous avons utilisé des pourcentages massiques différents (masse de bentonite / masse d'huile usagée), soit 1%, 1,3%, et 1,5%. Le choix de ces valeurs est basé sur celui pratiqué industriellement lors du raffinage de l'huile [40]. Ce traitement est réalisé de la même façon pour les trois types de bentonite (brute, séchée à l'étuve et activée à l'acide). Nous commençons notre traitement par :

- ✓ Peser les masses d'huiles usagées, que nous envisageons de traiter par des quantités différentes de bentonite
- ✓ Peser les différentes quantités de terre décolorante correspondants aux différents pourcentages utilisés, 1%, 1.3% et 1,5%
- ✓ Introduire dans trois ballons les masses d'huile pesées auparavant
- ✓ Laisser chauffer à une température de 100°C sous agitation
- ✓ Ajouter progressivement la quantité de terre pesée auparavant, dans les trois ballons
- ✓ Laisser le traitement s'effectuer pendant 25 min
- ✓ Filtrer les échantillons puis analyser

Nous allons noter nos échantillons d'huiles régénérées à la bentonite comme suit (tableau 30) :

Tableau 30 : Echantillons des huiles régénérées

Echantillons	Notation
Huile régénérée à la bentonite brute	H 05
Huile régénérée à la bentonite séchée	H 06
Huile régénérée à la bentonite activée à l'acide	H 07
Biodiesel	H 08

Le biodiesel H 08 est un ester d'huile végétale de soja transestérifiée, il a été obtenu suite un travail de transestérification [49].

VI.II.4 Analyses physico-chimiques :

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

VI.II.4.1 Analyse physique :

a. Densité :

Tableau 31 : Mesure de densité

	H 05			H 06			H 07	
	1%	1.3%	1.5%	1%	1.3%	1.5%	1%	1.5%
Densité (20°C)	0.921	0.920	0.919	0.921	0.919	0.919	0.920	0.920
Densité H04	0.921							
Densité H08	0.885							

Les valeurs trouvées sont proches mais nettement supérieures à celle du biodiesel.

b. Tenue à froid :

Tableau 32 : Mesure du point de trouble et point d'écoulement des huiles régénérées

	H 05			H 06			H 07	
	1%	1.3%	1.5%	1%	1.3%	1.5%	1%	1.5%
Point de trouble (°C)	2	2	1.5	1	3	1	2	2
Point d'écoulement (°C)	-6	-7	-7	-8	-9	-9	-10	-10
Tenue à froid H 04	Point de trouble (°C)						3	
	Point d'écoulement (°C)						-7	
Tenu à froid H 08	Point de trouble (°C)						1	
	Point d'écoulement (°C)						-4	

Les résultats sont plus satisfaisants pour l'échantillon H07, ce qui laisse supposer que le traitement acide est bénéfique pour les propriétés de la bentonite.

Nous constatons une valeur élevée du point d'écoulement pour le biodiesel ceci est du à la taille réduite de ses molécules par rapport à celle de l'huile et que ce dernier ne contient pas d'additifs permettant la diminution de son point d'écoulement (car ce n'est pas un biodiesel commercial).

c. Indice de réfraction :

Tableau 33 : Mesure de l'indice de réfraction des huiles régénérées

	H 05			H 06			H 07	
	1%	1.3%	1.5%	1%	1.3%	1.5%	1%	1.5%
Indice de réfraction	1.4745	1.4740	1.4749	1.4750	1.4751	1.4750	1.4735	1.4735
Indice de réfraction H 04	1.4759							
Indice de réfraction H 08	1.4580							

Nous constatons que l'indice de réfraction des huiles régénérées à la bentonite reste nettement supérieur à celui du biodiesel.

d. Viscosité :

Tableau 34 : Mesure de la viscosité des huiles régénérées

	H 05			H 06			H 07	
	1%	1.3%	1.5%	1%	1.3%	1.5%	1%	1.5%
v (cSt) (20°C)	99.15	99	97.9	98.5	99.35	98.05	98.5	97.7
v H 04 (cSt) (20°C)	98.5							
v H 08 (cSt) (20°C)	8.5							

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

e. Couleur :

Tableau 35 : Mesure de l'absorbance des huiles régénérées

	H 05			H 06			H 07	
	1%	1.3%	1.5%	1%	1.3%	1.5%	1%	1.5%
Absorbance	0.012	0.01	0.009	0.01	0.01	0.01	0.012	0.007
Absorbance H 04	0.0282							
Absorbance H 08	0.17							

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

VI.II.4.2 Analyse chimique :

a. Acidité :

