

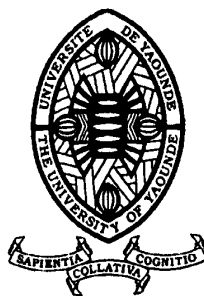
REPUBLIQUE DU CAMEROUN

*Paix – Travail – Patrie*

\*\*\*\*\*

UNIVERSITE DE YAOUNDE I  
ECOLE NORMALE SUPERIEURE  
DEPARTEMENT DE CHIMIE

\*\*\*\*\*



REPUBLIC OF CAMEROUN

*Peace – Work – Fatherland*

\*\*\*\*\*

UNIVERSITY OF YAOUNDE I  
HIGHER TEACHER TRAINING COLLEGE  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

\*\*\*\*\*

**PURIFICATION DU GLYCÉROL OBTENU À PARTIR DE LA  
RÉACTION DE TRANSESTÉRIFICATION DES HUILES  
VÉGÉTALES (COTON, PALME, PALMISTE)  
PAR ADSORPTION SUR LE BASALTE À  
OLIVINE.**

Mémoire présenté et soutenu publiquement en exigence des conditions  
requisés pour l'obtention du  
Diplôme de Professeur de l'Enseignement Secondaire deuxième grade  
(D.I.P.E.S.II)

Par :

**MBAH BAKE MARAF**  
**Licencié és sciences**

Sous la direction  
**Pr. Charles FON ABI**  
Maître de  
Conférences

Année Académique  
2015-2016





## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire de Yaoundé I. Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [biblio.centrale.uyi@gmail.com](mailto:biblio.centrale.uyi@gmail.com)

## WARNING

This document is the fruit of an intense hard work defended and accepted before a jury and made available to the entire University of Yaounde I community. All intellectual property rights are reserved to the author. This implies proper citation and referencing when using this document.

On the other hand, any unlawful act, plagiarism, unauthorized duplication will lead to Penal pursuits.

Contact: [biblio.centrale.uyi@gmail.com](mailto:biblio.centrale.uyi@gmail.com)

## **Dédicace.**

**Je dédie ce présent travail...**

- ❖ A mon père NGUEFAH Mirabeau**
- ❖ A ma mère NGUEFAH Née ZANGUE Julienne**
- ❖ A mon oncle NDONGMO Simon**
- ❖ A ma sœur NTIOGAM Michille**
- ❖ A mes frères et sœurs: FEUDJEU Kimmale ; SOBJIO Ludane ;  
NGUIMGO Mikadeau, MAGUETSWET Rivalien, NGUEZAN  
Mivalve**
- ❖ A ma cousine TAWAMBA Née DONGMO Linda**
- ❖ A ma feu grand-mère MAGUETSWET Régine**

## Remerciements.

J'aimerais consacrer ces premières lignes à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ces travaux.

Je tiens à remercier les membres du jury **Dr. NGUETEU K Alexis** d'avoir accepté d'être examinateur et **Pr. GOUET BEBGA** d'avoir bien voulu être président du jury.

Ensuite j'aimerais remercier mon encadreur **Pr. Charles FON ABI** pour son engagement sans faille, sa patience et pour le soutien financier durant ces deux années de recherche. A ses côtés j'ai pu développer mes qualités de chercheur mais également d'enseignant.

Merci également au **Pr. KOUAM FOGUE** et **Pr. KAPCHE** pour le matériel, les réactifs mis à notre disposition.

Je souhaite remercier **Mr. KAMTA** pour son accueil chaleureux dans le laboratoire de chimie inorganique de l'École Normale Supérieure de Yaoundé.

Je tiens à remercier également toute ma famille (avec une pensée pour mon oncle) pour l'appui et la confiance qu'ils mettent en moi.

Je remercie mes amies **KENGNE Judith** et **MASSOKENG Florette** pour leur encouragement, soutien moral et conseils.

Je remercie mes camarades : **LIKENG BELL Michele** ; **MOFFO FOSSO Raïssa** ; **TOKOH Sylvia** ; **NCHINMOUN Mohamed** pour leur soutien moral, et leur collaboration dans la réalisation de ce travail.

## TABLE DES MATIÈRES

CERTIFICATION.....	II
Dédicace.....	IV
Remerciements.....	V
TABLE DES MATIÈRES .....	VI
RÉSUMÉ.....	IX
ABSTRACT .....	X
LISTE DES ABRÉVIATIONS .....	XI
LISTE DES FIGURES .....	XII
LISTE DES TABLEAUX.....	XIII
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTÉRATURE.....	4
I-1 INTRODUCTION .....	4
I-2 GÉNÉRALITÉS SUR LES HUILES VÉGÉTALES .....	4
I-2-1 Définition .....	4
I-2-2 Composition et caractéristiques chimiques des huiles.....	4
I-2-3 Différentes huiles utilisées .....	6
I-3    TRANSESÉTERIFICATION.....	8
I-3-1 Réaction de transestérification des huiles .....	9
I-3-2 Paramètres importants de la réaction de transestérification des huiles.....	11
I-4- GLYCÉROL.....	16
I-4-1 Généralités .....	16
I-4-2 Production du glycérol : origine naturelle.....	16
I-4-3 Applications .....	17
I-5 ADSORPTION .....	19

I-5-1. Définition .....	20
I-5-2. Types d'adsorption.....	20
I-5-3. Description du mécanisme d'adsorption.....	21
I-5-4. Adsorbants .....	22
I-5-5 La cinétique d'adsorption/désorption .....	23
I-5-6 Principaux types d'adsorbants .....	25
I-6 ADSORBANT UTILISÉ : LE BASALTE A OLIVINE.....	26
CHAPITRE II : MATÉRIELS ET MÉTHODES .....	28
II.1 MATÉRIELS .....	28
II.1.1 Huiles végétales et réactifs .....	28
II-1-2 Équipements et verreries.....	29
II-2 MÉTHODE.....	30
II-3 PRODUCTION DU GLYCÉROL BRUT.....	30
II-3-1 Transestérification des huiles .....	31
II-3-2 Dispositif expérimentale.....	32
II-3-2 Séparation du glycérol .....	32
II-3-3 SÉPARATION DU MÉLANGE ÉTHANOL/GLYCÉROL.....	32
II-4 PURIFICATION DU GLYCÉROL BRUT.....	33
II-4-1 Acidification et Neutralisation.....	33
II-4-2 Extraction au solvant .....	34
II-4-3 Adsorption .....	34
II- 5 CARACTÉRISATION DU GLYCÉROL PURIFIÉ.....	36
II-5-1 Test d'identification du glycérol.....	36
II-5-2 Densité .....	37
CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSION .....	38
III-1 GLYCÉROL BRUT OBTENU APRÈS TRANSESTRÉIFICATION DES HUILES	38
III-1-1 Aspect physique du glycérol brut.....	38

III-1-2 Absorbance, masse et rendement du glycérol brut après décantation.....	39
III-2 GLYCÉROL APRÈS ACIDIFICATION ET NEUTRALISATION.....	40
III-2-1 Glycérol après acidification.....	40
III-2-2 Glycérol après neutralisation.....	41
III-2-3 Glycérol après extraction à l'éthanol.....	41
III-2-4 Rendement, masse et absorbance après extraction à l'éthanol.....	42
III-3 GLYCÉROL APRÈS ADSORPTION.....	43
III-3-1 Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier du basalte à l'olivine (IRTF)	43
III-3-2 Aspect physique du glycérol après adsorption.....	44
III-3-3 Absorbance et rendement après adsorption.....	45
III-3-4 Propriété physico-chimique du glycérol purifié.....	46
IMPLICATION SUR LE SYSTÈME ÉDUCATIF DU SUJET.....	48
CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	49
BIBLIOGRAPHIE.....	50
ANNEXE.....	I
ANNEXE I : DÉTERMINATION DE LA MASSE D'ÉTHANOL NÉCESSAIRE POUR LA TRANSESTÉRIFICATION DANS LE RAPPORT.....	I
ANNEXE II : DÉTERMINATION DE LA MASSE DE GLYCÉROL ATTENDU.....	VII
ANNEXE III : PRÉPARATION DES SOLUTIONS.....	VIII

## RÉSUMÉ

L'objectif de notre travail est de purifier le glycérol brut obtenu par transestérification de trois huiles végétales (huile de coton, de palmiste et de palme) par adsorption sur le basalte à olivine. Les échantillons de glycérol brut obtenus à partir de la transestérification alcaline de ces huiles végétales dans les conditions : température de réaction  $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$  , temps de réaction 2 heures, rapport molaire éthanol /huile 8 :1 et 1 % w /w NaOH, ont été purifiés en effectuant un processus de purification physico-chimiques en trois- étapes comportant l'acidification à l'acide orthophosphorique et neutralisation à la soude, l'extraction au solvant polaire à l'éthanol et l'adsorption sur le basalte à l'olivine en présence d'hexane. Après l'acidification et neutralisation du glycérol brut, le pourcentage de décoloration est de : 97,38 % pour le glycérol d'huile de coton; 83,34 % pour le glycérol d'huile de palmiste; 97,65 % pour de glycérol d'huile de palme. Après l'extraction à l'éthanol, Le pourcentage de décoloration est de : 94,45 % pour le glycérol de coton; 82,64 % pour le glycérol palmiste ; 96,05 % pour le glycérol de palme. La décoloration presque complète a été atteinte par adsorption sur le basalte à l'olivine.

Le pourcentage de décoloration montre qu'après les trois étapes de purification, une grande proportion des pigments et autres impuretés ont été éliminés, soient 94,45 % dans le glycérol brut de coton ; 82,64 % dans le glycérol brut de palmiste ; 96,05 % dans le glycérol brut de palme. Les échantillons de glycérine obtenus au terme de ce processus de purification sont presque incolores et inodores avec les propriétés physiques suivantes: densité 1,235 pour le glycérol d'huile de coton ; 1,314 pour le glycérol d'huile palmiste ; 1,227 pour le glycérol d'huile de palme à température ambiante

Ces résultats montrent que l'étape décisive de purification physico-chimique utilisée est l'acidification –neutralisation, en effet le savon présent dans le glycérol brut est converti en acide gras libre insoluble dans le glycérol, de plus le basalte à l'olivine (70  $\mu\text{m}$ ) n'est pas un absorbant approprié pour éliminer le reste d'impureté, néanmoins le glycérol obtenu à la fin du processus de purification présente des propriétés proches à celle du glycérol commercial.

Mots clés: Glycérol, transestérification, acidification, extraction, adsorption.



## ABSTRACT

The aim of our work is to purify crude glycerol obtained from the transesterification of three vegetable oils (cotton seed oil, palm kernel oil and palm oil) by adsorption on olivine basalt. Crude glycerol sample obtained from the alkaline transesterification of these oils in the following conditions: alcohol / oil molar ratio 8:1, time of reaction 2 hours, 1% w/w NaOH and heating temperature of 70 °C was purified using a three-stage physico-chemical purification process consisting of acidification using orthophosphoric acid and neutralisation using sodium hydroxide, polar solvent extraction using ethanol and adsorption with olivine basalt in the presence of hexane. After acidification and neutralization of crude glycerol, the percentage removal is 97.388 % for crude glycerol cotton seed oil, 83.34% for crude glycerol palm kernel oil, 97.651 % for crude glycerol palm oil. After polar solvent extraction with ethanol, the percentage removal is 94.45 % for glycerol cotton seed oil, 82.64 % for glycerol palm kernel oil, 96.05 % for glycerol palm oil. The complete discoloration was obtained using olivine basalt as adsorbent.

The percentage removal shows that after the three stages of purification process are applied, a higher amount of pigments and other impurities was removed, 94.45 % in crude glycerol cotton seed oil, 82.64 % in crude glycerol palm kernel oil and 96.05 % in crude glycerol palm oil. The glycerol samples obtained were nearly colorless and odorless and had the following physical properties: density 1.235 for glycerol cotton seed oil, 1.314 for glycerol palm kernel oil, 1.227 for glycerol palm oil at room temperature.

This result shows that the crucial stage of physico-chemical purification used in this study is acidification-neutralisation, in fact the soap present in crude glycerol is converted by orthophosphoric acid into free fatty acid insoluble in glycerol, in addition olivine basalt is an unuseful adsorbent to remove the remaining impurities in glycerol, nevertheless the glycerol obtained has the physical properties closer to the physical properties of commercial glycerol.

Keywords: Glycerol, transesterification, acidification, solvent extraction, Adsorption.

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

AGL: Acide Gras Libre

AI: Indice d'acide

Bas : Basalte à olivine de Limbé

BST : Biomédical Scientifique Technique

COV : Composés Organiques Volatiles

DG : Diglycérides

ENS: École Normale Supérieure

FFA: Free Fratty acid

G: Glycerol

GBC: Glycérol Brute d'huile de Coton

GBP : Glycérol Brute d'huile de Palme

GBPe : Glycérol Brute d'huile de Palmiste

GC : Glycérol d'huile de Coton

GP : Glycérol d'huile de Palme

GPe : Glycérol d'huile de Palmiste

IRTF : Infra Rouge à Transformée de Fourier

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

MG : MonoGlycérides

MONG: Matière Organique Non Glycérol

SI: Indice de Saponification

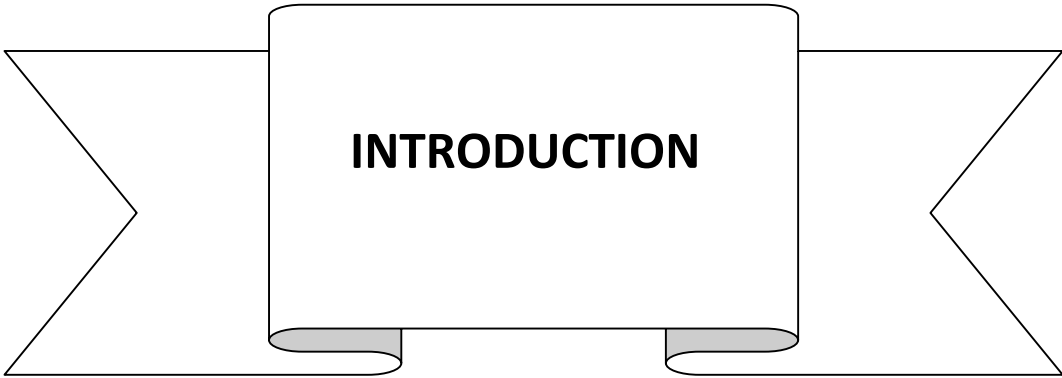
TG : Triglycérides

## LISTE DES FIGURES

Figure 1: Structure schématique générale d'une huile végétale. R1, R2, R3 désignent des chaînes d'acides gras et différent en longueur et en nombre de double liaison. ....	4
Figure 2: Structure de la $\beta$ -carotène .....	7
Figure 3: Structure du tocophérol présent dans l'huile de palmiste .....	7
Figure 4: Structure du gossypol présent dans l'huile de coton.....	8
Figure 5: Réaction générale de la transestérification. ....	8
Figure 6: Réaction de transestérification des triglycérides avec l'alcool .....	9
Figure 7: Réactions successives de la transestérification.....	10
Figure 8: Mécanisme de la réaction de transestérification d'huile végétale par un alcool catalysée par une base. ....	11
Figure 9: Réaction de saponification des triglycérides. ....	14
Figure 10: Différentes méthodes obtention du glycérol à partir des huiles végétales.....	17
Figure 11: Glycérol et chimie organique.....	18
Figure 12: Basalte à olivine.....	27
Figure 13: Méthodologie de production et purification du glycérol .....	30
Figure 14: Schéma de procédé de production du glycérol brut.....	31
Figure 15: Schéma du montage de chauffage à reflux pour la réaction de transestérification	32
Figure 16: Schéma de procédés de purification du glycérol brut.....	33
Figure 17: Photo de séparation des phases .....	38
Figure 18: Aspect physique du glycérol brut .....	38
Figure 19: Séparation des phases après acidification du glycérol brut .....	40
Figure 20: Aspect physique du glycérol après extraction au solvant.....	42
Figure 21: Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier du BAO préalablement lavé à l'eau distillée. ....	43
Figure 22: Aspect physique du glycérol après adsorption .....	45

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: Structures des acides gras les plus fréquents dans les huiles végétales .....	5
Tableau 2: Teneur en (%) en acides gras de l'huile de Palme .....	6
Tableau 3: Propriétés Physico-chimiques du glycérol (W. N. White et al. 1977, P. Ballinger et al. 1960).....	16
Tableau 4: Composition du glycérol brut issu de la production de biodiesel .....	19
Tableau 5: Distinction entre l'adsorption physique et chimique (Chitour.2004).....	21
Tableau 6: Caractéristiques des principaux adsorbants industriels (Sun et Meunier. 2007)....	26
Tableau 7: Réactifs utilisés .....	28
Tableau 8: Absorbance et rendement des glycérols brut.....	39
Tableau 9 : Absorbance et pourcentage de décoloration après neutralisation .....	41
Tableau 10 : Absorbance et pourcentage de décoloration après extraction au solvant.....	42
Tableau 11: Groupements fonctionnels à la surface du BAO Préalablement lavé à l'eau distillée. (Ndasse 2013) .....	44
Tableau 12 :Absorbance et pourcentage de décoloration après absorption .....	45
Tableau 13 : Propriété physico-chimique du glycérol après adsorption comparé à celle de l'échantillon commercial.....	46



**INTRODUCTION**

## INTRODUCTION

Le remplacement des solvants dangereux à cause de leur impact sur l'environnement ou la santé est un problème auquel sont confrontées les entreprises, les sociétés industrielles utilisatrices de solvants dans leurs procédés. Un grand nombre de solvants sont condamnés au vu des nouvelles directives nationales et internationales concernant les composés organiques volatils (COV) et les solvants toxiques. L'utilisation des molécules issues de l'agriculture tel que le glycérol présente une alternative intéressante liée aux contraintes concernant le respect de l'environnement (Sambou S. 2005).

