

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Echahid Hamma Lakhdar d'El-Oued

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE PÉTROCHIMIE



Mémoire de fin d'étude

Présenté pour l'obtention du diplôme de
MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et Technologies

Filière : Génie de procédé

Spécialité : Génie pétrochimie

Thème

L'étude de la Synthèse préférentielle et améliorée de biodiesel; utilisation de différentes nanoparticules d'oxyde de fer comme catalyseurs; étude comparative.

Présenté par :

- BOUKHEZZA Nail

- BEKKARI Abdelhakem

- GHERBI Taha

Devant le jury composé de :

..... Président

..... Examineur

..... Examineur

Ahmouda Kaouthar Encadreur

2018-2019

Table des matières

Table des matières	ii
List de figure	v
List de Tableau	vii
I.1. Introduction générale	1
I. Chapitre I : Le biodiesel ; définition, caractérisation et méthodes de synthèse	
I.1. Introduction	6
I.2. Les biocarburants	6
I.3. L'utilisation des huiles végétales comme biocarburants	7
I.4. L'utilisation des alcools comme biocarburants	7
I.5 Micro algues.....	8
I.6. L'utilisation de biodiesel comme carburant	8
I.7. Les huiles de cuisson usagées utilisées comme source de biodiesel	13
I.7.2 Composition chimique des huiles de friture	13
I.7.2.1 Réactions d'oxydation.....	13
I.7.2.2 Réactions de polymérisation	14
I.7.2.3 Réactions d'hydrolyse.....	14
Les références bibliographiques.....	18
II. Chapitre II: Nanoparticules d'oxyde de fer; definition et caracterisation	
II.1. Introduction.....	22
II.2. Définition.....	23
II.3. Nanoparticules d'oxyde de fer	23
II.4. Les types des nanoparticules métalliques d'oxyde de fer	23
II.5. Les applications des nanoparticules d'oxyde de fer.....	25
II.5.1. Biomédicales	25

Table des matières

II.5.2. Traitement des eaux usées	26
II.5.3. II-5-3-catalyse	26
II.5.4. -Capteurs de gaz	26
II.5.5. Photo-catalyse des nanoparticules d'oxyde de fer	26
II.6. Méthodes de synthèse de nanoparticules.....	27
II.6.1. Les méthodes de Synthèse des nanoparticules d'oxyde de fer par précipitation ou par Co précipitation	27
II.6.2. Synthèse de nanoparticules en solution	27
II.6.3. Avantages de la méthode	28
II.7. La théorie classique de formation de nanoparticules ; nucléation et croissance	30
II.7.1. Modèle de Lamer.....	31
II.7.2. Mûrissement d'Ostwald	32
II.7.3. Mécanisme de Finke-Watzky.....	33
II.8. Facteurs influencent la taille et la morphologie.....	34
II.9. Conclusion	34
Les références bibliographies	35
 III. Chapitre III : L'optimisation de transestérification éthylique de l'huile de tournesol usagée : synthèse de biodiesel	
III.1. Introduction	38
III.2. Matériaux, matériels et techniques	38
III.2.1. Matériaux.....	38
III.2.2. Matériels	38
III.3. Le protocole de la synthèse de biodiesel par la réaction de transestérification éthylique de l'huile de tournesol usagées dans friture	39
III.4. La motivation du choix des réactifs et du catalyseur pour synthétiser le biodiesel.....	40
III.4.1. KOH comme catalyseur(homogène basique)	40
III.5. Les caractéristiques de l'huile de tournesol et KOH	41

Table des matières

III.6. Resultants et discussion.....	42
III.6.1. La confirmation de la formation de biodiesel en utilisant l'huile de tournesol usagée dans la friture	42
III.6.2. L'identification du produit fini synthétisé par la réaction de transestérification éthylque de l'huile de tournesol usagée	46
III.7. Optimisation du rendement de la synthèse de biodiesel : l'étude de facteurs influçant le rendement de synthèse de biodiesel.....	49
III.7.1. Optimisation du ratio volumique huile /éthanol	49
III.7.2. Optimisation du temps de la réaction de transestérification	51
III.7.3. Optimisation de la quantité du catalyseur homogène KOH	56
III.7.4. Optimisation de la température de la réaction	57
III.7.5. L'effet de la modification du catalyseur sur le rendement de la réaction de synthèse de biodiesel	59
III.8. Etude comparative	64
III.9. Récupération de nanoparticules d'oxyde de fer	66
III.10. Conclusion	66
Les références bibliographies	67
La conclusion générale	69
L'annexe	x
Résumé	

Liste de figures

Figure I-1: Structure chimique générale d'un triglycéride.	10
Figure I-2: Réaction générale de la transestérification.	15
Figure I-3 : Réaction de transestérification des triglycérides avec l'alcool	15
Figure II-1: Représentation schématique de la stabilisation stérique de nanoparticules.	29
Figure II 2: Représentation schématique de la stabilisation stérique de nanoparticules.	30
Figure II-3: Théorie classique de la nucléation : dépendance de l'énergie libre du. nucleus en fonction de son rayon.	31
Figure II-4: Mécanisme de nucléation propose par La Mer pour des nanoparticules de soufre.	32
Figure II-5: Représentation schématique du mûrissement d'Ostwald [11].	33
Figure III-1: les propriétés physico-chimiques de KOH.	40
Figure III-2: spectre IR de l'huile de tournesol usagée dans la friture.	42
Figure III-3: équation de la transestérification de l'huile par l'alcool.	43
Figure III-4: montage de la réaction de transestérification.	44
Figure III-5: décantation du mélange pendant 24 h.	45
Figure III-6: lavage de produit fini avec de l'eau bidistillée chaude à 65 °c.	46
Figure III-7: le spectre IR du biodiesel synthétisé en utilisant l'huile de tournesol usagée dans la friture	47
Figure III-8: l'évolution du rendement en biodiesel massique en fonction Ratio huile/ d'éthanol.	51
Figure III-9: Le rendement de biodiesel par a pour temps d'agitation (min)	53
Figure III-10: l'évolution de la concentration de l'huile avec le temps.	55
Figure III-11: l'évolution de $\ln C$ de l'huile avec le temps.	55

Liste de figures

Figure III-12: l'évolution de $1/C$ de l'huile avec le temps.....	56
Figure III-13: le rendement de biodiesel par rapport la quantité de KOH	57
Figure III-14 : l'evolution de rendement de la synthèse de biodiesel en fonction de la température.	59
Figure III-15 : la courbe de $\ln kd$ en fonction de $1/T$	60
Figure III-16: spectre IR de biodiesel synthétisé en présence de Fe_3O_4ARM nanoparticules	62
Figure III-17: spectre IR de biodiesel synthétisé en présecence de Fe_3O_4JUN nanoparticules	63
Figure III-18: les echantillants de biodiesel synthétisé en utilisant les nanoparticules d'oxyde de fer comme catalyseur.	64
Figure III-19: spectre IR de biodiesel synthétisé en présence de Fe_3O_4ARM/KOH	65
Figure III-20: l'effet du type de catalyseur utilisé sur de rendement la synthèse de biodiesel par la transestérification éthylique de l'huile de tournesol usagée dans la friture.	68

Liste de Tableaux

Tableau I-1 : Principales voies de formation d'espèces nouvelles chimiques.....	14
Tableau II-1-: les propriétés physico-chimiques des différents types des nanoparticules d'oxyde de fer.	24
Tableau III-1: Les propriétés physico-chimiques de KOH	41
Tableau III-2: les propriétés physico-chimiques de l'huile de tournesol de friture	41
Tableau III-3 Groupements fonctionnels de spectre IR de biodiesel	48
Tableau III-4 les données expérimentales de calcul de la masse volumique et la densité de biodiesel synthétisé par la transestérification éthylique de l'huile usagée dans la friture:	49
Tableau III-5: les données expérimentales représentent l'effet de ratio volumique huile/éthanol sur le rendement de biodiesel synthétisé	51
Tableau III-6: les données expérimentales représentent l'effet de temps de l'agitation pendant la réaction de la synthèse de biodiesel sur le rendement	52
Tableau III-7: les données stochiométriques de la réaction de transesterification éthylique de l'huile de tournesol usagée dans la friture	54
Tableau III-8 : les données de la cinétique chimique de la réaction de transesterification éthylique de l'huile de tournesol usagée dans la friture	56
Tableau III-9 : le rendement de biodiesel en fonction de la quantité de KOH	57
Tableau III-10: les données expérimentales de la réaction de synthèse de biodiesel en fonction de la température	58
Tableau III-11 : les données thermodynamiques de la réaction de transestérification éthylique de l'huile de tournesol usagée dans la friture.....	60
Tableau III-12 : le rendement de biodiesel synthétisé en présence du catalyseur de Fe ₃ O ₄ ARM et du catalyseur Fe ₃ O ₄ ARM/KOH.	66
Tableau III-13: : le rendement de biodiesel synthétisé en présence de catalyseur de Fe ₃ O ₄ JUN et du catalyseur Fe ₃ O ₄ JUN/KOH.....	66
Tableau III-14: les Propriétés physiquo- chimiques de biodiesel synthétisé.....	67

Introduction générale

I.1. Introduction générale

La bioénergie est intégrée de façon complexe dans les systèmes mondiaux de biomasse servant à la production de denrées alimentaires, de fourrage, de fibres et de produits forestiers et dans la gestion de déchets et de résidus [1]. Le biodiesel, un des exemples les des biocarburants destinés à combiner ou remplacer les carburants fameux et de réduire la pollution produite par ceux d'origine pétrolier [2,3].

Les tri-acylglycérols sont des constituants de toutes sortes de graisses et d'huiles, qui sont toutes deux des lipides. Les graisses sont des lipides solides à température ambiante et les huiles sont des lipides liquides à température ambiante. De nombreuses graisses et huiles sont utilisées en tant que matière première dans la synthèse du biodiesel. Au Canada, les matières premières les plus utilisées sont l'huile de colza, le suif et la graisse consistante. Le colza, plante oléagineuse de grande valeur, est cultivé essentiellement dans l'ouest du Canada. Aux États-Unis, le soja constitue la culture de matière première destinée à la production de biodiesel la plus répandue. Le suif est de la graisse de bœuf fondue provenant des abattoirs et des tanneries de cuir. Les autres graisses animales comme le lard de porc ou la graisse de volaille sont aussi utilisées. La graisse consistante est de l'huile ou de la graisse de cuisson récupérée provenant des friteuses de restaurant et d'usines de transformation des aliments. Peu importe la source de la matière biologique, la réaction de transestérification qui génère le biodiesel est la même. Les usines canadiennes produisent environ 236 millions de litres de biodiesel par année [4].

La transestérification des huiles végétales a été largement étudiée en milieu homogène par plusieurs études. Bradshaw [5], Freedman [6], Schwab [7] et Hanna [8] expliquent que cette réaction est influencée fortement par la nature du catalyseur (acide ou basique), la nature de l'alcool et de l'huile, le rapport molaire alcool/triglycérides, la température, la présence des acides libres et d'eau, la vitesse de l'agitation et le temps de la réaction. Cependant, beaucoup de recherches s'orientent actuellement vers la catalyse en milieu hétérogène comme ce présent travail.

Le bilan énergétique d'un carburant est la proportion entre la quantité d'énergie libérée par sa combustion et la quantité d'énergie consommée par sa production. Un bilan énergétique positif signifie qu'un carburant contient plus d'énergie qu'il n'en a prise à produire. Le diesel traditionnel a un bilan énergétique de 3,9 à 4,3, ce qui signifie qu'il contient environ quatre

fois l'énergie nécessaire à sa production. Le biodiésel de colza a un bilan énergétique très semblable de 3,9 à 4,2. Le biodiésel de suif n'est pas tout à fait aussi performant, avec un bilan énergétique d'environ 1,6. La graisse consistante est largement gagnante dans cette course au bilan énergétique, avec un ratio de 11,1 à 16,1.

La valorisation de ces huiles usagées en biodiesel évite leur déversement dans le réseau d'assainissement et par conséquent la protection des installations de traitement des eaux et l'environnement. Toutes les études montrent que l'utilisation des huiles de cuisson (friture) usagées est plus rentable que celle des huiles vierges. Le coût de production du vierges mais également inférieur à celui du diesel.

Le biodiesel est une source d'énergie renouvelable qui aide à éliminer les déchets et à l'adopter comme énergie alternative au pétrole et qui offre un environnement non toxique et sans danger, contrairement au Pétro diesel qui ses émissions sont nocives pour l'environnement.

Plusieurs travaux scientifiques sont travaillés sur la synthèse de biodiesel, en étudiant l'effet de différents facteurs sur la réaction de la transestérification.

Angel Sánchez et al [9]. Ont étudié l'effet on N-Hexane in situ sur la synthèse de biodiesel en variant la température de la réaction. A. Boula et al. [10] ont étudié Synthèse de biodiesel en utilisant des huiles végétales usagées en utilisant NaOH comme catalyseur. THAO. P.N. NGAO et al [11], ont étudié l'effet des nano-bio-catalyseurs sur le rendement de synthèse de biodiesel. Ils ont rapporté que les nano-bio-catalyseurs sont très efficaces.

Ce que nous a motivé de faire ce travail, en utilisant les nanoparticules d'oxyde de fer comme catalyseur dans la réaction de synthèse de biodiesel en utilisant les huiles de tournesol usagées dans la friture.

Contribution

Dans le cadre de sauver notre environnement, une étude scientifique préférentielle de la synthèse de biodiesel par la réaction de transestérification éthylique en utilisant 05 types différents des catalyseurs : KOH, les nanoparticules d'oxyde de fer de Juniperus.L ; Fe_3O_4 JUN, les nanoparticules d'oxyde de fer de Artemisia L ; Fe_3O_4 ARM, (synthétisées dans notre laboratoire en utilisant des plantes médicinales de notre région de Oued Souf),

KOH/ nanoparticules d'oxyde de fer de Artemisia.L, et KOH/nanoparticules d'oxyde de fer de JuniperusL. En plus, l'étude de l'effet de plusieurs paramètres sur la réaction de la synthèse de biodiesel via les propriétés physico-chimiques et le rendement.

Cette étude a nécessité 3 chapitres présentés dans notre mémoire dont ; Le premier chapitre présente la définition et caractérisation des de biodiesel ; définition, propriétés, avantages, méthodes de synthèse .Puis, le second chapitre présente de définition et caractérisation des nanoparticules d'oxyde de fer ; ses propriétés, ses applications, ses structures, ses formes, ses différents méthode de synthèse ...etc.

Le chapitre 3 présente l'étude expérimentale de l'optimisation de la réaction de la transestérification éthylique de l'huile de tournesol usagée en utilisant différents types de catalyseurs.

Enfin, discussion des résultats obtenus et conclus.

Les références bibliographies

- [1] I. Obernberger and G. Thek, '*Techno-Economic Evaluation of Selected Decentralised CHP Applications Based on Biomass Combustion in IEA Partner Countries*', BIOS Bioenergiesysteme GmbH, Graz, A-8020, Austria, 2004.
- [2] T.C.G. Kibbey, L. Chen, L.D. Do and D.A. Sabatini, '*Predicting the Temperature Dependent Viscosity of Vegetable Oil/Diesel Reverse Micro emulsion Fuels*', *Fuel*, Vol. 116, pp. 432 – 437, 2014.
- [3] G.H. Huang, F. Chen, D. Wei, X.W. Zhang and G. Chen, '*Biodiesel Production by Microalgal Biotechnology*', *Applied Energy*, Vol. 87, pp. 38 -46, 2010.
- [4.] O.,Morin., & Pagès-Xatart-Parès, X. Huiles et corps gras végétaux: ressources fonctionnelles et intérêt nutritionnel. *Oléagineux, Corps gras, Lipides*, 19(2), 63-75. (2012)
- [5] G.B.,Bradshaw, W.C.,Meuly, *U.S. Patent* 2: p. 360-844,1944.
- [6] F.,Ma, L.D.,Clements., M.A.,Hanna , *Trans. ASAE*,. 41: p. 1261-1264. 1998
- [7] B.,Freedman ,E.H., Pryde, T.L.,Mounts, *JAACS*, 61(10): p. 1638-1643,1984.
- [8] A.W.,Schwab. M,O.,Bagby , B.,Freedman, *Fuel*, 66(10): p. 1372-1378,1987.
- [9] M.K. Lam, K.T. Lee, A.R. Mohamed, Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for trans esterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review, *Biotechnology advances*, Vol. 28, n° 4, 2010
- [10] A.,Boulal. M,Khelafi. H,Gaffour., & Y.,Bakache . Synthèse de biodiesel en utilisant des huiles végétales usagées. *Revue des Energies Renouvelables*, 19(3), 409-413. (2016).
- [11] T.P.,Ngo, A.,Li, K.W.,Tiew, & Z.,Li . Efficient transformation of grease to biodiesel using highly active and easily recyclable magnetic nanobiocatalyst aggregates. *Bioresource technology*, 145, 233-239. (2013).

Chapitre I :
Le biodiesel définition,
caractérisation et méthodes
de synthèse

I.1 Introduction

L'énergie était une exigence fondamentale pour le développement économique de chaque pays. Tous les secteurs de l'économie, y compris les secteurs de l'agriculture, de l'industrie, des transports, commercial et domestique avaient besoin d'énergie. Selon un article sur le web annoncé par United States Energy Information Administration (EIA), la consommation énergétique mondiale totale s'élevait à 406 quadrillions d'unités thermiques britanniques (Btu) en 2000, et devrait passer à 769,8 quadrillions de Btu d'ici 2035 est une augmentation d'environ 47,25% et la consommation d'énergie allait certainement encore augmenter [1]. La demande en énergie et le développement étaient à l'origine des problèmes environnementaux et l'émission des gaz à effet de serre qui constitue une des raisons principales pour le développement des carburants alternatifs d'origine agricole (des biocarburants) [2].

I.2 Le bio carburant

L'expression « biocarburant » (du grec bios, vie, vivant et du latin carbo, charbon, carbone) signifie que ce carburant est obtenu à partir de matériaux organiques. On emploie également les expressions « carburant vert ». Il est peut être plus approprié d'appeler ces carburants « agrocarburants ». Les biocarburants (ou agrocarburants) sont des carburants produits à partir de matériaux organiques renouvelables et non-fossiles. Leur production peut se faire à partir d'huile, d'alcool obtenu par fermentation alcoolique de sucres ou d'amidon hydrolysé, de carburants gazeux obtenus à partir de la biomasse végétale ou animale (dihydrogène ou méthane), ou de charbon de bois [2].

I.3 L'utilisation des huiles végétales comme biocarburants

L'huile végétale peut être utilisée jusqu'à 100 % comme biocarburant pour tous les moteurs diesel, sous réserve de modifications mineures visant à réchauffer le carburant en question, ou, sans modification, en mélange avec du gazole ordinaire (30 % sur tous les véhicules, et jusqu'à 50 % selon les cas) [2]. Les inconvénients majeurs de l'utilisation des huiles végétales et de graisses animales comme biocarburants sont essentiellement liés à leur viscosité élevée (environ 11 – 17 fois plus élevée que le carburant diesel) aussi la faible volatilité engendre la formation de dépôts dans les moteurs en raison de la combustion incomplète et les caractéristiques de vaporisation incorrectes. Ces problèmes sont associés

aux chaînes grasses des triglycérides ayant des masses moléculaires élevées. Ces inconvénients peuvent être contournés : les triglycérides qui constituent les huiles végétales peuvent être transformés en esters d'alcool et en glycérol par une réaction de transestérification avec du méthanol ou d'éthanol. Les molécules plus petites du biodiesel ainsi obtenues possèdent des propriétés voisines de celle des gazoles et peuvent alors être utilisées comme carburant dans les moteurs à allumage par compression. Ce biodiesel ne contient pas de soufre, n'est pas toxique et est biodégradable. Il est souvent appelé aujourd'hui Diester, (l'une des marques de commercialisation) [3].

I.4 L'utilisation des alcools comme biocarburants

I.4.1 Le bioéthanol : Il est produit par fermentation soit des sucres simples issus des plantes (betteraves, cannes à sucre) soit de l'amidon issu de céréales (blé, maïs) par des levures. Il peut être mélangé directement à l'essence à des teneurs allant de 5 à 26% et à des taux encore plus élevés pour les véhicules dits "flexibles". Une petite proportion d'éthanol peut aussi être ajoutée dans du gazole mais cette pratique est peu fréquente. En Europe, l'éthanol est le plus souvent incorporé à l'essence après transformation en ETBE (Ethyl tertio butyl éther) [4].

I.4.2 L'Ethyl-tertio-butyl-éther (ETBE) : il est un dérivé de l'éthanol. Il est obtenu par réaction entre l'éthanol et l'isobutène et est utilisé comme additif à hauteur de 15 % à l'essence. L'isobutène est obtenu lors du raffinage du pétrole. Le mélange ETBE/essence possède une tension de vapeur plus faible que celle du mélange éthanol/essence, et répond ainsi aux spécifications de l'essence. L'incorporation de l'ETBE présente les avantages suivants : Pas de problème de volatilité, un gain d'indice d'octane élevé, et une parfaite tolérance à l'eau.

I.4.3 Le bio-butanol (ou alcool butylique) : est obtenu par voie enzymatique à partir des sucres en butanol-1 (fermentation acétonobutylique). L'idée motrice de l'utilisation du bio-butanol en substitution avec l'essence est de profiter de ses avantages physiques pour contourner les difficultés liées à l'usage de l'éthanol (volatilité, agressivité vis-à-vis de certains plastiques utilisés dans l'industrie automobile). Le bio-butanol peut être utilisé en tant que carburant en mélange avec l'essence à hauteur de 10 % du volume sans adaptation du moteur. Il peut également être utilisé en mélange avec l'éthanol et l'essence voire même le gazole [4]. Les unités de production du bio-éthanol peuvent être adaptées pour produire le bio-butanol.

I.4.4 Le méthanol (ou "alcool de bois") : il est obtenu à partir du méthane est aussi utilisable, en remplacement partiel (sous certaines conditions) de l'essence comme additif dans le gazole, ou, à terme, pour certains types de piles à combustibles. Le méthanol est cependant très toxique pour l'homme.

