

République Algérienne Démocratique et Populaire
UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA
Faculté des Sciences Appliquées
Département de Génie des procédés



Mémoire
MASTER ACADEMIQUE
Domaine : Sciences et technologies
Filière : Génie des procédés
Spécialité : Analyse et Contrôle de Qualité
Présenté par :

M^{elle} ANNOU Hanane

M^{elle} CHIBANI Amina

Thème

*Synthèse de biodiesel
d'une algue verte*

Soutenu publiquement le : 02/ 06/ 2016

Devant le jury :

Mr. Ladjel SEGNI	Pr	Président	UKM Ouargla
Mr. Mohamed Hassen SELLAMI	MC (A)	Examineur	UKM Ouargla
M ^{elle} Yasmina MOKHBI	MA (A)	Examinatrice	UKM Ouargla
M ^{elle} Souad ZIGHMI	MA (A)	Encadreur	UKM Ouargla

Année universitaire 2015/2016

Remerciements

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

*Au terme de ce modeste travail nous tenons tout particulièrement à témoigner notre profonde gratitude à notre encadreur **M^{me} Souad ZIGHMI** D'avoir dirigé ce travail et de nous faire partager ces connaissances qui ont été très utile et pour ces précieux conseils et orientations.*

Nous remercie sincèrement tous les membres de jury ; pour avoir accepté de juger notre travail.

*Nous désirons aussi, exprimer nos essentiels remerciements : Le professeur **Ladjel SEGNI**, qui nous permet de travailler dans son laboratoire, pour leur aide précieuse, pour leur présence à nos côtés, et sans leur aide ce travail n'est pas être réalisé.*

*Nous remercions aussi **M^{lle} Siham MEFLAH** pour nous aider dans ce travail, tous au long de la période de la réalisation de ce travail, et surtout pour leur hommage et leur soutien morale.*

*Également ne pas oublier l'aide apporté de la part de monsieur le professeur **Ammar MESSAITFA** qui nous a accueillis dans leur laboratoire.*

A tous les travailleurs de laboratoire de génie des nos amies et tous nos collègues Master analyse et contrôle de qualité.

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



Dédicace

Je dédie ce modeste travail à

*L'être le plus cher dans le monde, ma source de tendresse, la
femme la plus patiente*

Ma très chère mère

A mon très cher père pour tout son soutien pendant ma vie.

Mes chères sœurs : Farida, Zahia, Manal, Ahlam.

*Mes chers frères : Nasser aldin, Brahim, Younes, Bouhafes,
M^{ed} Ali.*

A mes nièces et mes neveux.

A toutes les familles : chibani et ben Zahi.

A mon cher ami qui a partagé ce travail : Hanane.

*Mes amies : Khaoula, Samira, Soumia, Yasmina, Manal,
Hanane et salsabila.*

A tous qui m'ont encouragé de près ou de loin.

Amina. CH



Dédicace

Je dédie ce modeste travail à

*L'esprit de MON PÈRE ; nous demandons à Dieu
d'habiter les paradis éternels ; Et à tous mes chers dans
leurs tombes.*

*A Ma très cher MA MÈRE qui m'a élevé et resté sur
la protégez-moi ; Dieu prolonger l'ancien sa vie.*

*A tous mes frères et mes sœurs et pour les enfants des
sistres tout en son nom.*

A tous les familles : ANNOU et BEN MOUHSSAN.

A mon sors et mon ami galloise : CH.Amina.

*A tous mon amis : B.Khaoula; T.Hanane; I.Samira;
S.Soumia ; B.Salsabila ; G.Manal et M. Yasmine.*

*A tous les conférées de spécialité Analyse et Contrôle de
Qualité.*

*A tous ceux qui de près ou de la loïn ont contribué à la
réalisation de ce travail.*

A .Hanane

SOMMAIRE

Liste d'abréviation.....	IV
Liste des figures	V
Liste des tableaux	VI
Introduction générale.....	01

CHAPITRE I: Synthèse bibliographique

I. 1. Introduction.....	01
I. 2. Généralités sur les algues.....	03
I. 2. 1. Définition des algues.....	03
I. 2. 2. Classification des algues.....	03
I. 2. 3. Caractéristiques des algues vertes	04
I. 2. 4. L'utilisation des algues	04
I. 2. 5. Modèles d'étude : <i>Chlorella Pyrenoidosa</i>	05
I. 3. Les biocarburants.....	05
I. 3. 1. Définition.....	05
I. 3. 2. Les sources de biocarburants.....	06
I. 3. 3. Définition de biodiesel	07
I. 3. 4. Les avantages et les inconvénients de biocarburants.....	07
I. 3. 4. 1. Les avantages.....	07
I. 3. 4. 2. Les inconvénients.....	08
I. 3. 5. Les méthodes de production de biodiesel.....	08
I. 4. Conclusion	09

CHAPITRE II: Méthodologie- Outils et techniques utilisées

II. 1. Introduction.....	10
II. 2. Historique.....	10
II. 3. Processus de fabrication du biodiesel.....	10
II. 3. 1. Production de l'huile.....	10

Sommaire

II. 3. 1. 1. Par pressage.....	10
II. 3. 1. 2. Par extraction.....	11
II. 3. 2. Transformation de l'huile (transestérification).....	11
II. 3. 2. 1. La transestérification.....	11
II. 3. 2. 2. Réaction de La transestérification.....	11
II. 3. 2. 3. Séparation.....	12
II. 3. 2. 4. Récupération de l'alcool.....	12
II. 3. 2. 5. Le glycérol.....	12
II. 3. 2. 6. Lavage du biodiésel.....	12
II. 4. But de la réaction de transestérification.....	12
II. 5. Principales matières premières utilisées pour la transestérification.....	13
II. 6. Principales familles de catalyseurs utilisés pour la transestérification.....	13
II. 7. Les facteurs influençant de la réaction de transestérification.....	13
II. 8. Synthés de biodiésel par la méthode de transestérification.....	14
II. 9. Conclusion	14

CHAPITRE III: Expérimentation, résultats et discussion

III. 1. Introduction.....	15
III. 2. Préparation d'échantillon.....	15
III. 3. L'extraction par soxhlet.....	15
III. 3. 1. Matériels utilisés.....	16
III. 3. 2. Caractéristiques des produits utilisés.....	16
III. 3. 3. L'extraction huile d'Algue.	17
III. 3. 3. 1. Mode d'opérateur.....	17
III. 4. Résultats d'extraction.....	18
III. 5. Analyse de la matière grasse extraite	19
III. 5. 1. La densité	19
III. 5. 1. 1. Matériels.....	19
III. 5. 1. 2. Mode d'opérateur	20
III. 5. 2. L'indice de réfraction	20
III. 5. 2. 1. Matériels et méthodes	21
III. 5. 2. 2. Mode d'opérateur	21
III. 5. 3. Le PH	21

Sommaire

III. 5. 3. 1. Mode opératoire.....	22
III. 5. 4. La Viscosité	22
III. 5. 5. Tableau des résultats.....	23
III. 6. La transestérification.....	23
III. 6. 1. Protocole de synthèse de biodiesel	24
III. 6. 1. 1. Matériels utilisés	24
III. 6. 1. 2. Les produits utilisés pour la réaction	24
III. 6. 1. 3. Synthèse de biodiesel	24
III. 6. 2. Calcule le rendement de Biodiesel	26
III. 7. Analyse par le spectrophotomètre d'infrarouge.....	26
III. 7. 1. Matériels et méthodes	26
III. 7. 2. Mode opératoire.....	27
III. 7. 3. Discussion Spectre d'IR obtenu par Biodiesel l'algue <i>Chlorella</i> <i>Pyrenoidosa</i>	28
III. 8. Tableau récapitulatif des résultats.....	29
III. 9. Conclusion	29
- Conclusion générale	31
- Références	
- Annexes	

Liste d'abréviation

CCM	Chromatographie sur couche mince.
UV	ultraviolets.
n^{20}	L'indice de réfraction à T 20°C.
pH	Le potentiel d'hydrogène.

LISTE DES FIGURES

Numéro de figure	Titre de figure	Page
Figure I. 1	Cellules d'algue <i>chlorella</i> sous microscope	05
Figure I. 2	Techniques d'obtention du biodiesel	07
Figure II. 1	Equation de la transestérification	11
Figure II. 2	Schéma principale de la réaction de transestérification.	14
Figure III. 1	Les étapes de préparation de l'échantillon	15
Figure III. 2	Montage d'un appareil de soxhlet	16
Figure III. 3	Formule développée de n-hexane	17
Figure III. 4	Les étapes (A) d'extraction et (B) d'évaporation	17
Figure III. 5	L'huile extrait obtenu	18
Figure III. 6	Mesure de la densité	20
Figure III. 7	Le réfractomètre numérique d'ABBE 315 RS	21
Figure III. 8	Mesure de pH	22
Figure III. 9	Photo(A) dispositif et (B) la Viscosité	23
Figure III. 10	(A) Synthèse, (B) Décantation et (C) Purification de biodiesel	25
Figure III. 11	Le biodiesel obtenue par l'huile l'algue <i>Chlorella</i>	26
Figure III. 12	Le dispositif spectromètre IR-660	27
Figure III. 13	Spectre d'IR obtenu par l'huile l'algue <i>chlorella pyrenoidosa</i> .	28

LISTE DES TABLEAUX

<i>Numéro de tableau</i>	<i>Titre de tableau</i>	Page
<i>Tableau III. 1</i>	Les caractéristiques physicochimiques d'huile d'algue.	23
<i>Tableau III. 2</i>	Le rapport et la quantité des produits utilisés	25
<i>Tableau III. 3</i>	groupements fonctionnels de spectre IR de biodiésel	28
<i>Tableau III. 4</i>	Les caractéristiques physicochimiques de biodiesel obtenue	30

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

À l'échelle terrestre, l'énergie solaire reçue représente environ 10 000 fois la consommation énergétique annuelle de l'humanité. Il est évident qu'elle est la première source d'énergie renouvelable la plus abondante. La photosynthèse est un excellent moyen naturel de conversion et de stockage de l'énergie solaire [1].

Le monde des microorganismes photosynthétiques aquatiques comprend microalgues et cyanobactérie constitue un potentiel considérable, et quasi inexploité, de production de bioénergie [2] [1]. En effet, ces microorganismes ont une grande importance, due à leur capacité de produire des composés à hautes valeurs et d'intérêt énergétique comme : les lipides, l'hydrogène, de glucides et de protéines [3] [4]. Leur utilisation permet d'envisager le développement de procédés innovants de production de biocarburants [5].