Le glycérol connu comme glycérine ou propan-1,2,3-triol de formule  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ , est un liquide incolore, inodore, translucide et visqueux. Il est entièrement soluble dans l'eau et dans les alcools, peu soluble dans les solvants organiques tels que l'éther ou le dioxane, et insoluble dans les hydrocarbures.

Le glycérol est un produit chimique qui présente de multiples applications en industries pharmaceutique; cosmétique; agroalimentaire... Il peut être produite comme coproduit de la réaction de saponification et d'hydrolyse des triglycérides dans les industries oléo chimiques et aussi bien par la réaction de transestérification des huiles végétales dans les industries du biodiesel (Ueoka H et al. 2001). Cette dernière réaction fait l'objet de notre étude car non seulement elle est facile à réaliser au laboratoire mais aussi donne un rendement élevé dans la production du glycérol. Le glycérol obtenu par saponification, hydrolyse et transestérification des huiles est brut et contient des impuretés variés qui dépendent du procédé et du type de matières utilisées (Amin INHM et al. 2010). Le glycérol brut obtenu par hydrolyse contient : le glycérol pur ; l'eau ; l'acide gras libre ; le triglycéride non réagit ; les sels organiques et inorganiques (Hajek M et al. 2010). Pour la réaction de saponification des huiles, le glycérol brut obtenu contient les acides gras libres et les sels, le glycérol brut obtenu par transestérification des huiles végétales/animales contient : le glycérol ; l'eau ; les sels organiques et inorganiques ; le savon ; l'alcool ; les traces de glycérides et des pigments (Ooi TL et al. 2001). Le glycérol brut ainsi obtenu a peu d'intérêt économique. Le développement des méthodes de purification est nécessaire pour produit du glycérol pur présentant une infinité d'application.

Plusieurs techniques de purification ont été développées, parmi celles-ci on peut citer : la filtration conventionnelle, la microfiltration et ultrafiltration utilisant les polymères organiques membranaires, la filtration à vide, la filtration simple le traitement chimique et physique, la technique d'échange d'ions et l'adsorption. Dans le cadre de notre recherche nous allons utiliser le traitement physico-chimique en trois étapes (Acidification - neutralisation, extraction au solvant et l'adsorption).

L'adsorption constitue une des technologies les plus importantes, largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines variés (Souad 2008). Facile à mettre en œuvre, elle peut se faire sur plusieurs adsorbants tels que: le charbon actif, la zéolite, la silice, l'alumine, l'argile, les oxydes de fer (Ndi et al. 2013, Pandey et al. 2010, Yang 2003, Giménez et al. 2006).

Dans le laboratoire de chimie-physique de l'Ecole Normale Supérieure de Yaoundé 1 plusieurs travaux ont été effectués sur la décoloration par le processus d'adsorption du glycérol issu de la réaction de transestérification des huiles végétales nous pouvons citer : les travaux de MANKAH Nataline, elle a utilisé un processus de décoloration physico-chimique en trois étapes : l'acidification par l'acide phosphorique, l'extraction par un solvant polaire (l'éthanol) et l'adsorption par du carbone activé en présence de l'hexane. Elle a obtenu des échantillons de glycérol incolores et inodores et contenant une quantité négligeable de savon. Une comparaison de ces caractéristiques à ceux de deux échantillons commerciaux a montré des valeurs plus proches aux normes britanniques (BS 2621:1979) (Mankah 2012). L'adsorption réalisée sur le basalte d'olivine par Ndasse montre que le glycérol obtenu présentait une faible pureté (Ndasse 2014) ; l'adsorption réalisée sur la sciure de bois et sur l'argile respectivement par Yanke et Fosso, montre que le glycérol obtenu ne répond pas aux critères des normes internationales (Motto 2015). Dans le cadre de notre recherche nous allons effectuer la réaction de transestérification des huiles de palme, palmiste et coton en suivant le même protocole que Mankah puis purifier le glycérol brut obtenu par le processus d'adsorption sur le basalte d'olivine.

## **Objectifs de la recherche**

### **Objectif général**

La finalité de cette étude est de purifier le glycérol brut obtenu par transestérification des huiles végétales (huile de coton, de palme et de palmiste)

## **Objectifs spécifiques**

Les objectifs opérationnels à élucider pour atteindre l'objectif général sont :

- obtenir le glycérol impur à partir de la réaction de transestérification des huiles végétales
- purifier par la méthode d'adsorption sur le basalte le glycérol obtenu.
- déterminer les propriétés physico-chimiques du glycérol purifié.

## **Méthodologie**

Les activités à mener pour atteindre ces objectifs sont :

- acquisition des différentes huiles végétales;
- production du glycérol brut par transestérification des huiles végétales ;
- séparation par décantation des différentes phases du mélange obtenu après transestérification ;
- réalisation de la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier de la poudre de basalte d'olivine ;
- purification du glycérol recueilli (acidification, neutralisation, extraction au solvant, évaporation et processus d'adsorption sur le basalte à l'olivine) ;
- caractérisation du glycérol purifié.

## **Plan de travail**

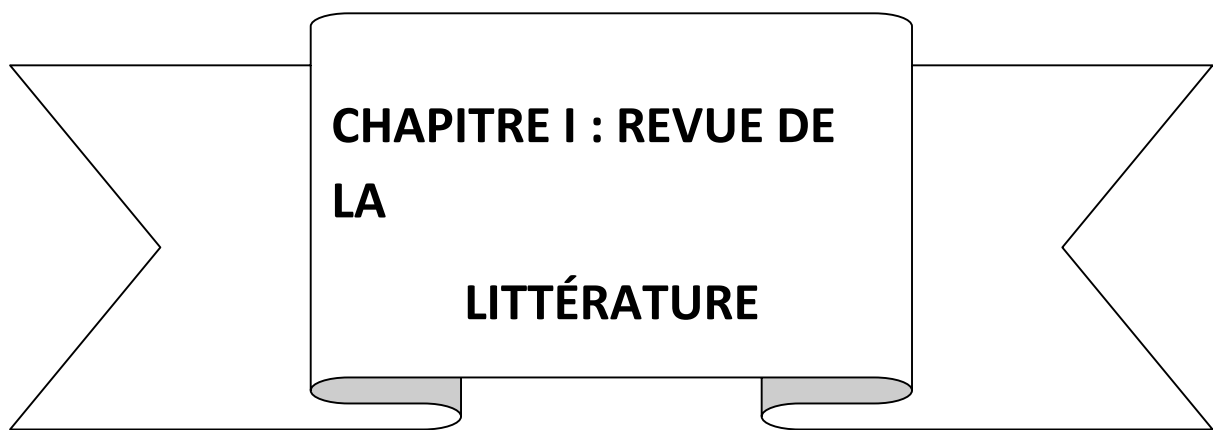
Ce travail s'articule autour de trois chapitres :

Le premier chapitre présentera une revue de la littérature qui portera essentiellement sur les généralités sur les corps gras, les huiles végétales, le glycérol, la réaction de transestérification et le processus d'adsorption ainsi que l'adsorbant utilisé ( le basalte à olivine).

Le second chapitre présentera les matériaux, les matériels et la méthode expérimentale utilisée.

Le dernier chapitre présentera les résultats obtenus et leurs interprétations. L'ensemble sera accompagné d'une conclusion, des perspectives, les références ainsi que les annexes.





**CHAPITRE I : REVUE DE  
LA  
LITTÉRATURE**

# CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTÉRATURE

## I-1 INTRODUCTION

Les huiles végétales, leur caractéristique, le glycérol, l'absorption et le basalte d'olivine font l'objet de ce premier chapitre à fin de donner un aperçu assez général sur l'élément clé de notre travail qui porte sur la purification du glycérol fabriqué à partir des huiles végétales (palmiste, coton et palme).

## I-2 GÉNÉRALITÉS SUR LES HUILES VÉGÉTALES

### I-2-1 Définition

Les huiles végétales sont extraites des graines, des amandes et des fruits. Les oléagineux sont les plantes cultivées dans le but de la production industrielle de l'huile. Parmi ces oléagineux, on peut citer : l'arachide, le coton, le palmier, l'olivier, le colza, le ricin, le soja et le tournesol. Bref toutes les graines contiennent de l'huile (M, Naudet 1992). Les huiles végétales sont des substances insolubles dans les solvants minéraux, constituées en majeure partie d'esters ; du glycérol et d'acides gras appelés triglycérides (Soulier et al. 1992).

Du point de vue structural, un triglycéride est une molécule de glycérol constituée de trois molécules de monoacides carboxylique, à longue chaîne hydrocarbonée appelés acides gras dont la structure schématique est (J, Soulier et al. 1992) :

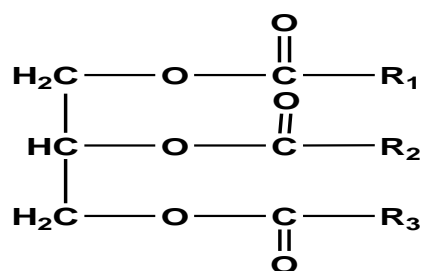


Figure 1: Structure schématique générale d'une huile végétale. R1, R2, R3 désignent des chaînes d'acides gras et différent en longueur et en nombre de double liaison.

### I-2-2 Composition et caractéristiques chimiques des huiles

L'intérêt de connaître la composition d'une huile est d'une importance majeure, car celle-ci a une influence sur les caractéristiques physiques essentielles pour évaluer la

qualité du biodiesel et du glycérol qui en résultent comme la viscosité, le point de fusion et la stabilité thermique. Du point de vue chimique, la composition des huiles est fonction des variations des conditions de culture (sol, amendement, climat, hygrométrie...). Les huiles végétales sont constituées essentiellement de triglycérides, d'acide gras libres et des produits secondaires (Ramos 2009). La teneur maximale de ces derniers est de l'ordre de 1 à 5 %, dans une huile brute normale, tel que : les huiles de type palmitique ; les huiles ou beurre de type stéarique; les huiles des oléiques ; les huiles de type linoléique et les huiles tri-insaturées. .

Tableau 1: Structures des acides gras les plus fréquents dans les huiles végétales

Désignation d'acide gras	Nombre d'atome de carbone	Formule semi-développée	Classe
Palmitique	C <sub>16</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOH	Saturé
Stéarique	C <sub>18</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH	Saturé
Oléique	C <sub>18:1</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	Insaturé
Linoléique	C <sub>18:2</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	Polyinsaturé
Linoléinique	C <sub>18:3</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	Polyinsaturé

Ces huiles ont en commun les caractéristiques physico-chimiques essentielles suivantes :la masse volumique (ou densité spécifique), le pouvoir calorifique inférieur (PCI), la viscosité cinématique (généralement déterminée à 40°C), l'indice de cétane (IC), l'indice diode (ID), le point d'éclair (PE) , l'indice d'octane (IO), l'indice d'acidité (IA) et l'indice de saponification (IS) (HEI Hajouji. 2007).

Les huiles végétales peuvent être utilisées directement comme carburants car leur pouvoir calorifique est important soit environ 80 % par rapport à celui du petro diesel. Et elles ont des viscosités cinématiques importantes, au moins 10 fois supérieures à celles du diesel à 40°C, ce qui occasionne une mauvaise atomisation dans la chambre de combustion du moteur (Srivastava 2000). D'autre part, leurs combustions y provoquent la

formation d'importants dépôts. Pour les raisons citées ci-dessus, l'utilisation directe des huiles dans les moteurs est généralement à éviter. Les huiles végétales sont transformées par transestérification en biodiesel dont les propriétés sont voisines de celles du pétro diesel (Srivastava 2000).

### I-2-3 Différentes huiles utilisées

#### ➤ Huile de palme

L'huile de palme, issue de la pulpe du fruit du palmier à huile, est une graisse concrète, c'est-à-dire solide à température ambiante. Elle possède de très nombreuses utilisations dans le monde : 80 % pour l'agroalimentaire, 19 % pour l'oléo chimie et 1 % pour le biodiesel.

Composition chimique : Comme toute huile, l'huile de palme contient quasiment 100 % de lipides.

Tableau 2: Teneur en (%) en acides gras de l'huile de Palme

Acide gras	Nombre d'atome de carbones : nombre d'insaturations	Masses molaires	Masse(g) dans 500 g d'huile considérée
Acide laurique	12 :0	200,31	0,5
Acide myristique	14 :0	228,36	5
Acide palmitique	16 :0	256,42	217,5
Acide stéarique	18 :0	284,477	21,5
Acide erucastique	20 :1	310	0,5
Acide oléique	18 :1	282,44	183
Acide palmitoléique	16 :1	254,39	0,15
Acide linoléique	18 :2	280,43	46,5
Acidealphalinoléique	18 :3	278,41	1

Les pigments responsables de la couleur rouge orangée de l'huile de palme sont les caroténoïdes. Il s'agit plus précisément de la  $\beta$ -carotène dont la structure est la suivante :

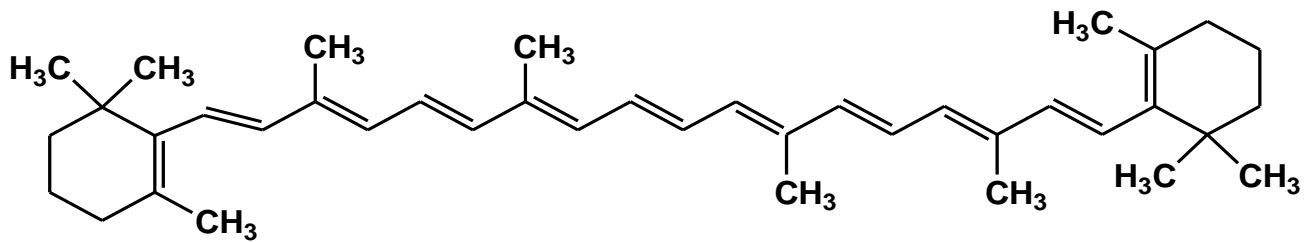


Figure 2: Structure de la  $\beta$ -carotène

### ➤ Huile de palmiste

Cette huile est tirée des graines de la noix de palme. Ces graines sont appelées amandes ou palmistes et contiennent 43 à 51 % d'huile, qui déjà extraite, est appelée huile de palmiste. Cette huile a une coloration blanc-jaunâtre. Elle a une consistance crémeuse et solide à une température en dessous de 20 °C. Elle est insoluble dans l'eau mais soluble dans les solvants organiques et fond à la température de 34 -35 °C. Son aspect solide à température ambiante se justifie par la présence d'acides gras saturés ayant des chaînes carbonées de plus de 10 atomes de carbone.

Composition chimique de l'huile de palmiste : acide Laurique (41-55 %) ; acide myristique (14-18 %) ; acide palmitique (6,5-10 %) ; acide caprique (2,6-8 %) ; acide caprylique (2,4-6,2 %) ; acide oléique (19 %) (Mboui 2003).

La substance responsable de la coloration blanc-jaunâtre de l'huile de palmiste est le tocophérol de structure :

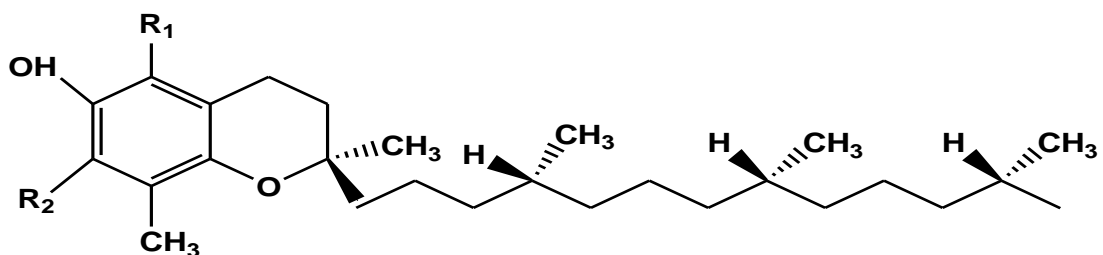


Figure 3: Structure du tocophérol présent dans l'huile de palmiste

### ➤ Huile de coton.

Le coton est une fibre végétale qui entoure les graines des cotonniers. Il est récolté d'un arbuste de la famille des Malvacées. Cette fibre est généralement transformée en fil qui est tissé pour fabriquer des tissus. On peut également extraire de ces fibres de l'huile appelée huile de coton, renfermant une quantité raisonnable d'acides gras insaturés (Nkouonda 2012). La quantité d'acide gras qu'on y trouve dans le coton est fonction de la variété du coton utilisé et de certains paramètres de croissance tels que la température. Il est principalement constitué d'acide linoléique (52 %), d'acide oléique (22 %) et d'acide palmitique (24 %) (Nkouonda 2012). Le pigment responsable de la coloration de l'huile de coton est la gossypol dont la structure est la suivante

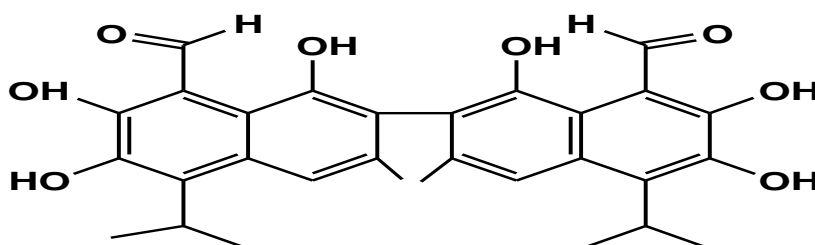


Figure 4: Structure du gossypol présent dans l'huile de coton

### I-3 TRANSESÉTERIFICATION

Nommée aussi alcoolyse, c'est la réaction entre un ester et un alcool conduisant à un ester différent de l'ester initial. (Allinger et al. 1983).

L'équation de synthèse est le suivant :

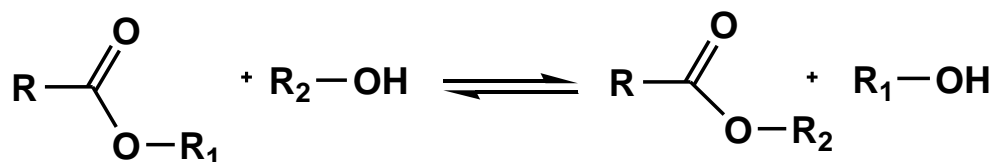


Figure 5: Réaction générale de la transestérification.