Nous allons procéder de la même manière que pour la mesure de l'acidité des huiles mères (partie I) ; les résultats obtenus sont notés dans le tableau 36 :

Tableau 36 : Mesure de l'acidité des huiles régénérées

	H 05			H 06			H 07	
	1%	1.3%	1.5%	1%	1.3%	1.5%	1%	1.5%
Acidité (%)	0.064	0.063	0.060	0.062	0.060	0.042	0.047	0.042
Acidité H 04 (%)	0.07							
Acidité H 08 (%)	0.028							

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

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

b. Indice de saponification :

De la même manière que pour la détermination de l'indice de saponification des premiers échantillons d'huiles, on obtient les résultats suivants pour les huiles régénérées (tableau 37) :

Tableau 37 : Mesure de l'indice de saponification des huiles régénérées

	H 05			H 06			H 07	
	1%	1.3%	1.5%	1%	1.3%	1.5%	1%	1.5%
Is (mg(KOH)/g)	195	195	194	192	190	188	190	190
Is H 04	197							
Is H08	/							

c. Indice d'iode :

De même pour l'indice d'iode ou les résultats sont donnés dans le tableau 38 :

Tableau 38 : Calcul de l'indice d'iode des huiles régénérées

	H 05			H 06			H 07	
	1%	1.3%	1.5%	1%	1.3%	1.5%	1%	1.5%
Ii (cg_{iode}/g_{huile})	113	106	101	119	109	114	116	116
Ii H04	116							
Ii H08	/							

Plus le degré d'insaturation est élevé, plus la réactivité de cette huile augmente. L'augmentation de la réactivité d'une huile conduit à sa polymérisation. La polymérisation est accélérée à des températures supérieures à 100° C. Avec les températures à l'intérieur d'un

moteur diesel excédant les 100°C, la polymérisation est possible et réelle, donc lorsque les huiles végétales sont utilisées, un compromis doit être trouvé entre un haut point de solidification associé aux huiles hautement saturées et, un haut taux de réactivité associé aux huiles insaturées.

Selon le calcul, l'indice d'iode a diminué après le traitement de régénération de l'huile végétale, ces résultats sont intéressants car l'indice d'iode d'un biodiesel doit être inférieur à 120

d. Indice de cétane :

Par calcul, nous obtenons les résultats donnés dans le tableau 39 :

Tableau 39 : Calcul de l'indice de cétane des huiles régénérées

	H 05			H 06			H 07	
	1%	1.3%	1.5%	1%	1.3%	1.5%	1%	1.5%
Ic	49	50	52	50	51	50	49	49
Ic H04	47.9							
Ic H08	/							

L'indice de cétane calculé pour les esters méthyliques des huiles végétales est proche de l'indice de cétane d'un carburant diesel normal et même plus élevé que celui de certains carburants diesel.

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

Conclusion :

Le traitement à la bentonite a pour but d'éliminer des matières colorantes indésirables, des restes de savon, des traces de métaux lourds ou éventuellement des produits d'autoxydation présents dans les huiles.

Lors du traitement à la bentonite nous avons remarqué une diminution dans le point d'écoulement et une légère diminution de la viscosité, ceci peut nous informer que le traitement à la bentonite peut adsorber les produit de polymérisation (dimère, les polymères acides...) ; nous avons aussi remarqué une nette amélioration en ce qui concerne l'acidité.

Le traitement à la bentonite acidifiée est le traitement qui a donné les résultats les plus satisfaisants et les plus proches des normes du biodiesel.

Conclusion générale

L'utilisation de l'huile végétale est en plein développement dans le secteur non-alimentaire ; cela résulte de leurs caractéristiques, de leur origine renouvelable et de leur caractère biodégradable. La formule maintenant usitée « de l'or noir à l'or vert » illustre ce nouvel engouement pour une chimie basée sur les agroressources de notre planète. Le développement des biocarburants (esters d'huiles végétales) en est un exemple.

Dans le contexte général de la recherche de nouveaux carburants d'origine renouvelable et en particulier de nouvelles ressources en biofuels, ce travail avait pour souci principal la rectification et le recyclage d'huiles de friture usagées (Waste Cooking Oil) par le biais d'une régénération.

Le sujet en lui-même n'est pas originale, la littérature s'en faisant largement l'écho, cependant la matière choisie pour la régénération à savoir la bentonite algérienne revêt un certain intérêt car elle est disponible et a déjà fait ses preuves dans d'autres domaines de la dépollution.