Les biocarburants visent à remplacer le carburant issu du pétrole. Ils sont une alternative durable aux énergies fossiles puisqu'ils sont renouvelables et moins toxiques pour l'environnement. Pour l'instant, ces biocarburants sont d'origine végétale et proviennent des cultures agricoles. Un inconvénient majeur est le débat entre l'utilisation des terres pour produire de la nourriture ou du biocarburant. De nombreuses études ont donc été menées pour utiliser une autre source d'énergie et beaucoup de celles-ci portent sur les algues. En effet, la biomasse issue des algues est convertible via des transformations chimiques ou enzymatiques en biodiesel ou bioéthanol. La quasi-totalité de la biomasse peut être transformée en énergie de transport. Les lipides sont transformés en biodiesel et le reste de la biomasse pourra donner du bioéthanol. La production de biocarburant d'origine algale présente de nombreux avantages qui ne s'arrêtent pas seulement au remplacement du pétrole comme énergie de transport [6].

En effet, l'objet de ce présente étude est de synthétiser le biodiesel à partir d'huile d'algue verte *Chlorella Preenoidosa* par transesterification.

Cet travail comporte trois chapitres, chaque chapitre comprend une introduction et une conclusion, le premier est un chapitre théorique, la deuxième méthodologie et le troisième chapitre est pratique, ces chapitres peuvent être résumés et évalués comme suit:

Introduction générale

- Dans le premier en présente une étude bibliographique qui met en relation le domaine des biocarburants, l'algue et la transestérification.
- Le deuxième est consacrée à la présentation de la méthodologie suivi, autrement dit la technique 'Transestérification' qui est utilisée pour la synthèse de biodiesel.
- Un chapitre pratique où nous avons détaillé les protocoles d'extraction et de transesterification et d'analyse employés, les résultats obtenus ont été comparé à des normes internationales pour en tirer les conclusions et les recommandations nécessaires.

Chapitre I:

Synthèse bibliographique

I. 1. Introduction

Avant d'entamer tout détail pratique concerne cette étude, une synthèse bibliographique est présentée dans ce premier chapitre. Cependant, les algues qui constituent la matière première utilisée dans ce travail, est décrite en premier lieu. En second lieu, des généralités sur les biocarburants, spécialement le biodiesel sont décrites.

I. 2. Généralités sur les algues

I. 2. 1. Définition des algues

Les algues sont des organismes chlorophylliens se développant dans l'eau ou dans des milieux très humides. Bien que surtout abondantes dans les eaux des mers, des lacs, des mares, des eaux courantes et des eaux thermales, on en trouvé également sur les rochers humides et Hors-terre. L'air, la lumière et des sels dissous sont, en plus de l'eau, nécessaires à leur développement [7].

I. 2. 3. Classification des algues

La classification s'appuie principalement sur la nature des pigments des algues. On distingue :

- **Les Pyrrophytes ou dinoflagellés:** De couleur brune, leur paroi est formée par des plaques de celluloses sous la membrane plasmique. Elles font partie du phytoplancton et sont responsables du phénomène des eaux rouges. Certains dinoflagellés ne possèdent pas de pigments photosynthétiques.
- **Les Chrysophytes ou Algues Dorées:** De couleur jaune à brune, ces algues font parties du plancton d'eau douce, leur paroi est composée de pectine imprégnée de silice.
- **Les Bacillariophytes ou Diatomées:** De couleur jaune, brune ou verte, leur paroi est constituée principalement de silice formant un véritable squelette externe.
- **Les Euglénophytes:** Ces algues flagellées vivent dans les eaux stagnantes. Leur paroi est constituée de plaques protéiques sous leur membrane plasmique. Certaines de ces algues n'ont plus de chlorophylle et peuvent alors être confondues avec des animaux.
- **Les Rhodophytes ou Algues Rouges (Porphyra, Nematium):** Elles vivent principalement en eaux salées chaudes et peuvent se développer à de grandes profondeurs (jusqu'à 200 m). Leur paroi comprend de la cellulose mais aussi d'autres polysaccharides. Nombreuses espèces pluricellulaires.

- **Les Phéophytes ou Algues Brunes (Fucus, Laminaire):** Ces algues vivent en eaux salées plutôt froides et se développent jusqu'à 20 m de profondeur. La paroi est également composée de cellulose, mélangée à d'autres polysaccharides. Nombreuses espèces pluricellulaires.
- **Les Chlorophytes ou Algues Vertes (Codium, Caulerpes, Characées):** Ces algues vivent dans la zone des marées, jusqu'à 10 mètres de profondeur. Leur paroi est uniquement composée de cellulose. Nombreuses espèces pluricellulaires.

Les trois derniers groupes peuvent encore être classés chez les Végétaux. [8]

I. 2. 2. Caractéristiques des algues vertes

Elles présentent une grande diversité de forme, depuis le type unicellulaire jusqu'au type en colonie ou filaments. Certaines espèces ont un crampon qui leur permet de se fixer.

Les algues vertes filamenteuses (Zygnématales) forment des masses chevelues et plus ou moins gluantes au toucher dans les mares - leur développement est le plus important au printemps, mais elles sont présentes en toutes saisons dans les points d'eau bien éclairés : mares, étangs et même dans les bassins des jets d'eau en association avec d'autres algues filamenteuses comme la diatomée *Melosira* [9].

I. 2. 3. L'utilisation des algues

Les algues sont utilisées on domaines suivant [10]:

- **Agro-alimentaire:** géloses et alginates utilisés comme **agents** émulsifiants, épaississants, stabilisants, gélifiants (additifs de E 400 à E 408), excipients...
- **Agriculture:** utilisés comme engrais.
- **Dentisterie:** pâtes pour empreintes dentaires.
- **Industrie chimique:** les frustules (enveloppes externes des diatomées) siliceux, accumulés sous forme de gisements fossiles de tripoli ou kieselguhr, sont utilisés comme abrasifs, ou isolants phoniques ou thermiques. Les colles, peintures, résines, caoutchoucs, savons utilisent des produits extraits d'algues.
- **Médecine:** en thalassothérapie on utilise les bains d'algues (algotérapie) pour traiter les rhumatismes ou certaines affections de l'appareil locomoteur; en chirurgie ou gynécologie on utilise des stipes de Laminaires (pour leur propriété à retenir l'eau tout en se dilatant) traités pour débrider une plaie ou dilater une voie naturelle.

- **Pharmacie:** on utilise les propriétés laxatives ou vermifuges de certaines algues (*Corallina officinalis*), leurs propriétés antibactériennes ou antifongiques, vermifuges (*Hypnea carragheen*), anticoagulantes (*Phyllophora*).

D'autres industries sont concernées comme la Parfumerie, la Papeterie, l'Industrie textile, le traitement des eaux usées (micro-algues, algues vertes d'eau douce)...

I. 2. 4. Modèles d'étude : *Chlorella Pyrenoidosa*

Le *Chlorella* (figure I. 1), est une algue unicellulaire verte d'eau douce, Elle est de forme ronde ou ellipsoïde, d'un diamètre moyen de 5 μm [11]. Une seule cellule de *Chlorella* peut se diviser en quatre cellules chaque 16 à 20 h, en utilisant la lumière du soleil pour la photosynthèse [12]. Elle est riche en vitamines, acides gras, et sels minéraux [12] [13]. Cette algue, est une source riche d'antioxydants ce qui la réserve une place importante de leurs utilisations dans les domaines médicinales et alimentaires et dans la nourriture [14]. Elle a retenu l'attention des biotechnologistes d'être une source importante de biomasse [15] ainsi qu'elle est largement utilisé dans divers d'autres applications telque : le traitement des eaux, élimination des métaux lourd [16] [17] [18].etc.,

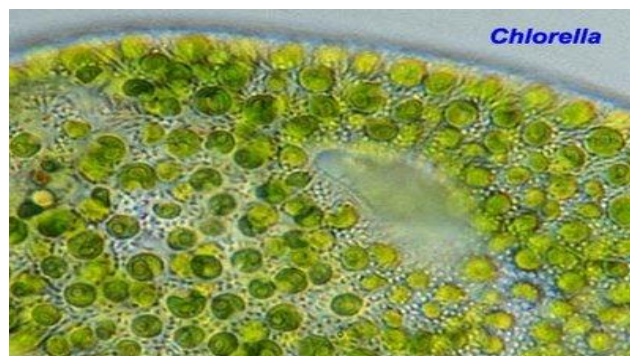


Figure. I. 1 : Cellules d'algue *Chlorella* sous microscope

I. 3. Les biocarburants

I. 3. 1. Définition

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

vivante, animale ou végétale. Lorsque ces produits énergétiques sont utilisés pour le chauffage, ils sont considérés comme combustibles [19].

I. 3. 2. Les sources de biocarburants

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

1. 1^{ère} génération

Les biocarburants de la 1^{ère} génération se partagent principalement en deux filières, selon les deux grands types de moteurs à explosion [19,20] :

A. la filière huile :

Cette filière est principalement basée sur le colza, mais le tournesol, l'huile de coco ou l'huile de palme peuvent également être des matières premières pour cette filière. Hors agriculture, la filière huile a également un grand potentiel par le recyclage des huiles végétales et animales usagées.

L'huile extraite des cultures oléagineuses peut, après filtration, être utilisée directement dans les moteurs diesel (mélangée au diesel ou pure). Certaines adaptations des véhicules sont nécessaires en cas de mélange au de-là de 30% d'huile. L'huile peut aussi être transformée en biodiesel par transestérification. Celui-ci est utilisé dans les moteurs diesel en mélange ou pur, généralement sans adaptations des moteurs [19].

B. la filière sucre :

Utilise principalement la betterave sucrière et le froment comme matières premières, et pourrait également utiliser la pomme de terre. Dans d'autres régions, on produit l'éthanol à partir de soja (USA) ou de canne à sucre (Brésil). Dans cette filière, c'est l'utilisation de la matière cellulosique vieux papiers, bois et déchets de bois (recyclage des palettes, résidus de scieries ...), pailles, cultures énergétiques (taillis à courtes rotations) qui présente le plus gros potentiel de production à coût réduit [19].

2. 2^{ème} génération

Les biocarburants de deuxième génération sont obtenus à partir de biomasse sans concurrence avec l'utilisation alimentaire : paille de céréales, miscanthus, bois et résidus forestiers et cultures dédiées [19].

3. 3^{ème} génération

Il s'agit des agro carburants à partir de micro-algues ou les algocarburants. Les micro algues peuvent fournir différents types d'énergies renouvelables. Il s'agit notamment du méthane produit par la digestion anaérobie des algues, du biodiesel dérivé de l'huile des micro-algues [3].

I. 3. 3. Définition de biodiesel

Le biodiesel est un ester méthylique obtenu par réaction chimique avec un alcool léger et des matières grasses végétales ou animales [19].