I.4.5 Ethanol cellulosique : il s'agit de la production d'éthanol cellulosique par fermentation. Cette voie s'effectue en 3 grandes étapes. Des trois constituants majeurs de la biomasse lignocellulosique (cellulose, hémicelluloses et lignine) seule la cellulose est aujourd'hui transformable en éthanol. Une première étape consiste donc à extraire la cellulose puis à la transformer en glucose par hydrolyse à l'aide d'enzymes (Les enzymes produites dans des réacteurs à partir de micro-organismes (par exemple le champignon *trichoderma reesei*) sont capables de dégrader naturellement la cellulose en glucose). Le glucose est ensuite fermenté par des levures en éthanol. Enfin l'éthanol est purifié par distillation et déshydratation [5].

I.5 Micro algues : Il s'agit des agrocarburants 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 [6], du biodiesel dérivé de l'huile des micro-algues [7, 8] ainsi que de la production d'hydrogène par photobiologie [9, 10]. L'idée d'utiliser les micro-algues comme sources de carburant n'est pas nouvelle [11,12] mais elle commence à être prise en compte sérieusement en raison de l'escalade des prix du pétrole et du réchauffement de la planète qui est associé à la consommation des combustibles fossiles [13].

I.6. L'utilisation de biodiesel comme carburant

Le biodiesel, est un ester gras d'alcool léger, possède actuellement de nombreuses applications (carburants diesel, fuels domestiques, solvants écologiques, composés de base pour la fabrication de sulfonates d'alcool gras, d'amides, de dimères d'esters, etc.) grâce à ses propriétés chimiques et physiques très proches du pétrodiesel.

I.6.1. Les huiles : Différentes sources, Critères de choix, Composition et caractéristiques

I.6.1.1. Les différentes sources des huiles

En principe, toute source de corps gras peut être utilisée pour préparer du biodiesel. Cependant, certaines sources sont privilégiées plus que d'autres selon les pays. Ainsi, aux

Etats-Unis, les fabricants utilisent l'huile de soja. Ils sont les plus grands producteurs de l'huile de soja devant le Brésil. Les brésiliens, quant à eux, utilisent différentes sources d'huile en raison de la biodiversité du pays. Par exemple dans le nord du pays c'est surtout l'huile de palme et de soja alors que le centre-ouest, c'est l'huile de soja, de coton, de ricin, et de tournesol. En France, les producteurs utilisent principalement l'huile de colza [14].

I.6.1.2. Les critères de choix de l'huile végétale comme source dans la production de biodiesel

La source (huile végétale) de biodiesel doit répondre le plus possible à deux critères très importants : bas prix de production, et une large échelle de production.

Le prix des huiles comestibles, comme l'huile de soja par exemple, est plus élevé que le diesel. C'est pourquoi les déchets d'huiles végétales et les huiles végétales non comestibles sont préférés comme source de corps gras pour la production du biodiesel. On peut même utiliser les huiles de friture, d'équarrissage, des huiles animales variées, comme les huiles de poisson, et même des graisses, car pour les esters formés avec ces huiles là, on peut gagner plus de 10°C en point d'écoulement [15].

D'autre part, pour choisir la source de biodiesel, il est important de prendre en considération le pourcentage d'huile dans la plante et le rendement d'huile par hectare. Prenons l'exemple des US, le remplacement du diesel de transport par le biodiesel nécessite 0.53 billion m³ de biodiesel par année selon la vitesse de la consommation actuelle. Le tableau ci-dessous montre le rendement en huile par hectare pour différentes sources d'huile, les surfaces nécessaires et le pourcentage de la zone de culture d'US. Ainsi, pour produire 50% du fuel de transport aux US, il faut consacrer 24% de la surface cultivable du pays pour la culture de l'huile de palme (huile considérée comme la plus rentable). Il est clair que l'huile végétale ne pourrait pas remplacer significativement les dérivés de pétrole dans le futur. Cependant, ce scénario change d'une façon spectaculaire en utilisant les micro-algues comme sources. En effet, la surface nécessaire est réduite jusqu'à 1 à 3% [16].

I.6.1.3 Les caractéristiques chimiques et physiques de l'huile végétale

Les caractéristiques physiques de biodiesel sont essentielles influencer par les propriétés physiques et chimiques de l'huile qui en utilise : comme la viscosité, le point de fusion et la stabilité thermique. Les huiles végétales sont constituées essentiellement de triglycérides, d'acide gras libres et de produits secondaires qui sont essentiellement : les

phospholipides (lécitine, céphaline) source de gomme, les carotènes et les xanthophylles (polyinsaturés) très polymérisables, les tocophérols (antioxydants naturels), les stérols libres ou estérifiés, les alcools triterpéniques, les monoglycérides (qui risquent de cristalliser), les diglycérides, des traces d'eau, de silice, etc...

Dans certains cas, une mauvaise fabrication artisanale de l'huile ou un stockage inadéquat peut entraîner une présence importante de ces produits secondaires [17].

Les acides libres, issus de l'hydrolyse des triglycérides peuvent être présents à des teneurs variées, selon la nature et la manière de stockage de l'huile. Leur pourcentage peut varier en allant de moins de 0.5 % pour les huiles comestibles jusqu'à 60 % ou même plus pour les huiles très acides. Les triglycérides sont de longues molécules dont l'hydrolyse résulte la formation du glycérol et de trois acides gras. La structure générale des triglycérides est la suivante:

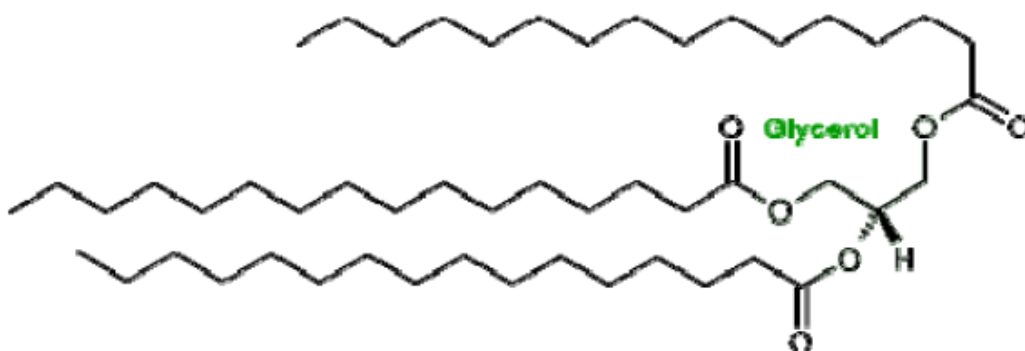


Figure I-1: Structure chimique générale d'un triglycéride.

Les acides gras sont classés en trois classes : majeurs, mineurs et inhabituels. Nous citons en premier les acides gras majeurs qui sont les plus répandus et en grande quantité dans les plantes comme : l'acide laurique (C12), myristique (C14), palmitique (C16), stéarique (C18), oléique (C18 :1), linoléique (C18 :2), et linolénique (C18 :3). Deuxièmement les acides gras mineurs qui sont des constituants secondaires des corps gras. Et en fin les acides gras inhabituels sont des acides gras polyinsaturés à doubles liaisons conjuguées ou écartées, comme : les acides gras acétyléniques (à triple liaison) ou encore des acides gras à fonction secondaire.

Les acides gras des triglycérides se différencient par sa longueur de la chaîne, son degré d'insaturations et la présence d'autres fonctions chimiques. Ils peuvent être saturés,

monoinsaturés ou polyinsaturés. Ces doubles liaisons qui resultent l'insaturation se trouvent dans les chaînes de plus de 14 atomes de carbone, et ne sont pas présentes en fin de chaîne. Elles sont fragiles et facilement oxydables pour former des peroxydes puis des acides carboxyliques. C'est pourquoi une huile doit être toujours stockée à l'abri de la lumière, de la chaleur et de l'humidité. L'influence de la longueur de chaîne est prioritaire sur le degré d'insaturations.

Les huiles sont caractérisées par des caractéristiques chimiques de bases importantes : les indices d'iode II, d'acidité ; IA et de saponification ; IS, l'indice de cétane, le point éclair et le point trouble [18].

A. Les propriétés chimiques

1. Indice d'iode II

L'indice de l'iode se définit par la mesure de la masse de diiode (I_2) (exprimée en g) capable de se fixer sur les insaturations dite les doubles liaisons des chaînes grasses de 100 g de matière grasse. Il sert à mesurer le nombre d'insaturations. Une huile ayant un indice d'iode élevé est peu résistante à l'oxydation, ce qui peut causer des problèmes dans la combustion : craquages et polymérisations dans les chambres de combustions des moteurs). Saturée, l'huile est résistante à l'oxydation mais souvent solide à température ambiante.

2. Indice d'acidité IA

L'indice de l'acidité exprime la mesure de la masse de potasse (exprimée en mg) nécessaire pour neutraliser les acides gras libres contenus dans 1 g de matière grasse. Cet indice est déterminé à froid, il donne une idée de la stabilité thermique de l'huile notamment le point de fumée et le point éclair qui baissent fortement lorsque l'acidité de l'huile augmente. Celle-ci peut aussi entraîner des problèmes de corrosion.

3. Indice de saponification

L'indice de la saponification détermine la masse de KOH en mg nécessaire pour saponifier les acides gras combinés dans un gramme de corps gras. L'indice de saponification est donc une mesure indirecte de la masse molaire PM des acides gras et par la suite de l'huile [18].

4. L'indice de cétane

L'indice de cétane sert à apprécier l'aptitude à l'auto-inflammation d'un gazole sur une échelle de 0 à 100 [19]. Il apparaît que cet indice augmente avec le poids moléculaire de l'acide gras ainsi qu'avec le poids moléculaire de l'alcool pour un même acide gras, tandis qu'il diminue avec le nombre d'insaturations [20,21]. En Europe, l'indice de cétane le plus faible des gazoles est voisin de 45 ; la moyenne en France est proche de 50.

B. Les propriétés physiques

1. La masse volumique

La masse volumique des huiles végétales est supérieure à celle du gazole (environ 10%). Mais cela n'a que peu d'effet sur le comportement du moteur ou du brûleur. Toutefois, le réglage du débit de carburant devra s'effectuer en prenant en compte cette différence de masse volumique et le fait de sa variation avec la température [22].

2. La Viscosité

La viscosité dépend en grande partie de la nature du fluide et de sa température. Les huiles végétales et le gazole se comportent tous comme des fluides Newtoniens. Leur viscosité en fonction de la température évolue suivant une loi de type puissance [23].

$$\mu = A T^B$$

Avec A et B des constantes (μ en m Pas, T en °C)

La viscosité a des incidences sur le fonctionnement du moteur Diesel ou du brûleur, notamment l'injection, l'atomisation, la vaporisation et la combustion. Une forte viscosité du carburant, comme c'est le cas avec les huiles végétales (10 à 15 fois plus élevée que celle du gazole), provoque des pertes de charge importantes dans la pompe d'injection ainsi que dans les filtres, les injecteurs ou le gicleur. Aussi, on obtient souvent des problèmes de lubrification sur certaines pompes d'injection à basse température entraînant des pertes mécaniques importantes. La forte viscosité des huiles végétales est attribuée à leur masse molaire plus élevée (au moins trois fois plus élevée) par rapport à celle du gazole. Une réduction de la viscosité des huiles végétales avant l'injection est alors indispensable [24].

3. Les points de trouble et d'écoulement

Ces deux caractéristiques déterminent principalement le comportement à froid du carburant [25]. Le point de trouble (ou Cloud Point, en anglais) est la température à laquelle, un produit refroidi dans des conditions normalisées commence à présenter des cristaux. Sa valeur détermine la tendance du produit à colmater les filtres [26].

Quant au point d'écoulement (ou Pour Point), il représente la température la plus basse à laquelle un produit refroidi dans des conditions normalisées est susceptible de couler encore. Il détermine les conditions de stockage, de transport, de « pompage » du carburant. Plus une huile végétale est saturée, plus ces deux caractéristiques présentent des valeurs élevées. C'est le cas de certaines huiles saturées (palme, coprah), solides à température ambiante (en général). A l'opposé, des huiles insaturées telles les huiles de colza et de coton ont des points de trouble et d'écoulement relativement bas [26].

I.7- Les huiles de cuisson usagées utilisées comme source de biodiesel

I.7.1 Les huiles usagées et l'environnement

Le secteur de la restauration est un producteur de déchets, particulièrement des huiles alimentaires usagées. La valorisation de ces huiles usagées en la production du biodiesel évite leur déversement dans le réseau d'assainissement et par conséquent la protection des installations de traitement des eaux et l'environnement.

I.7.2 Composition chimique des huiles de friture

En présence d'eau et d'oxygène, et à des températures élevées entre 160 °C et 180 °C, les triglycérides subissent un grand nombre de réactions indésirables et complexes. Elles peuvent être classées en trois grandes familles : l'oxydation, la polymérisation et l'hydrolyse [27].

I. 7.2.1 Réactions d'oxydation

Le contact de les huiles de cuisson à des températures élevées avec de l'oxygène de l'air provoque l'apparition d'arômes et de changement indésirables de leur couleurs.

Ces composés d'oxydation indésirables dérivent des hydroperoxydes, composés primaires de l'oxydation. Les réactions en chaînes responsables de leur formation sont autocatalysées, car initiées par l'apparition de composés radicalaires, issus eux-mêmes de l'oxydation des triglycérides. Les cations métalliques comme le fer ou le cuivre peuvent aussi initier et accélérer les réactions d'oxydation [28].

I.7.2.2 Réactions de polymérisation

Elles sont responsables de réarrangements inter et intra-moléculaires qui sensibilisent l'huile de friture à l'oxydation et conduisent à l'augmentation de la viscosité apparente des huiles [29].

I. 7.2.3 Réactions d'hydrolyse

Elles sont les plus nombreuses dans les conditions normales de friture. Le contact avec la vapeur d'eau conduite à la formation d'acides gras libres, de monoglycérides, de diglycérides : dite la formation de glycérol. La présence de résidus de produits de nettoyage caustique favorise les réactions d'hydrolyse [30].

Le tableau suivant explique la relation entre la nature des espèces chimiques formées de l'huile de cuisson en fonction du type d'altération envisagé :

Tableau I.1 : Principales voies de formation de nouvelles espèces chimiques.

Composés formés	Origine	Type d'altération
• Monomères oxydés • Dimères • Composés volatiles	Oxygène de l'air	Oxydation
• Monomères cycliques • Dimères non polaires	Température du bain	Thermique
• Acides gras libres • Diglycérides	Eau des aliments	Hydrolyse

I.8. Methodes de synthèse du biodiesel

I.8.1. La Pyrolyse

La pyrolyse est la décomposition d'un produit organique pour en donner d'autres, seulement sous l'effet de la chaleur, ou accompagné par l'utilisation d'un catalyseur. Il est possible d'effectuer la pyrolyse des huiles végétales, de la graisse animale, des acides gras naturels et des esters méthyliques d'acide gras. La chimie de la pyrolyse est difficile à interpréter vu le nombre de voies chimiques que la réaction peut confronter, ainsi que la variété de produits pouvant être obtenus. La décomposition thermique de ces structures passe via la formation de radicaux libres ou par des ions carboniums. Les essais des huiles pyrolysées sur les moteurs sont limités à court terme [31].

1.8.2. la dilution

La dilution de l'huile végétale est une autre méthode pour l'utiliser en tant que carburant [3]. La dilution de l'huile de tournesol avec le diesel dans un ratio de 1:3 en volume a été étudiée et testée par Ziejewski et al [32]. La viscosité de ce mélange était 4,88 cSt à 40°C. Ils ont conclu que cette mixture ne peut pas être recommandée pour une utilisation à long terme

1.8.3. La transesterification

La transesterification ou l'alcoolyse est la réaction entre un ester et un alcool donnant un ester ayant des propriétés différentes de celles de l'huile [33].

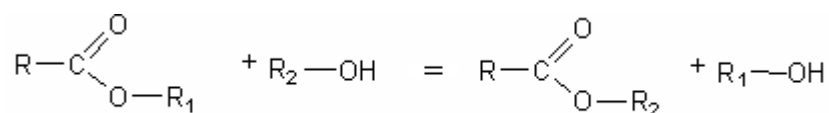


Figure I-2: Réaction générale de la transestérification.

Elle s'agit de la réaction entre le triglycéride contenu dans une huile végétale avec un alcool pour former le glycérol et un mélange de monoesters utilisés comme biocarburant [29].

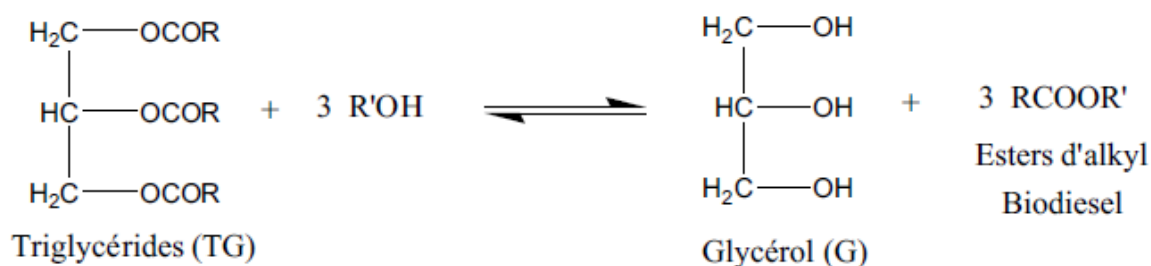


Figure I-3: Réaction de transestérification des triglycérides avec l'alcool.

La transestérification des huiles alcooliques est catalysée par les acides ou par les bases. Elle est favorisée par une augmentation de température, un excès d'alcool, le type du catalyseur utilisé, ou lorsque les conditions opératoires permettent la décantation du glycérol [33].

I.9-Les principales catalyses homogènes et hétérogènes

I.9.1.Catalyse homogène

Une catalyse est dite homogène lorsque le catalyseur et les réactifs ne forment qu'une seule phase (souvent liquide). C'est la catalyse la plus utilisée et peut être réalisée avec les catalyseurs basiques ou acides.

La catalyse homogène requiert de conditions douces de température et de pression : 45 à 85 °C sous une pression absolue maximum de 2,5bar [34]

I.9.1.1.Catalyse homogène basique

La catalyse basique. Toutefois, les catalyseurs basiques sont les utilisés à cause leur grande réactivité et leur caractère non corrosif des installations industrielles [34].

L'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium sont les catalyseurs basiques les plus couramment utilisés [35] à cause de diverses raisons comme : leur aptitude à catalyser à basse température et à pression atmosphérique, l'importance du taux de conversion atteint en un temps minime, leur large disponibilité et leur faible prix.

I.9.1.2.Catalyse homogène acide

Les catalyseurs souvent utilisés sont les acides minéraux tels que : HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, et les acides sulfoniques comme l'acide paratoluène sulfonique [36].

La catalyse acide permet de s'affranchir des réactions parasites pouvant nuire au rendement de la réaction parce que ils sont insensibles aux AGLs et ils peuvent catalyser simultanément la réaction d'estérification des AGLs et de transestérification des triglycérides.

Il a été rapporté dans la littérature que le catalyseur acide devient plus efficace quand la teneur en AGLs dans l'huile dépasse 1% en masse. Cependant, il a été également établi que la transestérification en catalyse acide est beaucoup plus lente que le processus effectué en catalyse basique. Freedman et al. [37] ont montré que dans le cas de la catalyse acide, la transestérification est 4000 fois plus lente.

Ainsi, en raison du manque de réactivité, et d'une cinétique trop lente, la catalyse acide requiert lors de la réaction de transestérification des conditions rigoureuses comme par exemple : une température de réaction élevée, un rapport molaire alcool/huile élevé et un important temps de réaction. De plus, en raison de la nature corrosive des catalyseurs acides, le maintien en état des installations industrielles devient difficile et coûteux [36].

I.9.2.Catalyse hétérogène

C'est une catalyse dans laquelle le catalyseur et les réactifs forment plusieurs phases (généralement un catalyseur solide pour des réactifs en phase solide ou liquide). Elle exige de conditions de température et de pression sévères (180°C à 200°C, 40 à 60 bars). Et donc, elle n'est pas adaptée aux conditions de laboratoires et de petites et moyennes entreprises (PME) [34].

I.9.2.1.Catalyse hétérogène acide

Les catalyseurs acides solides peuvent aisément et potentiellement remplacer les catalyseurs acides liquides. Les avantages de l'utilisation des catalyseurs acides solides sont multiples telque: leur pouvoir à transestérifier les triglycérides et d'estérifier les acides libres afin d'augmenter le rendement, d'éliminer l'étape de lavage du biodiesel, de séparer facilement le catalyseur du milieu réactionnel, d'assurer un minimum de contamination du produit et enfin, de régénérer et de réutiliser le catalyseur tout en réduisant le problème de corrosion, même en présence de l'espèce acide [36].

I.9.2.2.Catalyse hétérogène basique

Les principaux catalyseurs hétérogènes basiques utilisés par l'industrie des biodiesels, sont classés par leur importance, à l'instar des oxydes alcalino-terreux, des oxydes métalliques mixtes, des sels des métaux alcalins sur supports poreux, des zéolithes ou encore, des bases organiques solides. Des catalyseurs solides basiques ont été développés dans la production des biodiesels, tels les zéolithes basiques, les oxydes alcalins, les alcalino-terreux et les hydrotalcites. Parmi ces catalyseurs, les oxydes ont suscité un intérêt à cause de leur basicité relativement élevée, leur faible solubilité dans les alcools et leur production éventuelle à partir de matières premières moins onéreuses [38].

Conclusion

Le biodiesel est une énergie renouvelable peut être utilisé à son état pur ou mélangé avec le diesel dérivé du pétrole ; pétrodiesel. Les mélanges de biodiesel–pétrodiesel sont identifiés par l’abréviation « Bxx », où « xx » indique le pourcentage de biodiesel dans le mélange.

Ainsi, un carburant B20 contient 20 % de biodiesel et 80 % de pétrodiesel alors qu’un carburant B100 correspond au biodiesel pur. Plusieurs types de mélange sont commercialisés dont les plus fréquents sont le B2, B5, B20 et B100 [39].

La complexité et la diversité chimique du biodiesel (mélange d’esters) font en sorte qu’il doit être homologué selon plusieurs critères de qualité, par exemple : les normes ASTM D6751 en Amérique du Nord ou EN 14214 en Europe avant d’être commercialisé. Tout biodiesel homologué à ces standards comporte une garantie de qualité minimale, entre autres pour l’indice de cétane, la viscosité et les teneurs en phosphore et en soufre. En Amérique du Nord, il existe également un programme de certification volontaire pour les producteurs et distributeurs de biodiesel, le BQ-9000. Ce programme, similaire aux programmes ISO, vise à assurer que le biodiesel produit respecte des normes de qualité préétablies au niveau de tous les maillons de la chaîne (pratiques d’entreposage, d’échantillonnage, d’évaluation, de mélange, de distribution et de gestion du biodiesel) et donc, jusqu’à ce qu’il soit rendu dans le réservoir du consommateur [39].