Notre étude a commencé, après le choix de plusieurs échantillon d'huiles : brute, raffinée, usagée et biodiesel, par caractériser physico chimiquement ces échantillons par le biais d'essais normalisés, afin d'en déterminer les principales caractéristiques ayant un impact dans leur utilisation : la densité, la viscosité, les points de trouble et d'écoulement et différents indices : indice d'acide, indice de saponification indice d'iode et indice de cétane.

Puis nous avons préparé plusieurs échantillons de bentonite : brute, séchée et activée à l'acide chlorhydrique, destinés à être utilisés pour traiter l'huile usagée. Les essais de régénération par mise en contact de l'huile avec la bentonite, ont été suivis de mesure de caractérisation physico-chimiques afin d'évaluer l'impact des traitements sur les principales propriétés des huiles. Une comparaison avant/après a permis d'observer que certaines propriétés telles que la couleur, l'acidité et les points d'écoulement et de trouble varient plus que d'autres. Cependant, les paramètres principaux que sont : la viscosité l'indice de saponification restent peu affectés et demeurent quelque peu différents des normes.

C'est pourquoi d'autres traitements physiques ou chimiques devraient être envisagés pour que les huiles usagées puissent être utilisées comme biodiesel tout en respectant les spécifications de celui-ci, notamment en ce qui concerne les caractéristiques principales que sont la viscosité, la tenue au froid et l'indice de cétane.

Références

- [1] : <http://www.leshuiles.fr>
- [2] : **Morard aurélie** : Théorie / recherche littérature sur les triglycérides de l'école d'ingénieurs et d'architectes de Fribourg (2009)
- [3] : **Naudet Maurice**: Techniques de l'ingénieur – Les corps gras [k 330]
- [4] : **M. Chanah** : Projet de fin d'étude « Caractérisation physico-chimique des huiles végétales » ENP, Alger 2011
- [5] : http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Huile_alimentaire&oldid=78414831
- [6] : **M. Frénot et E. Vierling** : Biochimie des aliments. Diététique du sujet bien portant. Collection sciences des aliments. Doin éditeurs (2000)
- [7] : <http://www.ifpenergiesnouvelles.fr> (panorama 2011 : les nouvelles technologies de production des biocarburants – états des lieux et enjeux des filières en développement)
- [8] : **Philippe Girard, François Broust et Laurent Van De Stenne** :
Techniques de l'ingénieur– Les biocarburants de seconde génération [re 110] (2008)
- [9] : <http://www.plateforme-biocarburants.ch> (plate-forme biocarburants Suisse)
- [10] : **ALLOUACHE Amina** : Thèse de magister « Etude de matières premières locales non alimentaires pour la production de biocarburants » (2012) [11]: **Laura Azocar, Gustavo Ciudad, Hermann J. Heipiere et Rodrigo Navia**: Biotechnological processes for biodiesel production using alternative oils. Appl Microbiol biotechnol 88:621-636 (2010)
- [11] : **Acien Fernandez, Fernandez Sevilla, Sanchez Perez, Molina Grima et Chisti** : Airlift-driven external-loop tubular photobioreactors for outdoor production of microalgae: assessment of design and performance (2001)
Chem. Eng. Sci. 56, 2721–2732.
- [12]: **Laura Azocar, Gustavo Ciudad, Hermann J. Heipiere et Rodrigo Navia**:
Biotechnological processes for biodiesel production using alternative oils. Appl Microbiol biotechnol 88:621-636 (2010)
- [13] : **Etienne Poitrat** : techniques de l'ingénieur– Les biocarburants [be 8550] (2006)
- [14] : **Ashok Pandey** : Handbook of plant-based biofuels. CRC press Taylor & Francis Group (2009)