Dans le cadre de ce travail, il 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 (Hanna et al. 1999)

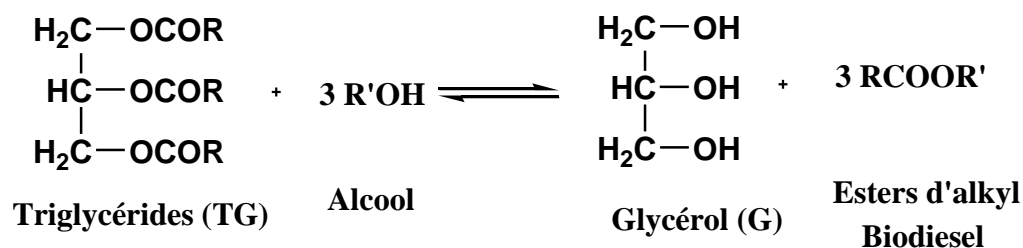


Figure 6: Réaction de transestérification des triglycérides avec l'alcool

Cette réaction est catalysée aussi bien par les acides que par les bases (Allinger et al. 1983). Elle est favorisée par une augmentation de température, un excès d'alcool ou lorsque les conditions opératoires permettent la décantation du glycérol.

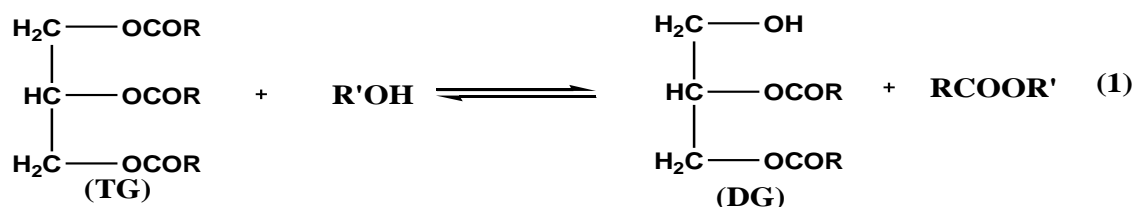
### I-3-1 Réaction de transestérification des huiles

#### ➤ Historique

La transestérification des triglycérides n'est pas un processus nouveau, car date depuis 1853. Patrick et Duffy ont mené cette réaction beaucoup d'années avant que le premier moteur Diesel ne soit fonctionnel. Cette réaction a été l'objet de recherches intensives grâce aux utilisations diverses des produits issues la synthèse des polyesters ou PET dans l'industrie des polymères, la synthèse des intermédiaires pour l'industrie pharmaceutique, le durcissement des résines dans l'industrie de peinture et dans la production du biodiesel en tant que alternatif du diesel (Meyer et al. 1999).

#### ➤ Mécanisme de la réaction

La réaction de transestérification se fait en trois étapes successives :



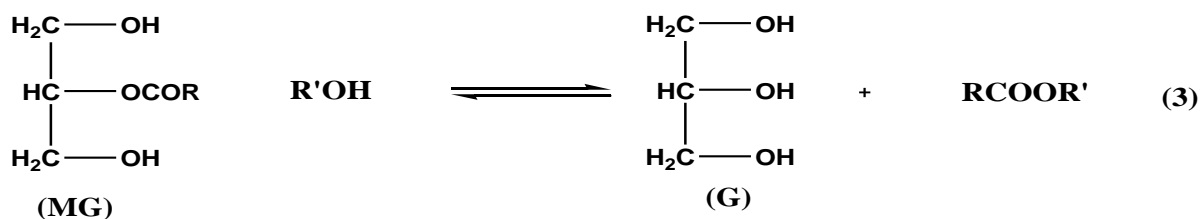
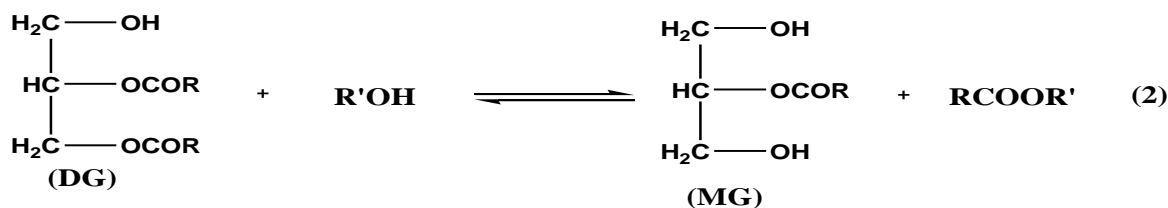
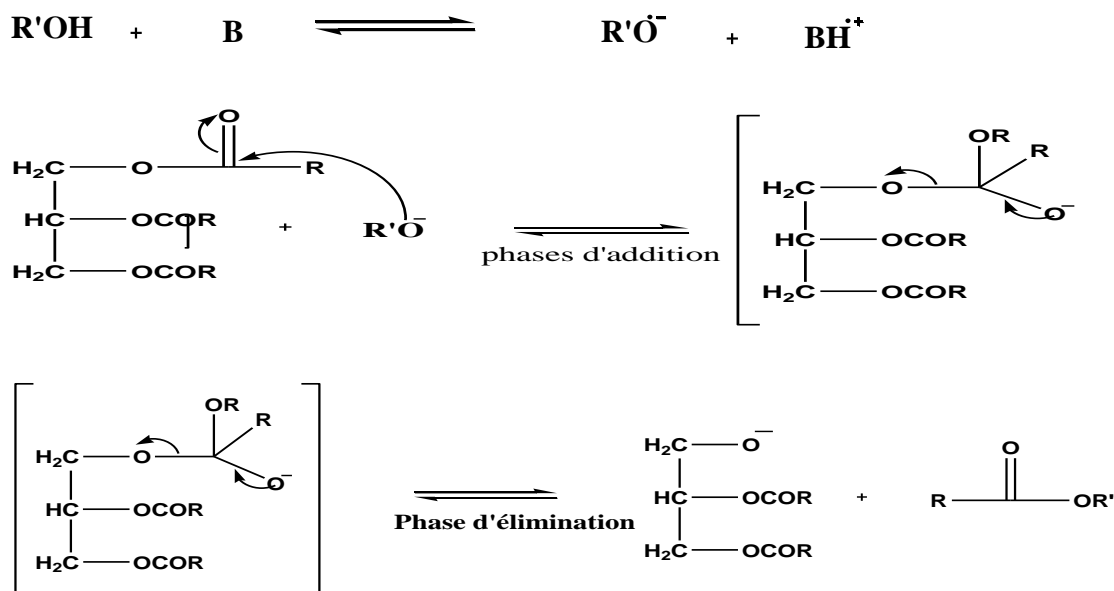


Figure 7: Réactions successives de la transestérification

La réaction de transestérification est chimiquement équilibrée. Les étapes (1) et (2) sont rapides car les fonctions esters primaires sont transestérifiées, l'étape (3) est plus lente (Freedman et al. 1984).

En catalyse basique, le mécanisme de la transestérification est le suivant:





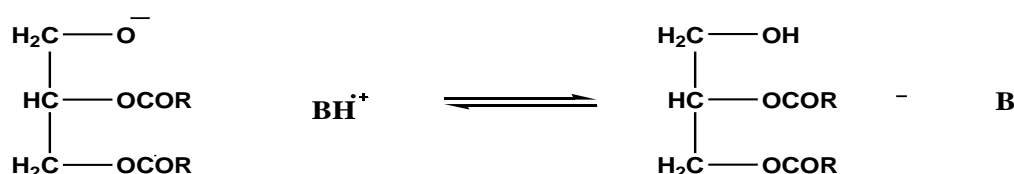


Figure 8: Mécanisme de la réaction de transestérification d'huile végétale par un alcool catalysée par une base.

Il consiste d'abord en une attaque nucléophile du carbonyle (du triglycéride) par l'anion alcoolate pour former un carbanion intermédiaire (phase d'addition). Puis, départ nucléofuge lors du rabattement du doublet de l'oxygène (phase d'élimination). L'alcoolate est régénéré dès l'apparition d'une fonction alcoolate du glycérol. Avec le NaOH, le KOH, le  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ou d'autres catalyseurs similaires, l'alcoxyde formé est souvent identifié comme l'espèce catalytique. La troisième réaction semble être l'étape déterminante de la réaction car les monoglycérides sont des intermédiaires plus stables que les diglycérides (Hanna. 1999).

### I-3-2 Paramètres importants de la réaction de transestérification des huiles

La transestérification des huiles végétales a été largement étudiée en milieu homogène par Bradshaw, Freedman. Les études 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. (Freedman et al. 1984, Clements et al. 1998, Schwab et al. 1987).

#### ➤ Les types de catalyseurs

Il est admis que, dans le cas de la réaction de transestérification, la catalyse basique est beaucoup plus rapide que la catalyse acide. Ainsi, les temps de réaction varient de 3 à 48 heures avec un catalyseur acide, les réactions sont pour la plupart complètes au bout d'une heure avec un catalyseur basique. Cependant, dans le cas de la catalyse acide, une température élevée permet d'accélérer la vitesse de réaction (Freedman et al. 1984).

#### ▪ Les catalyseurs basiques

Au départ, Les travaux ont été effectués en présence d'une catalyse basique. Les catalyseurs les plus utilisés furent NaOH, KOH et NaOMe dans des proportions voisines de

0,5 à 1 % de la masse totale et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Freedman et al. 1984). Les rendements obtenus sont de l'ordre de 95 à 99 % après une heure de réaction aux températures de reflux de l'alcool.

Le NaOMe est un catalyseur plus efficace que NaOH. L'étude comparative entre NaOMe et NaOH montre que 0,5 % de NaOMe donne les mêmes rendements que 1 % de NaOH lorsque le rapport molaire alcool/huile est de 3/1 et des rendements nettement supérieurs quand le rapport est de 6/1 (Freedman et al. 1984). La principale cause de la supériorité du NaOMe sur le NaOH, est qu'il génère moins d'eau. En effet, l'eau pourra hydrolyser ou saponifier les esters formés diminuant par la suite le rendement de la réaction. Le NaOH et NaOMe offrent tous les deux une bonne activité catalytique dans la méthanolyse de l'huile de palme (99 % de conversion) à 60 °C pour un rapport molaire alcool/ huile de 10 / 1. Mais il a été remarqué que pour une même concentration en catalyseur (0.125 / kg), le début de la réaction évolue plus rapidement avec le NaOMe qu'avec le NaOH. De plus, dans le cas du NaOMe, on obtient les mêmes rendements même avec un rapport de 6/1 (Foon et al. 2004). La comparaison des catalyseurs basiques homogènes (NaOH, KOH, NaOMe et KOMe) dans la méthanolyse de l'huile de tournesol, montre que. La pureté du biodiesel obtenu est de 100 % pour tous les catalyseurs. Cependant seulement le méthoxyde offre un rendement de près de 100 % en biodiesel. Les pertes de rendement sont dues à la réaction de saponification des triglycérides et à la dissolution des esters méthyliques dans le glycérol (Vicente et al. 2004).

D'autres catalyseurs basiques comme  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , CaO, BaO et SrO ; 10 %  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (désactivée) donnent apparemment d'aussi bons résultats que 0,5 % de NaOMe (Hartman. 1953).

#### ▪ Les catalyseurs acides

Les catalyseurs acides les plus utilisés sont les acides minéraux HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et les acides sulfoniques : l'acide para toluène sulfoniques (Freedman et al. 1984).

La transestérification en catalyse acide est 4000 fois plus lente qu'en catalyse basique et que les temps de réaction sont beaucoup plus longs. Ainsi pour une conversion supérieure à 99 %, la méthanolyse de l'huile de soja (à 65 °C) en présence de 1 % molaire de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , est complète après 50 heures de réaction ; la butanolyse (à 117 °C) et l'éthanolyse (à 78 °C), avec les mêmes quantités de catalyseur et d'alcool, s'effectuent après 3 à 18 heures respectivement (Freedman et al. 1986). La réaction est plus rapide quand la chaîne de l'alcool est plus

longue. Le fait que la butanolise soit plus rapide que l'éthanolise et la méthanolise résulte non seulement d'une température plus élevée mais aussi d'une plus grande solubilité du butanol dans l'huile en début de réaction. Il est évidemment préférable de prendre une stoechiométrie alcool/triglycérides supérieure à trois, malgré que la catalyse basique soit beaucoup plus rapide que la catalyse acide, cependant beaucoup d'études notent que le choix du catalyseur peut être judicieux si l'huile végétale ou la matière grasse utilisée contient une forte proportion d'acides libres. Ces derniers peuvent détruire le catalyseur basique en réagissant avec l'ester pour former des savons ; tandis qu'un catalyseur acide peut en même temps réaliser la transestérification des triglycérides et l'estérification des acides libres présents dans le milieu réactionnel en augmentant ainsi la conversion. Les catalyseurs acides sont rarement utilisés du fait de leur moindre réactivité et des risques élevés de corrosion des installations industrielles (Meneghetti et al. 2006)

#### ➤ **La nature d'alcool**

La réaction étant équilibrée, un excès d'alcool est recommandé afin de pousser la réaction dans le sens direct. L'alcool utilisé est un mono alcool aliphatique primaire ou secondaire ayant 1-8 atomes de carbone (Sprules et al. 1950). Parmi les alcools qu'on peut utiliser dans le processus de transestérification, on trouve le méthanol, l'éthanol, le propanol, le butanol et l'alcool amylique. Les alcools utilisés le plus fréquemment sont le méthanol et l'éthanol et spécialement le méthanol vu son coût bas et ses avantages physiques et chimiques (chaîne d'alcool plus courte et plus polaire) (Demirbas, A et al. 2005). Les esters méthyliques d'acides gras ainsi obtenus sont connus sous le nom de biodiesel.

Le rendement de la réaction de transestérification est plus élevé dans le cas de l'éthanol, propanol et butanol que dans le cas du méthanol. En effet, il s'agit de l'influence de la longueur de la chaîne carbonée de l'alcool. L'alcool n'est pas miscible dans l'huile à température ambiante. Il forme une émulsion avec l'huile et les intermédiaires de la réaction (mono et di glycérides). Plus la chaîne de l'alcool est longue plus cette émulsion est stable. (Gokhan Kildiran. 1996)

Le méthanol et l'éthanol montrent une activité similaire à 150 °C et plus élevée que celle de l'isopropanol. La faible activité de l'isopropanol est due au gêne stérique, ce qui cause une répulsion entre les groupements. L'éthanol possède une vitesse intrinsèque plus faible mais une solubilité meilleure que le méthanol, montrant par la suite une activité comparable dans les conditions utilisées. Cependant, l'éthanol possède l'avantage de provenir

d'une source renouvelable par fermentation du sucre issu de la canne à sucre ou de la betterave. Le biodiesel ainsi obtenu est 100 % bio et moins nocif que le méthanol (Dasari et al. 2003).

#### ➤ **Influence du rapport molaire alcool/huile**

D'après la majorité des études, ce rapport et la température semblent être les deux facteurs les plus importants qui gouvernent la vitesse de la réaction de transestérification des huiles végétales (Zheng, S et al. 2006).

La stœchiométrie de la réaction implique l'utilisation de trois moles d'alcool pour une mole de triglycéride afin d'obtenir une mole de glycérol et 3 moles d'esters d'acides gras. Toutefois, la réaction de transestérification est une réaction d'équilibre dans laquelle un grand excès d'alcool est demandé pour favoriser la réaction dans le sens de formation des esters (Meher, L.C et al. 2006).

Pour maximiser le rendement en catalyse basique, un rapport molaire d'au moins 6 :1 doit être utilisé. Mais un rapport molaire plus grand que 6 :1 rend plus difficiles la décantation du glycérol et la séparation des esters du glycérol. Par contre, en catalyse acide, un rapport plus élevé est recommandé pour augmenter le rendement de la réaction (Freedman et al, 1984).

#### ➤ **Influence de l'eau et des acides gras libres**

La présence d'eau et des acides libres constitue un paramètre à prendre en considération lors de la réaction de transestérification. En présence de la soude ou de la potasse, une réaction parasite aura lieu avec la transestérification : c'est la saponification selon la réaction suivante :

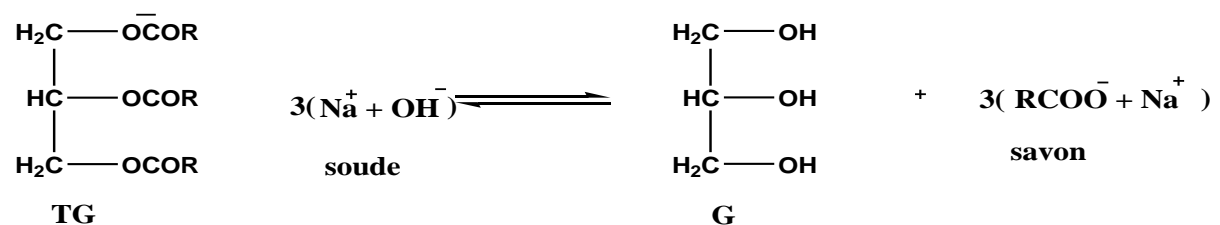


Figure 9: Réaction de saponification des triglycérides.

Cette réaction est favorisée dans le cas d'une huile acide ou en présence d'eau. En effet, en présence d'eau les triglycérides s'hydrolysent facilement et donnant lieu au glycérol

et aux acides libres. Avec la soude ou la potasse, on obtient facilement les savons de ces acides.

En présence d'eau, on a une baisse de l'alcalinité à cause de la formation du savon et donc une diminution significative du rendement de la réaction. Une quantité d'eau aussi faible 0,3% pouvait faire chuter le taux de conversion de plus de 30 % et causer la gélification du milieu réactionnel. Ils ont conclu alors que tous les produits doivent être anhydres et que les triglycérides devront avoir une acidité inférieure à 1. Une quantité supplémentaire de NaOH doit être rajoutée afin de neutraliser les acides libres si la valeur d'acidité est supérieure à 1 (Wright, H.J et al. 1944).