Les références bibliographies

- [1]. [http://www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484\(2011\).pdf](http://www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484(2011).pdf).
- [2]. E,G,Shay. Biomass and Bioenergy,. 4(4): p. 227-242. 1993.
- [3]. A.,Srivastava , R.,Prasad , Renewable and Sustainable Energy Reviews. 4: p. 111-133, 2000.
- [4]. www.ifp.fr/content/download/45711/1017150/version/4/file/ToutSavoirSurLesBiocarburants.pdf.
- [5]. J.P.,Burzynski. IFP, 2008
- [6].P.,Spolaore . C.,Joannis-Cassan. E,Duran .A,Isambert., Journal of Bioscience and Bioengineering,. 101(2): p. 87-96. 2006.
- [7]. P.G.,Roessler . L.M.,Brown, T.G.,Dunahay. D,A,Heacox . E.E.,Jarvis . J.C.,Schneider .S.G.,Talbot , K.G.,Zeiler . Enzymatic Conversion of Biomass for Fuels Production,: p. 255-70. 1994.
- [8].M.,Gavrilescua, Y.,Chisti. Biotechnology Advances,. 23: p. 471-499. 2005.
- [9]. M.L.,Ghirardi . L.,Zhang, J,W.,Lee., T.,Flynn. M,Seibert. E. Greenbaum. A.,Melis . Trends in Biotechnology. 18(12): p. 506-511. , 2000.
- [10].F, Kargi. L,K,Kapdan , Enz. Microb. Tech. 38(5): p. 569-582. 2006.
- [11]. M,Y,Chisti., J.Ramsay Society,. 27-28: p. 24-26. 1980.
- [12].N,Nagel. P, Lemke. Applied Biochemistry and Biotechnology. 24-25: p. 355-361, 1990.
- [13].M,Gavrilescua. Y,Chisti. Biotechnology Advances, 2005. 23: p. 471-499, 2005.
- [14].A.C.,Pinto. L.L.N.,Guarieiro. M.J.C., Rezende.N.M.,Ribeiro. E.A.,Torres. W.A., Lopes., de P.P.A, Pereira., de J.B., Andrade. , J. Braz. Chem. Soc., 2005. 16(6B): p. 1313-1330.
- [15]. R.,Stern. G.Hillion .J.J, Rouxel.S, Leporq., US patent 5,908,946, 1999.
- [16]. Y.,Chisti , Biotechnology Advances. 25: p. 294–306, 2007.
- [17]. R.,Fillières ,Université Claude Bernard-Lyon1, 1995.

- [18].R.,Stern. J.C., Guibet. J.,Graille . Rev. IFP. 38(1): p. 121-136, 1983.
- [19].A.C., Pinto. L.L.N.,Guarieiro. M.J.C.,Rezende. N.M.,Ribeiro. E.A,Torres. W.A.,Lopes. , de P. Pereira, P.A., de Andrade, J.B., J. Braz. Chem. Soc. 16(6B): p.1313-1330, 2005.
- [20]. R.,Stern. G.,Hillion. J.J,Rouxel. S.,Leporq. US patent 5,908,946, 1999.
- [21]. Y.,Chisti. Biotechnology Advances. 25: p. 294–306, 2007.
- [22]. H.,PRYDE. Vegetable oil standards. In: Proceedings of the International Conference on Plant and Vegetables Oils as Fuels, Fargo, USA, , (ASAE Publication, 4-82), p.101-105. Saint-Joseph: ASAE , (1982).
- [23]. G.,VAITILINGOM , Huiles végétales – biocombustibles diesel : influence de la nature des huiles et en particulier de leur composition en acides gras sur la qualité-carburant, thèse de doctorat, Université d’Orléans, pp87, (1992).
- [24].A.,SRIVASTAVA , and R.,PRASAD , Triglyceride-Based diesel fuels, Renewable and Sustainable Reviews,4, 111-133 (2000).
- [25]. G.R.,Stansell ,V.M.,Gray. et S.D.,Sym . Microalgal fatty acid composition: implications for biodiesel quality. Journal of Applied Phycology, volume 24, numéro 4, p.791-801.(2012).
- [26]. Jean KOULIDIATI, Gilles VAITILINGOM. Contribution a l’étude des conditions optimales de combustion des huiles végétales dans les moteurs diesel et sur les brûleurs : cas de l’huile de coton. (2008). PP51-55.
- [27]C., Dobarganes. Formation and analysis of high molecular-weight compounds in frying fats and oils. OCL, Vol. 5, n°1, p. 41-47 (1998).
- [28].SL., Melton. S. Jafar , D.,Sykes, MK.,Tigriano. Review of stability measurements for frying oils and fried food flavour. J. Am. Oil Chem. Soc., 71, p. 1301-1308 (1994).
- [29]. E.G.,Perkins. The analysis of frying oils and fats and oils. J. Am. Oil Chem. Soc., 65, p. 520-525 (1988).
- [30].S.G., Stevenson. M.,Vaisey Genser, N.A.M.,Eskin. Quality control in the use of deep frying oils. J. Am. Oil Chem. Soc., 61, p. 1102-1108 (1984).
- [31]. N.O.V.,Sonntag, (4th edn. ed.),D. Swern, Editor, Bailey's Industrial Oil and Fat Products, John Wiley and Sons, New York, USA . 1: p. 99–176 ,1979.

- [32]. M., Ziejewski, K.R., Kaufman . G.L., Pratt, Seminar II, Northern Regional Research Center, Peoria, Illinois, 19-20 October, 1983.
- [33]. N.L., Allinger , M.P., Cava, De D.C., Jongh . C.R., Johnson. N.A., Lebel., C.L., Stevens, , 6ème ed ,2: p. 553.1983.
- [34]. H. Hazar, H. Aydin, Performance and emission evaluation of a CI engine fueled with preheated raw rapeseed oil (RRO) - Diesel blends, *Applied Energy*, Vol. 87, n° 3, 2010.
- [35]. A.V. Bridgwater, Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 91, n°2, 2003.
- [36]. B. Hamad, Transestérification des huiles végétales par l'éthanol en conditions douces par catalyses hétérogènes acide et basique, Thèse de doctorat, *université Claude Bernard Lyon I*, 2009
- [37]. B. Freedman, R.O. Butterfield, E.H. Pryde, Transesterification kinetics of Soybean oil 1, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol. 63, n° 10, 1986.
- [38]. M.K. Lam , K.T. Lee, A.R. Mohamed, Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review, *Biotechnology advances*, Vol. 28, n° 4, 2010.
- [39]. La production de biodiesel à partir de cultures oléagineuses, Publication no EVC 031

Chapitre II:

Nanoparticules d'oxyde de fer
définition et caractérisation

Chapitre II: Nanoparticules d'oxyde de fer; définition et caractérisation

II.1. Introduction

Michael Freddie, a fait la première étude de nanoparticules de l'or. Il a découvert que la cause du passage du couleur jaune au couleur rouge était due à un changement dans la structure de ses molécules en nanostructures.

La proportion de les atomes de surface augmente par rapport aux atomes de volume, à mesure que la taille des particules diminue .Lorsque la taille des particules devient inférieure à 50 nm. Les propriétés physiques et chimiques des nanoparticules deviennent différentes de celles des matériaux massifs correspondant. Ce phénomène résulte de la modification de la structure électronique du matériau. Ainsi, lorsque la taille décroît, il y a passage de la structure de bandes du métal massif à une structure comprenant des niveaux électroniques discrets, non rencontrées avec les matériaux de plus grande taille (échelle micrométrique). A l'échelle nanométrique, les matériaux présentent des caractéristiques différentes de celles des mêmes matériaux à l'état massif ; la distance entre les atomes de la matière est de l'ordre de 10^{-6} m, ce qui réduit l'efficacité de la surface d'échange et les propriétés des matériaux. Néanmoins, à l'échelle nanométrique, l'efficacité de la surface d'échange est plus importante ; la distance entre les atomes de la matière est de l'ordre de 10^{-9} m rend le pourcentage des atomes augmente au niveau de la surface de la particule. Par exemple pour un cube de fer de 1 cm de côté, le pourcentage des atomes à la surface est de 10^{-5} % et pour un cube de 10 nm de côté, le pourcentage des atomes à la surface est de 10 %). La proportion d'atomes influence les propriétés des échanges à l'interface entre la particule et son environnement telles que la tension superficielle et la réactivité chimique des nanoparticules. Ainsi que la forme d'équilibre d'un cristal. En effet, dans les conditions d'équilibre thermodynamique, la forme d'un cristal est unique [1].

Grace à leurs propriétés utiles, les nanoparticules sont utilisées dans plusieurs domaines; médical, biologique, catalytique, optique, extraction ...ect.

II.2. Définition

Une nanoparticule est de taille comprise entre 1 et 100 nm. Les matériaux de cette taille confèrent souvent des propriétés physiques et chimiques uniques. La diminution de taille provoque une augmentation du rapport surface / volume, dit l'amélioration de leurs propriétés [2].

II.3. Nanoparticules d'oxyde de fer

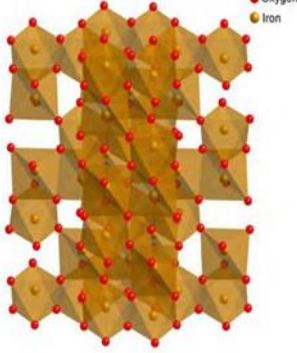
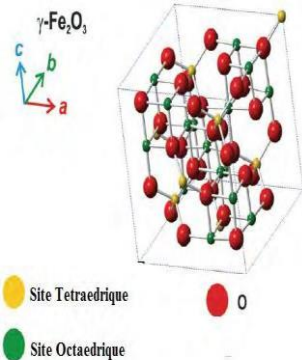
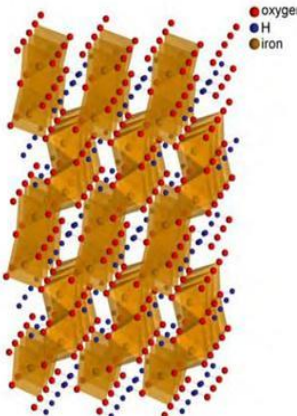
Un grand nombre de polymorphe d'oxy-hydroxydes de fer existent dans la nature, presque toutes les phases composés d'ions ferriques, ferreux et même les composés mixtes ont été trouvés. Deux facteurs permettent la richesse et l'abondance des oxy-hydroxyde de fer: les deux degrés d'oxydations de fer (+II et +III) et la réactivité de ses complexes.

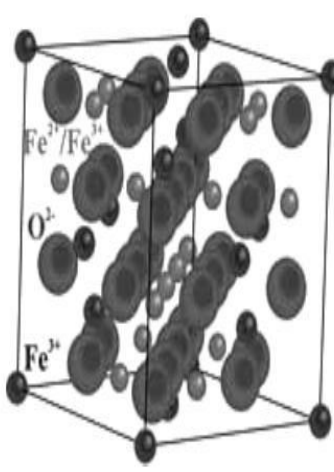
Les nanoparticules métalliques d'oxyde de fer sont des excellents exemples de l'intérêt de diminuer la taille pour accéder à des propriétés d'usages nouvelles ou améliorées. Divers propriétés des nanoparticules d'oxyde de fer (magnétique, électrique, optique et réactivité), permettent une large gamme de domaines d'applications tels que le biomédical, le traitement des eaux, la catalyse, les capteurs de gaz, les accumulateurs lithium-ion, la décoration et la cosmétique [1].

II.4. Les types des nanoparticules métalliques d'oxyde de fer

Des différentes phases des oxy-hydroxydes de fer peuvent se former en fonction du taux d'hydroxylation et de la composition dans le système ferreux–ferrique, dont ; magnétite, Ferro- magnétite, hématite et goethite

Tableau II-1: les propriétés physico-chimiques des différents types des nanoparticules d'oxyde de fer [2] [3] [4].

Autres propriétés	couleur	Structure cristalline	Nanoparticules d'oxyde de fer
Masse molaire : 160 g/mol Masse volumique : 5260 kg/m³ Température de fusion : 1350 °C	Rouge à noir		Hématite, α-Fe₂O₃, est le principal minéral pour produire du fer. sa structure, déterminée par Pauling et Hendricks en 1925, il a la même structure que le corindon, α-Al₂O₃. les paramètres de réseau indiqués dans la cellule hexagonale sont les suivants: $a = b = 5,0346 \text{ \AA}$ et $c = 13,752 \text{ \AA}$.
Masse molaire: 160 g/mol volumique :- -- kg/m³ Température de fusion : 4870 °C	marron		Maghemite, *présente une structure spinelle. *contient que le . *la neutralité de sa cellule est garantie par la présence de lacunes cationique. * la structure de la Maghemite peut être approchée comme une cellule cubique de composition
Masse molaire : 88.8517 g/mol Masse volumique : 4300 / Température de fusion >1000	noir et marron		Goethite, α-FeOOH, La goëthite: *a une symétrie orthorhombique de groupe spatial Pnma. Ses paramètres de maille son: $a = 9,95 \text{ \AA}$; $b = 3,01 \text{ \AA}$; $c = 4,62 \text{ \AA}$. *Elle est construite avec des entités comprenant deux octaèdres FeO₃(OH)₃, reliés entre eux par une arête OH-OH. Chaque entité ainsi définie est reliée à quatre autres par quatre atomes d'oxygène, *Par arrangement de ces doubles octaèdres, en quinconce dans le plan (a,c),définissant ainsi des lacunes où sont placés les atomes d'hydrogène.

°C			*suivant la direction b, chaque octaèdre est connecté, de part et d'autre, à deux autres octaèdres par une arête O–OH.
Masse molaire : 232 g/mol Masse volumique :1583-1597 kg/m ³ Température de fusion : 5180 °C	noir		tridimensionnelle Magnétite *La cellule unitaire de la magnétite peut être représentée par $(\text{Fe}^{3+})_8[\text{Fe}^{2.5+}]_{16}\text{O}_{32}$, où les parenthèses () et [] désignent des sites tétraédriques et octaédriques. *La magnétite est le minéral magnétique responsable des plus fortes aimantations. Elle est ferrimagnétique à la température ambiante et a une température de Curie de 850 K. Son aimantation à saturation est de 90-92 A.m ² .kg ⁻¹ à

II.5. Les applications des nanoparticules d'oxyde de fer

II.5.1. Biomédicales

Les nanoparticules d'oxyde de fer super paramagnétique ont été utilisées comme vecteurs biomédicaux. Le fonctionnement de ces vecteurs consiste à délivrer, sous l'effet d'un champ magnétique, le médicament externe vers la zone à traiter où il sera libéré localement. Ceci permet de réduire la dose de médicament et d'éviter d'éventuels effets secondaires. L'application de particules possédant un comportement super paramagnétique permet d'avoir une stabilité de ces particules dans les vaisseaux sanguins à la température ambiante. En effet, une aimantation spontanée conduit à l'agglomération des particules qui peut entraîner le blocage dans la circulation sanguine [5].

II.5.2. Traitement des eaux usées

Les nanoparticules d'oxyde de fer (magnétite, maghémite et hématite) sont

utilisées dans le domaine du traitement des eaux usées en tant qu'adsorbants de métaux lourds et de polluants organiques. Elles présentent une importance potentielle d'adsorption et d'élimination des métaux lourds et de la matière organique, et un post traitement facilité par une séparation liquide/solide aisée à l'aide d'un champ magnétique [6].

II.5.3. catalyse

De nombreuses recherches portent sur l'utilisation de nanoparticules d'oxyde de fer (magnétite, maghémite et hématite) comme catalyseur dans plusieurs réactions chimiques en raison de leur grande réactivité de surface. Ces nanoparticules sont utilisées dans le procédé Fischer Tropsch et les procédés d'oxydation des alcools, du formaldéhyde, du CO et des particules produites par les véhicules à moteur diesel [7].

II.5.4. Capteurs de gaz

Les capteurs de gaz sont des dispositifs composés de matériaux capables de réagir et de nous avertir de la présence d'une espèce gazeuse (telle que CO₂, N₂, CH₄). Ceci est lié à la modification des propriétés des matériaux telles que la conductivité électrique ou l'absorption spectroscopique. Les capteurs à base de semi-conducteur d'oxyde de fer (hématite et maghémite) sont largement utilisés dans ce domaine. En effet, la variation de la concentration d'un gaz présent dans le milieu ambiant induit une variation de sa conductivité électrique [8].

II.5.5. Photo-catalyse des nanoparticules d'oxyde de fer

La photo-catalyse, l'une des technologies avancées applicables photo-dégradation des polluants organiques, a attiré beaucoup d'attention ces dernières années.

De nombreuses espèces d'oxydes de Fe (III) ont été proposées, telles que α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃, α -FeOOH, β -FeOOH et γ -FeOOH, pour dégrader les polluants organiques et réduire leur toxicité grâce à l'effet photo-catalytique accru. Ces NM illustrent une nouvelle façon de manipuler les propriétés catalytiques de l'oxyde de fer pour la photo-catalyse, vers une nanotechnologie de traitement des eaux usées sûre et efficace. Un exemple est la photo-dégradation du colorant rouge Congo (CR) par des nanoparticules d'oxyde de fer qui ont été synthétisées par évaporation thermique et approche de Co-précipitation. L'efficacité de retrait

maximale était de 96% à une taille de 100 nm. , mais le taux de dégradation était rapide en présence de lumière [9]. La taille et la morphologie des nanoparticules influencent les propriétés magnétiques [10].

II.6. Méthodes de synthèse de nanoparticules

II.6.1. Les méthodes de Synthèse des nanoparticules d'oxyde de fer par précipitation ou par Co précipitation

Le principe de cette méthode repose sur la formation d'une phase solide au sein d'une solution liquide. Différents protocoles ont été proposés dans la littérature pour former des nanoparticules, dans lesquels un agent du type solution de soude, de potasse, de carbonate d'ammonium, est additionné à une solution aqueuse d'un précurseur du type de sel de fer (nitrate de fer non hydraté, chlorure de fer hexa hydraté ou sulfate de fer monohydrate). Lors de l'ajout de cet agent, le changement de pH induit un état de sursaturation dans lequel la concentration en soluté (sel de fer) est supérieure à la limite de la solubilité. Cet état de sursaturation est la force motrice de la précipitation. Des noyaux précipitent alors par condensation des précurseurs. Ces noyaux subissent ensuite une étape de croissance, tant que l'état de sursaturation persiste. Dans cette étape, le cristal tend vers un état de plus grande stabilité en augmentant sa taille. La croissance s'arrête lorsque l'équilibre est atteint. L'opération est menée pendant quelques minutes à une température variant de l'ambiante à 80 °C. Le précipité formé par cette méthode est ensuite filtré par centrifugation pour être récupéré. Puis, il est lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée ou de l'éthanol. Finalement, il est séché à basse température (inférieure à 90 °C) pendant une longue durée qui peut atteindre 12 h. Cette méthode de synthèse permet de former un produit intermédiaire qui est ensuite calciné pour obtenir de l'hématite. Cette étape de calcination est effectuée sous air à une température supérieure à 300 °C pendant une durée de deux à cinq heures [11].

II.6.2. Synthèse de nanoparticules en solution

Cette méthode consiste en la précipitation en milieu aqueux à des températures d'un maximum de 350 °C à des pressions élevées d'environ 5 MPa durant plusieurs heures , à pH contrôlé les réactifs donnent l'oxyde de fer, en fonction de la température, la pression, le pH et le temps de réaction cristalliseront en différentes formes, de différentes grosseurs^{10,8}. À la suite de la réaction, il ne suffit que de récupérer les cristaux par filtrage, rinçage et séchage [12].

II.6.2.1 Avantages de la méthode

a. La stabilisation

L'un des défis associé à la synthèse de nanoparticules par voie chimique concerne la stabilisation des solutions colloïdales obtenues. En effet, dispersées dans un solvant, les nanoparticules sont constamment soumises à l'action de différentes forces qui ont tendances à les agréger ou bien à les disperser. Parmi ces forces, on peut citer la gravité (qui tend à faire précipiter les nanoparticules), l'agitation thermique (qui tend à s'opposer à la précipitation), et les interactions attractives/répulsives entre particules (exemple : interactions magnétiques, électrostatiques, Van der Waals). Pour des nanoparticules de petite taille (~ 10 nm pour des nanoparticules de fer), l'agitation thermique suffit à compenser l'effet de la gravité. Cependant, les interactions attractives telles que les interactions magnétiques et Van der Waals (prédominante) entre particules sont plus difficiles à maîtriser. Le système considéré est donc particulièrement complexe, et en l'absence « d'agents stabilisants », les nanoparticules finissent inévitablement par s'agréger et précipiter. Pour s'affranchir de ces forces, il est possible d'introduire dans la solution des molécules ayant pour rôle de stabiliser les nanoparticules et d'éviter leur aggrégation. Suivant la nature des molécules introduites, la stabilisation sera obtenue de différentes façons. Nous nous intéresserons ici aux stabilisations électrostatique, stérique et électro stérique.

b. . Stabilisation électrostatique

La stabilisation électrostatique est basée sur l'introduction de composés ioniques à la solution (souvent aqueuse) colloïdale. L'adsorption de ces ligands à la surface des nanoparticules entraîne la formation de charges électriques qui génèrent une barrière électrostatique autour des nanoparticules. Dans ce cas, la surface des nanoparticules est constituée d'une couche d'ions immobilisés (appelée couche de Stern) et d'une couche tampon d'ions plus ou moins mobiles (dite couche de Gouy-Chapman ou double couche).

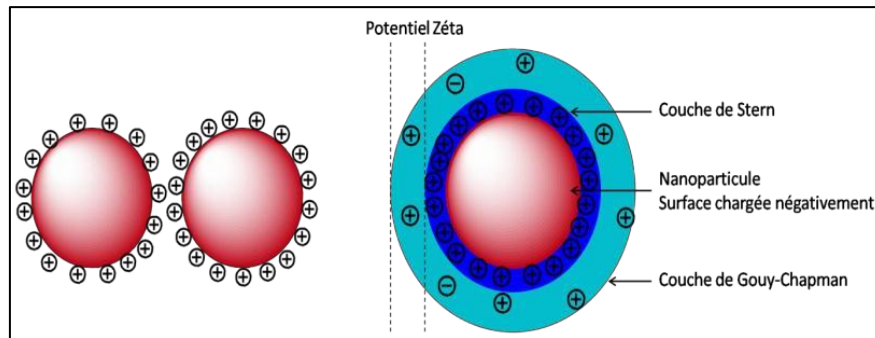


Figure II-1: Représentation schématique de la stabilisation électrostatique de nanoparticules [13].