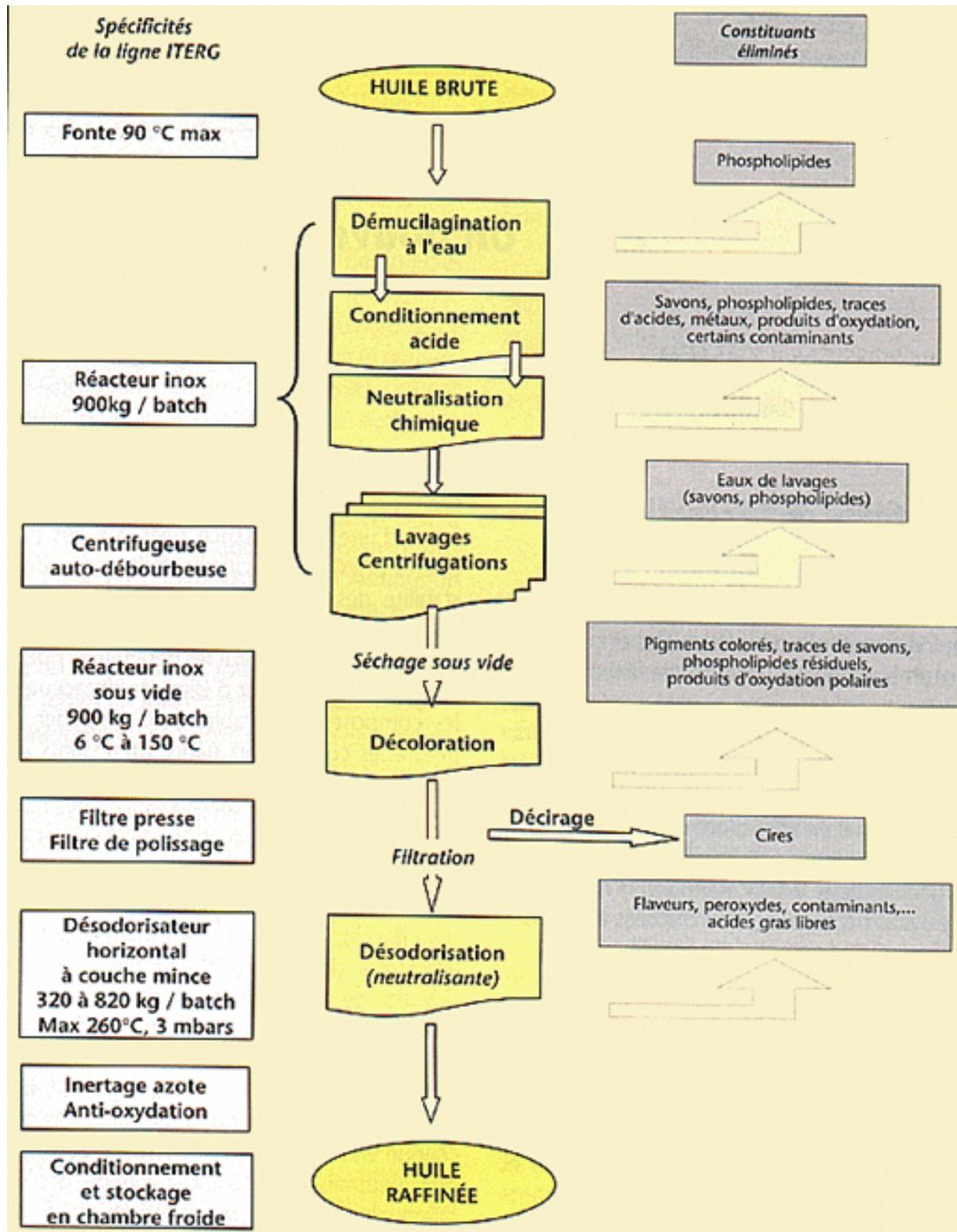
- [15] : **P.N Mascia, Jürgen Scheffran, Jack M. Widholm** : Plant biotechnology for sustainable production of energy and co-products, biotechnology in agriculture and forestry 66, DOI 10.1007/978-3-642-13440-1_8. (2010)
- [16] : **Nenad Kukulj et Tomislav Kurevija** : Energy and Environmental significance of an alternative fuels utilization produced with to liquid technology. IN survival and sustainability environmental concerns in the 21st Century. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2011)
- [17] : **Jan C.J Bart, Natale Palmeri et Stefano Cavallaro** : Biodiesel science and technology from soil to oil. Published by Woodhead publishing limited, Abington Hall, Granta Park, Great Abington, Cambridge CB21 6AH, UK (2010)
- [18] : **Cirad** : Guide technique pour une utilisation énergétique des huiles végétales / Patrick Rousset, coordonnateur.- Brasilia : 288p. (2008)
- [19] : **Aliou Oustame Haïdara** : Valorisation d'une huile végétale tropicale : l'huile de pourghère (1996)
- [20] : <http://www.alterenergies.org/doku.php>
- [21] : **Catherine Brodeur** : La production du biodiesel à partir de cultures oléagineuses (2008)
- [22] : **J.L. LANOISELLE** : Contribution à l'étude du pressage des graines oléagineuses, mécanisme de pressage et modélisation (huile d'olive). Thèse de doctorat de l'université Paris XII (2004)
- [23] : **Lien-Huong Huynh, Novy S. Kasim et Yi-Hsu Ju** : Alternative feedstocks and conversion processes, Chapter 16, p 376-378
- [24] : **M.G Kulkarni, A.K Dalai** : Waste Cooking Oil -An Economical Source for Biodiesel: a review. Ind. Eng. (2006)
Chem. Res. 45, 2901–2913.
- [25] : **Y. Ali et M.A Hanna**: Alternative diesel fuels from vegetable oils. Bioresources technol (1994); 50:153-63
- [26] : <http://energie-verte.blogspot.com/2007/06/recyclage- huile-bio-diesel.html>
- [27] : **Mohammad Arif et Dr.Zakwan Ahmed** : Biodiesel jatropha curcas (a promising source). Satish serial publishing house.403, express tower, commercial complex, azadpur, delhi-11 0033 India (2009)
- [28] : **Luisa Gouveia** : Microalgae as a feedstock for biofuels. Springer Heidelberg Dordrecht London New York (2011)
- [29] : biofuels-platform.ch/infos/production.php ; energie.cnrs.fr/2011/ATELIERS2011