L'effet négatif de l'eau est plus prononcé que celui des acides libres sur la réaction de transestérification. Ainsi, pour de bons résultats, la teneur en eau doit être inférieure à 0,06 % W/W et celle de l'acide inférieure à 0,5 % W/W (Clements, Ma. 1998).

L'éthanololyse des triglycérides est beaucoup plus rapide que la réaction secondaire d'hydrolyse des esters obtenus. Des temps de réaction plus longs favorisent la saponification sans améliorer le rendement en esters de façon importante de plus l'élévation de la température favorise nettement la saponification. Par contre un large excès d'éthanol (10 à 15 fois plus en équivalents) améliore le rendement en esters (Graille et al. 1985)

#### ➤ **Influence de la température et du temps de réaction**

La littérature explique que la vitesse de la réaction de transestérification est plus influencée par la température. Elle peut être complète à température ambiante mais avec des temps de réaction beaucoup plus longs (Freedman, B et al. 1984).

Généralement, en catalyse basique, les réactions de transestérification sont mises en œuvres, au voisinage de la température de l'ébullition de l'alcool utilisé à pression atmosphérique. Mais ces conditions modérées impliquent l'utilisation d'une huile non acide ou raffinée. Ce prétraitement de l'huile n'est pas nécessaire quand la réaction se déroule à haute température (240 °C) et pression (9000 kPa) car dans ces conditions, l'estérification et la transestérification se déroulent en même temps (Hwi, Y.H.e. 1996).

En catalyse acide, la réaction est plus lente. C'est pourquoi, une température plus élevée est souvent recommandée afin d'augmenter le rendement en ester (Poré et al. 1952).

## I-4- GLYCÉROL

### I-4-1 Généralités

Le glycérol (propan-1,2,3-triol) ou glycérine est un composé organique naturel de formule :  $\text{CH}_2\text{OH-CHOH-CH}_2\text{OH}$ . Le glycérol est un liquide incolore, inodore, non toxique, visqueux et très hygroscopique. Le nom du glycérol dérive du grec « glykys » qui signifie « goût sucré ». Le glycérol a été découvert en 1779 par le chimiste suédois Carl W Scheele. En 1823, le chimiste français Eugène Chevreul a démontré que le glycérol faisait partie intégrante de la structure des triglycérides. Le glycérol est totalement soluble dans l'eau et les alcools et insoluble dans la plupart des solvants organiques usuels. Le Tableau 3 regroupe les propriétés physico-chimiques du glycérol (M. Pagliaro et al. 2008).

Tableau 3: Propriétés Physico-chimiques du glycérol (W. N. White et al. 1977, P. Ballinger et al. 1960)

Propriétés chimiques	Propriétés physiques
Formule brute $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	T° fusion 18,2 °C
Masse molaire 92,0938 g·mol <sup>-1</sup>	T° ébullition (760 mm Hg) 290 °C
Composition molaire C:39,13 %, H : 8,76 %, O : 52,12 %	Densité 1,262
	Viscosité à 20 °C 1,49 (mPa.s)

### I-4-2 Production du glycérol : origine naturelle

Industriellement, le glycérol est un sous-produit de l'industrie des savons et du biodiesel (100 kg de glycérol sont produits pour 1 tonne de savon (A. U. Israel et al. 2008) ou de biodiesel (G. Knothe et al. 2004)). Il existe trois possibilités de production du glycérol telle que mentionne la figure 10.

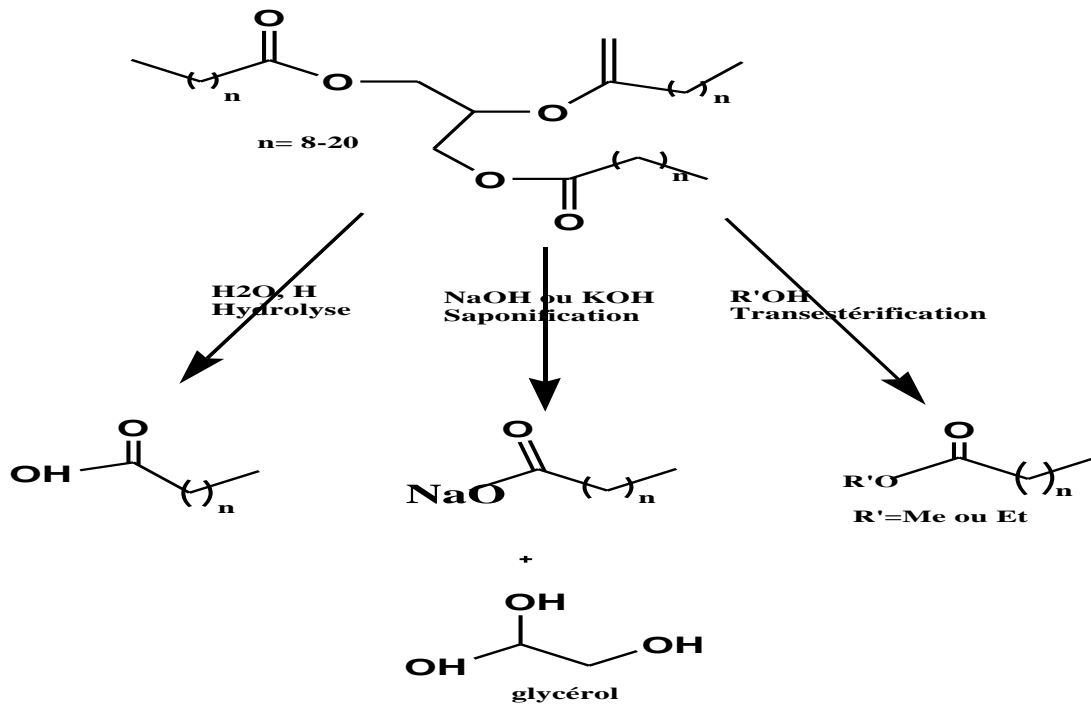


Figure 10: Différentes méthodes obtention du glycérol à partir des huiles végétales

### I-4-3 Applications

L'application de la glycérine s'étale sur une large variété de produits, comme : adhésifs, ciments, céramiques, produits de nettoyage, fluides hydrauliques, lubrifiants, vernis, préservation du bois, solvant, substrat de fermentation, édulcorant, plastifiant, antigel. Aussi, elle est utilisée dans de nombreux domaines : pharmaceutiques, cosmétiques, agroalimentaires et chimiques. L'utilisation du glycérol dans les procédés de chimie fine est aujourd'hui devenue un axe de recherche majeur. Ainsi, par analogie à la chimie du propylène, de nombreux travaux ont récemment vu le jour pour la conversion du glycérol en produits de plus haute valeur ajoutée. La figure 11 regroupe les principales transformations réalisées à partir du glycérol (A. Corma et al. 2007, B. Kamm et al. 2007, M. Pagliaro et al. 2007)

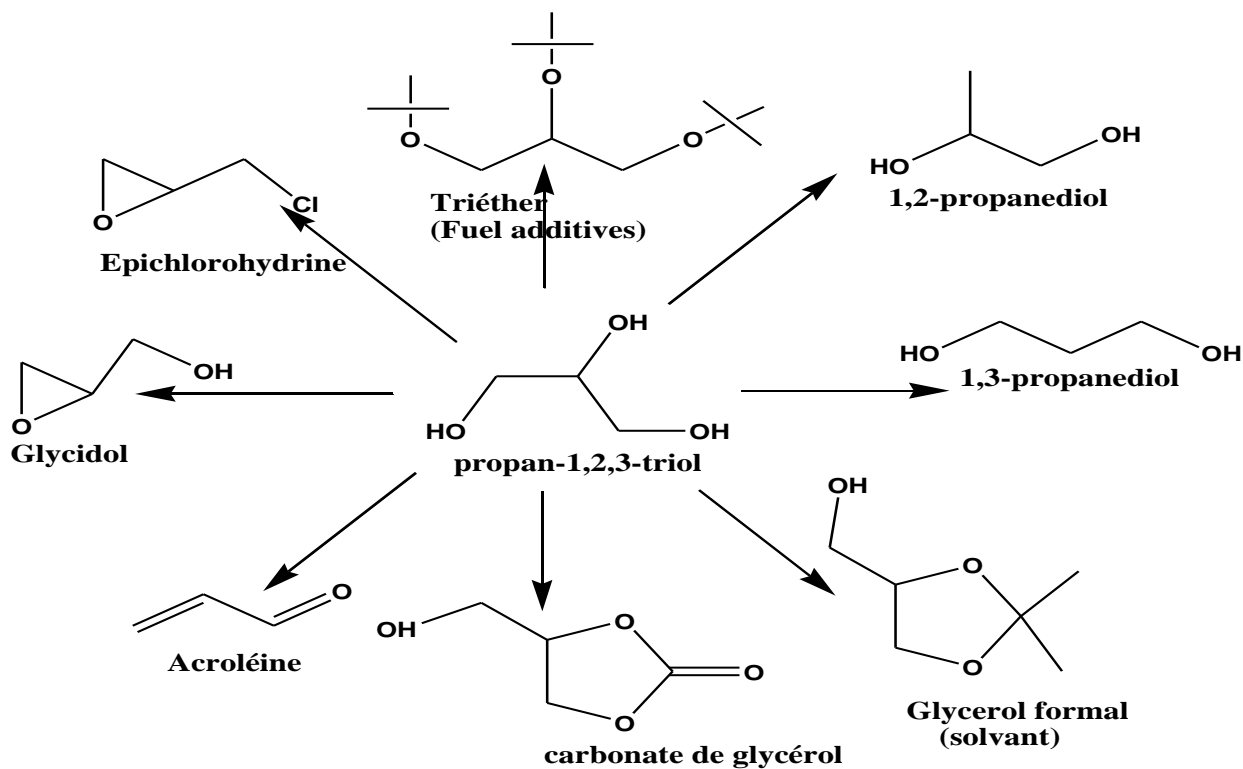


Figure 11: Glycérol et chimie organique

Le glycérol produit industriellement possède généralement une pureté de l'ordre de 75-90 %. En effet, l'eau et les sels résiduels (provenant des catalyseurs) sont les principaux contaminants du glycérol (P. F. F. Amaral et al. 2009, L. C. Meher et al. 2009, A. Hoogendoorn. 2007). Le Tableau 4 présente quelques données sur la composition du glycérol (ou glycérine) produit par l'industrie du biodiesel



Tableau 4: Composition du glycérol brut issu de la production de biodiesel

Matières	Pourcentage massique (%)
Glycérol	77-90
Produit organique	0,1-13,5
Cendres	3,5-7
Humidité	0,1-13,5
Propylène glycol	0,2-1,35
Méthanol/ Ethanol	0,01-3,0
Sulfate	0,01-1,04
Phosphate	0,02-1,5
Acétate	0,01-6,0
Sodium	0,04-2,0
Potassium	0,003-4

Les procédés de purification du glycérol nécessitent la suppression des sels résiduels, l'élimination de l'alcool provenant du procédé de l'alcoolyse des huiles végétales et l'élimination de l'eau. Ces procédés sont très coûteux en énergie et font intervenir des étapes de distillation, d'échanges ioniques (en utilisant des zéolites ou des résines échangeuses d'ions), d'adsorption sur charbon actif, de précipitation, de cristallisation ou bien encore de dialyse (A. Hoogendoorn et al. 2007). Certaines techniques de séparation impliquent également l'utilisation du vide.

### **I-5 ADSORPTION**

Les molécules, ions ou atomes formant la surface d'un solide sont soumis à des forces dissymétriques qui se traduisent par un champ de force attractif. Ce champ a une portée limitée de l'ordre de  $1 \text{ \AA}$ , mais il est suffisant pour attirer les molécules de gaz ou de liquide

situées au voisinage immédiat de l'interface. Ce sont ces forces qui provoquent la fixation des molécules à la surface. Ce phénomène est appelé adsorption.

### **I-5-1. Définition**

Plusieurs définitions ont été données par divers auteurs, les plus usuels parmi celles-ci sont:

-l'adsorption est un phénomène d'interface, pouvant se manifester entre un solide et un gaz ou entre un solide et un liquide (Edeline.1992).

-l'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles: (liquide/solide) ou (gaz/solide), on parlera donc du couples (adsorbat/adsorbant) (Robel.1989).

-l'adsorption est un phénomène de surface, qui est à distinguer de l'absorption qui est un phénomène de profondeur. Le terme surface doit s'étendre à la totalité des surfaces externe et interne, engendrée par les fissures, cavernes ou capillaires (Robel. 1989).

-l'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, celle-ci permet une élimination d'une substance par une autre de la phase gazeuse ou liquide, dans laquelle elle se trouve (Jelly et al.1997).

Le solide est appelé adsorbant et la substance qui s'adsorbe est l'adsorbat qui est appelée plus couramment soluté afin d'éviter toute confusion avec l'adsorbant.

### **I-5-2. Types d'adsorption**

Selon les catégories des forces attractives, l'énergie et la nature des liaisons mises en jeu, on peut distinguer deux types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

#### **➤ Adsorption physique**

L'adsorption physique ou adsorption de Van der Waals est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbée. Ce phénomène contrôlé par la diffusion des molécules atteint son équilibre rapidement (quelques secondes à quelques minutes) mais peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion de l'adsorbat dans ses structures de dimensions voisines du diamètre des molécules de l'adsorbant. L'adsorption physique n'est pas un phénomène spécifique, dans ce cas,

l'adsorbant retient en général toutes les espèces en quantités plus au moins grandes. Ces quantités étant proportionnelles à la surface réelle de l'adsorbant (Edeline.1992).

➤ **Adsorption chimique**

L'adsorption chimique ou chimisorption ou encore adsorption activée résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat. Il y a alors formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une enthalpie de transformation élevée. Le tableau 5 regroupe quelques critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique.

Tableau 5: Distinction entre l'adsorption physique et chimique (Chitour.2004)

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevé
Chaleur d'adsorption	5 kcal/mol environ	10 kcal/mol environ
Liaisons	Physiques : Wan der Waals	Chimiques
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Désorption	Facile	difficile
Couches formées	mono ou multicouches	Uniquement monocouches

### **I-5-3. Description du mécanisme d'adsorption**

Chaque fois qu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide; celui-ci est retenu par les atomes superficiels du solide et se concentre à sa surface. Ce processus se déroule en trois étapes:

- diffusion externe: elle correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules. Le transfert de matière

externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant;

- diffusion interne, les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores. Elle dépend du gradient de concentration du soluté;
- diffusion de surface, elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores.

#### **I-5-4. Adsorbants**

Les adsorbants utilisés dans divers traitements doivent avoir les critères suivants:

- grande capacité d'adsorption;
- grande efficacité pour adsorber des substances de faible concentration;
- sélectivité élevée;
- aptitude à être facilement régénérés et utilisés de nouveau;
- prix peu élevé.

Les capacités d'adsorption particulièrement élevées des adsorbants sont en partie liées à leur structure poreuse très développée et à leur grande surface spécifique.

##### ➤ **Porosité et surface spécifique**

###### ▪ **Porosité**

La classification d'U.I.C.P.A définit trois types de porosité:

- Les pores de largeur excédant 50 nm appelés macropores;
- Les pores de largeur comprise entre 2 et 50 nm appelés mesopores;
- Les pores de largeur inférieure à 2 nm appelés micropores (ou nanopores).

La présence de micropores dans un adsorbant a pour effet d'augmenter considérablement sa capacité d'adsorption (volume libre  $V_0$  par unité de masse). De plus, le recouvrement des champs de force généré par les parois des nanopores conduit à une augmentation du potentiel d'adsorption à l'intérieur de ces cavités. Par conséquent, l'adsorption dans les nanopores est beaucoup plus grande que sur la surface des mesopores. L'adsorption sur la surface des macropores est souvent négligeable par rapport à celle dans les nano et mesopores.

###### ▪ **Surface spécifique**

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en  $m^2/g$ . Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbat donné ; la molécule adsorbée doit avoir une surface connue et acceptable. Il suffit à

cet effet, de déterminer la valeur de la capacité de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption.

## I-5-5 La cinétique d'adsorption/désorption

### ➤ Introduction

Dans la littérature, l'adsorption à l'interface liquide/solide, avec une réaction localisée dans des pores (adsorbants, échangeurs d'ions, catalyseurs, ...), est considérée comme comprenant cinétiquement trois étapes importantes ci-dessous, excluant le transport du soluté au sein de la solution, notamment quand le système est agité:

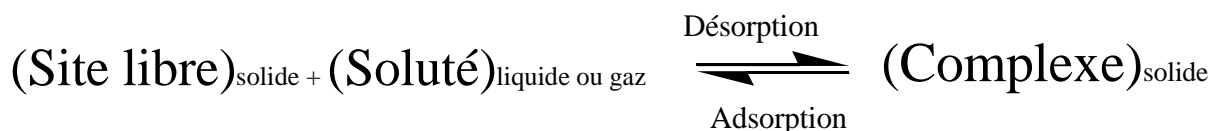
- La diffusion à travers le film entourant les particules solides d'adsorbant, appelée encore diffusion externe;
- La diffusion dans les pores de l'adsorbant, dite diffusion intra-particulaire;
- La réaction d'adsorption (et de désorption) dite réaction de surface.

Une (ou plusieurs) de ces étapes peut être cinétiquement déterminante (ou limitante). La réaction de surface étant également une étape rapide, certains auteurs (McKay G. 1998 ; COOKD et al. 2001) ont considéré que seules les diffusions de film externe et intra particulaire gouvernent la cinétique d'adsorption. La désorption présente les mêmes étapes dans l'ordre inverse, quand elle a lieu significativement.

### ➤ Approche théorique de la cinétique globale

#### ▪ Réaction globale

Comme déjà mentionné précédemment, la réaction de sorption d'un soluté (ou adsorbat) en solution sur un adsorbant (ou solide) conduit à des complexes de surface entre le soluté et le solide globalement schématisée par :



comme pour tout équilibre chimique, sur la combinaison des expressions d'une réaction spontanée d'adsorption (constante de vitesse  $k_{\text{ads}}$  ou  $k_1$ ) proprement dite et de sa réaction inverse de désorption ( $k_{\text{des}}$  ou  $k_{-1}$ ), les deux constantes de vitesse étant reliées par la constante d'équilibre  $K_0$

### ▪ Les modèles cinétiques d'adsorption

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide - solide où sont localisées toutes les résistances au transfert. L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phases, en exprimant le flux d'adsorption proportionnellement à l'écart entre la quantité adsorbée  $q$  à l'instant  $t$  et la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$ .