De manière simplifiée, la stabilité d'un tel système peut être décrite par la théorie DLVO (Deryagin-Landau-Verwey-Overbeek) et est déterminée par la somme de la répulsion électrostatique et de l'attraction de Van der Waals. La densité de charge en surface des nanoparticules est représentée par le potentiel Zéta qui correspond à la différence de potentiel entre la couche de Stern et le plan de cisaillement (interface milieu / couche de Gouy- Chapman). Ainsi, plus ce potentiel est élevé (en valeur absolue), plus la densité de charge en surface des nanoparticules est grande et meilleure est la répulsion entre nanoparticules. Il est important de noter que la stabilisation électrostatique est un processus réversible et grandement dépendant de la force ionique et du pH du milieu étudié.

c. Stabilisation stérique

Pour des milieux possédant une constante diélectrique plus faible que l'eau – typiquement les milieux organiques – la stabilisation électrostatique est moins efficace. Il est alors possible de stabiliser les nanoparticules en introduisant des molécules encombrantes (polymères, ligands, dendrimères, etc.) qui vont s'adsorber à la surface des nanoparticules. Introduits en quantité suffisante, ces ligands forment une barrière mécanique prévenant l'aggrégation et la coalescence des nanoparticules (Figure II.2). C'est ce qu'on appelle la stabilisation stérique.

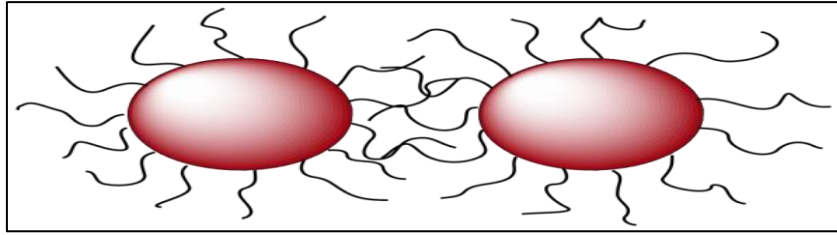


Figure II-2: *Représentation schématique de la stabilisation stérique de nanoparticules.*[13]

II.7. La théorie classique de formation de nanoparticules ; nucléation et croissance

La théorie classique de nucléation et croissance repose sur le changement d'énergie libre d'un système donné après la formation de nucleus. En partant d'une phase homogène (phase liquide) dans laquelle les atomes des nanoparticules futures sont dispersés, nous passons à la formation de nanoparticules (phase solide). Alors que la force conduisant à la création de volume (formation de liaisons entre atomes pour former la phase solide) contribue à diminuer l'énergie libre du système et est donc favorable à la formation de nucleus. La création d'une interface solide / liquide mène quant à elle à une augmentation de l'énergie libre du système et tend à déstabiliser les nucleus formés. La compétition entre ces deux forces est directement liée à la taille du nucleus considéré [10]. Ainsi, on peut définir un rayon critique de nucleus r_c , si ;

o $r < r_c$, l'énergie d'interface est dominante et conduit à la dissolution du nucleus.

o $r > r_c$, l'énergie de liaison prend le dessus. Le nucleus est stable et peut croître pour former les germes qui vont conduire aux nanoparticules par l'étape suivante de croissance.

Une représentation simple est donnée ci-dessous (Figure II.3)

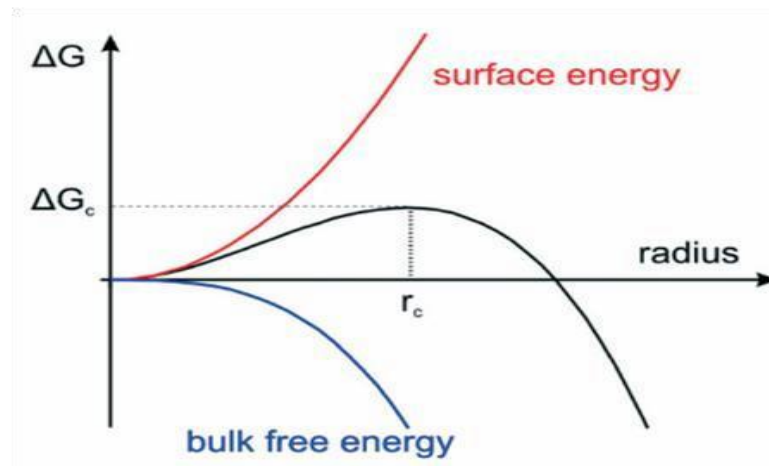


Figure II-3: *Théorie classique de la nucléation : dépendance de l'énergie libre du nucleus en fonction de son rayon [13].*

Une fois la taille critique atteinte, la croissance des germes peut se dérouler soit par addition progressive d'atomes aux germes existants (croissance atome par atome), soit par coalescence entre germes. Dans les deux cas, la croissance est limitée par la diffusion des atomes ou noyaux dans la solution (limitation cinétique).

Ce modèle de nucléation / croissance peut être utilisé pour une approche quantitative du rayon critique de germes, mais il est important de garder à l'esprit qu'il affiche de sérieuses limitations, en particulier dans le cas de nanoparticules :

- L'approche thermodynamique considère un système à l'équilibre, alors que les systèmes étudiés sont hors l'équilibre.
- La théorie est basée sur des objets macroscopiques, alors que les germes considérés sont micro/nanoscopiques.
- La théorie néglige les fluctuations de concentration dans le système.

II.7.1. Modèle de Lamer

Le modèle de La mer est inspiré de la théorie classique de la croissance afin de décrire la formation de nanoparticules de soufre à partir de thiosulfate de sodium[14]. Le modèle de croissance qu'il propose est divisé en trois étapes distinctes et dépendantes de la concentration en soufre de la solution au cours du temps (Figure II.4).

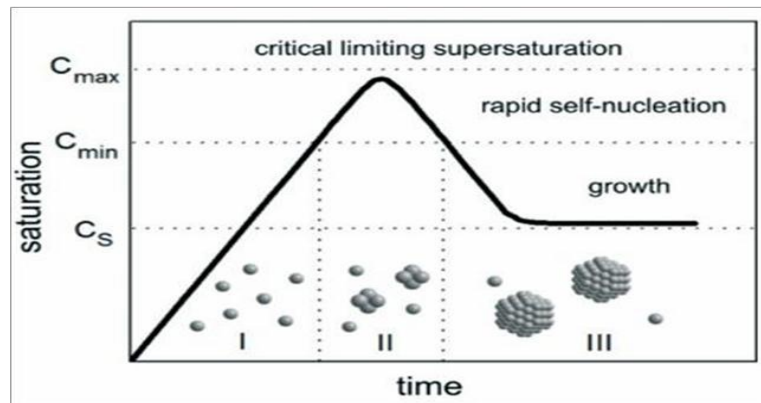


Figure II-4: Mécanisme de nucléation proposé par La Mer pour des nanoparticules de soufre. [13]

À la place de la notion de rayon critique, LaMer utilise la concentration de sursaturation en monomère (le soufre dans ce cas) afin de délimiter la formation de nuclei stables et instables. Lors de la première étape (I), la décomposition du précurseur entraîne une augmentation rapide de la concentration en soufre du système. Une fois la concentration de sursaturation atteinte, la nucléation homogène peut débuter (étape II). Pendant l'étape de nucléation, la concentration en soufre tend à diminuer et à repasser sous le seuil de sursaturation. L'étape de nucléation est alors terminée, et l'étape de croissance peut intervenir (étape III). Cette dernière se déroule de manière classique soit par addition progressive d'atomes de soufre aux germes existants (croissance atome par atome), soit par coalescence entre germes. Dans les deux cas, la croissance est limitée par la diffusion des atomes ou nucleus dans la solution (limitation cinétique).

II.7.2. Mûrissement d'Ostwald

Le phénomène de mûrissement d'Ostwald fut décrit pour la première fois en 1900. La croissance des germes est dans ce cas gouvernée par la différence de solubilité des nanoparticules en fonction de leur taille. Ainsi, les petites nanoparticules présentant une grande solubilité et une énergie de surface très importante, elles ont tendance à se redissoudre en solution au profit des nanoparticules plus grosses, qui bénéficient alors des monomères rendus disponibles pour croître encore davantage (Figure II-5).

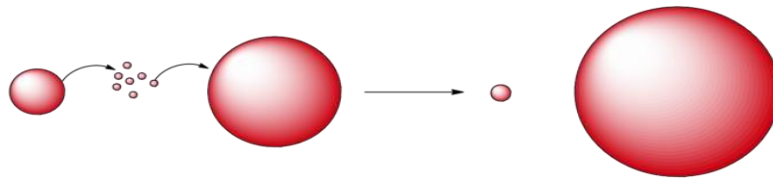


Figure II-5: Représentation schématique du mûrissement d'Ostwald [15].

Les détails concernant la théorie mathématique du mûrissement d'Ostwald sont disponibles dans les travaux de Lifshitz [15] et Wagner [16].

II.7.3. Mécanisme de Finke-Watzky

Dans le mécanisme proposé par Finke-Watzky, [17] les étapes de nucléation et de croissance se déroulent simultanément. L'étape de nucléation homogène est lente et continue, tandis que la croissance des germes est rapide, autocatalytique et non contrôlée par la diffusion. C'est la différence de cinétique entre les deux étapes qui permet de séparer la nucléation et la croissance, et ainsi d'assurer le contrôle de la taille des nanoparticules. Enfin, une dernière étape de croissance par mûrissement d'Ostwald [18].

D'après les différents mécanismes présentés précédemment, la croissance des germes se déroule principalement de deux façons : par croissance atome par atome (croissance homogène) ou par coalescence de deux germes.

La distribution en taille des nanoparticules obtenues dépend grandement du type de croissance mis en jeu. Si les nanoparticules croissent de manière homogène avec ajouts successifs d'atomes, leur distribution en taille pourra être modélisée par une fonction de type Gaussien caractérisée par une taille moyenne et une largeur à mi-hauteur σ . Si la croissance des nanoparticules se fait plutôt par coalescence entre les germes, leur distribution pourra être modélisée par une fonction de type log-Normal et caractérisée par une taille moyenne et une déviation standard w . Dans les deux cas, la rapidité/durée de l'étape de nucléation a une grande influence sur la dispersion en taille des nanoparticules puisque de l'homogénéité en taille des germes dépendra l'homogénéité en taille des nanoparticules finales. Plus précisément, une nucléation rapide paraît avantageuse pour obtenir des nanoparticules mono-dispersées. En effet, une étape de nucléation lente peut conduire à des germes de tailles différentes et donc à plusieurs populations de nanoparticules. Une croissance atome

par atome sans mûrissement d'Ostwald est préférable afin d'éviter une délocalisation de la distribution en taille [19]

II.8. Facteurs influençant la taille et la morphologie

La température et le temps de réaction, la nature et la concentration du précurseur, la présence de tensioactif et la température de calcination peuvent être ajustés pour le contrôle de la morphologie (telles que nanotige, nanoplaquette, nanosphère, nanoellipsoïde, nanocube), la taille, la cristallinité et les propriétés magnétiques des produits formés. Par exemple, Srivastava et al. (2010) ont étudié la synthèse des nanoparticules d'hématite à partir de différents types de précurseurs (le chlorure de fer hexahydraté $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et le nitrate de fer nonahydraté $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Ils ont remarqué que le choix du précurseur influence la taille des nanoparticules. La taille moyenne des particules élémentaires formées en utilisant $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ est respectivement de 60 et 87 nm. Le choix du précurseur a également affecté les propriétés magnétiques des nanoparticules. L'aimantation à saturation des nanoparticules d'hématite obtenues en utilisant le $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ comme précurseur est plus faible que celle obtenue en partant de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [20].

II.9. Conclusion

Les nanoparticules présentent actuellement un grand débat quant à leurs risques toxicologiques. En effet, elles peuvent avoir des effets néfastes sur l'environnement et la santé. Cette inquiétude est issue de l'utilisation croissante des nanoparticules dans différentes applications comme les appareils électroniques, le textile, l'alimentation, les produits cosmétiques ou encore les protections solaires.

Les références bibliographies

- [1].G,Z,Cao.Y,Wang. *Nanostructures and nanomaterials: synthesis, properties, and applications*, Second Edition, World Scientific Publishing, Singapore. 2011.
- [2].R,M,Cornell . U, Schwertmann. *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*, Second Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2003.
- [3]U,Schwertmann. R,M,Cornell. *Iron Oxides in the laboratory preparation and characterization*, Second Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim. 2000.
- [4].A,S,Teja., P.-Y Koh. *Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles*, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 55(1-2): 22-45. 2009.
- [5].A,Marcu .S, Pop.F, Dumitrache.M, Mocanu .C,M, Niculite. M, Gherghiceanu. C,P,Lungu..C, Fleaca.R, Ianchis. A, Barbut. G, Grigoriu. I, Morjan. *Magnetic iron oxide nanoparticles as drug delivery system in breast cancer*, *Applied Surface Science*, 281: 60-65. 2013.
- [6].A,K,Gupta. M,Gupta. *Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications*, *Biomaterials*, 26(18): 3995-4021. 2005.
- [7].S,R,Chowdhury. E,K,Yanful. *Arsenic and chromium removal by mixed magnetite– maghemite nanoparticles and the effect of phosphate on removal*, *Journal of Environmental Management*, 91(11): 2238-2247. 2010.
- [8]. D,Mahajan. P, Gütlich, P., Stumm, U. *The role of nano-sized iron particles in slurry phase Fischer– Tropsch synthesis*, *Catalysis Communications*, 4(3): 101-107. 2003.
- [9].K,Suri . S, Annapoorni . A,K, Sarkar. R,P, Tandon . *Gas and humidity sensors based on iron oxide– polypyrrole nanocomposites*, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 81(2-3): 277- 282. 2002.
- [10].M,Khedr . K, Abdelhalim . N,Soliman N. *Synthesis and photocatalytic activity of nano-sized iron oxides*;63(6–7):598–601. 2009.
- [11].S,P,Gubin. Y,A,Koksharov. G,B,Khomutov .G,Y,Yurkov. *Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties*, *Russian Chemical Reviews*, 74(6): 489- 520. 2005.

- [12].N,Sabari Arul . D,Mangalaraj .P,Nandha Kumar . Eunju Kim, Pooja Devi, Jeong In Han. *Synthesis and characterization of α -Fe₂O₃ micro-/nanorods-modified glassy carbon electrode for electrochemical sensing of nitrobenzene*, *Ceramics International*, 41: 5568-5573. 2015.
- [13]. J. Polte, *Cryst Eng Comm.* 17, 6809-6830. 2015.
- [14].V.K.LaMer, R. H.Dinegar. *Journal of the American Chemical Society*, 72, 4847-4854. 1950
- [15].I. M.Lifshitz, V.V.Slyozov. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 19, 35-50. 1961.
- [16].C,Wagner. *Zeitschrift für Elektrochemie*, 65, 581-591. 1961
- [17].M. A.Watzky, R. G. Finke. *Journal of the American Chemical Society*, 119, 10382-10400. 1997.
- [18].B. J Hornstein , R. G.Finke. *Chemistry of Materials*, 16, 139-150. 2004.
- [19].. E. V.Shevchenko, D.V.,Talapin, H ,Schnablegger, A.,Komowski, O., Festin, P., Svedlinh, M. Haase, H. Weller,. *Journal of the American Chemical Society*, 125, 9090-9101 .2003.
- [20].P,Guo. Z,Wei . B,Wang . Y , Ding. H., Li , G, Zhang. X, Zhao. *Controlled synthesis, magnetic and sensing properties of hematite nanorods and microcapsules*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 380(1-3): 234-240. 2001.

Chapitre III :

**L'optimisation de
transestéification éthylique
de l'huile de tournesol usagée
synthèse de biodiésel**

Chapitre III: L'optimisation de la transestérification éthylique de l'huile de tournesol usagée dans la cuisson : synthèse de biodiésel

III.1. Introduction

En premier temps, nous allons étudier l'optimisation des conditions de la réaction de synthèse de biodiesel : le ratio massique huile usagé/éthanol, la température de la réaction, le temps de la réaction, la quantité et le type de catalyseur.

Ensuite, nous allons refaire les expériences de la synthèse de biodiesel dans les conditions de travail optimales, mais à différents catalyseurs : KOH, nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées en utilisant l'extrait aqueux de Artemisia.L (Fe_3O_4 ARM), nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées en utilisant l'extrait végétal aqueux de Juniper.L (Fe_3O_4 JUN), KOH/ Fe_3O_4 ARM, et KOH/ Fe_3O_4 JUN.

Enfin, le collecte de résultats, la discussion, la comparaison de résultats et une conclusion.

III.2. Matériaux, matériels et techniques

III.2.1. Matériaux

- Huile de tournesol usagé dans la friture, fournie de notre cuisine familiale ;
- Ethanol C_2H_5OH 95%, (SIGMA Aldrich);
- Hydroxyde de potassium KOH98%, (SIGMA Aldrich) comme catalyseur homogènes.
- Nanoparticules d'oxyde de fer : Fe_3O_4 ARM et Fe_3O_4 JUN comme catalyseurs hétérogènes.
- L'eau bidistillée à utiliser dans le lavage de biodiesel.

III.2.2. Materials

Les verreries : cristallisoirs, béchers, ampoules à décanter...etc. Une balance, Plaque chauffante, thermomètre Agitateur magnétique, Réfrigérant et ultrasonetc.

III.3. Le protocole de la synthèse de biodiesel par la réaction de transestérification éthylique de l'huile de tournesol usagées dans friture

Le protocole de la synthèse de biodiesel par la réaction de transestérification des huiles de friture usagées plusieurs fois, se constitue de plusieurs étapes :

1. En premier temps, nous avons vérifié la formation de biodiesel. En effet.
2. un volume de l'éthanol a été mélangé avec une quantité de 0.5 g d'hydroxyde de potassium KOH pendant 3 min.
3. un volume d'huile de friture a été chauffé à une température de 100 °C pour éliminer les traces de l'eau, nous avons fait diminuer la température à 55 °C .
4. dans un réacteur parfaitement agité, fonctionne en fermé, l'huile de friture chauffée a été ensuite mélangée avec le mélange (éthanol/KOH).
5. le mélange a été laissé réagir pendant 30 min.
6. après la réaction, le mélange a été laissé décanter dans un décanteur pendant 24 h.
7. Puis, il a été lavé avec de l'eau chaude ayant une température 65°C, plusieurs fois pour éliminer les impuretés.
8. en fin, nous avons récupéré le biodiesel par la décantation.

Les différentes étapes de la synthèse de biodiesel sont représentées par la figure suivante

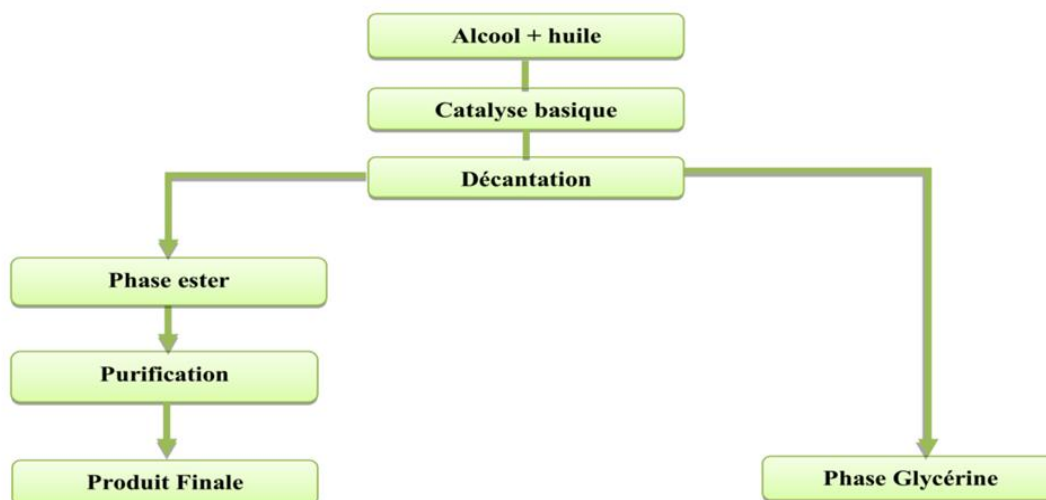


Figure III-1: *les propriétés physico-chimiques de KOH.*

Après la confirmation de la formation de biodiesel en comparaison le spectre IR avec le spectre IR de pétro diésel, nous avons étudié les conditions optimales de la réaction de transestérification éthylique des huiles de friture :

1. La variation de ratio massique huile (g)/éthanol (g) : afin d'étudier l'effet de composition massique du mélange réactionnel sur le rendement de synthèse de biodiesel.
2. La variation du temps de la réaction de 10, 15, 30 ,45 et 60 min afin d'étudier l'effet du temps de la réaction sur le rendement de synthèse de biodiesel.
3. La variation de la température de la réaction de 45°C, 50°C, 55°C, 60°C et 65°C, afin d'étudier l'effet de la température sur le rendement de synthèse de biodiesel.
4. La variation de la quantité de catalyseur KOH de 0.1 g, 0.3g, 0.5g, 0.7g et 0.9g, afin d'étudier l'effet la quantité de KOH sur le rendement de synthèse de biodiesel.
5. La variation de type de catalyseur : KOH, Fe_3O_4 ARM, Fe_3O_4 JUN, KOH/ Fe_3O_4 ARM et KOH/ Fe_3O_4 JUN afin de étudier l'effet de type de catalyseur sur le rendement de synthèse de biodiesel.

III.4. La motivation du choix des réactifs et du catalyseur pour synthétiser le biodiesel

III.4.1. KOH comme catalyseur homogène basique

Les travaux ayant trait à la production des biodiesels ont été effectués moyennant, le plus souvent, la catalyse basique. Les catalyseurs les plus couramment utilisés sont l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium [1] ; ces catalyseurs sont utilisés à l'échelle industrielle et ce, pour diverses raisons : aptitude à catalyser à basse température et à pression atmosphérique, importance du taux de conversion atteint en un temps minime, large disponibilité et à faible prix.