- [30] : <http://www.recherchebentonite-wikipedia.fr>
- [31] : **J.F Demarcq** : Raffinage des huiles minérales par traitement à la terre 1958
- [32] : **A. Bendjama** : Thèse de magister « Etude des bentonites algériennes. » ENP, Alger 1982.
- [33] : **R. Issadi** : Thèse de magister, « Elaboration de nouveaux adsorbants à base de la bentonite » ENP, Alger 1990
- [34] : **S. Korichi** : Thèse de magister, « Etude de l'activation de la bentonite algérienne par des méthodes classiques et sous irradiations micro-ondes. Application à l'adsorption de l'uranium » ENP, Alger 2006
- [35] : **Gérard Dallemagne** : Techniques de l'ingénieur– Fluides hydrauliques : méthodes d'analyses [bm6017] (2006)
- [36] : **Michel Ollé** : Techniques de l'ingénieur– Analyse des corps gras [P 332]. Direction générale de la concurrence, de la consommation et de la répression des fraudes. Laboratoire interrégional de Montpellier (2008)
- [37]: [http:// wikipedia.org/w/index.php?title=Colorim%C3%A9trie&oldid=77780859](http://wikipedia.org/w/index.php?title=Colorim%C3%A9trie&oldid=77780859).fr
- [38] **T. REZANKA et H. REZANKOVA**: Characterization of fatty acids and Tri glycerol in vegetable oils by gas chromatography and statistical analysis. Analytical chemical Acta, 1999, Vol.398, p.253-261
- [39] : **Mactar DIOP**: Production de biodiesel à partir de l'huile de JATROPHA (2009)
- [40] : **M. KEBOUCHI** : Raffinages des huiles végétales « Rapport de stage dans l'usine de Cevital ». Bejaia (2008).
- [41] : Les biocarburants un atout pour l'indépendance énergétique, l'agriculture et l'environnement. Fiche 2 : un développement dans le monde entier. Ministère de l'agriculture et de la pêche. Fév. 2007
- [42]: **Eugene Avallone et Theodore Baumeister III**: Standard handbook for mechanical engineers 10th edition, New York, McGraw-Hill, 1995, 1683p
- [43] : **A. Mohanty** : in: Proc. Pira Int. Conf., Miami, FL, February 22–24, 2005.
- [44] : **M. Kato, A. Usuki, in : T.J. Pinnavaia, G.W Beall** (Eds) ,Polymer-caly nanocomposites, John Wiley & Sons Ltd, New York, p97 (2000), p. 97.
- [45] : **Khaled Batouche** : Thèse de magister « Intercalation de liquides ioniques dans les argiles » (2010)

- [46] : **T. Guendouzi** : Contribution à l'étude et à la régénération des huiles usagées moteur. Thèse de magister, Ecole nationale polytechnique, Alger(1991).
- [47] : **F.D Ovcharenko** : Propriétés hydrophiles des argiles et minéraux argileux. AN, USSR, Kiev (1961).
- [48] : **F. Mohellebi, A. Bouchekhou1, N. Harbi1, R. Hadjoudj1 et C. E. Chitour** : Étude de la purification d'huiles usagées de type «moteur» au moyen d'une argile montmorillonitique *Rev. IFP*, Vol. 54 (1999), No. 3, p. 403-418
- [49] : **M. Chergui** : doctorat en cours « Obtention du biodiesel à partir des huiles de friture » ENP, Alger

Annexe 01

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



Annexe 02

Le tableau suivant donne les différences entre le biodiesel et l'huile végétale-carburant :