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption où les plus courants sont :

- Modèle cinétique pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

Lagergren (1898) a proposé un modèle cinétique de pseudo premier ordre exprimé par la relation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t)$$

Avec  $k_1$  la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre [ $\text{min}^{-1}$ ],  $q_t$  et  $q_e$  les capacités d'adsorption à l'instant  $t$  [ $\text{mg d'adsorbat / g d'adsorbant}$ ] et à l'équilibre [ $\text{mg d'adsorbat / g d'adsorbant}$ ], respectivement.

En intégrant cette équation, on obtient :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 \cdot t$$

- Modèle cinétique pseudo deuxième ordre

L'expression couramment utilisée est également celle du pseudo-deuxième ordre (Kumar A et al. 2007). Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, d'un échange d'électrons par exemple entre les molécules d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e + q_t)^2$$

Avec  $k_2$  la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre [ $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ],  $q_t$  et  $q_e$  les capacités d'adsorption à l'instant  $t$  [ $\text{mg d'adsorbat / g d'adsorbant}$ ] et à l'équilibre [ $\text{mg d'adsorbat / g d'adsorbant}$ ], respectivement.

L'intégration de l'équation de cette équation nous donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2(q_e)^2} + \frac{1}{(q_e)^2}$$

- Modèle de la diffusion intra particulaire

Généralement il existe quatre étapes dans le processus d'adsorption par les solides poreux, comme déjà mentionné ci-dessus, on peut citer:

- 1- le transfert du soluté de la solution vers la couche limite entourant la particule;
- 2- le transfert du soluté de la couche limite vers la surface adsorbante;
- 3- le transfert du soluté vers les sites adsorbants : diffusion dans les micros et macros pores;
- 4- interactions entre les molécules du soluté et les sites actifs de la surface : adsorption, complexation et précipitation.

Les nombreux articles faisant référence à cette approche cinétique de diffusion intra-particulaire s'appuient généralement sur des travaux de (Weber et al. 1963) portant sur l'adsorption des composés aromatiques simples sur charbon actif, où ils ont montré que la concentration en adsorbat ( $C_t$ ) est une fonction linéaire de la racine carrée du temps de contact ( $t^{1/2}$ ), dont la pente est assimilée à la constante de vitesse ( $k_{int}$ ) (F. Al Mardini. 2008).

Le modèle de diffusion intra- particulaire est représenté par l'équation suivante:

$$q_t = K_{int} \cdot (t)^{1/2}$$

Avec  $k_{int}$  la constante de la diffusion intra- particulaire en ( $\text{mg/g min}^{1/2}$ ), est déduit de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle.

## **I-5-6 Principaux types d'adsorbants**

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silices et les alumines activées dont les caractéristiques sont récapitulées dans le tableau 6.

Tableau 6: Caractéristiques des principaux adsorbants industriels (Sun et Meunier. 2007).

Adsorbants	Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Talles des pores (nm)	porosité interne
Charbon actif	400 à 2000	1,0 à 4,0	0,4 à 0,8
Zéolites	500 à 800	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4
Gels de silice	600 à 800	2,0 à 5,0	0,4 à 0,5
Alumines Activées	200 à 400	1,0 à 60	0,3 à 0,6

#### **I-6 ADSORBANT UTILISÉ : LE BASALTE A OLIVINE**

Le basalte est obtenu suite à la solidification des laves issues d'un magma fluide. C'est une roche volcanique ou ignée à structure microlitique du fait de son refroidissement en étapes (Bouton et al. 2007). Les basaltes sont des roches gris-bleu à noires, compactes, massives ou vacuolaires. Leur structure, souvent microlithique, évolue fréquemment vers une structure porphyrique. L'olivine jaune-vert est toujours abondante sous la forme de phénocristaux ou de microphénocristaux, mais le minéral majeur est le pyroxène (Jamet, 2000). En prenant le cas particulier de l'éruption volcanique du mont Cameroun, du 28 mars au 20 avril 1999, nous notons qu'elle débute à 2650 m d'altitude sur le flanc sud-ouest du massif, caractérisé par un fort dégazage. Le 30 mars, un deuxième site éruptif est localisé vers 1400 m d'altitude sur le même flanc caractérisé par un faible dégazage. De nombreuses bouches se sont ensuite ouvertes. Un lobe (de 7 m de hauteur) a recoupé la route Limbé – Biboundi sur 60 m environ. Il découle de cette éruption volcanique deux types de roches : une hawaiiite (à phénocristaux de plagioclase) et un basalte alcalin à phénocristaux d'olivine (Déruelle et al, 2000).



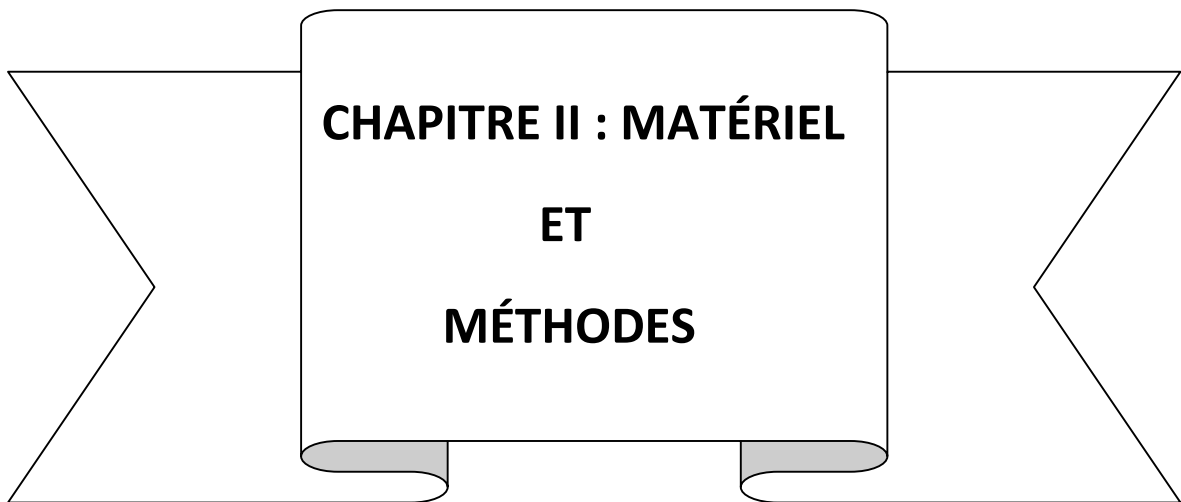
Le basalte à olivine, communément connu sous le nom de pierre ponce, est issu des éruptions volcaniques caractérisés par un faible dégazage. Il se forme lorsque la lave surchauffée refroidit rapidement et que les gaz à l'intérieur ne peuvent pas s'échapper. Ce processus enferme les bulles de dioxyde de carbone à l'intérieur de la pierre, faisant d'elle l'une des pierres poreuses les plus légères sur la planète (Ndasse 2013).

Le basalte à olivine est une variété de basalte qui contient des cristaux d'olivine, visibles à l'œil nu, de coloration verdâtre, englobés dans une pâte finement cristallisée contenant des microlites de plagioclase, du clinopyroxène, de l'olivine, de la magnétite. Il est nommé basalte à olivine parce que les phénocristaux d'olivine sont plus abondants que ceux de clinopyroxène. De l'analyse chimique du basalte à olivine du mont Cameroun et ailleurs dans le monde, il ressort qu'il contient les oxydes tels que :  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  (Ndasse 2013).



Figure 12: Basalte à olivine.

Il est de plus en plus utilisé au détriment de la pouzzolane du fait de ses résultats remarquables et de sa porosité importante. Il permet également de mieux réguler l'ébullition d'un mélange de solutions au cours d'une réaction chimique (Pierron. 2011) en laboratoire.



**CHAPITRE II : MATÉRIEL  
ET  
MÉTHODES**

## CHAPITRE II : MATÉRIELS ET MÉTHODES

### II.1 MATÉRIELS

#### II.1.1 Huiles végétales et réactifs

##### ➤ Huiles végétales

Les huiles végétales utilisées dans cette étude sont :

- L'huile de palme achetée au marché de Dschang.
- L'huile de palmiste achetée au marché d'Acacia de Yaoundé.
- L'huile de marque Diamoar extraite des graines de coton et fabriquée par la société SODECOTON.

##### ➤ Réactifs

Tableau 7: Réactifs utilisés

Réactif chimique	Formule brut	Pureté	Source
Hydroxyde de sodium	NaOH	96,00 %	Avondale Laboratories
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	Absolu	BST, Yaoundé
Acide ortho phosphorique	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	/	BST, Yaoundé
Hexane	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	/	BST, Yaoundé
Acide chlorhydrique	HCl	V/V= 35%- 38%	BST, Yaoundé
Eau distillée	H <sub>2</sub> O	/	ENS
Basalte à olivine (71µm)	/	/	Limbe; Sud-ouest Cameroun
Cuivre (II) sulfate pentahydraté	CuSO <sub>4</sub> , 5 H <sub>2</sub> O	/	Samerse
Tartrate double de sodium et de potassium	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> KNa <sub>6</sub>	/	Prolabo

## **II-1-2 Équipements et verreries**

Nous avons utilisé :

### ➤ **Équipements**

- un agitateur magnétique chauffant de marque IKA RH basic, utilisé pour homogénéiser les mélanges réactionnels, effectuer les réactions au bain marie et réaliser le processus d'adsorption;
- un réfrigérant pour le montage à reflux ;
- un barreau aimanté ;
- un thermomètre pour contrôler la température du milieu réactionnel;
- une balance numérique de marque AND NF 200 pour les pesées ;
- une ampoule à décanter pour séparer le mélange biodiesel/glycérol ;
- un rota-vapeur de marque Heidolph pour séparer l'éthanol du glycérol ;
- une étuve de marque MEMMERT, utilisée pour sécher le produit obtenu;
- des papiers filtres pour séparer les mélanges solide/liquide ;
- un spectrophotomètre IR de marque ALPHA de la firme BRUKER, pour la caractérisation du basalte;
- un spectrophotomètre UV-Visible de marque Lovibond utilisé pour le dosage des pigments présent dans le glycérol;
- Le pycnomètre

### ➤ **Verreries**

Becher ; fiole jaugée ; erlenmeyers, pipette; ballon Bicol.

## II-2 MÉTHODE

### ➤ MÉTHODOLOGIE

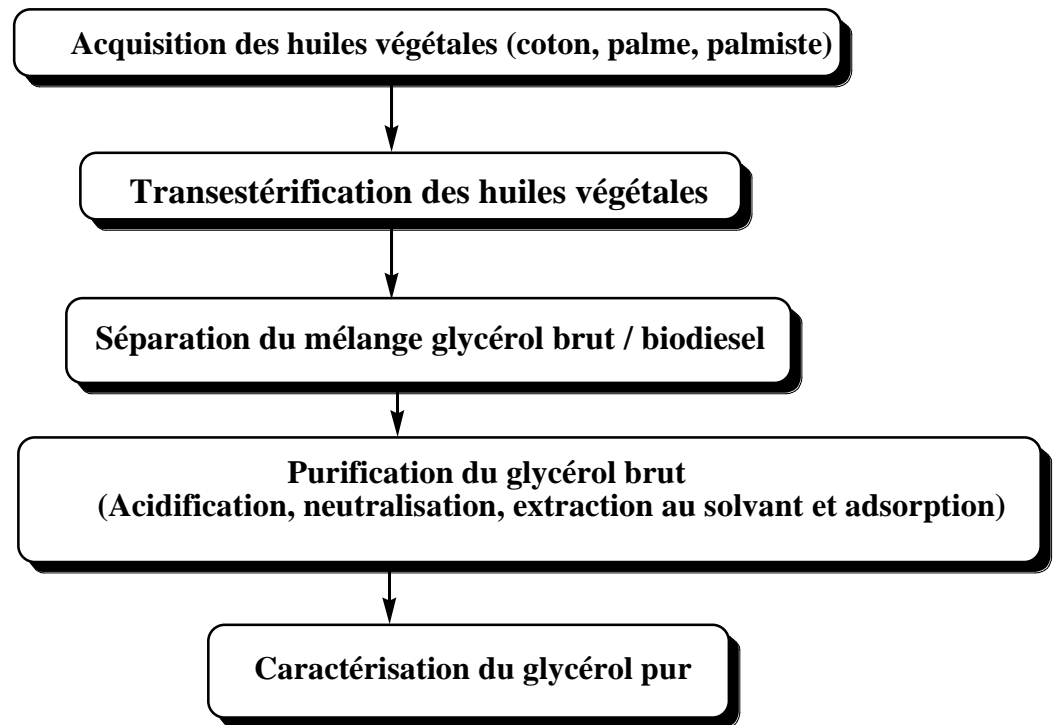


Figure 13: Méthodologie de production et purification du glycérol

## II-3 PRODUCTION DU GLYCÉROL BRUT

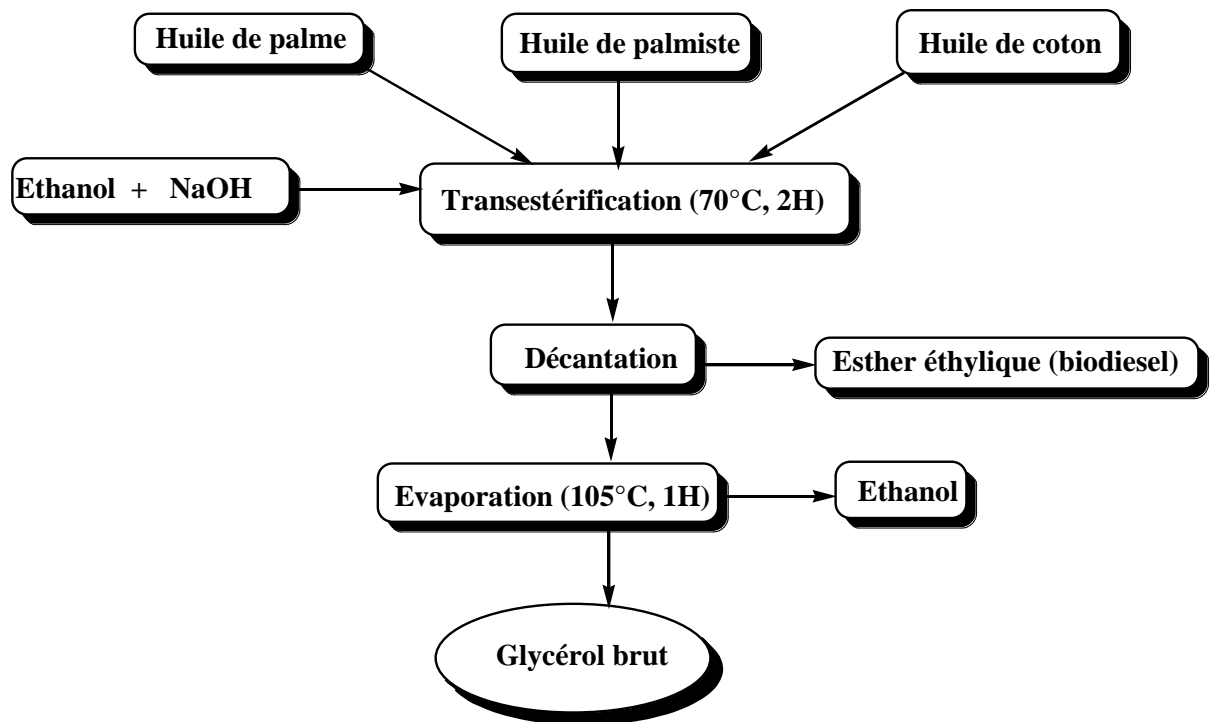


Figure 14: Schéma de procédé de production du glycérol brut

### II-3-1 Transestérification des huiles

Pour réaliser la réaction de transestérification nous avons modifié les conditions recommandées par Freedman et al. (1984) (rapport molaire éthanol/huile de 6:1 ; 0,8 % w/w en NaOH ; à une température  $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$  temps de réaction  $t = 60$  minutes). La réaction a été effectuée à reflux pendant deux heures à une température  $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$  avec un rapport molaire éthanol/huile 8 :1 et 1 % w /w NaOH. 500 g de chaque huile mesurés à l'aide d'une balance électronique ont été introduites dans trois ballons double colle de 1000 ml, et chauffées au bain marie jusqu'à  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ . 5 g de soude (catalyseur) ont été dissoutes dans 207,8 g d'éthanol (pour l'huile de palme) ; 258,38 g d'éthanol (pour l'huile de palmiste) ; 209,54 g d'éthanol (pour l'huile de coton) dans un bécher de 250 ml. Les trois échantillons sont chauffés à une température de  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  et le mélange éthanol-hydroxyde de sodium est ajouté à ces échantillons d'huile et homogénéisé à l'aide d'un agitateur électrique (vitesse d'agitation 500 tr/min). Le temps est compté à partir de l'instant où le mélange éthanol/hydroxyde de sodium est ajouté aux échantillons d'huile et la réaction dure 2 heures.

### **II-3-2 Dispositif expérimentale**

La transestérification des huiles végétales (coton, palme, palmiste) a été réalisée avec un montage de chauffage à reflux (figure 15), il s'agit d'un ballon de 1000 mL plongeant dans un bain marie, équipé d'un réfrigérant ; d'un thermomètre pour contrôler la température du milieu réactionnelle, l'agitation est assurée par un agitateur et barreau magnétique.



Figure 15: Schéma du montage de chauffage à reflux pour la réaction de transestérification

### **II-3-2 Séparation du glycérol**

Après la transestérification, le contenu de chaque ballon est introduit dans une ampoule à décanter et le glycérol brut est séparé des esters éthyliques (biodiesel) par gravité pendant 3 heures. Deux phases se forment dans l'ampoule : la phase la plus dense (glycérol) qui est en dessous est recueillie dans un ballon à fond rond tandis que la phase légère (biodiesel) au-dessus est introduite dans une bouteille et étiquetée.