Le biodiesel est un carburant renouvelable propre, a récemment été considéré en tant que meilleur candidat pour une substitution de gazole parce qu'il peut être employé dans n'importe quel moteur à allumage par compression sans le besoin de modification [20].

(Figure I. 2).

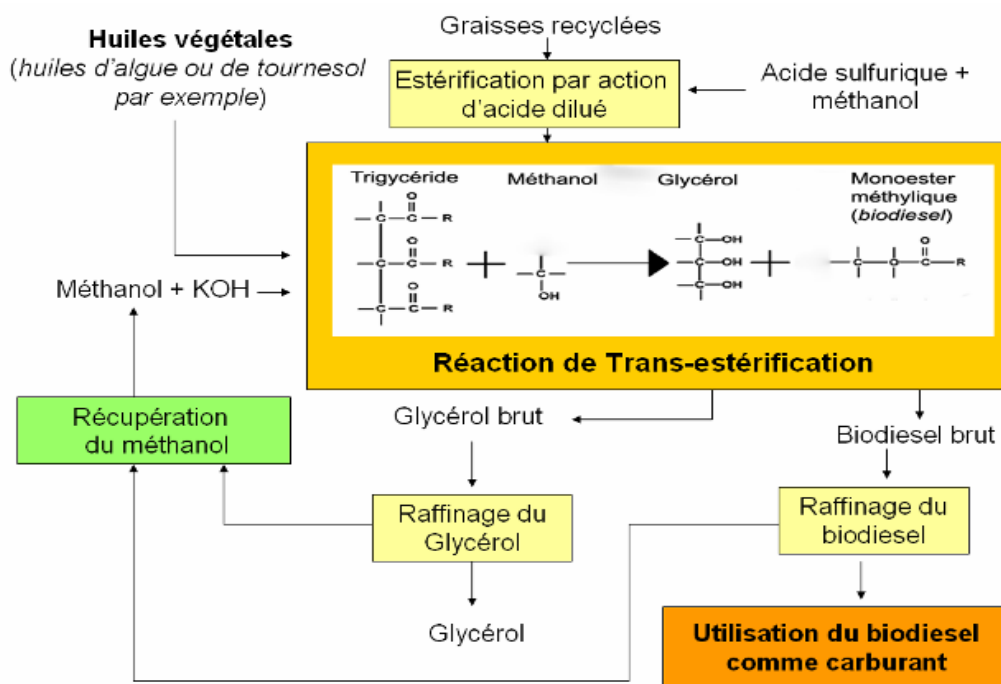


Figure I. 2 : Techniques d'obtention du biodiesel [20].

I. 3. 4. Les avantages et les inconvénients de biocarburants

I. 3. 4. 1. Les avantages

- **Renouvelables** : il faut des milliers d'années pour produire des combustibles fossiles tandis que la matière première des biocarburants est renouvelable beaucoup plus rapidement.
- **Sécurité** : en réduisant la dépendance sur les sources d'énergies étrangères, les pays peuvent protéger l'intégrité de leurs ressources énergétiques et se libérer des influences extérieures.
- **Biodégradabilité** : Les biocarburants sont facilement biodégradables et beaucoup moins dangereux à manipuler que les carburants traditionnels.
- **Faible émission de carbone** : lorsque les biocarburants sont brûlés, ils produisent significativement moins de carbone et beaucoup moins de toxine. C'est une alternative plus sûre pour préserver la qualité atmosphérique [21].

I. 3. 4. 2. Les inconvénients

- **Production d'énergie** : Les biocarburants ont un rendement énergétique plus faible que les carburants traditionnels et nécessitent donc une plus grande quantité pour produire le même niveau d'énergie.
- **Coût élevé** : Raffiner les biocarburants pour produire de l'énergie plus efficace et construire des usines de fabrication nécessaires pour augmenter les quantités de biocarburants nécessitera un investissement initial important.
- **Les prix de l'alimentation** : Certaines cultures vivrières pourraient être utilisées pour l'alimentation et pour les biocarburants (exemple du maïs). La demande augmentant, les prix risquent de s'accroître également.
- **Disponibilité** : Les biocarburants ne sont pas encore disponibles facilement pour les consommateurs et la plupart des véhicules ne sont pas équipés pour fonctionner avec des biocarburants.
- **Odeur** : Selon le type de biocarburant, on est parfois confronté lors de la production à des odeurs indésirables [21].

I. 3. 5. Les méthodes de production de biodiesel

Beaucoup de travaux ont été effectués dans le but de produire des dérivés des huiles végétales ayant des propriétés et performances assez voisines de celles du diesel. On distingue quatre méthodes principales de production de dérivés d'huiles végétales [20] :

- ✓ Microémulsion.
- ✓ Pyrolyse.
- ✓ Dilution.
- ✓ La transestérification.

Dans le chapitre suivant nous irons détailler la méthode de transestérification pour la production de biodiesel à partir l'huile d'algue.

I. 4. Conclusion

De ce chapitre en conclue que :

- Les algues, sont des organismes photosynthétiques utilisées dans divers applications, dont la production de biocarburant de 3^{ème} génération
- L'algue *Chlorella* est une algue verte connue par sa richesse en huile, est donc un choix important pour la production de biodiesel
- La biodiesel d'algues est un carburant renouvelable et propre, obtenu par la transestérification d'huile des algues.

Chapitre II: Méthodologie

II. 1. Introduction

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

II. 2. Historique

La transestérification des triglycérides n'est pas un processus nouveau. Elle date dès 1853 lorsque Patrick et Duffy ont mené cette réaction beaucoup d'années avant que le premier moteur Diesel soit fonctionnel. Cette réaction a été l'objet de recherches intensives grâce aux utilisations diverses de ces produits comprenant la synthèse des polyesters dans l'industrie des polymères, la synthèse des intermédiaires pour l'industrie pharmaceutique, le durcissement des résines dans l'industrie de peinture et dans la production du biodiesel en tant que alternatif du diesel [19].

II. 3. Processus de fabrication du biodiesel

La production de biodiesel comprend deux phases importantes, la production de l'huile partir des grains (trituration) et la transformation de cette huile en biodiesel.

II. 3. 1. Production de l'huile

Cette première phase est identique à celle requise pour produire de l'huile végétale destinée à la consommation humaine. Elle est réalisée par pressage, à froid ou à chaud, ou par extraction à l'aide d'un solvant.

II. 3. 1. 1. Par pressage

Le pressage à froid, utilisé principalement pour les noix, permet d'extraire l'huile par pressages successifs à une température inférieure à 80 °C. 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 ou 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%.

II. 3. 1. 2. Par extraction

Le procédé d'extraction consiste à retirer l'huile du grain à l'aide d'un solvant. Les graines doivent être préalablement dépoussiérées et le plus souvent décortiquées ou dépelliculées. Les lipides sont ensuite extraits par solubilisation dans un solvant organique (comme l'hexane) 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 obtenu par pressage, car elle produit des tourteaux déshuilés contenant de 0.5 à 2.5 % de matière grasse.

II. 3. 2. Transformation de l'huile (transestérification)

II. 3. 2. 1. La transestérification

La réaction de transestérification (alcoolyse) est une transformation d'un ester en un autre ester. La transestérification est la technique classique de production de biodiesel. Il s'agit d'un procédé dans lequel les huiles végétales, les graisses animales ou les huiles à base de micro-algues sont mélangées avec un alcool (éthanol ou méthanol) en présence d'un catalyseur basique (hydroxyde de sodium NaOH ou de potassium KOH) ou d'un catalyseur acide (acide sulfurique H₂SO₄) [19].

La réaction de transestérification est présentée généralement par l'équation suivante : (Figure. II.1)

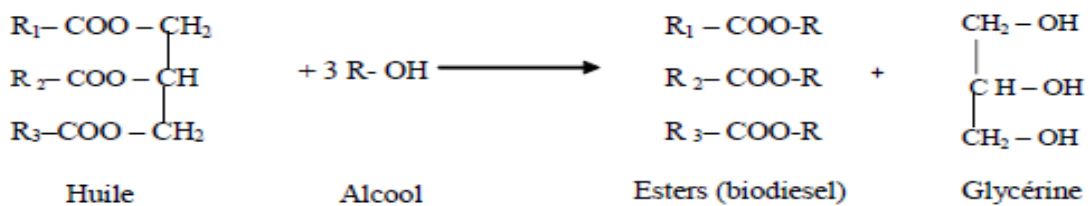


Figure II. 1 : Equation de la transestérification

II. 3. 2. 2. Réaction de La transestérification

La production de biodiesel nécessite un réactif de type alcool (méthanol ou éthanol) ainsi qu'un catalyseur (hydroxyde de potassium ou hydroxyde de sodium) pour accélérer la réaction. Le catalyseur est dissous dans l'alcool à l'aide d'un agitateur. Le mélange alcool/catalyseur est ensuite placé dans un réacteur fermé dans lequel on ajoute l'huile. La

réaction s'effectue à une température légèrement supérieure au point d'ébullition de l'alcool (environ 80°C) afin d'en accélérer la vitesse. La temps de réaction varie 2 heures [22].

II. 3. 2. 3. 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.

II. 3. 2. 4. 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.

II. 3. 2. 5. Le 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 de pureté supérieur à 99% [22].

II. 3. 2. 6. Lavage du biodiesel

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 diesel classique.

II. 4. But de la réaction de transestérification

La décomposition thermique d'une huile, qui est un ester de glycérine, en l'absence d'oxygène conduit à la formation de glycérol et d'un mélange d'esters. L'objectif d'une telle étude est l'utilisation des esters obtenus comme carburant diesel [23]; l'étude conduit en même temps à :

- 1) L'élimination totale de la glycérine.
- 2) La diminution du point d'ébullition d'huile.
- 3) La diminution du point éclair de l'huile.
- 4) L'utilisation de la glycérine dans l'industrie chimique.
- 5) L'utilisation des sous-produits dans l'industrie du savon et des détergents.

II. 5. Principales matières premières utilisées pour la transestérification

Généralement, le méthanol et l'éthanol sont les deux alcools les plus utilisés pour la transestérification. Pourtant, l'ester le plus employé est l'ester méthylique car le prix de méthanol est moins coûteux que les autres alcools sauf dans quelques pays. Les esters de l'huile végétale et de graisse animale ayant une masse moléculaire basse sont étudiés pour la production potentielle de biodiesel [20].

II. 6. Principales familles de catalyseurs utilisés pour la transestérification

Les catalyseurs utilisés dans la réaction de transestérification sont généralement les bases (NaOH, KOH) ou les acides (H_2SO_4). En général, dans la transestérification avec les catalyseurs basiques, la vitesse de réaction est plus rapide qu'avec le catalyseur acide. Le rendement d'esters méthyliques obtenu par la transestérification avec bases catalyseurs est également supérieur au rendement d'esters méthyliques obtenus par la réaction avec les catalyseurs acide [20].