Les articles scientifiques [2, 1] montrent que dans le cas de la transestérification, la catalyse basique est plus rapide que la catalyse acide, à plus forte raison dans le cas des huiles végétales ne contenant qu'une faible teneur en acides gras libres (AGLs) avoisinant 0,5% en masse, ou dans le cas des huiles dont l'indice de saponification est inférieur à 1mg KOH/g.

Néanmoins, certains travaux [1] rapportent que les catalyseurs basiques peuvent supporter des teneurs en AGLs plus élevées,

III.5. Les caractéristiques de l'huile de tournesol et KOH

Les propriétés physico-chimiques de KOH sont résumées dans le tableau suivant:

Tableau III-1: *Les propriétés physico-chimiques de KOH*

Nom Substance	Détails	
Hydroxyde de potassium	Formule	KOH
	N° CAS	1310-58-3
	Etat Physique	Solide
	Masse molaire	56,11
	Point de fusion	360 °C (anhydre) 380 °C à 406 °C (données variables selon les sources)
	Point d'ébullition	1 320 à 1 327 °C
	Densité	2,04
	Pression de vapeur	1,3 hPa à 719 °C

Les propriétés de l'huile de tournesol de friture ainsi que son spectre IR sont présentés dans le tableau et la figure suivant :

Tableau III-2: *les propriétés physico-chimiques de l'huile de tournesol de friture ainsi[3].*

P _{mi}		^a M.E.A.	$\sum m_i \times X_i$	^a Iodine
Triglycerides	(g/mol)		(g/mol)	Index
Myristic	723.16	0.0	0.00	0.00
Palmitic	807.32	8.7	70.24	0.00
Stearic	897.48	4.8	43.08	0.00
Oleic	885.43	35.9	317.87	30.87
Linoleic	879.39	50.6	444.97	87.64
Linolenic	873.37	0.0	0.00	0.00
Arachidonic	951.45	0.0	0.00	0.00
			876.16	118.51

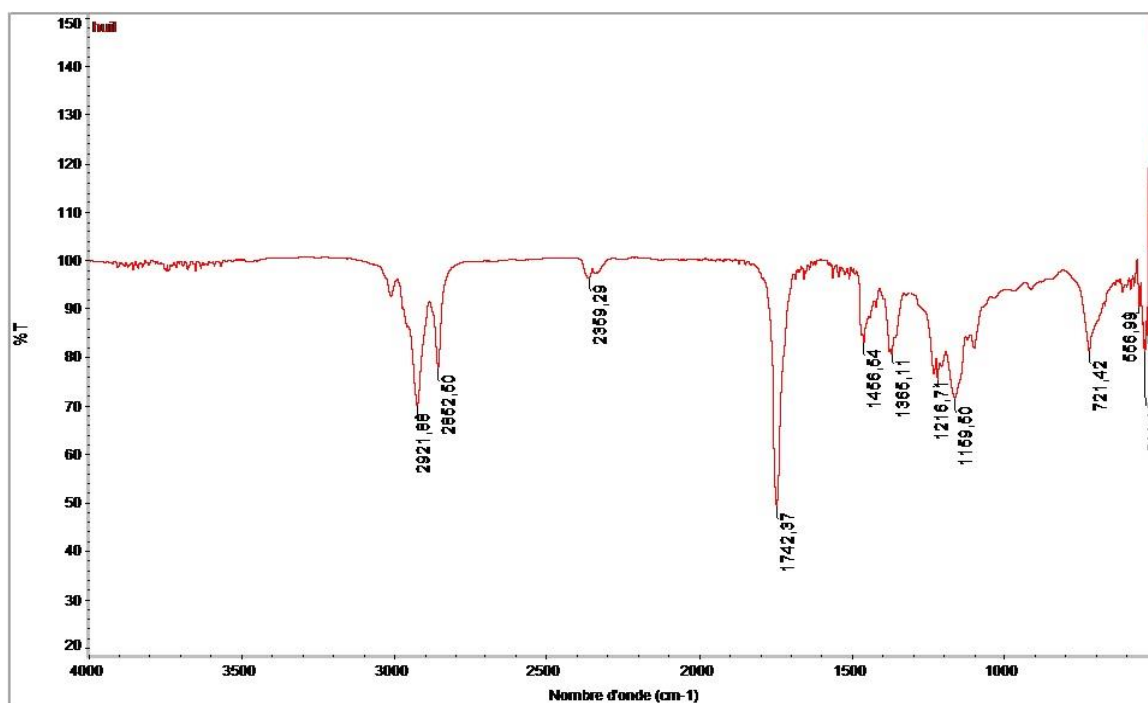


Figure III-2: spectre IR de l'huile de tournesol usagée dans la friture.

III.6. Resultats et discussion

III.6.1. La confirmation de la formation de biodiesel en utilisant l'huile de tournesol usagée dans la friture

Dans un réacteur parfaitement agité, en mode de fonctionnement fermé, un volume de 50 ml de l'éthanol a été mélangé avec 0.5 g de KOH pendant 3 min, puis, ils ont été mélangés avec 50 ml de l'huile préchauffée à 55 °C. Ensuite, le mélange réactionnel a été laissé réagir pendant 30 min, (figure 03).

La réaction de la transestérification de l'huile de tournesol usagée est représentée par l'équation bilan suivante :

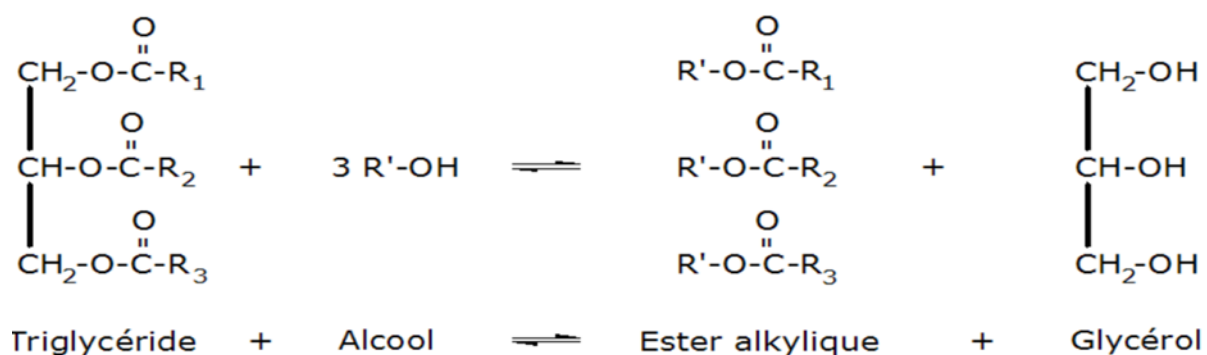


Figure III-3: équation de la transestérification de l'huile par l'alcool.



Figure III-4: montage de la réaction de transestérification.

Après une décantation de mélange de 24 h (Figure III-4), le produit final a été lavé plusieurs fois avec de l'eau bidistillée chaude (65°C) afin de neutraliser le pH du produit fini

Et d'éliminer l'excès de l'éthanol, Suite à la séparation des deux phases organiques (biodiesel) et aqueuse pendant 24 heures, comme il est illustré dans la figure suivante :



Figure III-5: *décantation du mélange pendant 24 h.*

le produit fini obtenu de la réaction de transestérification éthylique de l'huile de tournesol usagée dans un milieu basique a été lavé plusieurs fois avec de l'eau jusqu'à ce qu'elle devienne pur (trois fois ou plus), comme il est illustré dans la figure III-6.

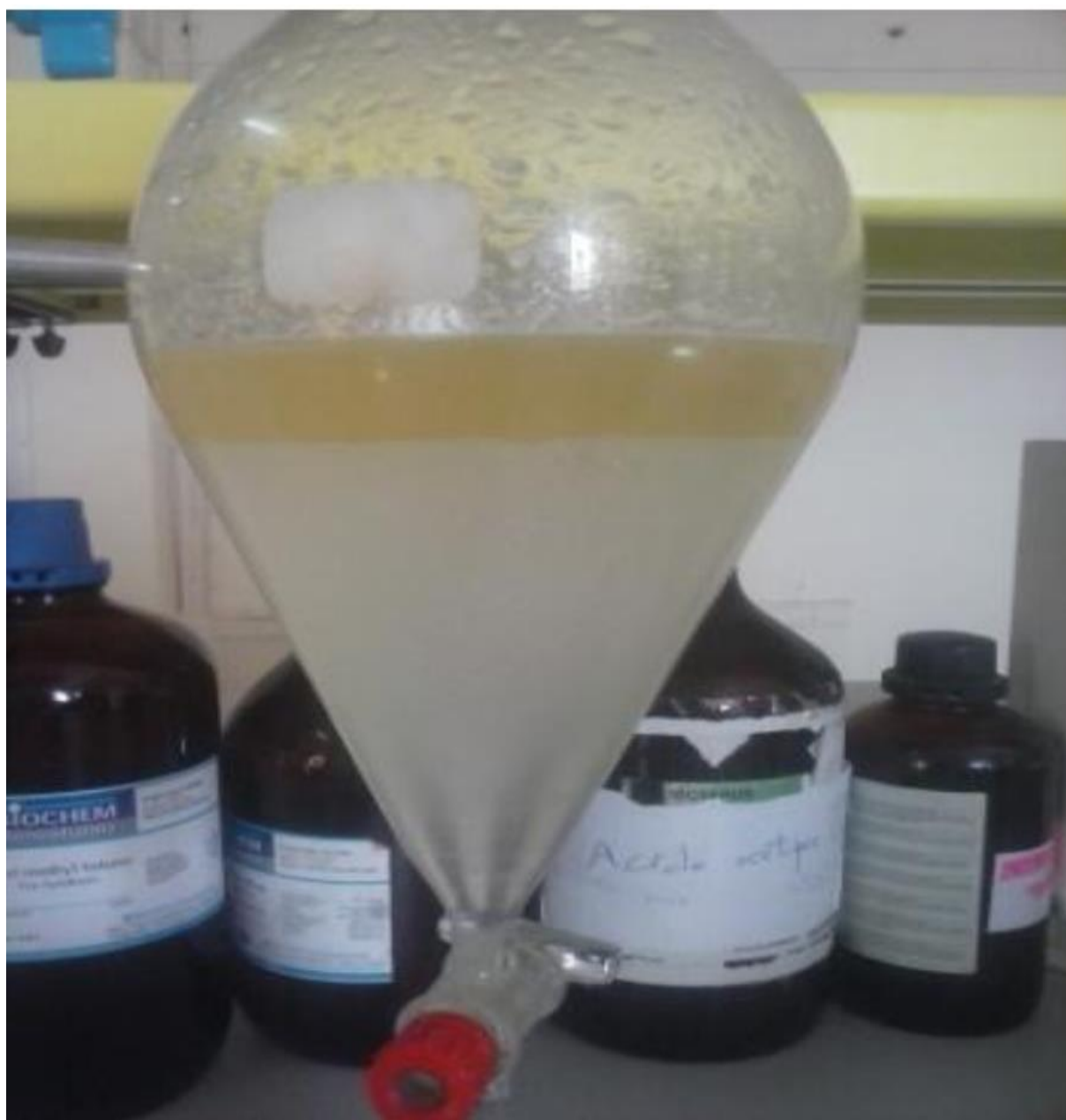


Figure III-6: *lavage de produit fini avec de l'eau bidistillée chaude à 65 °c.*

III.6.2. L'identification du produit fini synthétisé par la réaction de transestérification éthylique de l'huile de tournesol usagée

L'identification du produit final de la réaction de transestérification d'huiles de friture usagées plusieurs fois a été analysé par la méthode physique d'analyse IR.

Les spectres IR figure III-7: représentent le spectre IR de produit fini

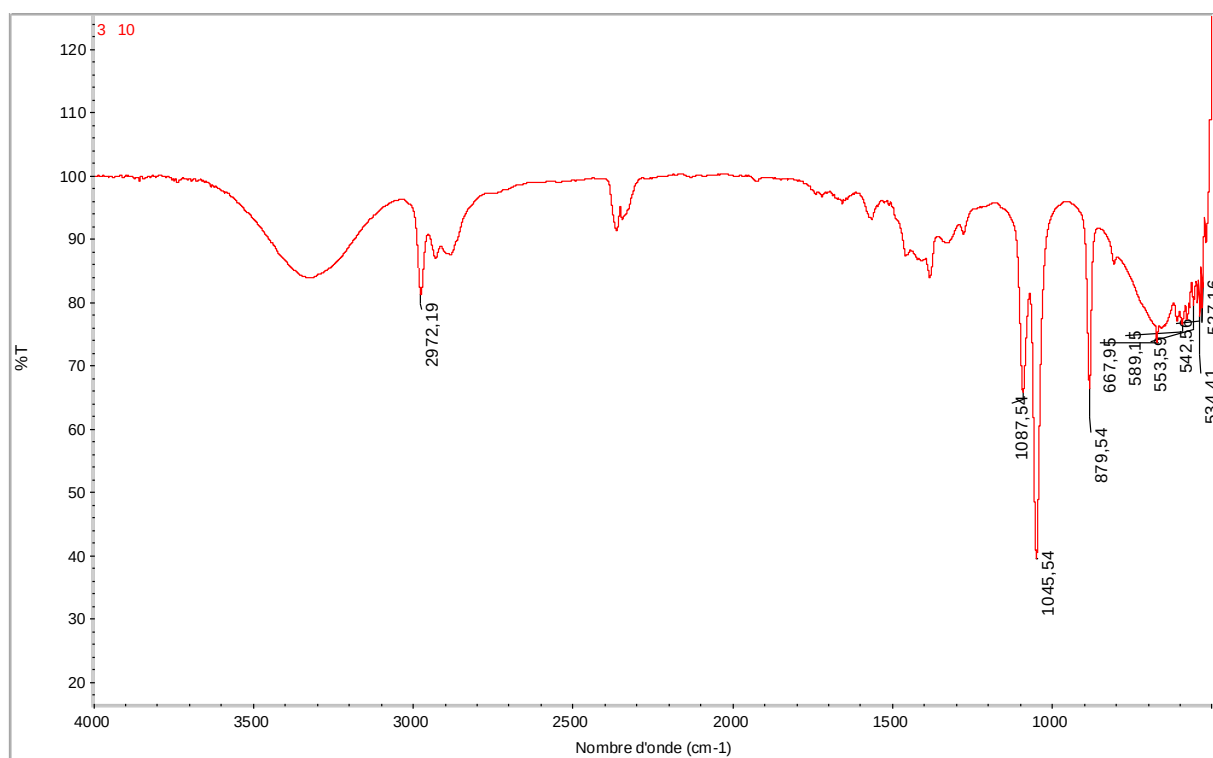


Figure III-7: le spectre IR du biodiesel synthétisé en utilisant l'huile de tournesol usagée dans la friture avant le lavage avec l'eau chaude

- **L'analyse de spectres IR de produit fini synthétisé et la comparaison avec le spectre IR de pétro diésel avant le lavage avec l'eau chaude**

Le spectre IR (figure III.6.28) représente les bandes de transmission de vibration de groupements suivants :

Une vibration de valence entre $2800-3000\text{cm}^{-1}$, qui correspond d'un groupement C-H ;

Une vibration de valence entre $1700-1740\text{ cm}^{-1}$, qui correspond d'un groupement ester RCOOR d'élongation C=O;

Une vibration de valence entre $1000-1300\text{cm}^{-1}$, qui correspond d'un groupement d'ester, d'élongation C-O ;

Tableau III-3 Groupements fonctionnels de spectre IR de biodiesel synthétisé par la réaction de transestérification d'huile de tournesol usagée dans la friture

Groupe fonctionnel	C-H (Aliphatique)	C=O	C-O
Transmission Cm^{-1}	2972.19	1710.23	1087.54

De l'analyse de spectre IR, pour le produit final de la réaction d'éther éthylique utilisé pour l'huile de friture utilisée et les données obtenues, nous remarquons la formation de l'ester: c'est le biodiesel.

III.6.3. Propriétés physico-chimiques du biodiesel synthétisé par la transestérification éthylique d'huile de tournesol friture usagée plusieurs fois .

a) Calcul de la densité de biodiesel synthétisé

Pour la mesure de la densité de biodiesel synthétisé nous avons mis d'abord l'ester éthylique obtenu dans un milieu basique et l'eau qui constitue la référence pour le calcul de densité des liquides. La masse volumique $\rho_{b\ de}$ biodiesel synthétisé et la masse volumique de l'eau ρ_{eau} ont été calculées aux conditions suivantes : $T= 15\ ^\circ\text{C}$, $P= 1\text{atm}$, en utilisant la relation suivante

$$\rho_x = \frac{m_x}{V_x} \quad (\text{Eq III-1})$$

Dont ;

ρ_x : La masse volumique du composé en (Kg/m^3), à $T= 15\ ^\circ\text{C}$, et à $P= 1\text{ atm}$;

m_x : La masse de volume de mesure rempli du composé x en (Kg) ; et

V_x : Le volume de mesuré du composé x en (m^3), à $T= 15\ ^\circ\text{C}$, et à $P= 1\text{ atm}$.

La densité de biodiesel synthétisé a été calculée en utilisant la relation suivante :

$$d_{b\ de} (15^\circ\text{C}, 1\text{ atm}) = \rho_{b\ de} / \rho_{eau} (15^\circ\text{C}, 1\text{ atm})$$

Dont ;

$d_{b\ de}$: La densité de biodiesel (sans unité);

$\rho_{b\ de}$: La masse volumique du biodiesel calculée à $T= 15\ ^\circ\text{C}$, et à $P=1\text{ atm}$, en (Kg/m^3), et ;

ρ_{eau} : La masse volumique de l'eau calculée à $T= 15\ ^\circ\text{C}$, et à $P=1\text{ atm}$, en (Kg/m^3).

Remarque : obtenu de (European standard EN 14213 for biodiesel as heating oil).

b) Calcul de la viscosité cinématique de biodiesel synthétisé

La norme ASTM en D445 décrit une méthode de la viscosité cinématique des produits pétroliers liquides clairs et opaques.

Elle consiste à mesurer le temps mis par un volume déterminé de liquide pour s'écouler dans les conditions normalisées, par un capillaire calibré à température fixée.

La viscosité cinématique est calculée à partir du temps d'écoulement par la formule :

$$\gamma_{\text{cinématique}} = c * t \quad (\text{Eq III-2})$$

Dont ;

C : la constante du viscosimètre qui dépend de la taille du capillaire du viscosimètre utilisé ;

t : le temps d'écoulement en secondes.

• **Description du viscosimètre d'Ubblohde.**

Le viscosimètre est constitué principalement par le tube avec capillaire, le tube de ventilation et le tube de remplissage, le tube capillaire avec la boule de mesure, la boule d'entrée pour le viscosimètre selon Ubblohde), et le récipient de détente. Au-dessus et au-dessous de la boule de mesure, les marques annulaires M1 et M2 sont imprimées sur le tube de ventilation. Ces marques définissent non seulement le débit de l'échantillon, mais aussi la pression hydrostatique moyenne h. Le tube capillaire se termine dans la partie supérieure, réalisée comme calotte sphérique, du récipient de détente. Par la surface intérieure de cette calotte sphérique, l'échantillon s'écoule du tube capillaire sous forme d'un film mince (niveau sphérique suspendu).

Les résultats obtenus de la masse volumique, la densité et la viscosité cinématique sont résumés dans le tableau suivant, et ils ont montré que le biodiesel synthétisé est de qualité dans les normes européennes, (voir l'Annexe)

Tableau III-4 les données expérimentales de calcul de la masse volumique et la densité de biodiesel synthétisé par la transestérification éthylique de l'huile usagée dans la friture:

composé	m (Kg)	V (m ³)	ρ (Kg/m ³) (15°C ,1atm)	d (sans unité)	Viscosité cinématique
---------	-----------	------------------------	--	-------------------	--------------------------

biodiesel	0.057	0.00006705	850	0.85	3.12 (cm ² /S)
eau	0.057	0.0000570	1000	1	

III.7. Optimisation du rendement de la synthèse de biodiesel : l'étude de facteurs influençant la réaction chimique.

Plusieurs paramètres peuvent affecter la réaction de transestérification. Comme : le ratio massique alcool/huile, le type et la quantité de catalyseur utilisé, le temps et la température de la réaction, la pureté de réactifs des acides gras libres et de la teneur en eau des huiles... etc.

III.7.1. Optimisation du ratio volumique huile /éthanol

Afin de déterminer la ration huile/éthanol optimale nécessaire pour synthétiser le plus grand rendement de biodiesel, une série de la réaction de transestérification de l'huile de friture usagée a été effectuée sous les conditions opératoires suivantes : temps de réaction 30 min, température de réaction 55°C, 0.5 g de catalyseur KOH et ratio volumique éthanol/huile ; 10/90, 20/80, 30/70, 40/60, 50/50, 60/40, 70/30, 80/10 et 90/10.

a) Calcul du rendement de la synthèse de biodiesel

Le rendement de la réaction se calcule par la formule suivante :

$$\eta\% = 100 * \frac{m_{ester}}{m_{huile}} \quad (\text{Eq III-3})$$

Dont ;

m_{ester} : La masse de biodiesel synthétisé en (g) ;

$m_{(huile\ usagée)} :$ La masse de l'huile usagée en (g).