### **II-3-3 SÉPARATION DU MÉLANGE ÉTHANOL/GLYCÉROL**

Le glycérol brut obtenu contient l'éthanol qui n'a pas réagi qui doit être récupéré. Ceci est fait à l'aide d'un rota-vapeur à 105 °C pendant 1 heure. L'éthanol recueillie est introduit dans un flacon et étiquetée. Le glycérol brut dans le ballon à fond rond est refroidi.

## II-4 PURIFICATION DU GLYCÉROL BRUT

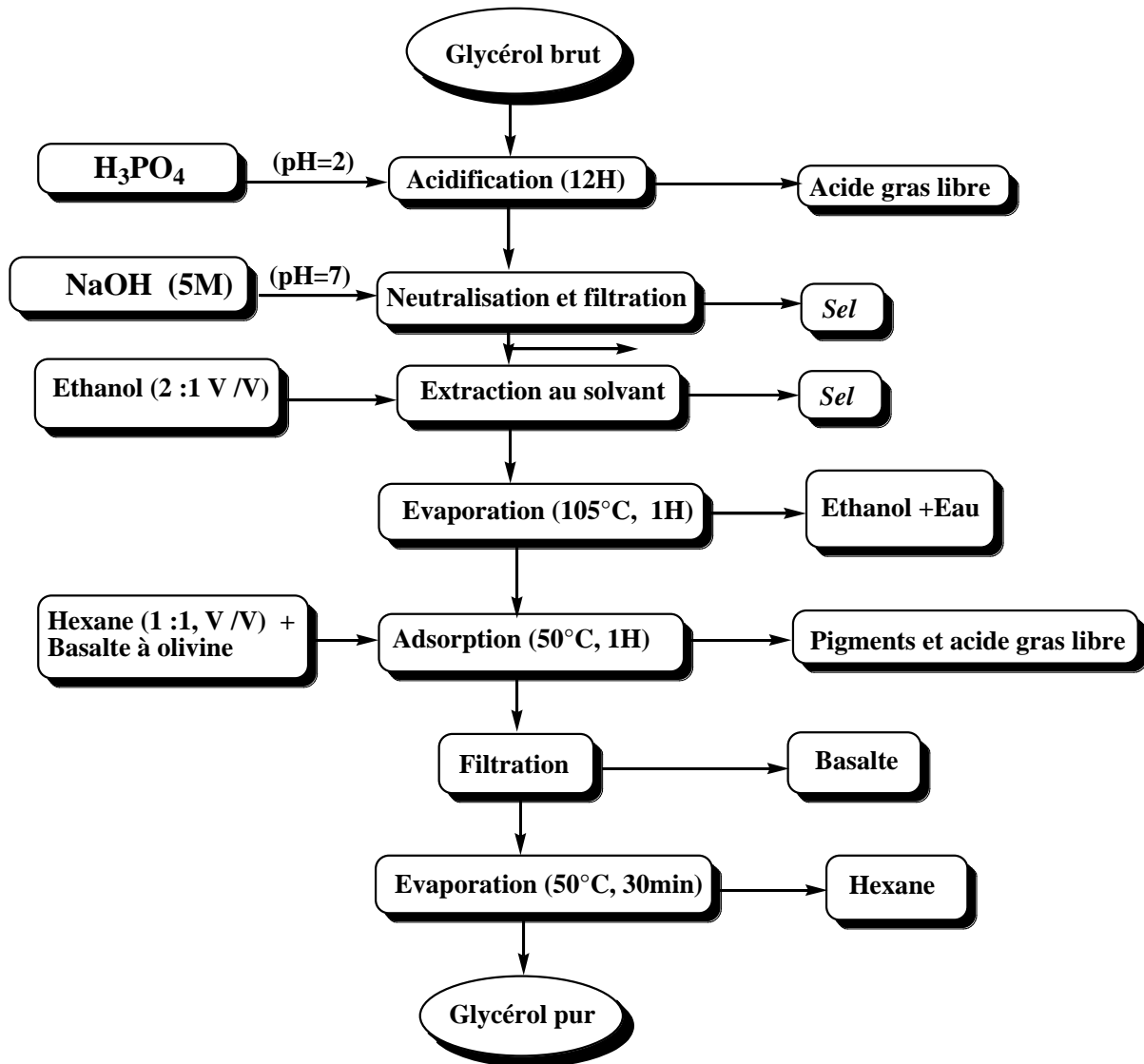


Figure 16: Schéma de procédés de purification du glycérol brut

### II-4-1 Acidification et Neutralisation

Le but de cette opération est d'éliminer les savons sous forme d'acides gras libres et neutraliser les résidus catalytiques (hydroxyde de sodium) en sels. Ainsi les acides gras libres et les sels contenus dans le glycérol brut pourront être fortement réduits à cette étape de purification.

#### ➤ PROCÉDURE



Un échantillon de glycérol brut est acidifié par une solution d'acide orthophosphorique tel que proposé par Manosak et al. (2011). Le pH initial a été mesuré à l'aide d'un pH mètre et l'acide orthophosphorique est ajoutée à l'aide d'une pipette. La solution est ensuite agitée jusqu'au pH = 1. L'échantillon acidifié est laissé au repos pendant 12 h pour permettre la séparation des phases. Après 12 h de décantation une couche de crème coloré constituée d'acides gras libres est retirée avec précautions à l'aide d'une spatule. La solution restante est neutralisée par une solution d'hydroxyde de sodium 5 M jusqu'au pH = 7 sous agitation pendant environ 45 minutes. Les sels précipités sont filtrés en utilisant un papier filtre. Le glycérol obtenu est pesée et son volume noté.

## **II-4-2 Extraction au solvant**

Cette étape a pour but de renforcer la teneur en glycérol de la solution par extraction de glycérol avec un solvant approprié.

### **➤ PROCÉDURE**

Le glycérol récupéré lors de l'acidification-neutralisation est soumis à l'extraction par l'éthanol 100 %. Le solvant est ajouté dans le rapport volumique solvant glycérol 2 :1. La solution dans le bécher est ensuite agitée sur agitateur magnétique pendant 30 minutes et laissée au repos pendant 1heure ; temps durant lequel les sels précipités forment deux phases. Par la suite la phase de glycérol surnageant est décantée avec précautions et introduite dans un bécher propre tandis que le sel récupéré est pesée. Le solvant est alors récupéré par évaporation de la solution (glycérol éthanol) au rota vapeur à 105 °C pendant 1 heure. Le glycérol et l'éthanol ainsi séparés sont pesés et leurs volumes notés.

## **II-4-3 Adsorption**

### **➤ Le matériau (basalte à olivine : BAO).**

Notre matériau est une roche récoltée dans la région du sud-ouest Cameroun, département du Fako, arrondissement de Limbé. La roche récoltée est une roche volcanique de texture microlitique porphyrique avec phénocristaux d'olivine (taches verdâtres présentes à la surface de la roche et visible à l'œil nu). Sa structure est de type scoriacé et vacuolaire : son nom scientifique est basalte à olivine.

### **➤ Préparation de l'adsorbant**

Afin d'éviter d'autres réactions parasites au cours de l'adsorption, le basalte a été lavé à l'eau distillée tel que décrit ci-dessous. On introduit dans un bêcher de 1000 mL, 100 g de poudre de basalte et 500 mL d'eau distillée. L'ensemble est mélangé à l'aide d'un agitateur magnétique à une vitesse de 50 trs/min pendant 30 minutes. Le pH de la suspension est ajusté à  $3,00 \pm 0,05$  par addition goutte à goutte de la solution de NaOH, 0,1 M. Le mélange est ensuite laissé au repos pendant deux heures. Après ce temps, le surnageant est éliminé et la fraction solide est récupérée puis mélangée à nouveau à de l'eau distillée suivi d'une décantation pendant deux heures. L'opération d'addition d'eau distillée est répétée plusieurs fois jusqu'au moment où la conductivité du surnageant mesurée à l'aide d'un conductimètre est égale à la conductivité initiale de l'eau distillée. Le culot (basalte) est transféré dans un cristalliseur puis séché à l'étuve à  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant 24 heures. Les matériaux ainsi obtenus sont refroidis dans un dessiccateur à température ambiante ( $T = 24 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) puis pulvérisés et enfin conservés dans un bocal hermétiquement fermé (KOFA 2013)

➤ **Méthode de caractérisation de l'adsorbant (IRTF).**

La spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier (IRTF) est la méthode utilisée pour caractériser le matériau utilisé.

C'est une méthode d'identification des groupements fonctionnels d'un échantillon à partir des fréquences de vibration de ses principales liaisons. Elle permet à partir des valeurs de longueur d'onde pour lesquelles un matériau absorbe les rayonnements, d'obtenir des renseignements sur la nature des liaisons de la substance étudiée.

En effet, lorsque la température est supérieure à 0 K, les atomes composant la matière sont animés de mouvements vibratoires autour de leur point d'équilibre. Lorsque les constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence est voisine de celle de leurs mouvements vibratoires propres, ils entrent en résonance en absorbant une partie de l'énergie du rayonnement. La spectroscopie infrarouge consiste alors à décrire la quantité d'énergie absorbée en fonction de la longueur d'onde. Pour un groupement chimique donné, les fréquences sont classées en vibrations d'élongation ou de déformation selon que les déplacements des noyaux portent sur les longueurs ou les angles des liaisons (Bike, 2010).

Nous avons utilisé pour l'analyse IRTF, un spectrophotomètre infrarouge de marque Alpha, de la firme Bruker, au laboratoire de chimie analytique de l'université de Yaoundé I.

#### ➤ **Adsorption par le basalte**

Finalement, la couleur tout comme les résidus d'acides gras et autres composés présent dans le glycérol partiellement purifié sont réduits par le processus d'adsorption physique avec le basalte à olivine en présence de l'hexane. L'adsorption physique est la première manière par laquelle le basalte enlève les contaminants des solutions. L'adsorption des contaminants d'une solution est due à la différence de concentration de l'adsorbat dans la solution et dans l'adsorbant. Les adsorbats passent de la solution à travers les canaux des pores pour atteindre la zone dans laquelle les forces d'attraction sont plus fortes.

#### ▪ **PROCEDURE**

Les échantillons de glycérol évaporé sont introduits dans des bouteilles hermétiquement fermées; l'hexane est ajoutée dans le rapport volumique 1 :1 après et 2 % en poids de la poudre d'adsorbant est ajoutée, le basalte utilisé à une granulométrie de 71µm.

Ensuite, les bouteilles sont fermées et secouées à la main pendant 10 minutes avant d'être introduites dans un bain d'eau à secousse maintenu à 50 °C. Après 1 heure chaque échantillon est enlevé et filtré à chaud à l'aide du papier filtre. L'hexane est récupéré du glycérol par évaporation au rotavapeur à 50 °C pendant 30 minutes. Chaque échantillon de glycérol est pesé, son volume noté et introduit dans des bouteilles propres et étiquetées.

## **II- 5 CARACTÉRISATION DU GLYCÉROL PURIFIÉ**

Le glycérol obtenu est caractérisé pour s'assurer de sa pureté et évaluer l'efficacité de la méthode de purification. Les tests physico-chimiques suivants sont effectués

### **II-5-1 Test d'identification du glycérol.**

L'identification du glycérol consiste à oxyder le glycérol en aldéhyde et à y effectuer le test à la liqueur de Fehling. Le procédé s'est déroulé comme suit : Introduire dans un premier tube à essai 1 mL de glycérol puis dans un second (tube témoin) 1 mL d'eau. Ajouter dans les deux tubes à essais 0,5 mL d'une solution de permanganate de potassium (0,05 N) acidifiée et environ 0,05 g de cristaux de soude. Ajouter dans chacun des tubes 0,01 g de cristaux de sulfate de fer (II) heptahydraté et agiter le

mélange jusqu'à dissolution complète des cristaux ; Ajouter 1 mL de liqueur de Fehling dans chaque tube et chauffer légèrement les mélanges ; Agiter les deux tubes puis laisser reposer.

## II-5-2 Densité

La densité du glycérol est mesurée à l'aide du pycnomètre

### ▪ PROCEDURE

Le pycnomètre et le liège sont rigoureusement lavés et rincés avec l'eau distillée. Ils sont ensuite séchés dans un four à 105 °C pendant 10 minutes et ensuite refroidi dans un dessiccateur et leurs masses sont mesurées à l'aide d'une balance électronique. Le pycnomètre a ensuite été rempli à ras bord avec le glycérol, bouchonné et pesé. La différence de masse de masse entre le pycnomètre vide et le pycnomètre rempli de glycérol est évaluée. La densité du glycérol est calculée à partir de la formule :

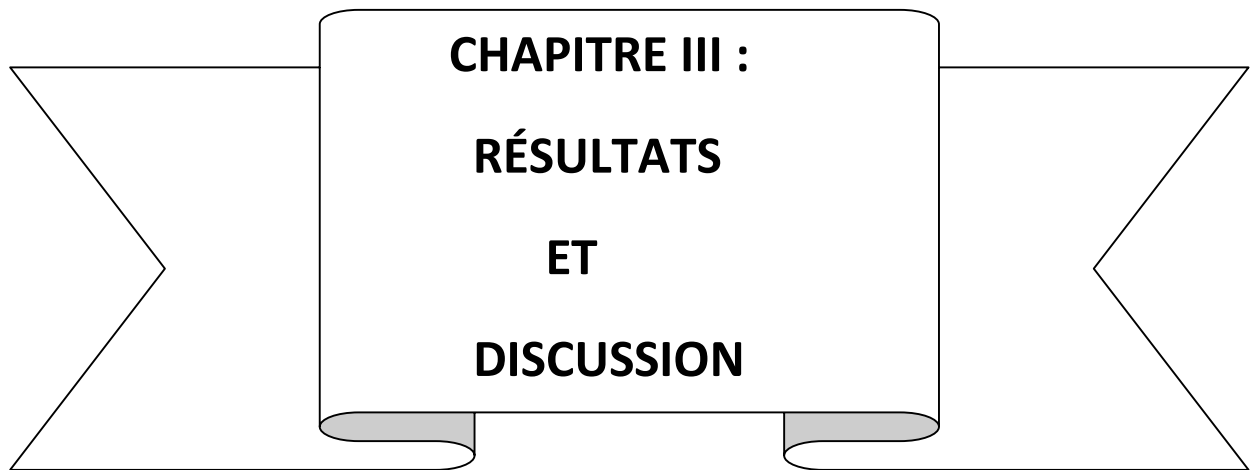
$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{v}$$

$m_2$  : masse du pycnomètre rempli

$m_1$  : masse du pycnomètre vide

$v$  : volume du pycnomètre

$\rho$  : densité du glycérol



**CHAPITRE III :**  
**RÉSULTATS**  
**ET**  
**DISCUSSION**

## CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSION

### III-1 GLYCÉROL BRUT OBTENU APRÈS TRANSESTRÉIFICATION DES HUILES

Le succès d'une réaction de transestérification est matérialisé par la présence de deux phases. Le glycérol qui a une densité plus élevée que les esters éthyliques (biodiesel) est situé en bas de l'ampoule à décanter. Après trois heures de décantation, on voit nettement sur les figures 17 (A, B, C) la séparation des deux phases.



Figure17A.Décantation GBC, Figure17B.Décantation GBPe, Figure17C.DécantationGBP

Figure 17: Photo de séparation des phases

#### III-1-1 Aspect physique du glycérol brut

Après décantation et passage au rota vapeur les glycérols bruts obtenus présentent l'aspect physique suivant :



Figure 18A. GBC

Figure 18B. GBPe

Figure 18B. GBP

Figure 18: Aspect physique du glycérol brut

Ces glycérols bruts présentent un aspect physique commun : la couleur brune.

### III-1-2 Absorbance, masse et rendement du glycérol brut après décantation.

Tableau 8: Absorbance et rendement des glycérols brut

Huile	Masse d'huile utilisée (g)	Masse de biodiésel obtenue (g)	Masse de glycérol brut attendue (g)	Masse de glycérol brut obtenue (g)	Rendement (%)	Couleur de glycérol obtenu	Absorbance (A <sub>0</sub> )	pH
Coton	500	453,7	52,34	129,5	247,28	Brun	4,020	9
Palmiste	500	475,6	61,34	139,156	257,52	Brun	4,921	8
Palme	500	468,6	51,84	133,5	227,6	Brun	4,032	9

Les rendements très élevés de réaction de transestérification des huiles végétales (coton, palme, palmiste) est dû au fait que le glycérol brut obtenu est impure. Ce glycérol contient une grande quantité de matière organique non glycérol (MONG). Une grande quantité d'eau et de cendre. La grande quantité de MONG est due à la présence dans le glycérol brut obtenu: du savon ; de l'éthanol ; des esters éthyliques; des mono/di glycérides générés lors de la réaction, une grande quantité d'eau et de centre provenant principalement du catalyseur (NaOH) et une faible quantité de triglycéride n'ayant pas réagi. Le glycérol brut obtenu a un pH égale 9 (GBC) ; 9 (GBP); 8 (GBPe) du a la présence du savon. Et avec une faible densité par rapport au glycérol commercial.