II. 7. Les facteurs influençant de la réaction de transestérification

Le procédé de transestérification est influencé par les facteurs dépendant de la condition de la réaction utilisée [23]. Quelques principaux facteurs sont discutés dans la partie suivante. Ce sont :

- Le taux molaire d'alcool et l'huile.
- Le teneur en eau et l'acide gras libre dans l'huile.
- Le type de catalyseurs, la concentration de catalyseur.
- La température.
- L'intensité de mélange.
- La durée de réaction.

II. 8. Synthés de biodiésel par la méthode de transestérification

L'organigramme (figure II. 3) présente les étapes de synthèse du biodiésel par transestérification d'huile :

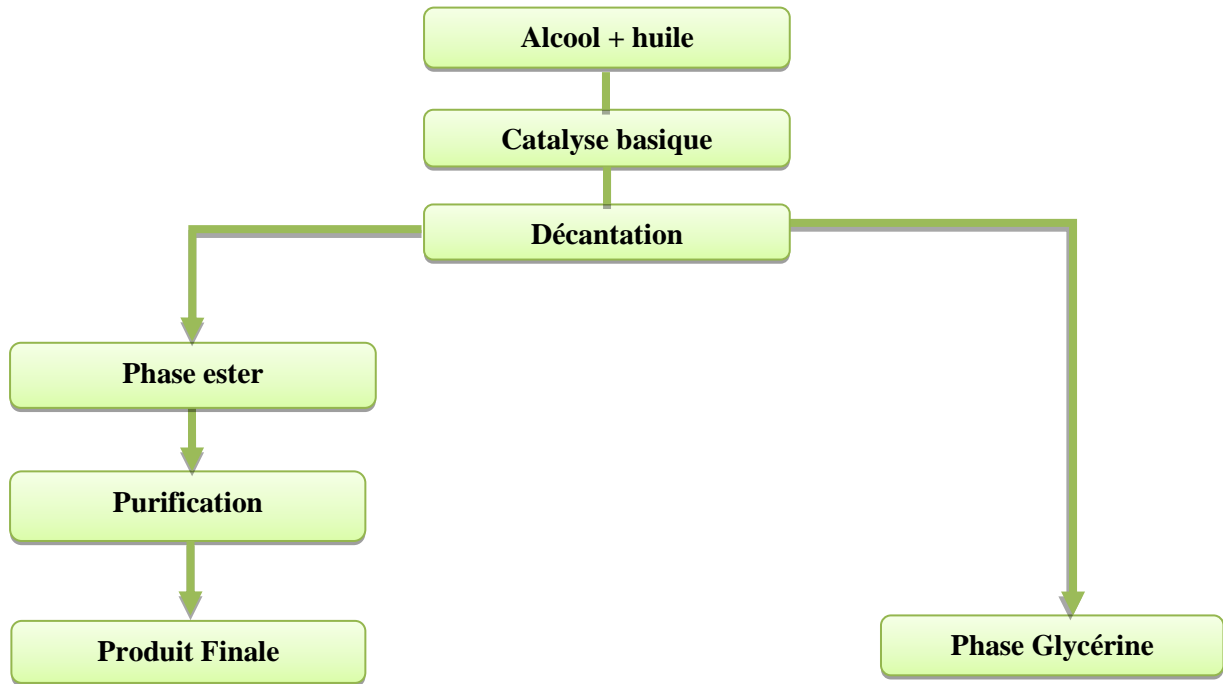


Figure II.2 : Schéma principale de la réaction de transestérification.

II. 9. Conclusion

De ce chapitre on conclue que :

- La transestérification consiste un produire un ester à partir d'un autre ester.
- La transestérification des huiles est la méthode la plus simple à appliquer pour la synthèse de biocarburant.
- Vue leurs avantages, on a opté cette méthode comme étant la façon la plus simple et la plus adéquate pour la synthèse de notre diesel à partir d'huile d'algue verte dans le chapitre qui suit.

Chapitre III:

Parti Pratique

III. 1. Introduction

Nombreuses méthodes d'extraction sont spécifiquement utilisées dans le cas des lipides des matières végétales; l'extraction par Soxhlet reste le procédé le plus largement employé.

Ce chapitre comporte deux sections, la première est consacrée à la présentation de l'étape d'extraction d'huile d'algue à partir *Chlorella Pyrenoidosa* en utilisant le solvant n-hexane ainsi que le matériel et le mode opératoire mis en œuvre lors de la pratique. Tandis que la seconde, présente la synthèse de biodiesel à partir de l'huile extraite par la transestérification.

III. 2. Préparation d'échantillon

La préparation de la matière première de notre étude consiste à récupérer la biomasse d'algues cultivé dans le milieu de culture (Bold, 1967) qui est un milieu d'usage général pour algues vertes unicellulaires (Annexe [30]), puis la biomasse passe par une étape de séchage d'algue à l'abri de la lumière, suivi de broyage (*Figure III. 1*).



Figure III. 1: Les étapes de préparation de l'échantillon.

III. 3. L'extraction par soxhlet

Il s'agit d'une extraction solide-liquide, L'extracteur de Soxhlet permet le traitement de solides de toutes tailles avec des solvants en phase liquide ou partiellement vaporisés (*Figure III. 2*). Le corps de l'extracteur (Soxhlet), contenant un support de cartouche qui remplit de solide, est fixé sur un réservoir de solvant (ballon) et est surmonté d'un réfrigérant.

Le solvant est vaporisé puis condensé, et reste en contact avec le solide. La solution est soutirée périodiquement par l'amorçage d'un siphon. La solution du ballon s'enrichit petit à petit en soluté et le solide est toujours mis en contact avec du solvant fraîchement distillé [24].

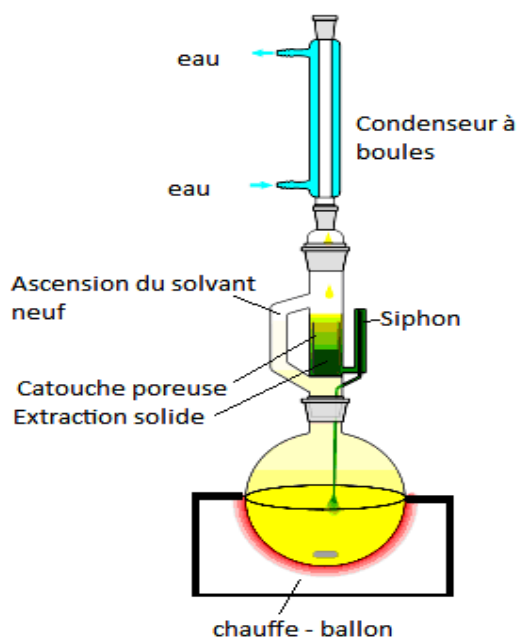


Figure III. 2: Montage d'un appareil de soxhlet.

III. 3. 1. Matériels utilisés

- Un système de refroidissement.
- Un appareil soxhlet.
- Une plaque chauffante.
- Une balance analytique.
- Un ballon de 250 ml.
- Une cartouche.
- Une plaque de CCM.
- Une lampe UV.

III. 3. 2. Caractéristiques des produits utilisés

L'hexane, ou n-hexane, est un hydrocarbure saturé de la famille des alcanes de formule brute C_6H_{14} (Figure III. 3). L'hexane est un solvant utilisé en chimie organique (notamment pour les réactions et les extractions). L'hexane est un liquide incolore, volatil, et d'odeur désagréable. Il n'est pas soluble dans l'eau mais miscible par la plupart des solvants organiques. C'est un bon solvant des graisses, et un produit stable dans les conditions normales d'emploi, mais il peut réagir fortement avec les produits oxydants [25].

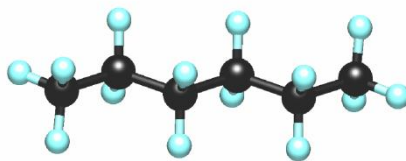


Figure III. 3: Formule développée de n- hexane.

Les principales caractéristiques du solvant n-hexane sont citées en Annexe (Tableau 01).

III. 3. 3. L'extraction huile d'Algue

III. 3. 3. 1. Mode opératoire

On a nettoyé tous les équipements par l'acétone, puis on a réalisé le montage d'extraction de soxhlet, 3^{ème} chose remplir la cartouche par une quantité de poudre algue puis on a mettre la cartouche dans le support de l'appareil, après on a ajouté 250 ml du solvant n-hexane dans le ballon puis le placer dans le support, puis on allumer le chauffage, le vapeur montant tomber sur la cartouche après le refroidissement avec le condenseur, puis on Laisser cette opération réalise douze cycles(12) pour bien extraction, après l'opération de l'extraction on passe à l'étape d'évaporation pour obtenir l'huile extraire et récupérer le solvant, et enfin notre travail a été suivi par une lampe UV.

Les images ci-dessous englobent les étapes de l'extraction et de récupération de solvant (Figure III. 4):



(A)



(B)

Figure III. 4: Les étapes (A) d'extraction et (B) d'évaporation.

III. 4. Résultats d'extraction

Les résultats Ci-après proviennent d'une série d'extractions faites en mettant l'accent sur les diverses nature de la matière première (d'Algue *Chlorella Pyrenoidosa*).

Résultats d'extraction sachant que:

- ✓ Masse initiale: c'est la masse d'algue avant l'extraction 19.5938g.
- ✓ Masse d'huile extraite: 7.8708g.

L'huile obtenue est présentée dans la figure suivante:

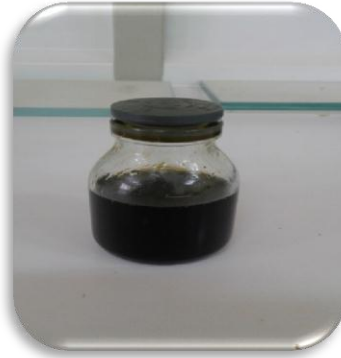


Figure III. 5: L'huile extraite obtenus.

D'après le résultat nous avons calculé le rendement d'huile extraite à partir de voie, utilisant la relation suivante:

$$\text{Le rendement} = \frac{\text{La masse d'huile extraire}}{\text{La masse d'algue avant l'extraction}} * 100$$

Les résultats obtenus sont comme suit:

- Rendement de l'algue *Chlorella Pyrenoidosa*: 40.1698 %

A partir de ce rendement nous avons acquis dans notre travail ce bon résultat.

Il existe un certain nombre de facteurs qui interviennent et agissent plus ou moins directement sur la vitesse d'extraction, la concentration de l'extrait et le rendement.

- ✓ Nature et composition du solvant.
- ✓ La température d'extraction.
- ✓ Temps d'extraction.
- ✓ Le séchage de matière première.