Matières premières	<ul style="list-style-type: none"> ★ Huiles végétales pures (huile de soja, de canola, de palme...) ★ Huiles de friture recyclées ★ Graisses animales 	<ul style="list-style-type: none"> ★ Huiles végétales pures ★ Huiles de friture recyclées
Procédé	Transestérification	Décantation et filtration
Modification de moteurs	Aucune n'est requise	Modifications mineures au véhicule : ajout d'un réservoir pour réchauffer le carburant
Respect et garanties	Equipementiers et fabricants de moteurs respectent leurs garanties jusqu'à B20 mais la plupart recommandent de ne dépasser B5	Garanties invalidées
Normes de qualité applicables	<ul style="list-style-type: none"> ★ ASTM D6751 pour le B100 ★ CAN/ONGC 3.520 pour le B2 et le B5 	Il n'existe aucune norme de qualité applicable
Programme d'assurance qualité existants	<ul style="list-style-type: none"> ★ Accréditation BQ-9000 pour les producteurs ★ Certification BQ-9000 pour les distributeurs 	Il n'existe aucun programme d'assurance qualité applicable
Utilisation par temps froid	<ul style="list-style-type: none"> ★ Efficacité jusqu'à B5 avec un biodiesel qui rencontre les normes qualité ★ L'utilisation du 	A tous les niveaux de concentration, 'l'utilisation de ce carburant par temps froid n'est pas recommandée car elle peut occasionner des

	<p>biodiesel représente un plus grand défi par temps froid pour le B20 et le B100, mais on peut gérer la contrainte en utilisant un additif, un système de gestion thermique du carburant ou en laissant les véhicules à l'intérieur en hiver.</p>	pannes.
Problèmes les plus courants	<ul style="list-style-type: none"> ✦ Si le biodiesel ne respecte pas les normes de qualité, il peut occasionner des problèmes d'utilisation. ✦ Le biodiesel est un solvant qui, par nature, agit sur certaines matières. ✦ L'effet solvant du biodiesel à forte concentration (B20 à B100) peut également entraîner, en nettoyant les systèmes encrassés, le colmatage des filtres à carburant. 	Oxydation élevée et risque de contamination résiduelle entraînant le colmatage des filtres, des dommages au niveau des injecteurs et au niveau de la pompe.
Règlement fédéral sur le soufre dans le carburant diesel	L'importation, la production et la vente sont assujetties au règlement.	<ul style="list-style-type: none"> ✦ L'importation, la production et la vente sont assujetties au règlement. ✦ L'autoproduction pour usage personnel n'est pas assujettie au règlement.

Annexes 03

Ce tableau donne les équivalences entre les diverses normes préconisées par les organismes de normalisation Européens et Américains.

Les numéros du tableau renvoient aux commentaires ci-après :

Equivalence des méthodes d'analyse des fluides hydrauliques							
Méthodes d'analyses	ISO	AFNOR (France)	Anciennes AFNOR	ASTM (USA)	IP (UK)	DIN (Allemagne)	GOST (Russie)
Masse volumique⁽¹⁾	3675	NF EN ISO 3675	NF T 60-101	D 1298	160	51757	3900
	12185 ⁽²¹⁾	NF EN ISO 12185 ⁽²¹⁾		D 4052 ⁽²¹⁾			
Viscosité⁽²⁾	3104	NF EN ISO 3104	NF T 60-100	D 445	71	51561 et 2	33
Indice de viscosité				D 2270	73	51563	3153 ⁽³⁾
	2909	NF T 60-136	NF T 60-136	D 2270 ⁽⁴⁾			
Degré de pollution		NF L 41-101/102	NF L 41-101/102	APR 589 ⁽⁵⁾			
Analyse gravimétrique		NF L 41-101/102	NF L 41-101/102	APR 585 ⁽⁵⁾			
Indice de fiabilité	13357-1 et 2 ⁽⁶⁾	NF E 48-690	NF E 48-690				
Point d'écoulement	3016	NF T 60-105	NF T 60-105	D 97	15	51597	1533 ⁽⁷⁾
Point d'éclair⁽⁸⁾	2592	NF EN ISO 2592	NF T 60-118	D 92	36	51584 ⁽⁹⁾	4333
Point de feu⁽¹⁰⁾	2592	NF EN ISO 2592	NF T 60-118	D 92	36	51584 ⁽⁹⁾	4333
Auto-ignition				E 659 ⁽¹¹⁾			
Perte par évaporation				D 972	183 ⁽¹²⁾	51581 ⁽¹³⁾	9566 ⁽¹⁴⁾