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau et la figure suivants

Tableau III-5: les données expérimentales représentent l'effet de ratio volumique huile/éthanol sur le rendement de biodiesel synthétisé

pourcentage volumique de l'huile %	90	80	70	60	50	40	30	20	10
pourcentage volumique de l'éthanol	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Masse₀huile (g)	7.75	15.50	23.24	30.98	38.73	46.48	54.23	61.97	69.72
Masse formée de biodiésel (g)	1.71	5.27	8.37	13.94	21.69	26.49	34.16	37.18	42.53
Rendement %	22	34	36	45	56	57	63	60	61

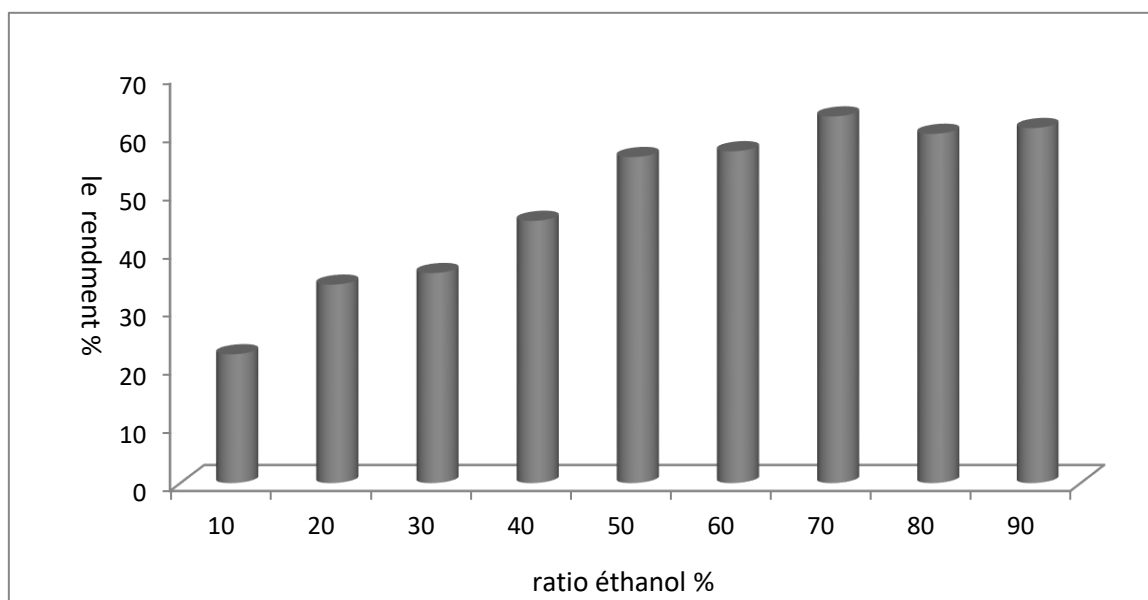


Figure III-8: l'évolution du rendement en biodiesel massique en fonction Ratio huile/d'éthanol

Le ratio volumique optimal obtenu pour synthétiser le plus grand rendement de biodiesel est de 70% éthanol et 30% huile.

Tenant compte de travaux antérieurs , le rendement de la réaction de transestérification diminuerait si le taux d'acidité dépasse 2%, ce qui favoriserait la réaction de saponification (réaction inverse) dans le milieu réactif et engendrerait une difficulté de séparation des phases, lors de la récupération du biodiesel synthétisé ; produit de la réaction de transestérification éthylique dans un milieu basique.

b) Analyse des résultats obtenus

L'augmentation du ratio au-delà de 30% huile/ 70% éthanol, permet de rendre la séparation post-réactionnelle des phases ; glycérol/phase riche en esters éthyliques, plus compliquée, car la miscibilité du glycérol, dans la phase enrichie en esters, augmente en raison d'une quantité plus En raison de la tendance à la saponification à l'éthanol, les 70% les plus élevés d'éthanol donnaient un rendement inférieur aux autres rapports de cations inférieurs à 70%. compte tenu des ratios plus bas en raison de la grande quantité d'huile caractérisée par une acidité moyenne, entraînant l'interaction du savon élevée en alcool. Cette quantité de glycérol peut alors réagir

III.7.2. Optimisation du temps de la réaction de transestérification

Afin de déterminer le temps de la réaction optimal nécessaire pour synthétiser le plus grand rendement de biodiesel, une série de la réaction de transestérification de l'huile de friture usagée a été effectuée sous les conditions opératoires suivantes : la température de réaction est 55°C, 0.5 g de catalyseur KOH et ratio volumique éthanol/huile 70/30, et dans plusieurs temps de réaction : 10, 20, 30, 45 et 60 minutes : Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau III-6: les données expérimentales représentent l'effet de temps de l'agitation pendant la réaction de la synthèse de biodiesel sur le rendement

Temps d'agitation (mn)	10	20	30	45	60
Biodiesel (g)	15.8	15.1	14.64	13.71	13.47
Rendement %	68	65	63	59	58

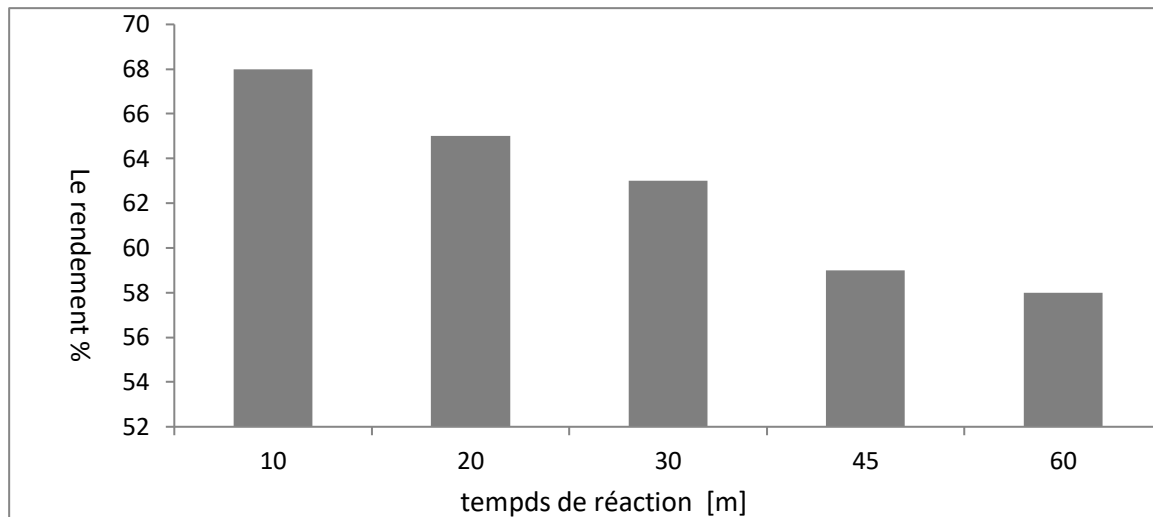


Figure III-9: de évolution de biodiesel avec le temps d'agitation

Résultat obtenu : Le temps d'agitation " t_a " optimal est 10 min.

a) L'étude de la stœchiométrie et de la cinétique chimique de la réaction de transestérification éthylique

• L'étude de la stœchiométrie de la réaction

L'avancement de la réaction chimique ainsi que la taux de conversion dans un système fermé ont été calculés, en utilisant l'équation suivante pour calculer l'avancement de la réaction chimique

$$\xi = \frac{n_{A0} - n_A}{\nu_A} = \frac{n_{B0} - n_B}{\nu_B} = \frac{n_C - n_{C0}}{\nu_C} = \frac{n_D - n_{D0}}{\nu_D} = \text{moles} \quad (\text{Eq III-4})$$

Dont,

$\nu_A, \nu_B, \nu_C, \nu_D$: les coefficients stœchiométriques des réactifs A, B et des produits C, D, respectivement. Ils sont négatifs pour les réactifs et positifs pour les produits.

$n_{A0}, n_{B0}, n_{C0}, n_{D0}$ Le nombre des moles initial des réactifs A, B et des produits C, D respectivement ;

n_A, n_B : Le nombre de moles restés des réactifs A, B à l'équilibre ; et

n_C, n_D : Le nombre de moles formés des produits C, D à l'équilibre.

A et B sont les réactifs de la réaction chimique : l'huile de tournesol usagée et l'éthanol respectivement.

C et D sont les produits de la réaction chimique : l'ester (biodiesel) et le glycérol respectivement.

Le calcul de l'avancement de la réaction chimique nécessite le calcul des coefficients stœchiométriques, V_A , V_B , V_C , V_D

Notre expériences ont montré que le ratio volumique qui a donné le plus grand rendement était 30 ml huile/ 70 ml éthanol. Alors, nous pouvons conclure que chaque 1mol de l'huile de tournesol se réagit avec 2.4 mol de l'éthanol.

Pour calculer le taux de conversion de l'huile, nous utilisons l'équation suivante :

$$X_A \% = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} * 100 \quad (\text{Eq III-5})$$

Où ;

n_{A0} : Le nombre de moles initial du réactif A ;

n_A : Le nombre de moles de réactif à l'équilibre.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau III-7: les données stœchiométriques de la réaction de transesterification éthylique de l'huile de tournesol usagée dans la friture

Temps (min)	n_0 huile (mol)	n_0 resté (mol)	$M_{\text{huile restée}}$ (g)	ξ (mol)	X_A %
10	0.026515	0.011409	10	0.017886	67.45
20	0.026515	0.009287	8.14	0.01726	65.09
30	0.026515	0.009812	8.6	0.016688	62.94
45	0.026515	0.006629	5.81	0.01587	59.85
60	0.026515	0.011409	10	0.015435	58.21

• L'étude de la cinétique chimique de la réaction

L'étude de la cinétique chimique de la réaction constitue le calcul de l'ordre global de la réaction chimique, la constante de la vitesse et la vitesse. En effet, nous avons tracé l'évolution de la concentration, de $\ln C$ et de $1/C$ en fonction du temps t ; figures 011-12, afin de préciser l'ordre de la réaction chimique et de la valeur de la constante de la vitesse chimique K .

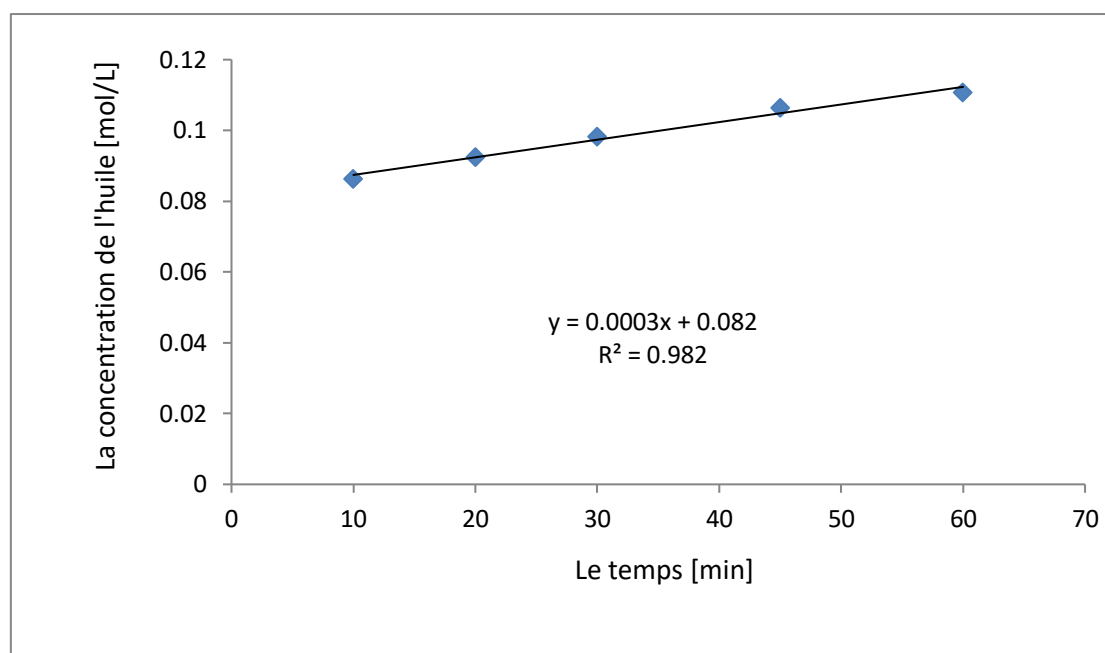


Figure III-10: l'évolution de la concentration de l'huile avec le temps.

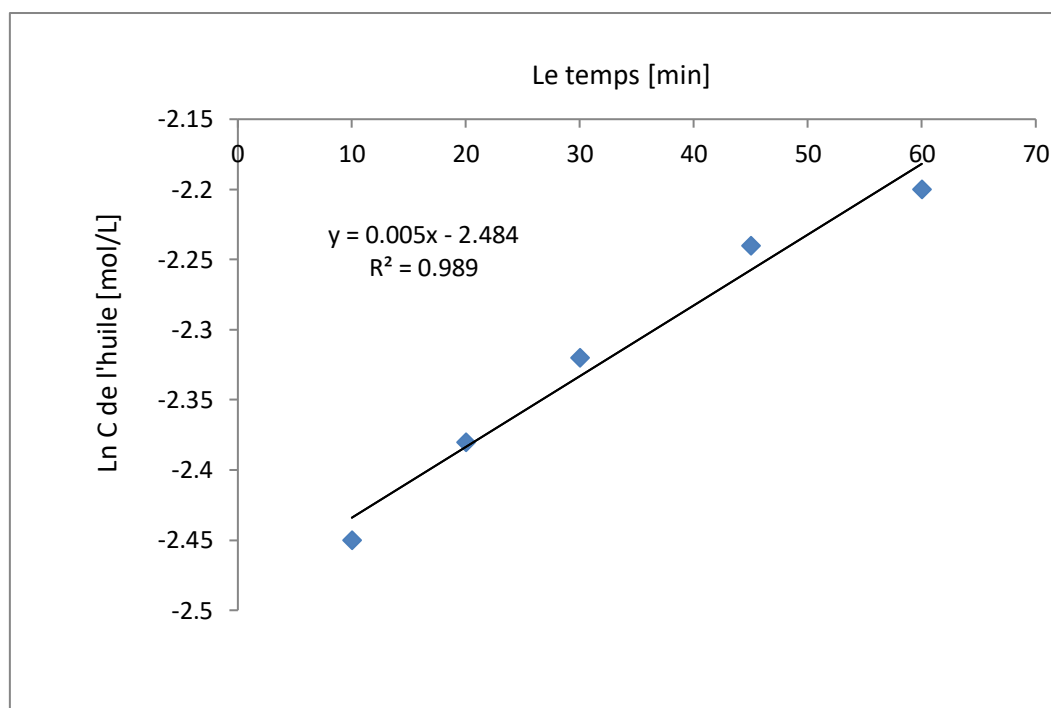


Figure III-11: l'évolution de $\ln C$ de l'huile avec le temps

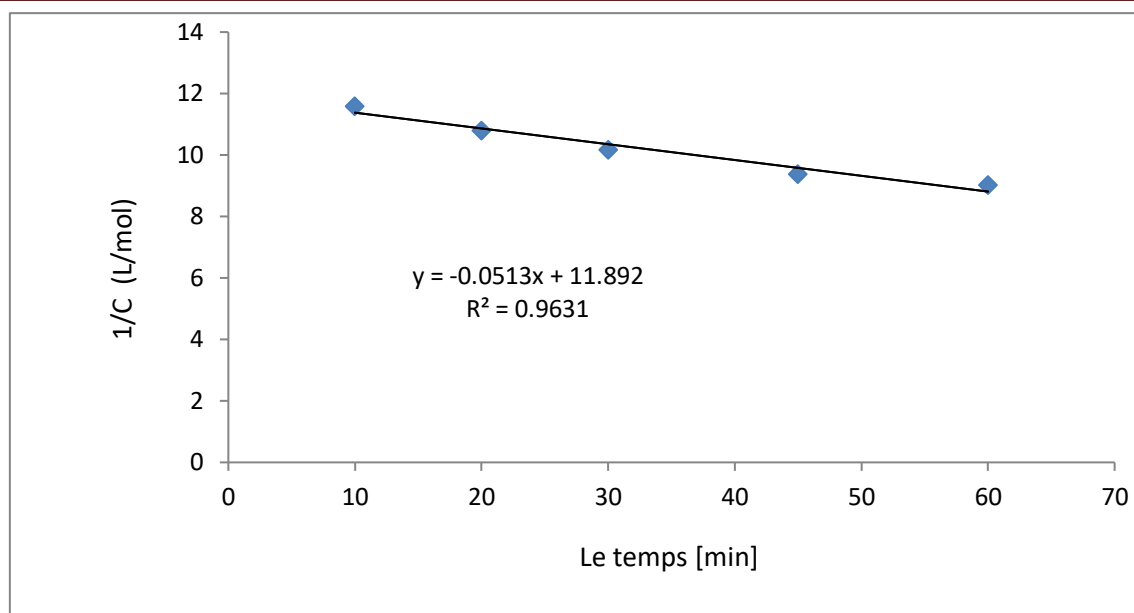


Figure III-12: l'évolution de $1/C$ de l'huile avec le temps.

Les résultats ont montré que la réaction de la transestérification éthylique de l'huile de tournesol usagée dans la friture, en utilisant KOH comme catalyseur est d'ordre 1 ; $k=0.005 \text{ (min}^{-1}\text{)}$

Nous avons calculé la vitesse de la réaction en utilisant la loi de Van't Hauf :

$$V = k(C_{\text{huile}})^1 \quad (\text{Eq III-6})$$

Les données expérimentales sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau III-8 : les données de la cinétique chimique de la réaction de transesterification éthylique de l'huile de tournesol usagée dans la friture

Temps (min)	C huilerestée (mol/l)	Ln C huilerestée (mol/l)	C huilerestée (mol/l)	Vitesse (mol/l*min)
10	0.086	-2.45	11.58	0.000431
20	0.092	-2.38	10.80	0.000463
30	0.098	-2.32	10.17	0.000491
45	0.106	-2.24	9.39	0.000532
60	0.110	-2.2	9.025	0.000554

III.7.3. Optimisation de la quantité du catalyseur homogène KOH

Afin de déterminer la quantité optimale du catalyseur KOH nécessaire pour synthétiser le plus grand rendement de biodiesel, une série de la réaction de transestérification de l'huile de tournesol usagée friture a été effectuée sous les conditions opératoires suivantes : la température de réaction est 55°C, le ratio volumique éthanol/huile 70/30, le temps de la réaction est 10 min, et à plusieurs quantités du catalyseur utilisé à la réaction : 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, et 0.9 g.

Il y a une différence dans les phases de l'échantillon uniquement dans bécher de 0,5 à 0,1 g seulement et ce dernier est celui qui a atteint le rendement biodiesel le plus élevé.

Tableau III-9 : le rendement de biodiesel par rapport la quantité de KOH

Quantité de KOH (g)	0.1	0.5
Masse formée de biodiesel (g)	15.1	14.4
Rendement %	68	63

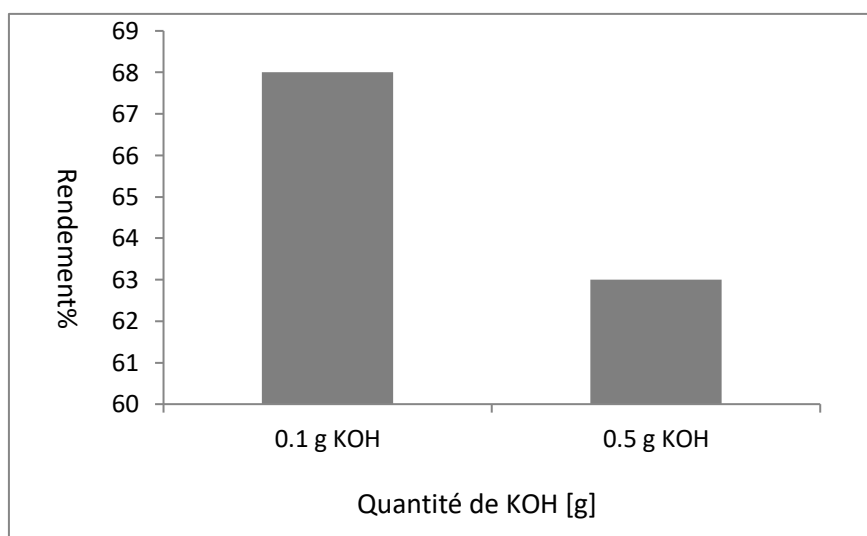


Figure III-13: l'évolution du rendement de biodiesel avec la quantité de KOH

Des études ont montré que la proportion idéale du catalyseur varie entre 0,5 et 2% de la masse d'huile végétale utilisée, d'où le choix de la plage de variation du catalyseur dans ce travail.

Nous avons trouvé que 0.1 g = de catalyseur KOH est la quantité optimale nécessaire pour atteindre le rendement optimal

III.7.3.1. Analyse des résultats

La grande quantité de KOH conduit à une saturation de la solution, ce qui provoque l'agrégation des particules, entraînant un manque de surface de contact, réduisant ainsi le rendement

III.7.4. Optimisation de la température de la réaction

Afin de déterminer la température optimale nécessaire pour synthétiser le plus grand rendement de biodiesel, une série de la réaction de transestérification de l'huile de friture usagée a été effectuée sous les conditions opératoires suivantes : le ratio volumique éthanol/huile 70/30, le temps de la réaction est 10 min, la quantité du catalyseur KOH est 0.1 g, et à plusieurs températures : 30, 40, 55, 65, 75 °C.

Tableau III-10: les données expérimentales de la réaction de synthèse de biodiesel en fonction de la température

Température (°C)	30	40	55	65	75
Biodiesel (g)	13.24	15.1	14.64	16.26	13.24
Rendement %	57	65	68	70	60

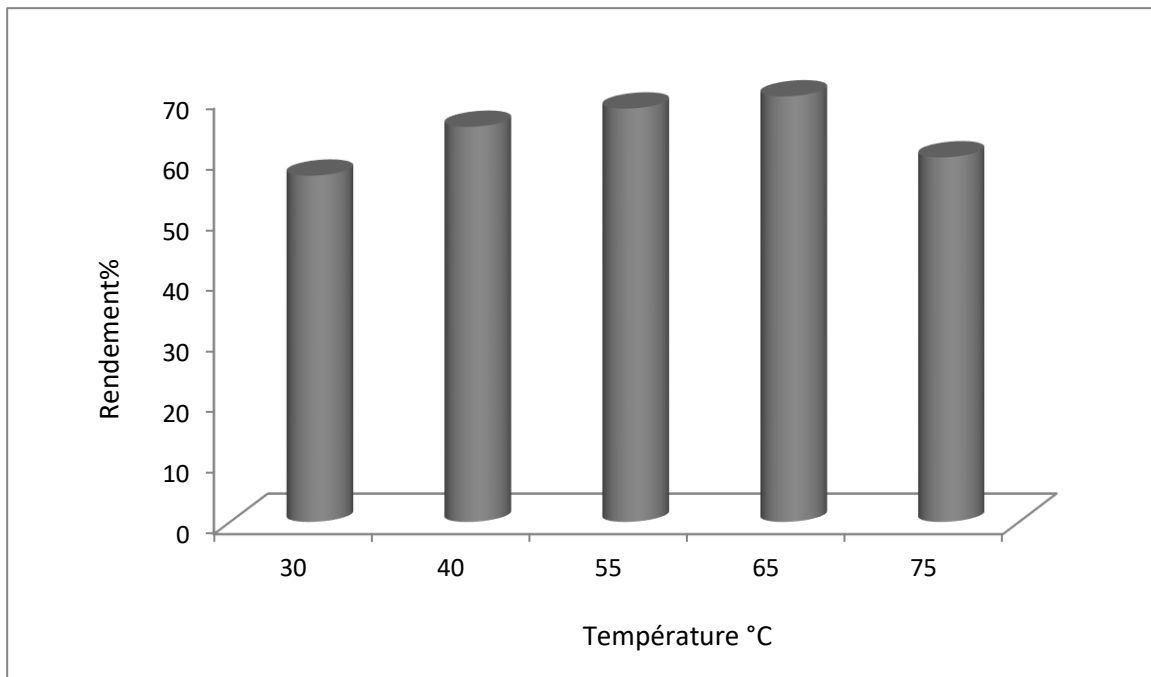


Figure III-14 : *l'evolution de rendement de la synthèse de biodiesel en fonction de la température.*

III.7.4.1. Analyse des Résultats

Selon la loi d'Arrhenius, plus la température est élevée, plus la vitesse de la réaction est élevée, ce qui explique l'augmentation du rendement de 30 °C à 65 °C. Mais à 75 °C le rendement a diminué à cause de l'évaporation de l'éthanol.