III. 5. Analyse de la matière grasse extraite

Pour obtenir des données sur la composition et le degré de pureté d'une matière grasse et dans certains cas pour l'identifier, on procède à l'étude de ses propriétés physiques et chimiques.

Les méthodes physiques d'examen pour l'analyse des corps gras s'attachent surtout à la détermination de la densité, l'indice de réfraction, PH, la viscosité etc...

Les méthodes chimiques d'examen, à côté de l'étude approfondie des constituants de la matière grasse, comportent la détermination de certains indices dont la valeur dépend de la nature et des proportions des différents constituants. Dans notre étude nous avons mesuré les propriétés physicochimiques suivantes:

III. 5. 1. La densité

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

Les acides gras ont une densité inférieure à celle de l'eau; nous avons mesuré la densité d'huile avec un densimètre de marque Anton Paar [24].

Nous avons corrigé la valeur mesurée par la relation suivante:

$$d^{20} = d^T + 0,00068 (T-20) \dots \dots \dots (I)$$

III. 5. 1. 1. Matériels

Le densimètre DMA 35N (Figure III. 6) C'est un densimètre portable le plus vendu au monde. Le tube oscillant éprouvé d'Anton Paar, l'électronique innovante et la pompe à échantillon ergonomique garantissent de parfaits résultats d'analyse [25].

Ce densimètre robuste ne fait que 275g et il suffit d'une simple pression du pouce pour le faire fonctionner. Une fois rempli, il ne lui faut que quelques secondes pour afficher la masse volumique, la densité ou la concentration des échantillons, le tableau. 5 qui représentent quelque caractéristique de densimètre **DNA 35N** (Annexe).



Figure III. 6: Mesure de la densité.

III. 5. 1. 2. Mode opératoire

1^{er} chose on a nettoyé le tube de remplissage par l'acétone avant l'utilisation, puis on a Branchement du tube de remplissage: Visser le tube de remplissage à la main jusqu'à ce qu'une certaine résistance se fasse sentir, 3^{ème} chose on a fixation de l'adaptateur de seringue: Retirer la vis d'obturation sur le côté de l'instrument. Visser l'adaptateur à la main jusqu'à ce qu'une certaine résistance se fasse sentir, puis on a mise en marche de l'instrument: appuyé sur la touche "Power On" l'appareil passe immédiatement à l'écran principal (mode de mesure). Puis appliquer une pression du pouce pour remplir une quantité d'huile, ensuite attendre quelques secondes pour stabiliser, et en fin noter le résultat, et enfin mise à l'arrêt de l'instrument: appuyer sur la touche "Power Off" jusqu'à ce que (Éteindre) s'affiche. A la fin nettoyer l'instrument.

III. 5. 2. L'indice de réfraction

L'indice de réfraction d'une matière, est un nombre qui caractérise le pouvoir qu'a cette matière, à ralentir et à dévier la lumière (souvent noté n). Elle est le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide ($C = 299\,792\text{ km/s}$) et la vitesse de la lumière dans le corps transparent (V). L'indice de réfraction n'a pas d'unité car c'est le rapport de deux vitesses.

Une formule empirique permet d'évaluer l'indice de réfraction d'un liquide à 20°C quand on l'a mesuré à une température légèrement différente:

$$n^{20} = n^T + 0,00035(T-20)\dots\dots\dots(\text{II})$$

Plus la lumière n'est ralentie, plus la matière a un indice de réfraction élevé [25].

III. 5. 2. 1. Matériels et méthodes

Le réfractomètre numérique d'ABBE 315 RS c'est un réfractomètre à une plus grande plage de mesure et précision que d'autres types de réfractomètres. Ce réfractomètre peut déterminer toutes sortes de concentration et de substances [27].

On peut déterminer l'indice de réfraction par le réfractomètre numérique d'ABBE 315 RS (Figure III. 7):



Figure III. 7: Le réfractomètre numérique d'ABBE 315 RS

III. 5. 2. 2. Mode opératoire

On a dirigé l'appareil vers la lumière, puis on a ouvert et orienté convenablement le volet d'éclairage de l'échelle des indices, 3^{ème} chose on a réglé le tirage des oculaires pour avoir une vision nette du réticule et de l'échelle de lecture, après on a relevé le prisme mobile d'éclairage et nettoyé soigneusement les deux faces de verre apparentes avec l'acétone, puis on a déposé une quantité suffisante d'échantillon à l'aide d'une pipette, après on a rabattu doucement le prisme mobile, puis En regardant dans l'oculaire (bas) :

- Agir sur le bouton moleté de droite de façon à amener dans le champ de vision la limite de séparation des deux zones (claire et obscure). Cette ligne de séparation est plus ou moins nette (irisation).

Et enfin, appuyez sur le bouton de lecture, ensuite attendez quelques secondes pour stabiliser, et noter le résultat.

III. 5. 3. Le pH

C'est une grandeur mesurant la concentration des ions hydrogènes dans une solution. C'est une mesure de l'acidité ou la basicité d'une solution. Nous avons mesuré le pH d'huile par un pH-mètre de marque AD 110 [28].

Les caractéristiques de cet appareil sont regroupées dans le tableau 2 en Annexe.

III. 5. 3. 1. Mode opératoire

1. Allumez le pH mètre.
2. Rincer l'électrode avec de l'eau distillée.
3. Appuyer sur cal l'appareil demande le standard 1(c.à.d. le neutre pH=7).
4. Prendre dans un petit bécher, la solution tampon pH= 7.
5. Tremper l'électrode dans le flacon qui contient l'échantillon comme l'apparait dans la figure ci-dessous.
6. Appuyer sur CAL et attendre un bon moment.
7. Après la stabilisation noter la valeur de pH.
8. Enlever l'électrode et rincer abondamment avec l'eau distillée.

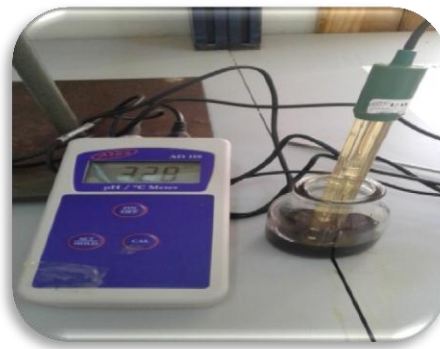


Figure III. 8: Mesure de pH.

III. 5. 4. La Viscosité

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

La viscosité de l'huile d'un viscosimètre à chute de bille, dont le dispositif est illustré (figure III. 9) Une sphère (bille De stainless steel) se déplace sous l'action de la pesanteur dans un tube en verre qui contient le fluide à expérimenter. La bille atteint rapidement une vitesse limite, ce qui permet de calculer la viscosité du liquide [26].

On mesure le temps nécessaire à la bille pour parcourir la distance entre deux traits gravés sur le tube en verre.

On calcule avec la relation suivant la viscosité dynamique:

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

t : Le temps par minute.

ρ_h : La masse volumique de huile (g/cm^3).

ρ_b : La masse volumique de bille (8.02 g/cm^3).

k= Constante viscosimètre 3.1 pour size 2.

L'unité de viscosité obtenu est centpoise (1cp= mPa/s)

On calcule la viscosité cinématique par la relation suivante:

$$u = \mu / \rho_h$$



(A)



(B)

Figure III. 9: Photo(A) dispositif et (B) la Viscosité.

III. 5. 5. Tableau des résultats

Tableau III. 1. : Les caractéristiques physicochimiques d'huile d'algue.

Caractères	Huile d'algue
Masse volumique (g/cm^3)	0.828
pH T: 28.7 °C	4.35
n^{20} T: 26.8°C	1.4532
Viscosité cinématique	5.6517

III. 6. La transestérification

La transestérification est la technique classique la plus utilisée pour la production de biodiesel. Au cours de cette réaction les huiles végétales réagissent avec des molécules de méthanol pour former des mono esters méthyliques et du glycérol [25]. Dans notre étude nous avons appliqué cette méthode sur l'huile d'algue extraire pour obtenir un biodiesel.

Dans cette étape nous avons réalisé la transestérification de l'huile d'algue. Le procédé a été effectué comme suit:

III. 6. 1. Protocole de synthèse de biodiesel

III.6. 1. 1. Matériels utilisés

Le matériel utilisé est composé essentiellement de:

- Un système de refroidissement.
- Une balance.
- Un ballon de 500 ml.
- Système de chauffage au bain-marie.
- Thermomètre.
- Agitateur + un barreau magnétique.
- Condenseur.
- Entonnoir et des ampoules de décantation.

III. 6. 1. 2. Les produits utilisés pour la réaction

Les produits utilisés pour réaliser la réaction de la transestérification sont:

- Le méthanol (CH_3OH)
- Hydroxyde de sodium (NaOH)
- Chlorure de calcium (CaCl_2)

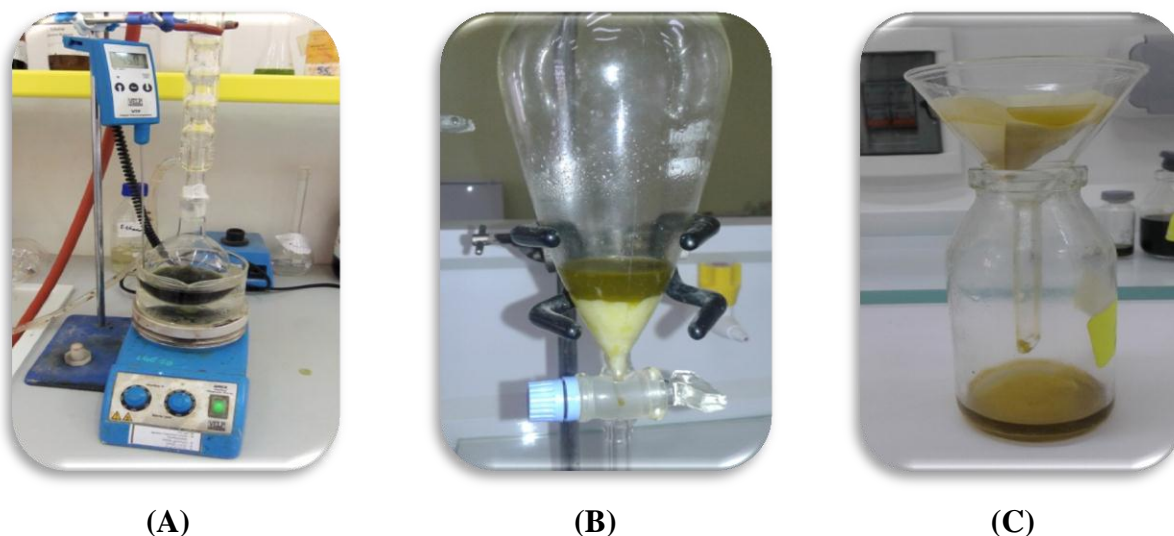
Les principales caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés sont regroupées respectivement dans les tableaux 2, 3,4 en Annexe.