Moussage	6247	NF ISO 6247	NF T 60-129	D 892	146		
Teneur en eau	12937	NF EN ISO 12937		D 6304			
			NF T 20-052	D 1744			
Séparation de l'eau	6614	NF ISO 6614	NF T 60-125	D 1401	19 ⁽¹⁵⁾	51589 ⁽¹⁵⁾	1321 ⁽¹⁶⁾
Acidité potentiométrique ⁽¹⁷⁾	6619			D 664	177		1784
Acidité colorimétrique ⁽¹⁸⁾	6618	NF ISO 6618	NF T 60-112	D 974	139	51778 ⁽¹⁹⁾	5985 ⁽²⁰⁾
Pression de vapeur absolue ⁽²²⁾	13016-2	NF EN 13016-2	NF M 07-079-2	D 5191	394	394	

(1) : Masse volumique mesurée directement par la méthode de l'aéromètre.

(2) : Détermination de la viscosité absolue cinématique.

(3) : l'indice de viscosité russe est défini par la relation : $(D_0 - D_{100})/D_{50}$

(4) : détermine un indice de viscosité « extended VI » étendue aux valeurs supérieures à 100.

(5) : Les spécifications APR «Aeronautics Recommended Practice» sont éditées par la Society of Automotive Engineers.

(7) : Chaque fois que l'on sort le récipient pour un examen visuel, on le porte à 50°C.

(8) : Point d'éclair ou point d'inflammabilité.

(9) : La méthode allemande est différente dans son exécution et dans son matériel « appareil Marcusson ». C'est néanmoins une méthode en vase ouvert, comme la méthode de Cleveland.

(10) : Point de feu ou point de combustion.

(12) : La méthode britannique est seulement appliquée aux graisses.

Annexe 04

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

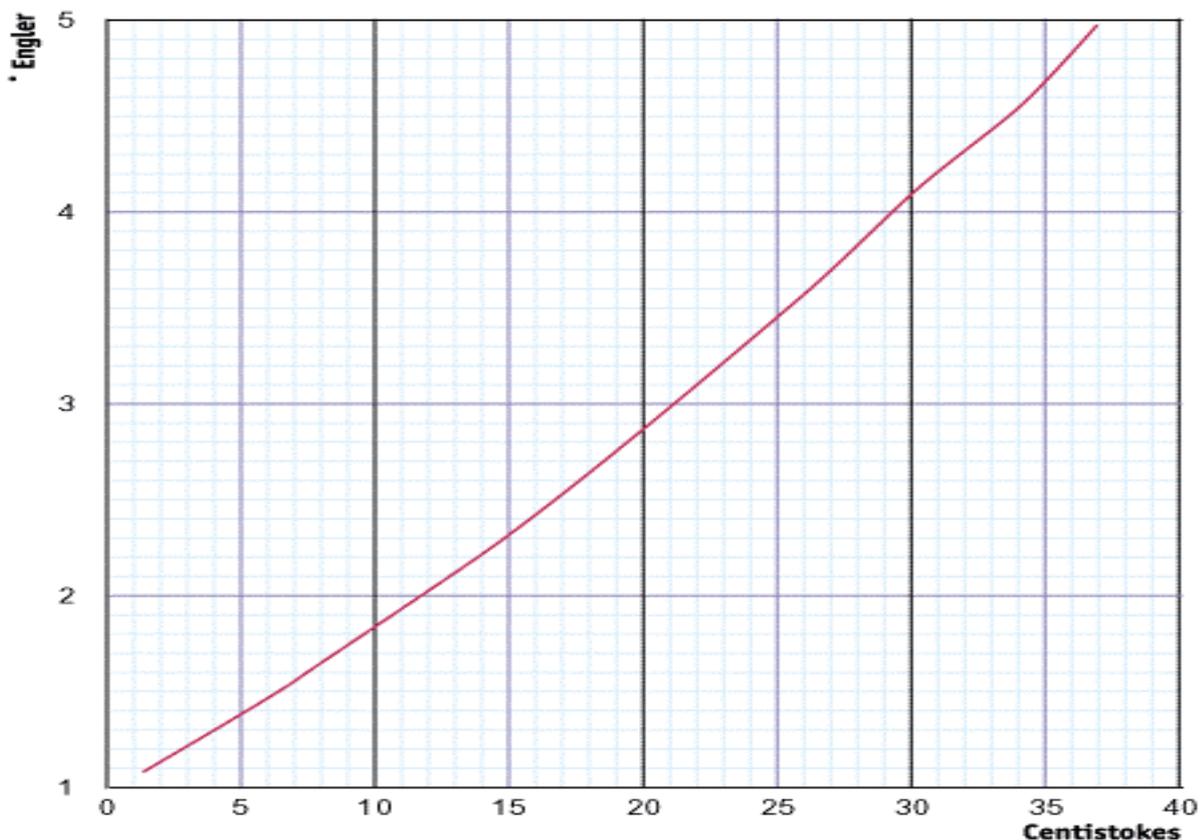
Unités de viscosité (1)		
Système d'unités	Viscosité dynamique	Viscosité cinématique
Equation dimensionnelle	$[\eta] = [M] [L]^{-1} [T]^{-1}$	$[\dot{\gamma}] = [L]^2 [T]^{-1}$
SI	Pa.s	$m^2 \cdot s^{-1}$
CGS	1 Po = 0.1 Pa.s	1 St = $1 \text{ cm}^2 \cdot s^{-1} = 10^{-4} m^2 \cdot s^{-1}$ 1 cSt = $1 \text{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