La valeur élevée des absorbances montre que dans le glycérol brut obtenu, il y a une grande quantité de colorant à savoir gossypol, tocophérol, la  $\beta$ -carotène respectivement dans les huiles de coton, de palmiste et de palme

## III-2 GLYCÉROL APRÈS ACIDIFICATION ET NEUTRALISATION

### III-2-1 Glycérol après acidification

La première étape de purification est l'acidification du glycérol brut par l'acide ortho phosphorique. L'acide minéral  $\text{H}_3\text{PO}_4$  libère les ions  $\text{H}^+$  qui réagissent avec le savon présent dans le glycérol brut obtenu par transestérification et le transforme en acides gras libres insolubles dans le glycérol, les ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  provenant de l'ionisation de l'acide ortho phosphorique se couple à l'ion  $\text{Na}^+$  pour former des sels de sodium  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  relativement soluble dans le glycérol suivant l'équation :



On observe à  $\text{pH} = 2$  la formation de deux phases après trente minutes de décantation: la phase d'acide gras libre (au-dessus) et la phase de glycérol (en dessous) ; tel que observé sur la figure 19. Un milieu plus acide favorise la transformation du savon en acide gras libre. On remarque également que le glycérol obtenu après acidification est moins coloré que le glycérol brut, ceci peut s'expliquer par le fait que les pigments (gossypol, tocophérol, la  $\beta$ -carotène) présent dans les huiles possèdent une grande affinité avec les acides gras libres (précurseur des pigments), ainsi ils migrent dans la phase d'acide gras libre.



Figure19A. Acidification,  
Acidification  
GBP



Figure19B. Acidification  
GBC



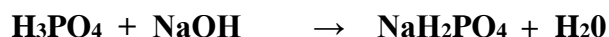
Figure19C.  
GBPe

Figure 19: Séparation des phases après acidification du glycérol brut



### III-2-2 Glycérol après neutralisation

Après décantation, le glycérol acidifié est neutralisé par la soude : l'excès d'acide ortho phosphorique est neutralisé par la soude suivant l'équation :



Cette opération augmente la quantité d'eau et de sel de sodium (soluble dans l'eau et le glycérol) dans le glycérol obtenu. La mesure des absorbances après neutralisation montre une forte décoloration (tableau 9).

Tableau 9 : Absorbance et pourcentage de décoloration après neutralisation

Glycérol	Coton	Palmiste	Palme
Absorbance du glycérol brut ( $A_0$ )	4,020	4,921	4,032
Absorbance du glycérol acidifié ( $A_1$ )	0,105	0,820	0,094
Pourcentage de décoloration (%D)	97,388	83,34	97,651

Le pourcentage de décoloration (% D) montre que l'acidification - neutralisation est une étape crucial dans la purification du glycérol brut obtenu par transestérification des huiles végétales. Dans les travaux de Motto, Ndasse cette étape n'a pas été réalisée, ce qui expliquerait le fait que le glycérol obtenu après le processus d'absorption ne répondait pas aux normes internationales.

### III-2-3 Glycérol après extraction à l'éthanol

Le glycérol issu de l'acidification-neutralisation contient de l'eau, des pigments et des sels de sodium : principale impureté à éliminer au cours de cette étape, en effet le sel de sodium  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  est insoluble dans l'éthanol, ainsi l'ajout de l'éthanol entraîne la précipitation des sels de sodium. Après filtration et élimination d'eau et d'éthanol à 105 °C au rota vapeur pendant une heure, le glycérol présente un aspect physique appréciable tel que le montre la figure 20



Figure 20A. GC

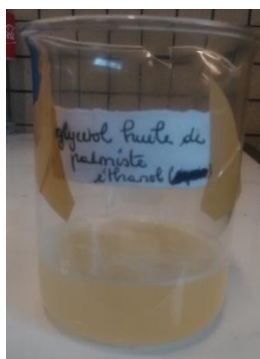


Figure 20B. GPe



Figure 20C. GP

Figure 20: Aspect physique du glycérol après extraction au solvant

### III-2-4 Rendement, masse et absorbance après extraction à l'éthanol

Tableau 10 : Absorbance et pourcentage de décoloration après extraction au solvant

Glycérol	Coton	Palmiste	Palme
Masse de glycérol attendue	52,34	61,34	51,84
Masse de glycérol obtenue	64,7	52	26,7
Masse AGL éliminée	34,2	8,2	93,9
Masse de sel éliminé	49,791	26,292	32,67
Rendement (%)	123,52	84,48	51,12
Absorbance du glycérol brut ( $A_0$ )	4,020	4,921	4,032
Absorbance du glycérol après extraction à l'éthanol ( $A_2$ )	0,258	0,908	0,181
Pourcentage de décoloration (%D)	93,58	81,55	95,51

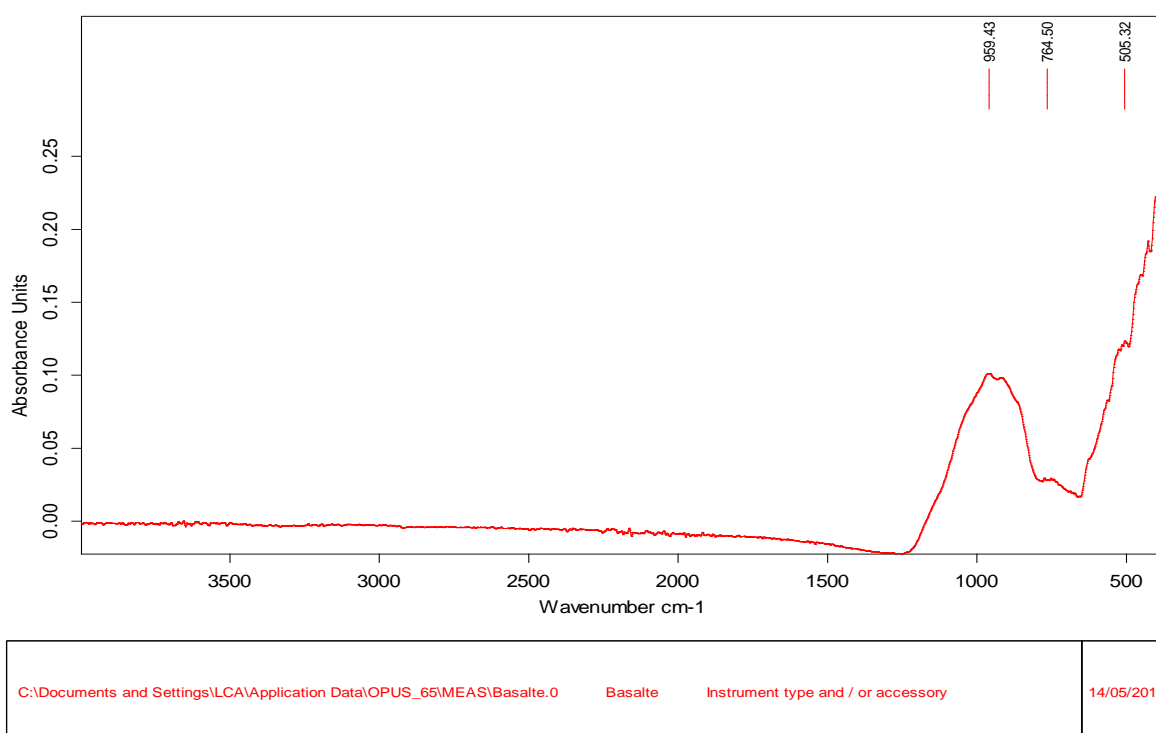
Le rendement élevé du glycérol d'huile de coton montre que ce glycérol contient encore une quantité importante d'impureté, notamment l'eau, par contre le glycérol d'huile de palme et de palmiste donne un rendement inférieur à 100 %. En outre les absorbances après

extraction au solvant augmentent légèrement par rapport aux absorbances après acidification et neutralisation, cela peut s'expliquer par le fait qu'après acidification et neutralisation il y a une forte proportion d'eau dans le milieu diluant ainsi la concentration des pigments. L'acidification-neutralisation-extraction à l'éthanol permet d'éliminer 93.58 % de gossypol 81.55 % tocophérol et 95.51 % de carotène respectivement dans le glycérol de coton, de palmiste et de palme.

### III-3 GLYCÉROL APRÈS ADSORPTION

Le glycérol provenant de l'extraction au solvant (éthanol) est traité avec le basalte à olivine et hexane pour être déodoriser et décolorer. L'hexane, solvant non polaire est utilisé pour dissoudre les acides gras libres restant, facilitant ainsi leur adsorption sur le basalte à olivine.

#### III-3-1 Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier du basalte à l'olivine (IRTF)



Seite 1 von 1

Figure 21: Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier du BAO préalablement lavé à l'eau distillée.

De la figure 21, il ressort les groupements fonctionnels suivants du basalte à Olivine (BAO), mentionnés dans le tableau 11

Tableau 11: Groupements fonctionnels à la surface du BAO Préalablement lavé à l'eau distillée. (Ndasse 2013)

Fréquences de vibration (cm-1)	Groupements	Types de vibrations	Références
959.43	Si-O,	Elongation	(Bich 2005)
764.50	Si- O, [Si-O- (Mg, Al) ], (Al, Mg) -O-H	Elongation	(Bike 2010)
505.32	Fe - O- Fe	Déformation	(Daou 2007, Mohammad 2013, Zhao et al. 2012)

Il ressort du tableau 11, que le basalte à olivine obtenu après lavage et séchage à l'étuve pendant 24 h contient les oxydes de fer, silice, magnésium, aluminium, titane, manganèse comme précisé par la littérature.

### III-3-2 Aspect physique du glycérol après adsorption

Après absorption sur le basalte à l'olivine les glycérols d'huile de coton et de palme sont presque incolores tandis que celui d'huile de palmiste est coloré tel que le montre la figure 22.



Figure 22A. GCp

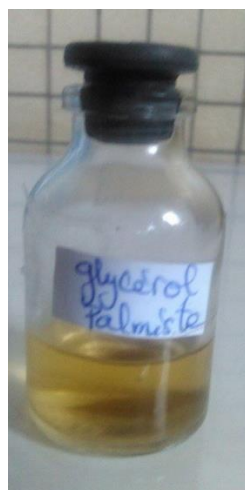


Figure 22B. GPp

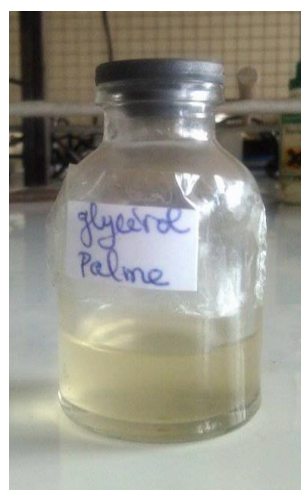


Figure 22C. GPp

Figure 22: Aspect physique du glycérol après adsorption

### III-3-3 Absorbance et rendement après adsorption

Tableau 12 : Absorbance et pourcentage de décoloration après absorption

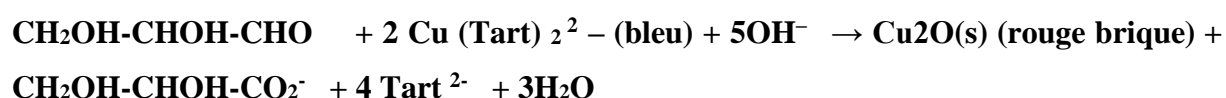
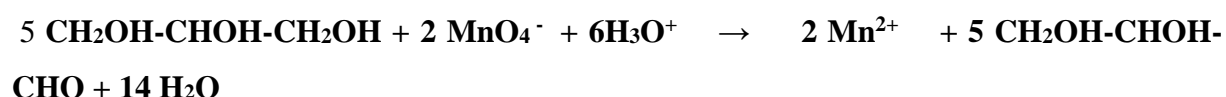
Glycérol	Coton	Palmiste	Palme
Masse de glycérol attendue	52,34	61,34	51,84
Masse de glycérol obtenue	46,68	44,35	24,54
Rendement (%)	89,10	72,29	47,34
Absorbance du glycérol brut ( $A_0$ )	4,020	4,921	4,032
Absorbance du glycérol après absorption ( $A_3$ )	0,223	0,854	0,159
Pourcentage de décoloration (%D)	94,45	82,64	96,05

Au regard des résultats du tableau 11, on peut dire que l'huile de coton produit une grande quantité de glycérol (rendement 89,10 %) que l'huile de palmiste (rendement 72,29 %) et huile de palme. Ceci peut expliquer par le fait que l'huile de coton contiendrait une faible quantité d'acide gras libre et d'eau par contre les deux autres, plus précisément l'huile de palme contiendrait une quantité d'acide gras supérieur à 1 % et une forte quantité d'eau.

Le processus d'adsorption sur le basalte à olivine a été plus ou moins efficace car on remarque une faible augmentation du pourcentage de décoloration (respectivement une faible diminution des absorbances). Le glycérol obtenu après les trois étapes de purification est de meilleure qualité que celui obtenu dans les travaux de Ndasse, Motto, en effet ils n'ont pas effectué l'acidification-neutralisation et extraction au solvant. Comme on a vu précédemment ses deux étapes permettent d'éliminer une grande quantité de savon sous forme d'acide gras libres et de sel de sodium.

### III-3-4 Propriété physico-chimique du glycérol purifié

La réaction entre le glycérol et le permanganate de potassium (0,05 N) acidifiée en présence de la liqueur de Fehling à chaux donne un précipité rouge brique suivant les équations :



Témoignant ainsi que les échantillons obtenus est le glycérol.

Le glycérol obtenu à ce stade est comparé aux échantillons du glycérol commercial. Les résultats sont résumés dans le tableau 13.

Tableau 13 : Propriété physico-chimique du glycérol après adsorption comparé à celle de l'échantillon commercial.

Glycérol	Coton	Palmiste	Palme	GCo
Ph	7	7	6	7
Densité (g/Cm <sup>3</sup> )	1,235	1,314	1,227	1,261

Le glycérol obtenu après le processus de purification physico-chimique en trois étapes (acidification-neutralisation, extraction et adsorption sur le basalte à l'olivine) présente des propriétés physiques comparables à celle du glycérol obtenu dans les travaux de Mankah, témoignant ainsi la réussite de l'opération de purification effectuée.



**IMPLICATION SUR LE  
SYSTÈME ÉDUCATIF DU  
SUJET**



## IMPLICATION SUR LE SYSTÈME ÉDUCATIF DU SUJET

Ce travail de recherche nous a permis de développer des nombreuses habiletés et compétences à savoir:

Approfondissement de nos connaissances sur l'estérification, en effet la transestérification en est un dérivé. Cette notion est étudiée en classe de Terminale.

Préparation de plusieurs solutions et utilisations des appareils tels que l'étuve, la balance, rota vapeur etc. Ceci nous guidera dans nos enseignements théoriques et pratiques.

Respect des règles de sécurité dans un laboratoire, l'humilité en milieu scientifique et le travail en équipe. Nous comptons inculquer ces valeurs aux apprenants.

Familiarisation aux technologies de l'information et de la communication, nous permettra de mieux élaborer nos cours.



**CONCLUSION**

**ET**

**PERSPECTIVES**

## CONCLUSION ET PERSPECTIVES

La présente investigation est la purification des glycérols obtenus par la réaction de transestérification des huiles de coton, palme et de palmiste, par un processus physico-chimique. Les échantillons de glycérol brut obtenu par transestérification des huiles végétales ont été purifiés avec succès en trois étapes successives : l'acidification ; extraction au solvant et adsorption sur le basalte à l'olivine.

L'acidification du glycérol brut par l'addition de l'acide orthophosphorique jusqu'à pH = 2 convertit une forte proportion de savon en acide gras libre, diminuant considérablement la teneur en savon et entraînant une augmentation en teneur du glycérol. Le pourcentage de décoloration à cette étape est de : 97,388 % pour le glycérol d'huile de coton, 83,34 % pour le glycérol d'huile de palmiste, 97,651 % pour de glycérol d'huile de palme.


L'extraction à l'éthanol a permis d'éliminer des sels de sodium  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  et  $\text{NaOH}$ . Le pourcentage de décoloration à cette étape est de : 94,45 % pour le glycérol de coton, 82,64 % pour le glycérol palmiste, 96,05 % pour le glycérol de palme. Cette diminution du pourcentage de décoloration est due à une forte diminution de la teneur en eau tandis que la teneur en colorant et en savon est restée presque constante.

La décoloration presque complète est atteinte par adsorption sur le basalte à l'olivine. Le pourcentage de décoloration montre qu'après les trois étapes de purification, une grande proportion des pigments et autres impuretés ont été éliminés, soient 94,45 % dans le glycérol de coton; 82,64 % dans le glycérol de palmiste ; 96,05 % dans le glycérol de palme.

Le glycérol obtenu à la fin du processus de purification présente des propriétés proches à celle du glycérol commercial. Toutefois le basalte à l'olivine n'est pas un adsorbant capable de concurrencer le charbon actif commercial.

En dépit du succès de nos travaux, nous envisageons dans l'avenir de :

- concevoir un réacteur pour effectuer la réaction de transesterification
- réduire la taille des pores du basalte à un diamètre inférieure à 2 nm (micropores ou nano pores).
- déterminer la surface spécifique du basalte à l'olivine
- activer le basalte à l'olivine à fin de le rendre plus efficace



**BIBLIOGRAPHIE**

## BIBLIOGRAPHIE

- **Amin INHM, Mohammad AW, Markom M, Peng LC, Hilal N.** (2010) Analysis of deposition mechanism during ultrafiltration of glycerin-rich solutions. *Desalination*
- **Ballerini D.**, (2006) *Les biocarburants état des lieux, perspectives et enjeux du développement*, IFP Publications, Edition TECHNIP
- **Chitour C.E.** (2004). *Physicochimie des surfaces*. Office des publications universitaires p: 87-100
- **Clements. Ma, F., L.D., Hanna, M.A.,** *Transactions of American Society of Agricultural Engineers* , 41: 1261-1264.
- **COOKD. Newcombe G., Sztajnbok.** (2001). The application of PAC for MIB and Geosmin removal: Predicting PAC doses in four raw waters, *Water Research*, 35 (5), 1325-1333 granular activated carbon in basal salt medium: Equilibrium and kinetics, *Hazardous Materials*, 147, 155-166
- **D. P, Schwartz.** (1992). *Manuel des corps gras*, tome 1, Lavoisier, Paris.
- **Dasari, M.A., Goff, M.J., Suppes, G.J.,** (2003) *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 80(2): p. 189–192.
- **Demirbas, A.,** (2005) *Progress in Energy and Combustion Science*. 31: p. 466-487.
- **Edeline F.** 1992. *L'épuration physico-chimique des eaux: théorie et technologie*. Edition Cebedoc, Lavoisier.
- **F. Al Mardini.** (2008). *Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux. Effet compétiteur des matières organiques naturelles*. Thèse de doctorat. Université de Poitiers
- **Foon, C., May, C.Y., Ngan, M.A., Hock, C.C.,** (2004) *Journal of Oil Palm Research*, .16(2): 19-29.
- **Freedman, B., Butterfield, R.O., Pryde, E.H.,** (1986). *Journal of the American Oil Chemists' Society* 63(10): 1375-1380.
- **Freedman, B., Pryde, E. H., Mounts, T. L.,** (1984). *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 61(10): 1638-1643.