III.7.4.2. L'étude de la thermodynamique de la réaction de transestérification éthylique

L'étude thermodynamique de la réaction constitue le calcul de l'enthalpie ΔH° , l'entropies[^], et l'énergie libre ΔG° .

Dont,

$$K_d = \frac{m_{bio}}{m_{huile}} \quad (\text{Eq III-7})$$

Et,

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (\text{Eq III-8})$$

Chapitre III : L'optimisation de transestérification éthylique de l'huile de tournesol usagée : synthèse de biodiesel

Les valeurs de ΔH° et ΔS° sont calculées graphiquement de la courbe de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$.

$$\ln K_d = \left(\Delta S^\circ / R \right) - \left(\Delta H^\circ / RT \right) \quad (\text{Eq III-9})$$

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau III-11 : les données thermodynamiques de la réaction de transestérification éthylique de l'huile de tournesol usagée dans la friture

T (°K)	m huile restée (mol/l)	m biodiesel formée (mol/l)	K_d	$\ln K_d$	ΔG° (J/mol K)	ΔS° (J/mol K)	ΔH° (J/mol.K)
303.15	10	13.24	1.32	0.28	-707.876	63.38	18720
313.15	8.14	15.1	1.85	0.62	-1609.89		
328.15	8.6	14.64	1.70	0.53	-2175.12		
338.15	5.81	17.43	3	0.27	-3090.84		

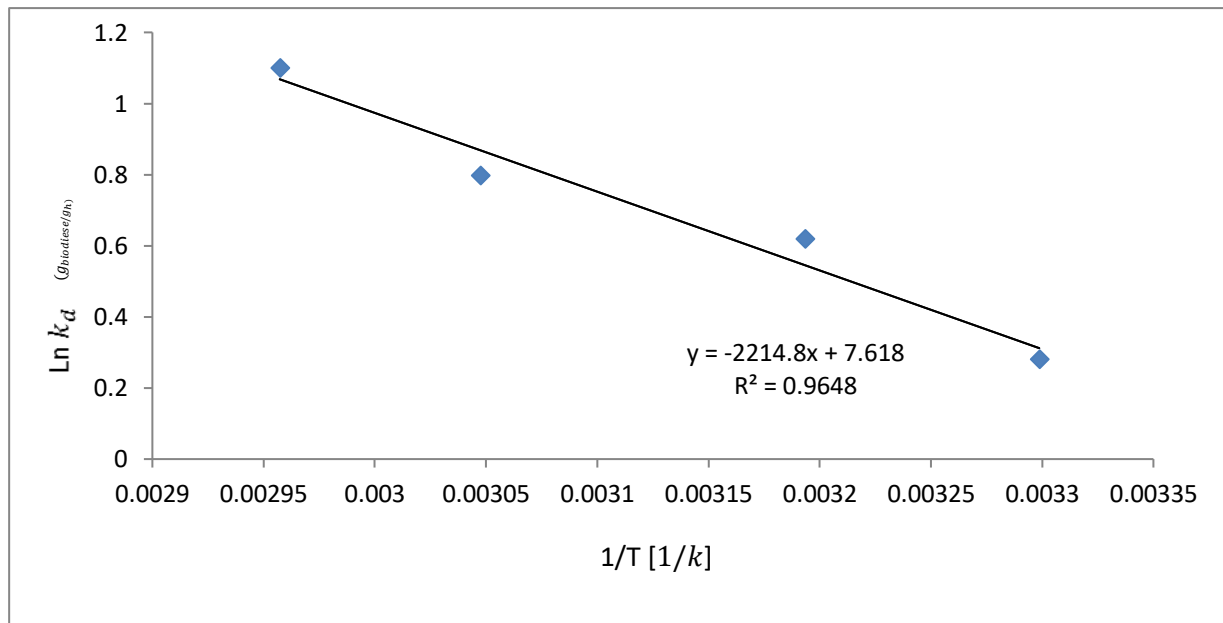


Figure III-15 : la courbe de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$

Les résultats obtenus ont montré que cette réaction était spontanée ; car toutes les valeurs de l'énergie libre étaient négatives.

L'effet de la variation de la température sur la cinétique de la réaction peut être évalué en utilisant la loi d'Arrhenius :

$$\ln K_d = \Delta S^\circ / R - \Delta H^\circ / RT \quad (\text{Eq III-10})$$

Selon les données du tableau en haut, la constante de la vitesse K augmente en augmentant la température.

III.7.5. L'effet de la modification du catalyseur sur le rendement de la réaction de synthèse de biodiesel

Afin d'étudier l'effet de type de catalyseur sur le rendement de synthèse de biodiesel, nous avons réalisé la réaction de transestérification en utilisant 5 catalyseurs différents : KOH, Fe_3O_4 ARM, Fe_3O_4 JUN, KOH/ Fe_3O_4 ARM et KOH/ Fe_3O_4 JUN.

Les nanoparticules d'oxyde de fer sont connues par leur grande efficacité en comparaison par l'efficacité de la même molécule mais à l'échelle micrométrique. Le ratio élevé de la surface de nanoparticules par rapport leur volume donne une très grande surface active (surface d'échange où se déroule tout les phénomènes de transfert ; massique, thermique, de la quantité de mouvement...etc.). Elle constitue la cause principale de leur grande efficacité [4]. Le choix de nanoparticules d'oxyde de fer comme catalyseur est pour but d'étudier l'effet du leur grande surface active sur le rendement de la synthèse de biodiesel.

III.7.5.1. Caractéristiques de catalyseurs nanoparticules d'oxyde de fer

La taille, l'homogénéité de dispersion et la morphologie de nanoparticules sont les principaux facteurs qui contrôlent leur efficacité dans tous les phénomènes de transfert [4].

- La taille de Fe_3O_4 JUN est de 14 nm .
- La taille de nanoparticules de Fe_3O_4 ARM est de 35 nm.

III.7.5.2. Analyse du spectre IR

Les spectres IR représentés dans les Figure III-16 sont les spectres IR du Fe_3O_4 ARM respectivement.

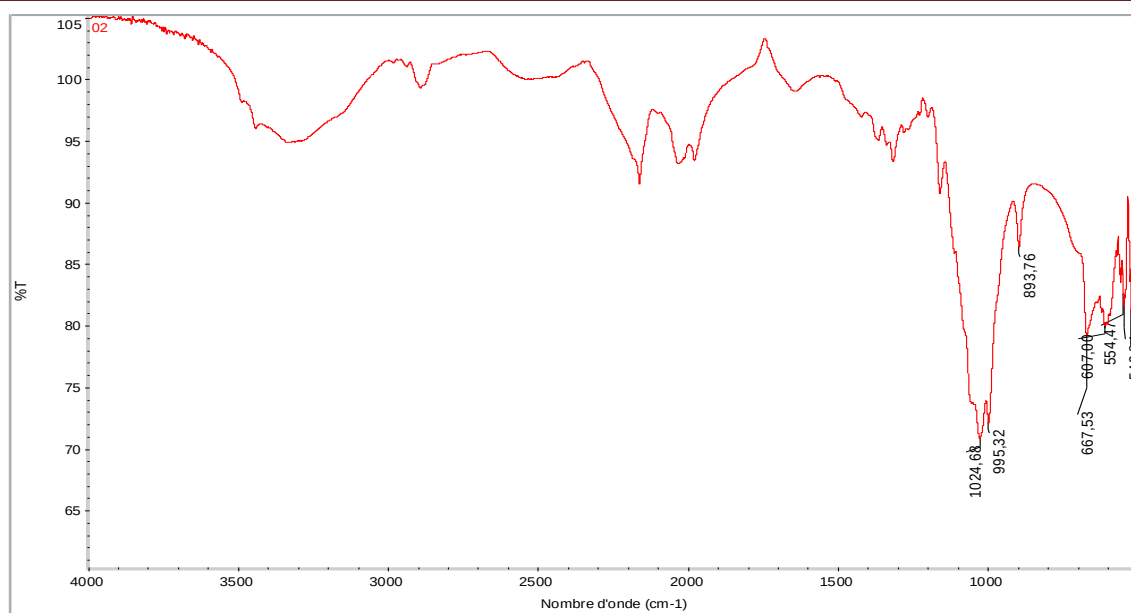


Figure III-16: spectre IR de biodiésel synthétisé en présence de Fe_3O_4ARM nanoparticules
Ce spectre IR présente avant le lavage avec l'eau chaude

- Une vibration de valence à 2800.65 cm^{-1} , qui correspond d'un groupement C-H ;
- Une vibration de valence à 1720.32 cm^{-1} , qui correspond d'un groupement ester $RCOOR$ d'élongation $C=O$;
- Une vibration de valence à 1024.68 cm^{-1} , qui correspond d'un groupement d'ester, d'élongation-O.

Une vibration de valence entre 3250 cm^{-1} , qui correspond d'un groupement Glycérol , d'élongation O-H.

Les résultats obtenues ont montré que le produit fini de la réaction de transestérification éthylique d'huile de friture usagée dans la friture présence de Fe_3O_4ARM nanoparticules, en analysant le spectre IR du pétro diésel, confirment la formation d'un ester : c'est le biodiésel

III.7.5.3.Modification du catalyseur KOH par le catalyseur hétérogène Fe_3O_4JUN

Afin d'étudier l'effet de type du catalyseur utilisé dans la réaction de transestérification sur le rendement de la synthèse du biodiésel, nous avons réalisé la réaction dans toutes les conditions opératoires optimales trouvées avant ; ratio volumique éthanol/huile est 70/30, $T=65^\circ\text{C}$, temps de la réaction est 10 min, mais nous avons modifié le 0.1g de KOH par 0.1 g de nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées avec la plante Juniper.L ; Fe_3O_4JUN

Nous avons mélangé 0.1 g Fe_3O_4 JUN avec 70 ml d'éthanol, puis le mélange est exposé à d'ultra-son pendant 30 min pour augmenter la suspension de nanoparticules dans l'éthanol. Ensuite, nous avons ajouté 30 ml de l'huile usagée préchauffée à 65 °C. Le mélange a été laissé réagir pendant 10 min.

les nano-particule de oxyde de fere ont une grande surface active, ce qui explique le rendement élevé obtenu comme indiqué dans le tableau et le diagramme (figure III-17)

III 7.5.3.1. analyse de specter IR

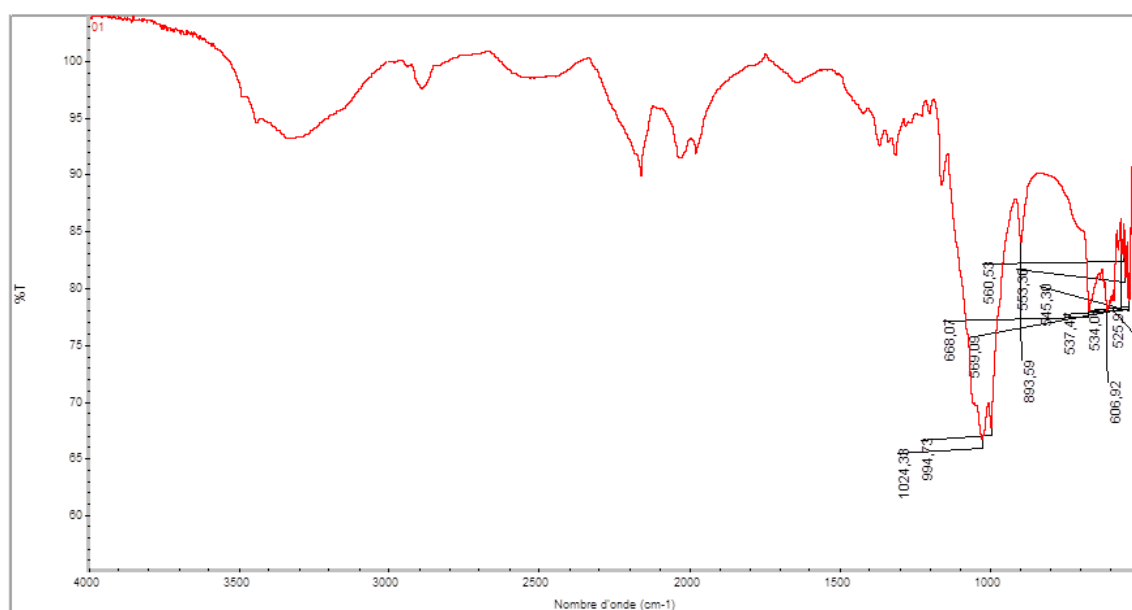


Figure III-17: Spectre IR de biodiesel synthétisé en présence de Fe_3O_4 JUN nano particules avant le lavage avec l'eau chaude

Ce spectre IR présente :

- Une vibration de valence à 2800.75 cm^{-1} , qui correspond d'un groupement C-H ;
- Une vibration de valence à 1760.82 cm^{-1} , qui correspond d'un groupement ester RCOOR d'élongation C=O;
- Une vibration de valence à 1024.33 cm^{-1} , qui correspond d'un groupement d'ester, d'élongation-O.

Une vibration de valence entre 3300 cm^{-1} , qui correspond d'un groupement Glycérol , d'élongation O-H.

Les résultats obtenues ont montré que le produit fini de la réaction de transestérification éthylique d'huile de friture usagée dans la friture présence de Fe_3O_4 JUN nanoparticules, en analysant le spectre IR du pétro diésel, confirment la formation d'un ester : c'est le biodiesel.

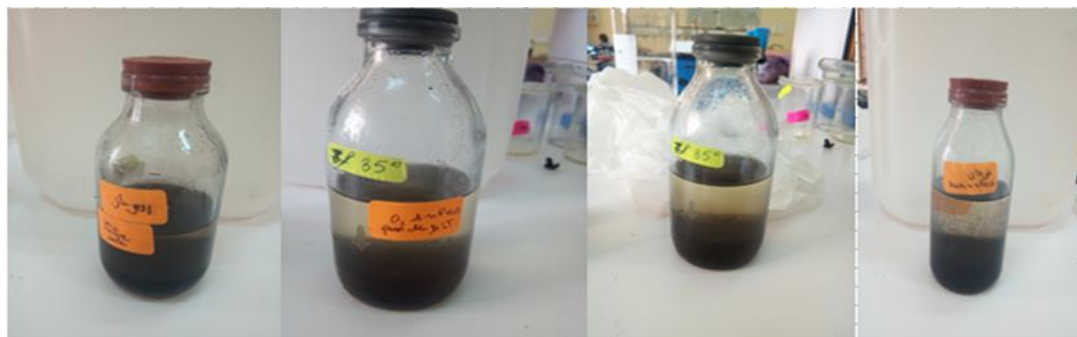


Figure III-18: les échantillons de biodiesel synthétisé en utilisant les nanoparticules d'oxyde de fer comme catalyseur.

III.7.5.4.Modification du catalyseur KOH par le catalyseur hétérogène Fe_3O_4 ARM/KOH

Afin d'étudier l'effet de type du catalyseur utilisé dans la réaction de transestérification sur le rendement de la synthèse du biodiesel, nous avons réalisé la réaction dans toutes les conditions opératoires optimales trouvées avant ; ratio volumique éthanol/huile est 70/30, T= 65°C, temps de la réaction est 10 min, mais nous avons modifié le 0.1g de KOH par 0.1 g de nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées avec la plante Juniper.L ; Fe_3O_4 ARM/KOH.

Nous avons mélangé 0.1 g Fe_3O_4 JUN et 0.5 g de KOH avec 70 ml d'éthanol, puis le mélange est exposé à d'ultra-son pendant 30 min pour augmenter la suspension de nanoparticules dans l'éthanol. Ensuite, nous avons ajouté 30 ml de l'huile usagée préchauffée à 65 °C. Le mélange a été laissé réagir pendant 10 min.

III.7.5.4.1. Analyse de spectre IR

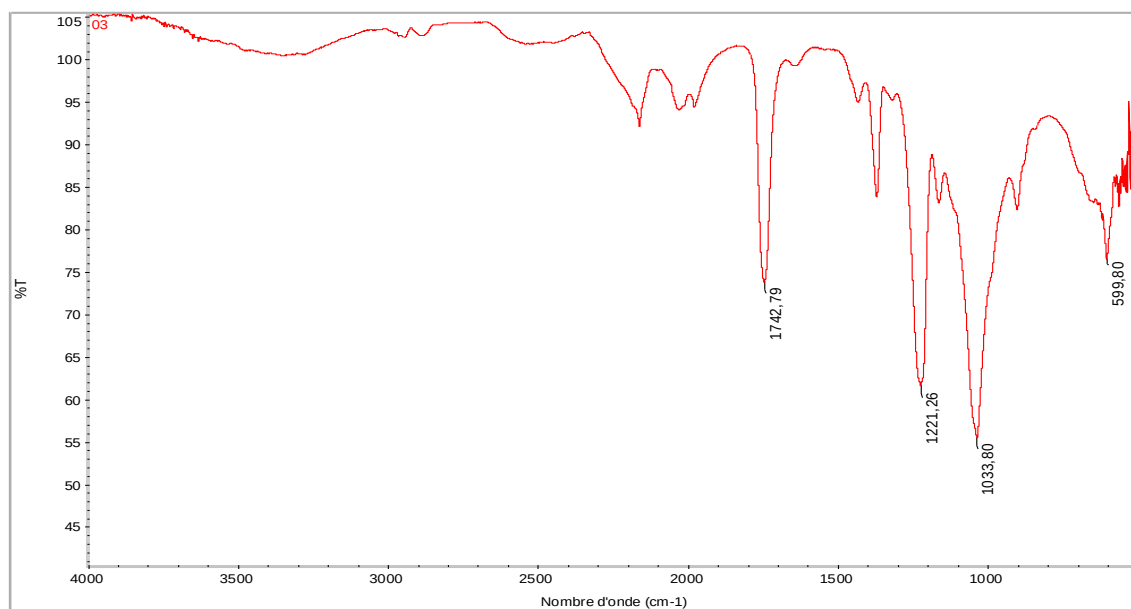


Figure III-19: *spectre IR de biodiesel synthétisé en présence de Fe_3O_4ARM/KOH avant le lavage avec l'eau chaude*

Le spectre IR (figure III.7.521) représente les bandes de transmission de vibration de groupements suivants :

- Une vibration de valence entre 2800.01 cm^{-1} , qui correspond d'un groupement C-H ;
- Une vibration de valence entre 1742.79 cm^{-1} , qui correspond d'un groupement ester $RCOOR$ d'élongation C=O ;
- Une vibration de valence entre 1226.21 cm^{-1} , qui correspond d'un groupement d'ester, d'élongation C-O.

Une vibration de valence entre 3400 cm^{-1} , qui correspond d'un groupement Glycérol , d'élongation O-H.

Les résultats obtenues ont montré que le produit fini de la réaction de transestérification éthylique d'huile de friture usagée dans la friture présence de Fe_3O_4ARM/KOH

nanoparticules, en analysant le spectre IR du pétro diésel, confirment la formation d'un ester : c'est le biodiesel.

Les résultats obtenus ont montrés que le rendement de la synthèse de biodiesel en présence de catalyseur Fe_3O_4ARM / KOH 85%, plus que Fe_3O_4ARM 80%.

Tableau III-12 : le rendement de biodiesel synthétisé en présence du catalyseur de Fe_3O_4ARM et du catalyseur Fe_3O_4ARM/KOH .

Catalyseur	Fe_3O_4ARM / KOH	Fe_3O_4ARM
Biodiesel (g)	19.75	18.59
Rendement %	85	80

a. Modification du catalyseur KOH par le catalyseur Fe_3O_4JUN/KOH

Afin d'étudier l'effet de type du catalyseur utilisé dans la réaction de transestérification sur le rendement de la synthèse du biodiesel, nous avons réalisé la réaction dans toutes les conditions opératoires optimales trouvées avant ; ratio volumique éthanol/huile est 70/30, T= 65°C, temps de la réaction est 10 min, mais nous avons modifié le 0.1g de KOH par 0.1 g de nanoparticules d'oxyde de fer synthétisées avec la plante Juniper.L Fe_3O_4JUN/KOH .

Nous avons mélangé 0.1 g Fe_3O_4JUN et 0.5 g de KOH avec 70 ml d'éthanol, puis le mélange est exposé à d'ultra-son pendant 30 min pour augmenter la suspension de nanoparticules dans l'éthanol. Ensuite, nous avons ajouté 30 ml de l'huile usagée préchauffée à 65 °C. Le mélange a été laissé réagir pendant 10 min

Les résultats obtenus ont montrés que le rendement de la synthèse de biodiesel en présence de catalyseur Fe_3O_4JUN / KOH 78%, plus que Fe_3O_4JUN 75%.

Tableau III-13: le rendement de biodiesel synthétisé en présence de catalyseur de Fe_3O_4JUN et du catalyseur Fe_3O_4JUN/KOH

Catalyseur	Fe_3O_4JUN / KOH	Fe_3O_4JUN
Biodiesel (g)	18.12	17.43
Rendement %	78	75

III.8. Etude comparative

Les résultats obtenus ont montrés que le modification du KOH par les catalyseurs de nanoparticules d'oxyde de fer et par KOH associé avec les nanoparticules d'oxyde de fer n'a pas eu un effet sur le décalage de la qualité de biodiesel synthétisé hors les normes (Européen

standard EN 14213 for biodiesel as heating oil). Alors que la modification de type de catalyseur utilisé a eu un effet très considérable comme il est illustré dans le tableau et la figure suivants : mais qu'il existe une différence de rendement. Les propriétés physicochimiques du biodiesel synthétisé.