III. 6. 1. 3. Synthèse de biodiesel

Le protocole de synthèse de biodiesel comporte les étapes suivantes (figure III. 10):

On a mélangé l'hydroxyde de sodium avec de méthanol avec agitation et l'échauffement, à 60°C puis on a ajouté l'huile et après 2 heures de réaction on mit le mélange dans une ampoule à décanter pendant 24 heures après on a versé la glycérine dans un flacon et laisser les esters dans l'ampoule, puis on a, Ajouter 10 ml de l'eau pour se débarrasser de l'alcool et du catalyseur qui sont restés (lavage).après 12 h biodiesel récupéré dans un bécher et on lui ajoute 1 à 2% de sa masse de Chlorure de calcium pour absorber l'humidité qui est restée.

Et enfin filtrer et récupérer le biodiesel.



(A)

(B)

(C)

Figure III. 10: (A) Synthèse, (B) Décantation et (C) Purification de biodiesel.

Dans notre étude nous avons travaillé avec des rapports massique (huile : méthanol) comme suivants:

Tableau III. 2. : Le rapport et la quantité des produits utilisés.

Voie d'huile	Rapport massique	Masse d'huile en(g)	Masse de méthanol en(g)	Masse de catalyseur en(g)
<i>l'algue Chlorella Pyrenoidosa</i>	(1 :3)	4.7218	14.1654	0.472

Dans cette étape, l'étude de l'influence de rapport massique des réactifs sur l'avancement de la réaction a permis de mettre en évidence les conditions favorables de transestérification de l'huile d'algue avec méthanol. En effet; on a réalisé la réaction dans les conditions suivantes:

- Une quantité de catalyseur (NaOH) de 1% par rapport à la masse initiale d'huile d'algue.
- Un rapport massique méthanol/huile de (3 :1) pour augmenter la solubilité des glycérides dans l'alcool.
- Une température de réaction de 60°C permettant d'accélérer la cinétique de réaction.
- Une vitesse d'agitation élevée pour améliorer la surface de contact entre les deux phases du milieu réactionnel (Huile / Méthanol).

Les biodiesels obtenues sont présentés dans la figure III. 11:

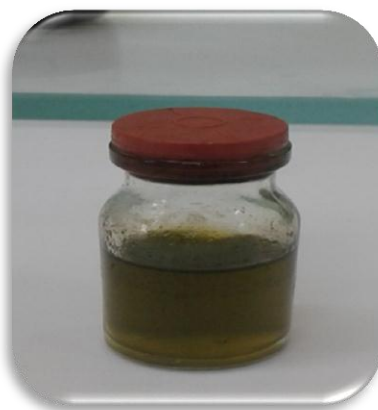


Figure III. 11: Le biodiesel obtenue par l'huile l'algue *Chlorella*.

III. 6. 2. Calcule le rendement de Biodiesel

La formule générale est:

$$\text{Le rendement} = \frac{\text{La masse d'huile après la réaction}}{\text{La masse d'huile avant la réaction}} * 100$$

La masse d'huile après la réaction: 4.3707 g

La masse d'huile avant la réaction: 4.7218 g

Les résultats obtenus sont comme suit:

- Rendement de l'algue *Chlorella Pyrenoidosa*: 92.5642 %

Le rendement du biodiesel obtenu à partir de l'expérience que nous avons fait était bon par rapport à l'expérience précédente de l'huile estérification d'algues.

III. 7. Analyse par le spectrophotomètre d'infrarouge

La spectroscopie IR est une méthode d'analyse qualitative et quantitative permet de caractériser les principales fonctions d'une molécule organique.

Le domaine infrarouge se situe entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25 \text{ }\mu\text{m}$, 1.2×10^{13} à $1.2 \times 10^{14} \text{ Hz}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Le rayonnement **infrarouge (IR)** est un rayonnement électromagnétique d'une longueur d'onde supérieure à celle de la lumière visible mais plus courte que celle de la micro-onde [24].

III. 7. 1. Matériels et méthodes

Agilent Cary FTIR 660 (figure.III.12) est un spectromètre performant haute polyvalent conçu pour répondre aux besoins de spectrométrie et de l'application de recherche de routine. Le Cary 660 FTIR est contrôlé à l'aide du logiciel d'exploitation de haute performance et peut

également être équipé d'une large gamme d'accessoires pour fournir des capacités supplémentaires. La plate-forme commune de Cary 660/670/680 FTIR de spectromètres Agilent permet la performance et les capacités d'être facilement et mis à l'échelle pour répondre à façon économique des applications difficiles. Le Cary 660 FTIR offre des performances superbes, des résolutions spectrales et des mesures de signal sur bruit. Il est idéal pour un large éventail d'applications et d'industries de pétro / produits chimiques à des matériaux / polymères et sciences de la vie [29].



Figure. III. 12: *Le dispositif spectromètre IR-660.*

III. 7. 2. Mode opératoire

1. Mise en marche de l'appareil et l'ordinateur lié.
2. Introduire l'échantillon dans leur emplacement spécifique.
3. Lecture.

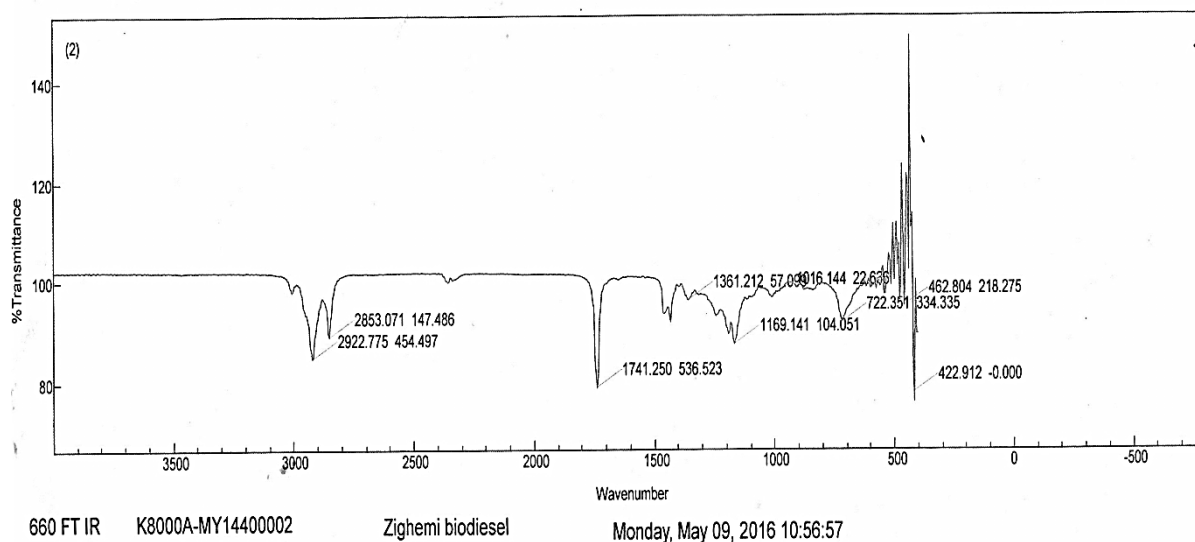


Figure. III. 13: Spectre d'IR obtenu par l'huile l'algue *Chlorella pyrenoidosa*.

III. 7. 3. Discussion Spectre d'IR obtenu par Biodiesel l'algue *Chlorella Pyrenoidosa*

Le spectre IR (*Figure III.13*) présente les bandes d'absorption caractéristique des groupements fonctionnels:

- Une vibration de valence entre $2800-3000\text{ Cm}^{-1}$ correspond d'un groupement d'un C-H.
- Une vibration de valence entre $1700-1740\text{Cm}^{-1}$ correspond d'un groupement d'un ester RCOOR d'élongation C=O.
- Une vibration de valence entre $1000-1300\text{Cm}^{-1}$ correspond d'un groupement d'ester d'élongation C-O.

Ces données, confirme la présence d'un ester.

L'analyse le spectre IR de biodiésel. Nous permet de tirer les informations suivantes:

Tableau III. 3. : groupements fonctionnels de spectre IR de biodiésel

Groupe fonctionnel	C-H Aliphatique	C-H Aliphatique	C=O	C-O
Cm^{-1}	2922.775	2853.071	1741.250	1169.141

III. 8. Tableau récapitulatif des résultats

Tableau III. 4: Les caractéristiques physicochimiques de biodiesel obtenue.

Caractère	Biodiesel	Norme mondial de biodiesel
Masse volumique (g/cm ³)	0.883	0.86-0.9
pH T: 28.7 °C	4.01	Neutre
n ²⁰ T: 26.8°C	1.4572	-
Viscosité cinématique	5.4386	3.5-5

Les caractéristiques de carburant des esters méthyliques synthétisées ont été évaluées selon la Norme Européenne EN 14214.

De l'analyse des résultats présentés au tableau III. 2; il ressort que; pour viscosité cinématique; le résultat obtenus de biodiesel est identique avec la norme. En ce qui concerne le pH; la valeur enregistrée pour le biodiesel; il est un peu plus loin à la référence. Pour la densité; les résultats obtenus prouvé que dans les conditions de travail, le biodiesel synthétisé dans cette étude ont une densité légèrement le résultat identique celles de référence.

III. 9. Conclusion

A partir de ce chapitre on conclue:

- L'algue *Chlorella* riche par les lipides.
- La transestérification est la méthode la plus utilisé pour la synthèse de biodiesel par ce que 'elle est simple et facile à manipuler ainsi que le rendement et important.
- les analyses physicochimiques sont très importantes pour savoir la qualité de biodiesel.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

Les biocarburants apparaissent comme une source d'énergie de transport indispensable. L'un des sources intéressantes des biocarburants les algues, qui sont capables de produire du biodiesel et du bioéthanol qui peuvent être utilisés dans différents types de moteur.

Le biodiesel qui est dérivé des triglycérides l'alcool méthylique ou éthylique par la transestérification a attiré une attention considérable durant les trois dernières décennies vu leurs avantages: renouvelable, biodégradable et carburant non toxique.

L'objectif de ce travail consiste à synthétiser le biodiesel à partir d'huile d'une algue verte qui est l'algue *Chlorella Pyrenoidosa* par la transestérification, qui est la technique la plus utilisée pour la synthèse de biodiesel. Nous avons aussi utilisé d'alcool à courte chaîne (méthanol), pour la réaction et le NaOH comme catalyseur. Nous avons obtenu un rendement d'huile de l'ordre de 40.16%, il est très important, ainsi qu'on a obtenu un rendement de 92% pour la réaction de transesterification, ce dernier dépend des conditions de travail.