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

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

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

nous pouvons également utiliser le graphe suivant :



Annexe 05

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

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

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

Annexe 06

Pour nos expériences, nous avons besoin des solutions suivantes :

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

Leur préparation s'est faite comme suit :

1) HCl 0.5 N :

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

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

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

Donc :

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

Volume d'acide à prélever :

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

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

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

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

$$\begin{aligned} V \text{ (l)} &= m' \text{ (g)} / d \text{ (g.l}^{-1}\text{)} \\ &= 49.27 / (1.19 * 10^3) = 41.4 * 10^{-3} \end{aligned}$$

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

2) HCl 5% en masse :

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

Le facteur de dilution étant : $C_1 / C_2 = P_1 / P_2 * d_1 / d_2$

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

$$C_1 / C_2 = 8.59$$

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

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

3) KOH 0.5 N :

La masse molaire du KOH (MM) = $39.0983 + 16 + 1 = 56.098 \text{ g / mol}$

Pour un volume de 500 ml :

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

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

Donc :

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

4) KOH 0.1 N :

La masse molaire du KOH étant égale à $56.098 \text{ g .mol}^{-1}$

Pour un volume de 500 ml :

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

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

Donc :

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

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

La masse volumique de ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, 5\text{H}_2\text{O}$) = $2 * 23 + 2 * 32.1 + 3 * 16 + 5 * 18 = 248.2 \text{ g.mol}^{-1}$

Pour un volume de 1000 ml :

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

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

Donc :

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

Annexe 07

Le tableau suivant nous renseigne sur les spécifications et les méthodes d'essais relatives au gazole moteur (qualité normale et qualité grand froid) (reprises de la norme NF EN 590 ; voir les fascicules de documentation M 15-007 et M 15-022) :

Caractéristiques	Spécifications
Définition	Mélange d'hydrocarbures d'origine minérale ou de synthèse
Masse volumique à 15°C (NF T 60-101 / ISO 3675)	$820 \text{ kg/m}^3 \leq \rho \leq 860 \text{ kg/m}^3$
Distillation (NF M 07-002 / ISO 3405) en % vol (pertes comprises)	< 65 % à 250 °C ≥ 85 % à 350°C ≥ 95 % à 370°C
Viscosité à 40°C (NF T 60-100 / ISO 3104)	$2 \text{ mm}^2/\text{s} \leq \nu \leq 4.5 \text{ mm}^2/\text{s}$
Teneur en soufre (NF T 60-142 / M 07-053)	≤ 0.3 % masse (≤ 0.2 % du 1/10/94 au 30/09/96, ≤ 0.05 % à partir du 1/10/96)
Teneur en eau (NF T 60-154 / ASTM D 1744)	≤ 200 mg/kg
Teneur en cendres (NF EN 26245 / M 07-045)	≤ 0.01 % masse
Teneur en sédiments (DIN 51419)	≤ 24 mg/kg
Corrosion à la lame de cuivre (NF M 07-015 / ISO 2160)	3 h à 50°C : classe 1
Stabilité à l'oxydation (NF M 07-047 / ASTM D 2274)	≤ 25 g / m ³
Indice de cétane mesuré (NF M 07-035 / ISO 5165)	≥ 49
Indice de cétane calculé (ISO 4264)	≥ 46
Carbone Conradson (sur le résidu de distillation 10 % vol) (NF T 60-116 / ISO 10370)	≤ 0.30 % masse
Point d'éclair (NF EN 22719)	> 55°C
Additifs	Agréés par la DHYCA (Ministère de l'Industrie)
Température de fiabilité (NF EN 116 / M 07-042)	Du 1/05 au 31/10 : 0°C Grand froid : ≤ -20°C