Les résultats ont montré que le type du catalyseur utilisé a un fait très considérable sur le rendement de la synthèse de biodiesel par la transestérification éthylique de l'huile de tournesol usagée dans la friture. Dont, l'ordre de classement du rendement de biodiesel en ordre décroissant est : Fe_3O_4ARM/KOH (85%) > Fe_3O_4ARM (80%) > Fe_3O_4JUN/KOH (78%) > Fe_3O_4JUN (75%) > KOH (68%), comme il est illustré dans la figure suivante :

Tableau III-14: les Propriétés physico- chimiques de biodiesel synthétisé.

catalyseur	Fe_3O_4JUN	Fe_3O_4ARM	KOH	gasoil	Fe_3O_4ARM/KOH	Fe_3O_4JUN/KOH
Densité de biodiesel	0.86	0.89	0.85	0.91	0.87	0.85
Viscosité cinématique de biodiesel (cm ² /S)	3.5	2.88	3.01	4.44	4.02	4.00

La comparaison des transmissions d'OH de glycérol montre que la diminution de la transmission d'OH reflète la diminution de taux de formation du glycérol et l'augmentation de formation du biodiesel.

- Le pourcentage de la transmission d'OH est le plus minimum dans le spectre IR de biodiesel synthétisé en utilisant le catalyseur Fe_3O_4ARM/KOH . En effet ce catalyseur est le meilleur catalyseur à utiliser pour obtenir un grand rendement de biodiesel atteint 85%.

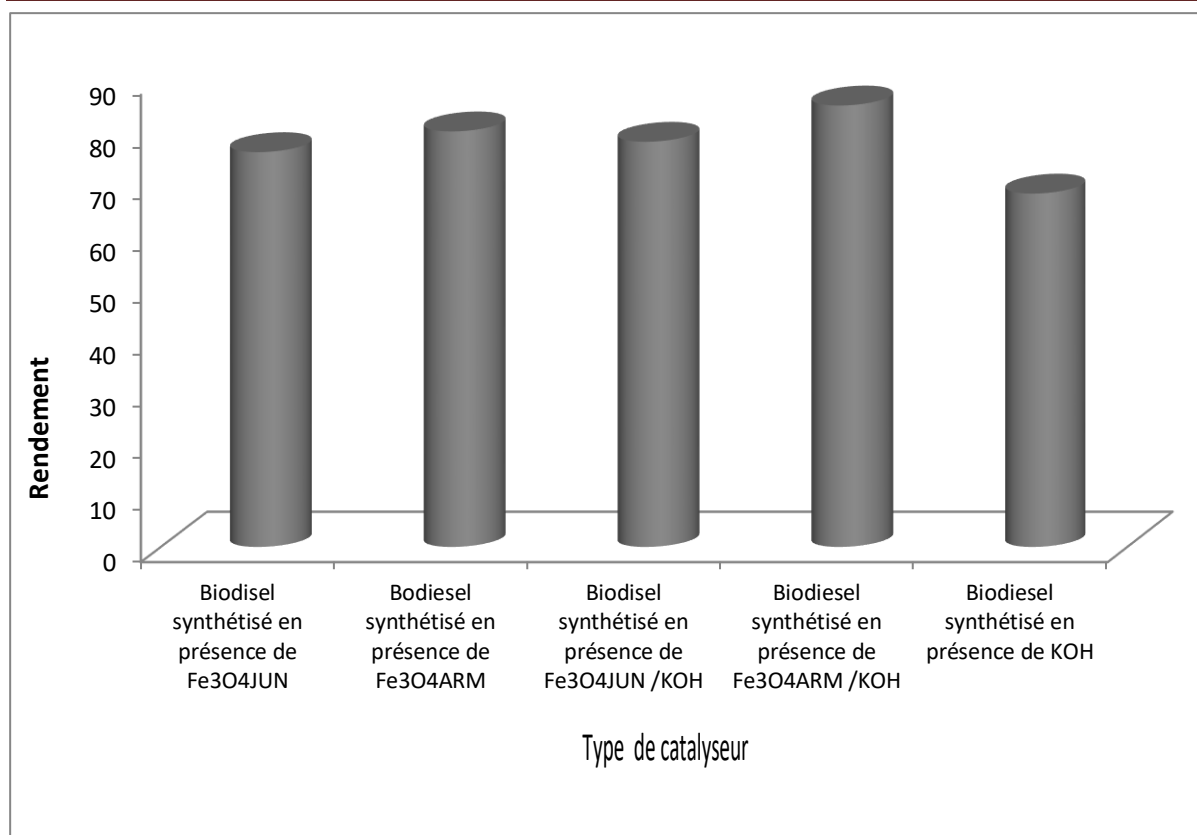


Figure III-20: L'effet du type de catalyseur utilisé sur le rendement

III.9. Récupération de nanoparticules d'oxyde de fer

Les nanoparticules Fe_3O_4ARM , Fe_3O_4JUN ont été utilisés comme catalyseurs dans la synthèse de biodiesel par la transestérification éthylique de l'huile de tournesol usagée dans la friture. A la fin de la procédure nous avons fait exposer les solutions à un champ magnétique pour les récupérer et à réutiliser aux autres travaux

III.10. Conclusion

La réaction de transestérification alcoolique de l'huile de tournesol usagées dans la friture a été effectuée en utilisant 5 catalyseurs différents ; KOH , Fe_3O_4ARM , Fe_3O_4JUN , KOH/Fe_3O_4ARM et KOH/Fe_3O_4JUN nanoparticules. Plusieurs paramètres influençant le rendement de la réaction ont été étudiés, comme la température, le temps de la réaction, la quantité du catalyseur utilisé et la ration volumique de l'éthanol/huile.

Chapitre III : L'optimisation de transestéification éthylique de l'huile de tournesol usagée : synthèse de biodiésel

Les résultats obtenus ont montré que le rendement maximum de biodiesel était 70% dans les conditions opératoires optimales suivantes : 0.1g de KOH, 70%éthanol 30% huile, température 65°C et à temps de réaction 10 min.

Les références bibliographies

[1]M.K. Lam, K.T. Lee, A.R. Mohamed, Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for trans esterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review, *Bio technology advances*, Vol. 28, n° 4, 2010.

[2]B. Hamad, Transestérification des huiles végétales par l'éthanol en conditions douces par catalyses hétérogènes acide et basique, Thèse de doctorat, université Claude Bernard- Lyon I, 2009

[3]Sánchez, Angel, et al. "Influence of n-hexane on in situ transesterification of marine macroalgae." *Energies* 243-257. 5.2.(2012):

[4]S.Marhaba,. Influence de la morphologie sur les propriétés optiques de nano-objets métalliques uniques(Doctoral dissertation, Université ClaudeBernard-Lyon I). (2008)

La conclusion générale

La conclusion générale

La réaction de transestérification alcoolique de l'huile de tournesol usagées dans la friture a été effectuée en utilisant 5 catalyseurs différents ; KOH, Fe_3O_4 ARM, Fe_3O_4 JUN, KOH/ Fe_3O_4 ARM et KOH/ Fe_3O_4 JUN nanoparticules. Plusieurs paramètres influençant le rendement de la réaction ont été étudiés, comme la température, le temps de la réaction, la quantité du catalyseur utilisé et la ration volumique de l'éthanol/huile.

- Les résultats obtenus ont montré que le rendement maximum de biodiesel était 75% dans les conditions opératoires optimales suivantes : 0.1g de KOH, 70%éthanol 30% huile, température 65°C et à temps de réaction 10 min.
- Les résultats montrent que la réaction de la transestérification éthylique de l'huile de tournesol usagée dans la friture, en utilisant KOH comme catalyseur est d'ordre 1, et l'ordre de la vitesse $k=0.005 \text{ (min}^{-1}\text{)}$
- Les résultats obtenus montrent aussi que cette réaction est spontanée car tous les valeurs de l'énergie libre étaient négatives.
- Les résultats montrent aussi que Fe_3O_4 ARM nanoparticules était le meilleur catalyseur dans les réactions de production de biodiesel avec un rendement de 85 %

L'annexe

L'annexe

1 Biodiesel Quality, Standards and Properties

István Barabás and Ioan-Adrian Todoruț

Technical University of Cluj-Napoca

Romania

1. Introduction

Quality is a prerequisite for the long-term success (successful use, without technical problems) of a biofuel. Biodiesel quality depends on several factors that reflect its chemical and physical characteristics. The quality of biodiesel can be influenced by a number of factors: the quality of the feedstock; the fatty acid composition of the parent vegetable oil or animal fat; the production process and the other materials used in this process; the post- production parameters; and the handling and storage. Given the fact that most current diesel engines are designed to be powered by diesel fuel, the physicochemical properties of biodiesel should be similar to those of diesel oil.

This chapter presents the main standards on commercial biodiesel quality adopted in different regions of the world and the importance and significance of the main properties that are regulated (cetane number, density, viscosity, low-temperature performances, flash point, water content, etc.) and unregulated (elemental composition, fatty acid methyl and ethyl esters composition, heating value, lubricity, etc.). Properties of fatty acid methyl and ethyl esters obtained from different feedstocks¹ are presented based mainly on data published in the specialized literature, but also on personal research.

2. Biodiesel standardization world-wide

The main criterion of biodiesel quality is the inclusion of its physical and chemical properties into the requirements of the adequate standard. Quality

standards for biodiesel are continuously updated, due to the evolution of compression ignition engines, ever- stricter emission standards, reevaluation of the eligibility of feedstocks used for the production of biodiesel, etc. The current standards for regulating the quality of biodiesel on the market are based on a variety of factors which vary from region to region, including¹

characteristics of the existing diesel fuel standards, the predominance of the types of diesel engines most common in the region, the emissions regulations governing those engines, the development stage and the climatic properties of the region/country where it is produced and/or used, and not least, the purpose and motivation for the use of biodiesel (European Commission, 2007).

¹ ALME – algae methyl ester, CCEE – coconut oil ethyl ester; CCME – coconut oil methyl ester; CME – canola oil methyl ester; COME – corn oil methyl ester; CSOME – cottonseed oil methyl ester; FOEE – fish oil ethyl ester; FOME – fish oil methyl ester; JME – jatropha oil methyl ester; OEE – olive oil ethyl ester; OME – olive oil methyl ester; PEE – palm oil ethyl ester; PEEE – peanut oil ethyl ester; PEME – peanut oil methyl ester; PME – palm oil methyl ester; REE – rapeseed oil ethyl ester; RME – rapeseed oil methyl ester; SAFEE – safflower oil ethyl ester; SAFME – safflower oil methyl ester; SEE – soybean oil ethyl ester; SFEE – sunflower oil ethyl ester; SFME – sunflower oil methyl ester; SME – soybean oil methyl ester; TEE – tallow ethyl ester; TME – tallow methyl ester; WCOEE – waste cooking oil ethyl ester; WCOME – waste cooking oil methyl ester; YGME – yellow grease methyl ester; YMEE – yellow mustard oil ethyl ester; YMME – yellow mustard oil methyl ester.

In Europe the fleet of cars equipped with diesel engines is considerable, while in the United States of America and Brazil diesel engines are specifically used in trucks. The most common feedstocks used are rapeseed and sunflower oil in Europe, soybean oil and waste vegetable oil in the USA and

Canada, soybean oil in South America, palm, jatropha and coconut oil in Asia, palm oil and soybean oil in Australia and waste vegetable oil and animal fat in New Zealand. It is therefore not surprising that there are some significant differences among the regional standards, a universal quality specification of biodiesel is, and will be impossible. Table 1 presents a list of the most important biodiesel quality standards in the world, while in Tables 2-9 specifications of the imposed limits for the main properties of biodiesel and the required test methods are presented.

Country/Area	Specifications	Title
EU	EN 14213	Heating fuels - Fatty acid methyl esters (FAME) - Requirements and test methods
EU	EN 14214	EN 14214 Automotive fuels - Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines - Requirements and test methods
U.S.	ASTM D 6751	ASTM D6751 - 11a Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels
Australia		Fuel Standard (Biodiesel) Determination 2003
Brazil	ANP 42	Brazilian Biodiesel Standard (Agência Nacional do Petróleo)
India	IS 15607	Bio-diesel (B 100) blend stock for diesel fuel - Specification
Japan	JASO M360	Automotive fuel - Fatty acid methyl ester (FAME) as blend stock
South Africa	SANS 1935	Automotive biodiesel fuel

Table 1. Biodiesel standards

The biodiesel standards in Brazil and the U.S. are applicable for both fatty acid methyl esters (FAME) and fatty acid ethyl esters (FAEE), whereas the current European biodiesel standard is only applicable for fatty acid methyl esters (FAME). Also, the standards for biodiesel in Australia, Brazil, India, Japan, South Africa and the U.S. are used to describe a product that represents a blending component in conventional hydrocarbon based diesel fuel, while the European biodiesel standard describes a product that can be used either as a stand-alone fuel for diesel engines or as a blending component in conventional diesel fuel. Some specifications for biodiesel are feedstock neutral and some have been formulated around the locally available feedstock. The diversity in these

technical specifications is primarily related to the origin of the feedstock and the characteristics of the local markets (European Commission, 2007; NREL, 2009; Prankl, et al., 2004).

The European standard EN 14214 is adopted by all 31 member states of the European Committee for Standardization (CEN): Austria, Belgium, Bulgaria, Croatia, Cyprus, the Czech Republic, Denmark, Estonia, Finland, France, Germany, Greece, Hungary, Iceland, Ireland, Italy, Latvia, Lithuania, Luxembourg, Malta, the Netherlands, Norway, Poland, Portugal, Romania, Slovakia, Slovenia, Spain, Sweden, Switzerland, and the United

Kingdom. Thus, there are no national regulations concerning biodiesel quality, but there is a separate section (not presented in the table), which provides cold flow property regulations. The national standards organizations provide the specific requirements for some regulations of CFPP (cold-filter plugging point, method EN 116), viscosity, density and distillation characteristics depending on the climate (6 stages for moderate climate and 5 for arctic climate). The regular diesel quality standard EN 590 specifies that commercial diesel fuel can contain 7% v/v biodiesel, compliant with the standard EN 14214. The standard ASTM D6751 describes the quality requirements and the methods of analysis used for biodiesel blended with diesel oil, applying to methyl esters as well as for ethyl esters. As the requirements for low-temperature properties can vary greatly, the standard foresees the indication of the cloud point. The standard ASTM D975 allows mixing commercial diesel oil with 5% biodiesel that meets the requirements of ASTM D6751, and ASTM D7467 specifies the quality requirements of mixtures with 5-20% of biodiesel.

Property	Test method	Limits		Units
		min	max	
Ester content	EN 14103	96.5	–	% (m/m)
Density at 15°C	EN ISO 3675, EN ISO 12185	860	900	kg/m ³
Viscosity at 40°C	EN ISO 3104, ISO 3105	3.5	5.0	mm ² /s
Flash point	EN ISO 3679	120	–	°C
Sulfur content	EN ISO 20846, EN ISO 20884	–	10.0	mg/kg
Carbon residue (in 10% dist. residue)	EN ISO 10370	–	0.30	% (m/m)
Sulfated ash content	ISO 3987	–	0.02	% (m/m)
Water content	EN ISO 12937	–	500	mg/kg
Total contamination	EN 12662	–	24	mg/kg
Oxidative stability, 110°C	EN 14112	4.0	–	hours
Acid value	EN 14104	–	0.50	mg KOH/g
Iodine value	EN 14111	–	130	g I/100 g

Polyunsaturated methyl esters (≥ 4 double bonds)		–	1	% (m/m)
Monoglyceride content	EN 14105	–	0.80	% (m/m)
Diglyceride content	EN 14105	–	0.20	% (m/m)
Triglyceride content	EN 14105	–	0.20	% (m/m)
Free glycerine	EN 14105, EN 14106	–	0.02	% (m/m)
Cold-filter plugging point	EN 116	–	–	°C
Pour point	ISO 3016	–	0	°C
Net calorific value (calculated)	DIN 51900, -1, -2, -3	35	–	MJ/kg

Table 2. European standard EN 14213 for biodiesel as heating oil

Property	Test method		Limits		Unit
			min	max	
Ester content	EN 14103		96.5	–	% (m/m)
Density at 15°C	EN ISO 3675, EN ISO 12185		860	900	kg/m ³
Viscosity at 40°C	EN ISO 3104, ISO 3105		3.5	5.0	mm ² /s
Flash point	EN ISO 3679		120	–	°C
Sulfur content	EN ISO 20846, EN ISO 20884		–	10.0	mg/kg
Carbon residue (in 10% dist. residue)	EN ISO 10370		–	0.30	% (m/m)
Cetane number	EN ISO 5165		51	–	–
Sulfated ash	ISO 3987		–	0.02	% (m/m)
Water content	EN ISO 12937		–	500	mg/kg
Total contamination	EN 12662		–	24	mg/kg
Copper strip corrosion (3 hours, 50°C)	EN ISO 2160		–	1	class
Oxidative stability, 110°C	EN 14112		6.0	–	hours
Acid value	EN 14104		–	0.50	mg KOH/g
Iodine value	EN 14111		–	120	g I/100 g
Linolenic acid content	EN 14103		–	12	% (m/m)

Content of FAME with ≥ 4 double bonds			-	1	% (m/m)
Methanol content	EN 14110		-	0.20	% (m/m)
Monoglyceride content	EN 14105		-	0.80	% (m/m)
Diglyceride content	EN 14105		-	0.20	% (m/m)
Triglyceride content	EN 14105		-	0.20	% (m/m)
Free glycerine	EN 14105; EN 14106		-	0.02	% (m/m)
Total glycerine	EN 14105		-	0.25	% (m/m)
Alkali metals (Na + K)	EN 14108; EN 14109		-	5.0	mg/kg
Earth alkali metals (Ca + Mg)	EN 14538		-	5.0	mg/kg
Phosphorus content	EN 14107		-	10.0	mg/kg

Table 3. European biodiesel standard (EN 14214)

Property	Test method	Limits		Units
		min	max	
Ester content	EN 14103	96.5	-	% (m/m)
Density	JIS K 2249	0.86	0.90	g/ml
Kinematic Viscosity	JIS K 2283	3.5	5.0	mm ² /s
Flash Point	JIS K 2265	120	-	°C
Sulfur	JIS K 2541-1, -2, -6, -7	-	10	ppm
10% Carbon Residue	JIS K 2270	-	0.3	% (m/m)
Cetane number	JIS K 2280	51	-	-
Sulfated Ash	JIS K 2272	-	0.02	% (m/m)
Water	JIS K 2275	-	500	ppm
Total contamination	EN 12662	-	24	ppm
Copper strip corrosion (3 hours at 50 °C)	JIS K 2513	-	Class 1	rating
Total acid number	JIS K 2501, JIS K0070	-	0.5	mgKOH/g
Iodine Number	JIS K 0070	-	120	gI/100g
Methyl linolenate	EN 14103	-	12.0	% (m/m)

Methanol	JIS K 2536, EN 14110	–	0.20	% (m/m)
Monoglyceride	EN 14105	–	0.80	% (m/m)
Diglyceride	EN 14105	–	0.20	% (m/m)
Triglyceride	EN 14105	–	0.20	% (m/m)
Free glycerol	EN 14105, EN 14106	–	0.02	% (m/m)
Total glycerol	EN 14105	–	0.25	% (m/m)
Metals (Na + K)	EN 14108, EN 14109	–	5	ppm
Metals (Ca + Mg)	EN 14538	–	5	ppm
Phosphorous	EN 14107	–	10	ppm

Table 7. Japanese Biodiesel Specificati

Résumé

Le but de ce travail est de synthétiser le biodiesel ; le carburant substitutif au pétrodiesel, en optimisant plusieurs facteurs influençant le rendement de la synthèse du biodiesel comme la température, le temps de la réaction, la quantité du catalyseur utilisé et la ration volumique de l'éthanol/huile.. La réaction de la transestérification éthylique de l'huile de tournesol usagées dans la friture a été effectuée en utilisant 5 catalyseurs différents ; KOH, Fe_3O_4 ARM, Fe_3O_4 JUN, KOH/ Fe_3O_4 ARM et KOH/ Fe_3O_4 JUN nanoparticules.

Les résultats obtenus ont montré que le rendement de biodiesel était 70% dans les conditions opératoires optimales suivantes : 0.1g de KOH, 70% éthanol 30% huile, température 65°C et à temps de réaction 10 min. et ils ont montré aussi que la réaction de la transestérification éthylique de l'huile de tournesol usagée dans la friture, en utilisant KOH comme catalyseur est d'ordre 1; $k=0.005 \text{ (min}^{-1}\text{)}$ Ainsi que Fe_3O_4 ARM nanoparticules était le meilleur catalyseur dans la réaction de production de biodiesel avec un rendement maximum de 85 %.

Mots clés : transestérification ; catalyseur ; Nanoparticules d'oxyde de fer ; huiles de friture usées ; esters éthyliques d'huile végétale

ملخص

الهدف من هذا العمل هو انتاج وقود الديزل الحيوي. الوقود البديل للديزل النفطي ، عن طريق تحسين العديد من العوامل التي تؤثر على انتاج الديزل الحيوي مثل درجة الحرارة ، وزمن التفاعل ، وكمية المحفز المستخدم ونسبة (الإيثانول / الزيت). تم إجراء تفاعل الأسترة على زيت القلي المستعمل مع الايثانول باستخدام 5 محفزات مختلفة؛ KOH, Fe_3O_4 ARM, Fe_3O_4 JUN, KOH/ Fe_3O_4 ARM , KOH/ Fe_3O_4 JUN

أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن مردود وقود الديزل الحيوي كانت 70 ٪ في ظل ظروف التشغيل المثلى التالية: 0.1 غ من هيدروكسيد البوتاسيوم , 70 ٪ إيثانول و30 ٪ زيت , درجة حرارة 65 درجة مئوية , وزمن تفاعل 10 د, وأظهرت النتائج أيضا أن أسترة الزيت المستعمل في القلي مع الايثانول تفاعلة من الدرجة 1 بسرعة $K = 0.005 \text{ }^{-1} \text{ دقيقة}$, كذلك KOH/ Fe_3O_4 ARM كانت جسيمات النانو الأفضل كمحفز في تفاعل أنتاج الوقود الحيوي بمردود قدره 85 ٪ .

الكلمات المفتاحية : الأسترة ; محفز ; نانو أكسيد الحديد ; زيت القلي المستعمل ; ناتج أسترة (إيثانول / زيت)