La caractérisation de notre biodiesel a été entamée par la suite, On a utilisé la spectroscopie infrarouge pour identifier le biodiesel obtenu, chose qui nous confirme que les biodiesels synthétisés sont bien des esters méthyliques des acides gras.

D'autres paramètres sont aussi vérifier pour l'huile et les biodiesels, à savoir : l'indice de réfraction, le pH, la densité et de la viscosité.

Finalement, dans cette étude, la quantité de biodiesel ne suffit pas pour ce faire toutes les analyses physico-chimiques, Ceci suggère aux étudiants dans les prochaines études:

- Assemblage de la quantité maximale d'huile d'algue *chlorella* pour la production d'une grande quantité de biodiesel.
- Procéder plus d'analyse pour le biodiesel comme (point d'éclair, point d'inflammation et l'indice de cétane).
- Synthés du biodiesel par différentes manières et que la modification de l'alcool et catalyseur.
- Appliquer le biodiesel dans les moteurs diesel.

Références

Références

Références bibliographiques

- [1] Damien LARROQUE, DOSSIER DE PRESSE : Bioénergies : les recherches sur les biocarburants de 3ème génération, 05/05/2010. PP: 3 et 6.
- [2] Y. Chisti, "Biodiesel from microalgae" Research review paper; *Biotechnology Advances* 25 (2007) 294–306.
- [3] Sandesh Kamath B; 2007; "Biotechnological production of microalgal carotenoids with refrece to astaxanthin and evaluation of its biological activity"; doctoral thesis; PP. IV
- [4] Ryan W. Hunt, Andrey Zavalin , Ashish Bhatnagar , Senthil Chinnasamy and Keshav C. Das Electromagnetic Biostimulation of Living Cultures for Biotechnology, Biofuel and Bioenergy Applications, *Int. J. Mol. Sci.* 2009, 10, 4515-4558; doi:10.3390/ijms10104515.
- [5] souad ZIGHMI et all; "contribution to the improvement of production techniques of algal biomass and operating renewable biofuel “, *energy procedia* 50 (2014) 574 - 580
- [6] les algues comme biocarburant.PDF MARS 2012 – françoise lohézice dévéhat
- [7] PDF –ANDRE ILTIS les algues 1 P :1
- [8] classification des algues <http://www.botanic06.com/site/EvolVie/algues.htm> Consulter le, 07/05/2016
- [9] PDF – MICHEL CARALLA les algues –les microalgues 2000
- [10] l'utilisation des algues <http://manuel.gonzales.free.fr/pages/utilisation2.html> Consulter le, 08/02/2016
- [11] Barbara Clément-Larosière, Etude de la croissance de *Chlorella vulgaris* en photobioréacteur batch et continu, en présence de concentrations élevées de CO₂, thèse de doctorat, ÉCOLE CENTRALE PARIS, France, 2012, PP:10 et 46
- [12] K. Morita, T. Matsueda, T. Iida and T. Hasegawa, "Chlorella Accelerates Dioxin Excretion in Rats", *The American Society for Nutritional Sciences J. Nutr.* 1999 (129) 9 PP: 1731-1736.
- [13] M. C. Patron, "la chlorella, micro algue, maxi effets", *Tandem Santé Magazine*, N° 42 Août 2011, P5

Références

- [14] Mary L.S. Queiroz , Cristiane O. Torello , Simone M.C. Perhs , Michelle C. Rocha , Etelvino J.H. Bechara , Marcelo A. Morgano , Marize C. Valadares a, Ana Paula O. Rodrigues , Aline Lisie Ramos and Chrislaine O. Soares, *Chlorella vulgaris* up-modulation of myelossuppression induced by lead: The role of stromal cells, *Food and Chemical Toxicology* 46 (2008) 3147–3154
- [15] Yuan-Kun Lee, Microalgal mass culture systems and methods: Their limitation and potential, *Journal of Applied Phycology* 13: 307–315, 2001.
- [16] R. Singh, "Selective separation of lead ions from waste water by immobilized *Chlorella* based biosorbents", *International Journal of Chemical and Environmental Engineering* (2012) Volume 3, No.2.
- [17] R. A. Zerhouni, D. Bouyq, C. Ronneau, J.Cara, "Phosphate, nitrogen, chromium and cadmium uptake by three green algae species isolated from an urban wastewater" *Revue des Sciences de l'Eaum Rev. Sci. Eau* 17 / 3 (2004) 317-328
- [18] Shiro Nakano, Hideo Takekoshi, and Masuo Nakano, " *Chlorella* (*Chlorella pyrenoidosa*) Supplementation Decreases Dioxin and Increases Immunoglobulin A Concentrations in Breast Milk", *JOURNAL OF MEDICINAL FOOD J Med Food* 10 (1) 2007, 134–42
- [19] HAMD BERNA, Transestérification des huiles végétales par l'éthanol en conditions douces par catalyses hétérogènes acide et basique, thèse doctorat, 2009, p : 10-31
- [20] NGUYEN VAN CUONG, Maîtrise de l'aptitude technologique des oléagineux par modification structurelle ; applications aux opérations d'extraction et de transestérification in-situ, Thèse doctorat, 2010, p : 8-50
- [21] site consulter le : <http://www.energienouvelable.fr/biocarburant.php>
- [22] rendement moyen selon les données de la financière agricole du québec, 2007
- [23] ALIOU OUSMANE HAIDARA, valorisation d'une huile végétale tropicale : l'huile de pourghère, thèse doctorat, 1996, p : 18-26
- [24] Amina BOUZAR ESSAIDI et Imane GUESMIA; Contrôle de qualité de biodiesel synthétisé à partir d'huile d'arachide, mémoire master Analyse et Contrôle de Qualité ; université kasdi merbah Ouargla Algérie 2013, p 29

Références

- [25] LAKEHAL_FADJI; synthétisé de biodiesel à base d'huile végétale de chêne; mémoire master analyse et contrôle de qualité, université kasdi merbah Ouargla Algérie, 2015, p 40.
- [26] CHAIB Faiza et KHENFER Afaf ; Synthèse de biodiesel par la transestérification des huiles commercialisées, mémoire master Génie Chimique ; université kasdi merbah Ouargla Algérie ; 2013, p 19
- [27] PDF- Le réfractomètre numérique d'ABBE 315RS, Instruction manuel 50315XXX, Version 2 Juillet-2004.
- [28] pH-mètre de marque AD 110; file:///D://ADWA Instruments - AD110.html, 07/05/2016,18:48.
- [29] Agilent Cary FTIR 660 <http://wenku.baidu.com/view/bc5618a5daef5ef7ba0d3cde.html>
Consulter le, 12/05/2016
- [30] Milieu d'usage général pour algues vertes unicellulaires (Bold, 1967)
<http://www.didier-pol.net/3ftalgue.htm> consulter le, 20/03/2016

Annexes

Milieu d'usage général pour algues vertes unicellulaires (Bold, 1967) :

❖ Solutions stocks (pour chaque solution stock, masse à dissoudre dans un litre d'eau distillée)

1. NaNO_3 : 25 g
2. $\text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$: 2,5 g
3. K_2HPO_4 : 7,5 g
4. KH_2PO_4 : 17,5 g
5. $\text{MgSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$: 7,5 g
6. NaCl : 2,5 g
7. EDTA

Dissoudre 50 g d'acide éthylène-diamine-tétra-acétique et 31 g de potasse (KOH) dans un litre d'eau distillée

8. Solution de fer

Dissoudre 4,98 g de sulfate de fer heptahydrate ($\text{FeSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$) dans un litre d'eau acidifiée préparée en ajoutant 1 mL d'acide sulfurique à 999 mL d'eau distillée.

9. Solution de bore

Dissoudre 11,42 g d'acide borique (H_3BO_3) dans un litre d'eau distillée.

10. Microéléments

Dissoudre les sels suivants dans un litre d'eau acidifiée :

- $\text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$: 8,82 g
- $\text{MnCl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$: 1,44 g
- MoO_3 : 0,71 g
- $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$: 1,57 g
- $\text{Co}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$: 0,49 g

❖ Pour préparer un litre de milieu de culture à partir des 10 solutions stocks préparées à l'avance, mélanger 10 mL de chacune des solutions 1 à 6, 1 mL de chacune des solutions 7 à 10 et compléter à un litre avec de l'eau distillée.




Figure 1: Milieu d'usage général pour algues vertes.

Dans les tableaux ci-dessous qui représentent les caractéristiques et propriétés des produits et les dispositifs utilisés dans ce travail.

a) Les produits


❖ *n-hexane* :

Tableau 1: les principales caractéristiques de n-hexane

La masse molaire	86.18g/mol
La masse volumique	0.66
Température de fusion	-95.3°C
Température d'ébullition	68.7°C
Point d'éclair	-22°C
Fiche de sécurité	 H225, H304, H315, H336, H361f, H373, H411.


❖ *Méthanol* :

Tableau 2: les principales caractéristiques de Méthanol

Température de fusion	-97.8°C
Température d'ébullition	64.5°C
Densité (d²⁰) en g/cm³	0.791
Température d'auto-inflammation	464°C
La masse molaire	32.04g/mol
Moment dipolaire	1.70 ± 0.02D
Fiche de sécurité	 H225, H301, H311, H331, H370


❖ *L'hydroxyde de sodium* :

Tableau 3: les principales caractéristiques de NaOH

Forme brute	NaOH
Masse molaire	39,9971 g/mol
T° fusion	318°C
Solubilité dans l'eau à 20°C	1 090 g. l ⁻¹
Masse volumique	2,1 g. cm ⁻³
Fiche de sécurité	 H314

❖ **chlorure de calcium :**

Tableau 4 : les caractéristiques physico-chimiques de chlorure de calcium

Masse molaire	110,984 g/mol
T° fusion	772 °C
T° ébullition	1 935 °C
Solubilité dans l'eau à 25°C	745 g. l⁻¹
Masse volumique	2,15×10³ g. cm⁻³
Fiche de sécurité	 H319

b) Les dispositifs

❖ **Le densimètre DNA 35N :**

Tableau 5 : les caractéristiques de densimètre DNA 35N

Plage de mesure à T°=0 à 40	Masse volumique: 0 à 1.999 g/cm³
Précision à T= ± 0.2°C	Masse volumique: ±0.0001 g/cm³
Résolution à T= 0.1°C	Masse volumique: 0.0001 g/cm³
Mémoire	1024 mesures
Volume des échantillons	Env. 2ml