- **Giménez J., Martinez M., Pablo J., Rovira M. et Duro L.** (2006) «Arsenic sorption onto natural Hematite, Magnetite and Goetite », *Journal of Hazardous Materials*, 141, 575-580
- **Hajek M, Skopal F.** (2010). Treatment of glycerol phase formed by biodiesel production. *Bioresource Technology*.
- **Hanna, Ma, F., M.A.** (1999) *Bioresource Technology*, 70: 1-15.
- **Hartman, L.** (1956). *Journal of the American Oil Chemists' Society* 33(3): 129-132.
- **HEI Hajouji.** (2007) Properties of biodiesel production from vegetable oils. *Renew Sustainable Energy Rev*; 9:363–78  
huiles de coton, palme et de palmiste, par adsorption sur le basalte à olivine »,
- **J, Soulier et M, Farinez.** (1992) *Manuel des corps gras*, tome 1, Lavoisier, Paris.
- **Jelly M et Lurgi.** (1997). Le charbon actif en grain dans le traitement des eaux résiduaires et des eaux potables et sa régénération. *Information chimique* n° 166.
- **KOFA Patrice** (2013) « Physico-chimie et dynamique de l'adsorption de l'arsenic sur la pouzzolane en réacteur agité et en lit fixe. » Thèse Ph.D, Ecole Nationale Supérieure des Sciences Agro-Industrielles, Université de N'Gaoundéré Département de Génie des Procèdes et d'Ingénierie, Cameroun.
- **Lurgi, J, M.** (1997). Le charbon actif en grain dans le traitement des eaux résiduaire et des eaux potables et sa régénération. *Information chimique* (n°166)
- **M, Naudet.** (1992) *Manuel des corps gras*, tome 1, Lavoisier, Paris. Composition en acides gras. [www.interg.com/IMG/pdf](http://www.interg.com/IMG/pdf).
- **Mankah N.** (2012), "Purification of glycerol obtained from transestérification of vegetable oils", Master, National School of Agro-Industrial Sciences, University of Ngaoundéré-Cameroon.
- **McKay G.** (1998), Application of surface diffusion model to the adsorption of dyes on bagasse pith, *Adsorption*, 4, 361-372
- **Meher, L.C., Vidya Sagar, D., Naik, S.N.** (2006) *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 10: 248-268.
- **Meneghetti, S.M.P., Meneghetti, M.R., Wolf, C.R. Silva, E.C., Lima, G.E.S., Silva, L., Serra, T.M., Cauduro, F., de Oliveira, L.G.** (2006). *Energy & Fuels*. 20: 2262-2265.
- **Meyer, U., Hoelderich, W.F.** (1999) *Applied Catalysis A*, 178: 159-166.
- **Milford H.A.** (2003) Transesterification process for production of biodiesel, Patent US 2003032826.

- **Motto** (2015) «décoloration du glycérol issu de la réaction de transestérification des huiles végétales par des adsorbants locaux», Master II, Université de Yaoundé I, Faculté des sciences, Département de Chimie Inorganique, Cameroun.
- **Ndassé M.** (2013), « Décoloration des glycérols obtenus après transestérification des huiles de coton, palme et de palmiste, par adsorption sur le basalte à olivine », Mémoire de DIPES II, Ecole Normale Supérieure de Yaoundé, Cameroun.
- **Ndi Nsami J. Tagne M., et Ketcha Mbadcam J.** (2013), «Adsorption of Copper (II) ions from aqueous solution onto synthetic Goethite and two naturally available red soils from Yaounde Cameroon », *British Biotechnology Journal*, 3(3), 221-235
- **Nkouonda** (2012) « Composition en acides gras de quelques huiles végétales du Cameroun », *Sciences des Aliments*, 17 (3) 85-92
- **Ooi TL, Yong KC, Hazimah AH, Dzulkeftly K, Wan-Yunus WMZ.** (2001) Crude glycerin recovery from glycerol residue waste from a palm kernel oil methyl ester plant. *Journal of Oil Palm Research*.
- **Pandey K. P., Sharma S. K. et Sambhi S. S.** (2010), « Kinetics and equilibrium study of chromium adsorption on zeolite NaX », *International Journal of Environmental Sciences and Technology*, 7 (2), 395-404.
- **Poré, J., Verstaete, J.,** (1952) *Oléagineux*, 7eme année (11): 641-644.
- **Ramos M.J., Fernández C.M., Casas A., Rodríguez L., Pérez Á.,** (2009) Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties, *Bioresour. Technol.* 100, 261-268.
- **Robel L.** (1989). Opération unitaire (Adsorption). *Technique d'ingénieur*; J2. J2730
- **Robel.** (1989). Opération unitaire (Adsorption). *Technique d'ingénieur*, J2. J2730
- **Sambou S.** (2005), « Chimie du glycérol pour la synthèse de dérivés du glycérol applicables comme solvants ou diluants réactifs », Thèse de Doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, Toulouse - France.
- **Sprules, F.J., price, D.** (1950) *United States Patent and Trademark Office* 2(2): 366-494.
- **Srivastava.** (2000), Synthesis and hydrogenation behavior of graphitic nanofibers, *International Journal of Hydrogen Energy* ; 25:825-830
- **Ueoka H, Katayama T.** (2001). Process for preparing glycerol, *United States Patent*; vegetable oils”, Master, National School of Agro-Industrial Sciences, University of Ngaoundéré, Cameroon.

végétales à l'aide de la sciure d'ayous », Mémoire de DIPES II, Ecole Normale Supérieure de Yaoundé, Yaoundé, Cameroun.

- **Vicente, G., Martinez, M., Aracil, J.,** (2004) *Bioresource Technology*. 92: 297-305.
- **Wright, H.J., Segur, J.B., Clark, H.V., Coburn, S.K., Langdon, E.E., DuPuis, R.N.** (1944) *Oil and Soap*. 21: 145-148.
- **Yang R. T.** (2003), « *Adsorbents: Fundamentals and Applications*», John Wiley & Sons, New Jersey (Canada), 1-425
- **Yanke M.** (2013), « *Décoloration du glycérol obtenu par transestérification des huiles végétales à l'aide de la sciure d'ayous* », Mémoire de DIPES II, Ecole Normale Supérieure de Yaoundé, Yaoundé - Cameroun.



## ANNEXE

### ANNEXE I : DÉTERMINATION DE LA MASSE D'ÉTHANOL NÉCESSAIRE POUR LA TRANSESTÉRIFICATION DANS LE RAPPORT

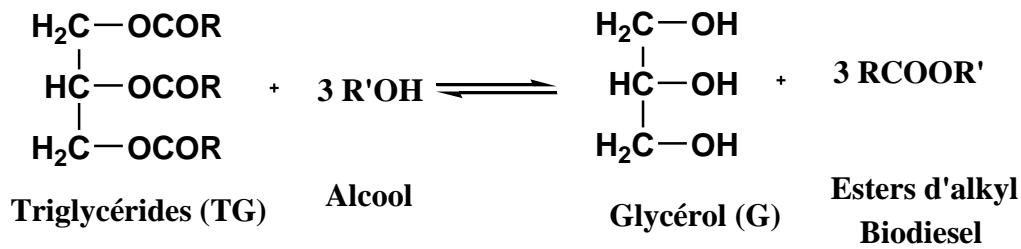
#### HUILE/ETHANOL : 1/8

##### 1.1.HUILE DE PALME : Nous avons utilisé deux méthodes de calcul

###### ➤ 1ère méthode :

Tableau 1 : La composition chimique en acide gras

Acide gras	Nombre d'atome de carbones : nombre d'insaturations	Masses molaires	masse dans 500 g d'huile considérée
Acide laurique	12 :0	200,31	0,5
Acide myristique	14 :0	228,36	5
Acide palmitique	16 :0	256,42	217,5
Acide stéarique	18 :0	284,477	21,5
Acide erucastique	20 :1	310	0,5
Acide oléique	18 :1	282,44	183
Acide palmitoléique	16 :1	254,39	0,15
Acide linoléique	18 :2	280,43	46,5
Acide alpha-linolénique	18 :3	278,41	1



D'après l'équation chimique ci-dessus, La masse d'éthanol utilisé est proportionnelle à la masse du triglycéride contenu dans l'huile de palme. Ainsi dans le rapport molaire huile/alcool (1:8) on a la relation suivante :

$$\frac{m(t)}{M(t)} = \frac{m(\text{EtOH})i}{8xM(\text{EtOH})i} \quad \text{D'où} \quad m(\text{EtOH})i = \frac{8 \times m(t) \times M(\text{EtOH})i}{M(t)}$$

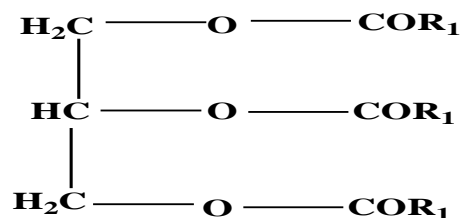
Avec :  $m(t)$  = masse de triglycéride

$M(t)$  = Masse molaire de triglycéride

$m(\text{EtOH})i$  = masse d'éthanol susceptible de réagir avec un triglycéride

$M(\text{EtOH})$  = Masse molaire d'éthanol = 46 g/mol

La masse molaire de triglycéride  $M(t)$  est déterminée en considérant que le triglycéride est formé à partir d'un seul acide gras; le triglycéride est sous la forme



Avec  $\text{R}_1 = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  on a  $3M(\text{R}_1) = 3[n M(\text{C}) + (2n+1) M(\text{H})]$

Soit:  $M(t) = 3[n M(\text{C}) + (2n+1) M(\text{H})] + 6M_{\text{C}} + 6M_{\text{O}} + 5M_{\text{H}}$

$$= 3(12n+2n+1) + 6 \times 12 + 6 \times 16 + 5$$

$$M(t) = 42n+176 \quad (n \in \mathbb{N}).$$

**Tableau 2 :** Masse d'éthanol nécessaire pour transformer un triglycéride donné en glycérol et biodiesel

Acide gras	Masses molaires (g/mol) M(t)	% de masse de l'acide	dans 500g d'huile m(t)	m nécessaire par le triglycéride de l'acide	(EtOH) par le triglycéride de
Acide laurique	638	0,5		0,288	
Acide myristique	722	5		2,5484	
Acide palmitique	806	217,5		99,30	
Acide stéarique	891,431	21,5		8,8756	
Acide erucastique	968	0,5		0,19	
Acide oléique	884	183		76,1808	
Acide palmitoléique	801,23	0,15		0,0688	
Acide linoléique	878	46,5		19,4896	
Acide alpha-linolénique	872	1		0,422	

La masse totale d'éthanol nécessaire pour 500 g l'huile de palme est calculée par la relation

$$m(EtOH) = \sum_{i=1}^{i=9} m(EtOH)_i$$

$m(\text{éthanol pure}) = 0,288 + 2,5484 + 99,30 + 8,8756 + 0,19 + 76,1808 + 0,0688 + 19,4896 + 0,422$

**$m(\text{éthanol pure}) = 207,3332 \text{ g}$**

Soit  $P$  le taux de pureté de l'alcool étudié,  $m_p$  la masse d'alcool de pureté  $P$  et  $m$  (éthanol pure) la masse d'alcool pure : on a,

$$P = \frac{m(\text{ethanol pure})}{m(p)} \times 100$$

D'où

$$m(p) = \frac{m(\text{ethanol pure}) \times 100}{P}$$

Ainsi donc, pour l'éthanol 98 %, on a

$$m(p) = \frac{207,3332 \times 100}{98} = 211,5645 \text{ g}$$

$$m(p) = 211,5645 \text{ g}$$

➤ 2ème méthode (Mankah, 2012)

La masse d'éthanol nécessaire est calculée par la relation

$$m(\text{EtOH}) = \frac{8 \times m(\text{huile}) \times M(\text{EtOH})}{Mn} \quad \text{Où}$$

$Mn$  est la masse molaire de l'huile définie par :

$$Mn = \frac{56,1 \times 1000 \times 3}{SI - AI}$$

SI et AI : indice de saponification et d'acidité respectivement

Pour l'huile de palme SI=195-205, AI=10

$$\text{AN} \quad Mn = \frac{56,1 \times 1000 \times 3}{200 - 10} = 885,79 \text{ g/mol} \quad \text{et}$$

$$m(\text{EtOH}) = \frac{8 \times 500 \times 46}{885,79} = 207,724 \text{ g}$$

## 1.2. HUILE DE PALMISTE

➤ 1ère méthode

**Tableau 3** : La composition chimique en acide gras

Acide gras	Nombre d'atome de carbones : nombre d'insaturations	Masses molaires	masse dans 500 g d'huile considérée
Acide laurique	12 :0	200,31	118,2444
Acide myristique	14 :0	228,36	45,88725
Acide palmitique	16 :0	256,42	22,82878
Acide caprique	10:0	172,26	8,63536
Acide caprylique	8 :0	144,21	9,39564
Acide oléique	18 :1	282,44	41,26696

**Tableau 4** : Masse d'éthanol nécessaire pour transformer un triglycéride donné en glycérol et biodiesel

Acide gras	Masses molaires de triglycéride l'acide (g/mol)	masse dans 500 g d'huile considérée	m(EtOH) nécessaire par le triglycéride de l'acide
Acide laurique	638	205	118,2444
Acide myristique	722	90	45,88725
Acide palmitique	806	50	22,82878
Acide caprique	554	13	8,63536
Acide caprylique	470	12	9,39564
Acide oléique	884	95	41,26696

Tout comme dans le cas de l'éthanol, on trouve :

$$m(\text{éthanol pure}) = 246,25839 \text{ g} \quad \text{Pour l'éthanol 98\%, on a } m(p) = 251,28407 \text{ g}$$

➤ **2ème méthode**

En appliquant la même formule avec  $SI = 246-254$ ,  $AI = 0.3-0.6$  pour l'huile de palme on trouve :

$$m(\text{éthanol pure}) = 246,25839 \text{ g}$$

### 1.3. HUILE DE COTON

**Tableau 5** : La composition chimique en acide gras

Acide gras	Nombre d'atome de carbones : nombre d'insaturations	Masses molaires	masse dan 500g d'huile considérée
Acide linoléique	18 :20	280,43	41-55
Acide palmitique	16 :0	256,42	6,5-10
Acide oléique	18 :1	282,44	19

**Tableau 6** : Masse d'éthanol nécessaire pour transformer un triglycéride donné en glycérol et biodiesel

Acide gras	Masses molaires de triglycéride (g/mol)	% masse dan 500g d'huile	m(EtOH) nécessaire par le triglycéride de l'acide
Acide linoléique	878	260	110,15945
Acide palmitique	884	110	46,28959
Acide oléique	806	120	55,38462

De même on trouve :

**m (éthanol pure) = 211,83366 g** Pour l'éthanol 98 %, on obtient :

$$\mathbf{m (p) = 216,1568 g}$$

➤ **2ème méthode**

En appliquant la même formule avec  $SI = 188,91$ ,  $AI = 1,19$  pour l'huile de coton on a :

$$\mathbf{m (éthanol pure) = 216,1568 g}$$

## **ANNEXE II : DÉTERMINATION DE LA MASSE DE GLYCÉROL ATTENDU**

### **II-1L'huile de palme**

D'après l'équation chimique ci-dessus, la masse de glycérol formé est calculé par la relation :

$$\frac{m(t)}{M(t)} = n(t) = \frac{m(gly)}{M(gly)}$$

$n(t)$  Est le nombre de mole totale de triglycéride donné par la relation

$$n(t) = \sum_{i=1}^n \left( \frac{m(t)}{M(t)} \right) i$$

$$\text{AN : } n(t) = \frac{m(t)}{M(t)} = \frac{0,5}{638} + \frac{5}{722} + \frac{217,5}{806} + \frac{21,5}{891,431} + \frac{0,5}{968} + \frac{183}{884} + \frac{0,15}{801,23} + \frac{46,5}{878} + \frac{1}{872}$$

$$\mathbf{n(t) = 0,5635 mol}$$

$$\text{Donc } n(t) = \frac{m(gly)}{M(gly)} \quad \text{D'où } m(gly) = n(t) \times M(gly)$$

$$\text{AN: } m(gly) = 0,5635 \times 92$$

$$\mathbf{m(gly) attendue = 51,84 g}$$

### **II-2 L'huile de palmiste**

De même, on a  $n(t) = 0,6645 mol$  soit  $\mathbf{m(gly) attendue = 61,134 g}$

### II-3 L'huile de coton

De même on a  $n(t) = 0,5694 \text{ mol}$        $m(\text{gly}) \text{ attendue} = 52,38 \text{ g}$

## ANNEXE III : PRÉPARATION DES SOLUTIONS

### III-1 Préparation du mélange éthanol- soude

5 g (1 % de masse d'huiles) de pastilles de soude sont introduites dans un erlenmeyer; contenant un volume d'éthanol connu suivant l'huile utilisé, l'ensemble est placé sur un agitateur magnétique chauffant, reste jusqu'à ce que les pastilles soient complètement dissoutes.

### III-2 Préparation de 100 mL d'une solution aqueuse de NaOH 5 M

$$m(\text{NaOH}) = C \times V \times M(\text{NaOH})$$

AN:  $m(\text{NaOH}) = 5 \times 0,1 \times 40 = 20 \text{ g}$

Introduisons 20 g de pastilles de soude dans une fiole de 100 L puis complétons a l'aide de l'eau distillée la solution jusqu'au trait de la jauge en prenant soin d'homogénéiser

**NB:** cette dissolution est exothermique.