❖ **Le pH/°C-mètre AD 110:**

❖ *Tableau 6 : les caractéristiques de pH/°C-mètre AD 110*

Gamme	PH tempe	-2.00 à 16.00 PH -0.5 à 105.0°C
Résolution	PH tempe	0.01 PH 0.1 °C
Exactitude	PH tempe	±0.02 PH ±0.5°C jusqu'à 60°C /±1°C outaide
étalonnage de la PH		Automatique ; 1 ou 2point ; Avec 3 mémorisé tampons valeur
étalonnage de la Tempe		usine
Tempe compensation		Automatique ou25°C fixé

❖ *Réfractomètre numérique d'Abbe 315 RS :*

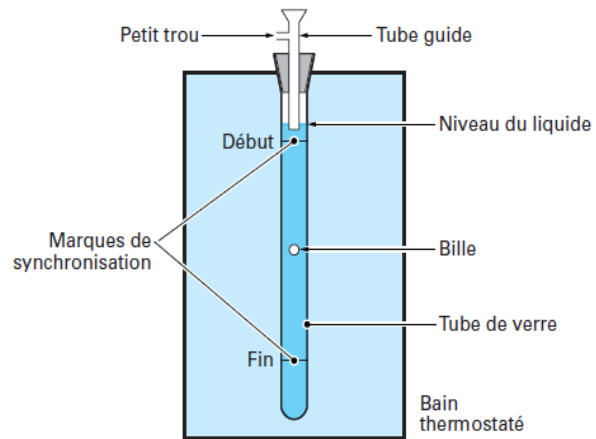
Tableau 7 : les caractéristiques Réfractomètre numérique d'Abbe 315 RS

Réfractomètre numérique	50315010
Index de réfraction	1,300-1,700 nD
Nd	+/- 0,0002nD
Rang de température	0 a 50°C
Précision	Brix +/- 0,1%
Rang	Brix: 0-95%
Lecture	display digital

❖ *La Viscosité :*



(A)



(B)

Figure 2: Photo(A) et dispositif (B) de viscosimètre utilisé.

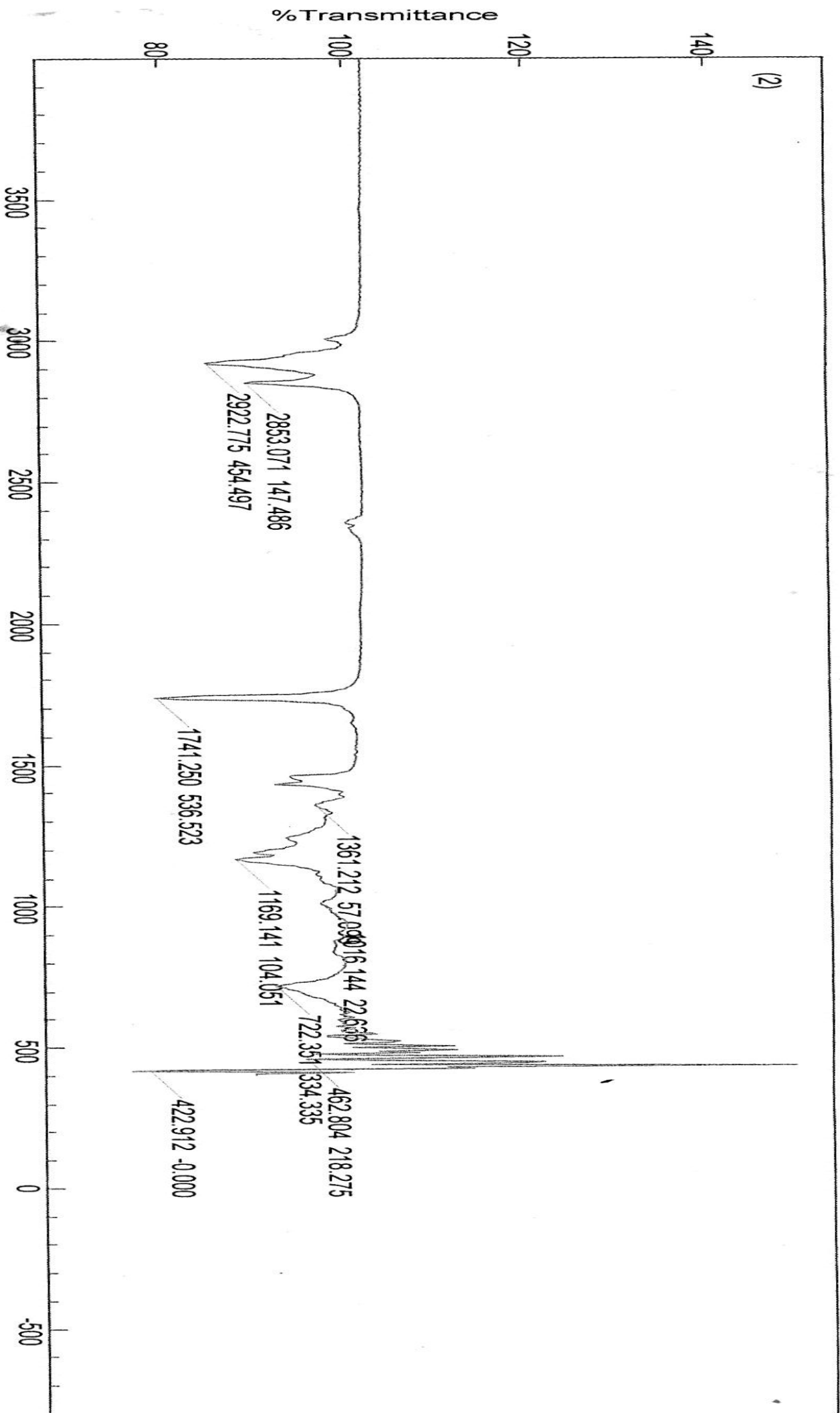
❖ Les Normes mondial de biodiesel

Tableau 8: Norme Européenne EN 14214 / Biodiesel

Propriétés	Unités	Min.	Max.	Méthodes d'essai
Densité à 15°C	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675, EN ISO 12185
Indice de cétane mesuré	-	51,00	-	EN ISO 5165
Viscosité cinématique à 40°C	mm ² /s	3,50	5,00	EN ISO 3104
Point d'éclair	°C	101	-	ISO / CD 3679
Résidu de carbone (sur 10% du résidu de distillation)	% m/m	-	0,30	EN ISO 10370
Stabilité à l'oxydation à 110°C	Hrs	6	-	pr EN 14112
Corrosion à la lame de cuivre (3h à 50°C)	classification	Classe 1		EN ISO 2160
Esters	% m/m	96,50	-	EN 14103
Eau	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Cendres sulfatées	% m/m	-	0,02	ISO 3987
Soufre	mg/kg	-	10	-
Indice d'acide	mg KOH/g	-	0,50	pr EN 14104
Indice d'iode	-	-	120	pr EN 14111
Linoléate de méthyle	% m/m	-	12,00	pr EN 14103
Esters méthyliques polyinsaturés	% m/m	-	1,00	-
Méthanol	% m/m	-	0,20	pr EN 14110
Glycérides Monoglycérides	% m/m	-	0,80	pr EN 14105
Diglycérides	% m/m	-	0,20	
Triglycérides	% m/m	-	0,20	
Glycérol libre	% m/m	-	0,02	
Glycérol total	% m/m	-	0,25	
Métaux alcalins (Na, K)	mg/kg	-	5	pr EN 14108, pr EN 14109
Phosphore	mg/kg	-	10	pr EN 14107
Contamination totale	mg/kg	-	24	EN 12662

Tableau 9: Comparaison entre les microalgues et d'autres matières premières pour l'obtention de biodiesel (d'après Mata *et al.* 2010).

Source végétale	Teneur en huile (% d'huile dans la biomasse)	Rendement en huile (L d'huile/ha/an)	Surface utilisée (m ² /an/kg de biodiesel)	Productivité en biodiesel (kg de biodiesel/ha/an)
Mais (<i>Zea mays</i>)	44	172	66	152
Chanvre (<i>Cannabis sativa</i>)	33	363	31	321
Soja (<i>Glycine max</i>)	18	636	18	562
Jatropha (<i>Jatropha curcas</i>)	28	741	15	656
Cameline (<i>Camelina sativa</i>)	42	915	12	809
Colza (<i>Brassica napus</i>)	41	974	12	862
Tournesol (<i>Helianthus annuus</i>)	40	1070	11	946
Ricin commun (<i>Ricinus communis</i>)	48	1307	9	1156
Palmier a huile (<i>Elaeis guineensis</i>)	36	5366	2	4747
Microalgue (faible teneur en huile)	30	58700	0.2	51927
Microalgue (teneur en huile moyenne)	50	97800	0.1	86515
Microalgue (forte teneur en huile)	70	136900	0.1	04



660 FT IR K8000A-MV14400002

Zighemi biodiesel

Monday, May 09, 2016 10:56:57

الملخص :

أجري هذا العمل التطبيقي في مخبر هندسة الطرائق. و الهدف من هذه الدراسة هو استخلاص الديزل الحيوي من الطحالب الخضراء (كلوريلا برنودوزا) بتقنية إعادة الأسترة, استخلصنا من الطحلب المدروس الزيت .المردود المتحصل عليه من استخلاص الزيت بلغ %40.16 و قمنا بعدها بقياس بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لهذا الزيت . في ما يخص تفاعل اعادة الأسترة بلغ المردود 92 % كما تم أيضا قياس بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية للوقود المحصل عليه . في نهاية هذه الدراسة قمنا بمقارنة نتائجنا التي تحصلنا عليها مع المعايير العالمية للديزل الحيوي حيث تبين لنا أن الوقود الحيوي المتحصل عليه في هذه الدراسة ذو خصائص مشابهة جدا لتلك المعايير المتفق عليها دوليا.

الكلمات المفتاحية: الطحالب الخضراء , كلوريلا برنودوزا , اعادة الأسترة, الديزال الحيوي.

Résumé :

Ce travail a été réalisé au sein de laboratoire de génie des procédés, le but de cette présente étude est de synthétiser le biodiesel à partir d'huile d'une algue verte qui est l'algue *Chlorella Pyrnodosa* par la technique de transestérification. Dans notre étude on a réussi d'extraire l'huile de cette algue le rendement est 40.16% ; L'étude de quelques propriétés physico-chimique d'huile obtenu a été réalisé. Le rendement de la réaction de transestérification est de l'ordre de 92 %, quelques propriétés physico-chimique de biodiesel obtenus a été également effectuée, à la fin de cette étude une comparaison de nos résultats avec les normes mondial, nous a montré que notre biodiesel à des propriétés très proches avec ceux des normes.

Mots clés : Algues, Biodiesel, *Chlorella Pyrnodosa*, Transestérification.