



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة عمّار تليدجي بالأغواط
Université Amar Telidji Laghouat
كلية العلوم
Faculté des Sciences
قسم علوم المادة
Département des Sciences de la Matière

Mémoire de MASTER

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

Option : Chimie organique appliquée

Réaliser Par:
BENTARCHA Kheira

THEME

Méthodes d'estérification des acides gras-Etude Comparative

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

M ^{elle} . Batana .F.Z	M.A. (A)	Présidente
Mr. Koriba .B	M.A. (A)	Examineur
Mr. Saidat .B	Pr	Encadreur

Année Universitaire 2016/2017

Dédicace

A vous mon père (que Dieu ait son âme)

A ma mère

Je vous dédie ce travail pour tous les sacrifices

Que vous avez consentis pour faire de moi,

Ce que je suis maintenant

REMERCIEMENTS

Je remercie Allah tout puissant, maître des cieux et de la terre, m'a permis de mener à bien ce travail

Tout d'abord je tiens surtout à adresser mes plus vifs remerciements à mon encadreur Pr Saidat Boubakeur qui m'a fait l'honneur de réaliser ce travail sous sa direction, pour sa grande patience, pour sa disponibilité et ses conseils judicieux

Je tiens également à exprimer tous mes sincères remerciements à M^{elle} Batana Fatima Zohra qui m'a fait l'honneur de présider le jury de mon modeste travail

Je remercie Mr KORIBA Bakhti pour avoir accepté d'examiner ce présent travail.

Remercie Mr le directeur du laboratoire physico-chimie de mes matériaux qui nous accueille son laboratoire

Je remercie également tous nos enseignants durant les années des études.

Enfin, mes remerciements iront à toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Merci infiniment

Liste des tableaux

Tableau I: Résumé des conditions chromatographiques choisie.....	18
Tableau II: les pourcentages des acides gras d'huile d'amande après estérification selon trois méthodes	23
Tableau III: les pourcentages des acides gras d'huile d'olive après estérification selon trois méthodes	25

Liste des figures

Figure 1 : la réaction de formation de triglycérides	4
Figure 2 : Composition de des corps gras.....	4
Figure 3 : Réaction d'hydrolyse d'une huile végétale.....	6
Figure 4 : réaction d'estérification d'un acide gras.....	6
Figure 5 : Réaction de transestérification d'une huile végétale	7
Figure 6 : emplacement du cation métallique dans l'espace interfoliaire d'une montmorillonite.....	10
Figure 7 : Mécanisme proposé pour l'estérification des acides gras catalysé par les oxyde de Métaux acides de Lewis.....	12
Figure 8 : Mécanisme réactionnel de la transestérification en milieu acide.....	14
Figure 9 : Mécanisme réactionnel de la transestérification en milieu basique.....	15
Figure10 : principe de chromatographe en phase gazeuse.....	17
Figure11 : Spectres FTIR pour catalyseur MK10 modifié par un baryum.....	21

Liste des abréviations

AG : Acide gras.

AGS : Acides gras saturés.

AGI: Acides gras insaturés.

AGL : Acides gras libre.

AGE : Acides gras essentiels.

CPG : Chromatographie en Phase Gazeuse.

EMAG : Esters méthyliques d'acides gras.

FTIR : Fourier Transformed Infra Red (IRTF : Infrarouge à Transformée de Fourier).

MeOH : méthanol.

SOMMAIRE

Résumé	
Dédicace	
Remerciement	
Liste des tableaux.....	I
Liste des figure	II
Liste des abréviations.....	III
Introduction générale.....	1

Partie I

Synthèse bibliographique

I. Généralités sur les huiles végétales.....	3
I.1.Définition	3
I.2.Utilisation des huiles.....	3
I.3.Composition générale des huiles végétales.....	3
I. 3.1. Triglycérides.....	3
I.3.2. Les acides gras.....	4
II. Esters d'acides gras d'huiles végétale	5
II.1. Procédés de préparation des esters méthyliques (EMAG).....	5
II.1.1.Estérification.....	6
II.1.2. Transestérificatio.....	6
II.2. Propriétés physicochimiques.....	7
II.3. Production et utilisation.....	7
II.4. Préparation des esters méthyliques(EMAG).....	8
III. Généralités sur l'argile.....	9
III.1.Les avantages d'argile.....	9
III.2.Modification d'argile montmorillonite.....	9
III.2.1.Activation alcaline.....	9
III.2.2.échange ionique.....	10
IV. La catalyse des réactions d'estérification.....	11
IV.1. La catalyse hétérogène.....	11
IV.2. La catalyse homogène.....	12
V. Analyse des acides gras.....	16

V. 1. Analyse des acides gras par CPG.....	16
V.1.1. Chromatographie phase gazeuse CPG	16
V. 1.2. Principe.....	16

Partie II

Partie expérimentale

A- Matériel et méthodes

A. Matériel et méthode.....	18
A.1. Produit et matériel utilisés	18
A.2. Méthodes.....	19
A.2.1. première méthode BF ₃ /NaOH.....	19
A.2.2. La deuxième méthode KOH/MeOH.....	19
A.2.3. Troisième méthodes BMK10.....	19
A.2.3.1. Préparation du catalyseur BMK10.....	20
A.2.3.2. Préparation des esters méthyliques par BMK10.....	20
A.3. Caractérisation de la montmorillonite.....	20
A.3.1. Diffraction des rayons x DRX.....	20
A.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, IRTF	21

B- Résultats et discussions

B-1- Détermination de la composition en acides gras par CPG.....	23
B.1.1. Résultats obtenu par CPG pour l'huile d'amande.....	23
B.1.1.A. Première méthode catalyseur BMK10.....	24
B.1.1.B. Deuxième méthode BF ₃ /NaOH méthanolique.....	24
B.1.1.C. Troisième méthode KOH méthanolique.....	24
B.1.2. Résultats obtenu par CPG pour l'huile d'olive.....	24
B.1.2.A. Première méthode catalyseur BMK10.....	26
B.1.2.B. deuxième méthode BF ₃ /NaOH méthanolique.....	26
B.1.2.C. Troisième méthode KOH méthanolique.....	26
B.1.3. Estérification d'acide oléique par trois méthodes.....	27
B.1.4. Comparaison entre les résultats obtenus des trois méthodes pour tous les échantillons.....	27
B.1.5. Comparaison entre la composition en acides gras d'huile d'olive et d'huile d'amande.....	27

Conclusion générale

Références bibliographiques

Introduction générale

La connaissance de la composition, tant en quantité que dans la qualité, des AG de l'huile a toujours été l'un des principaux problèmes en raison de son importance dans la description et la détermination des éventuels d'huile végétale. Les moyens d'isoler et de dériver ces composés et la sélection des techniques les plus appropriées pour leur détermination ont été abordés dans de nombreux livres classiques [1]. Cette étude se concentrera sur les analyses chromatographiques en phase gazeuse de ces composés et sur la manière dont ils devraient être préparés pour de telles analyses.

La manière habituelle d'analyser les acides gras est en les transformant en leurs esters méthyliques (EMAG) car ils sont plus volatils et moins polaire que les acides gras. Ce qui les rendent plus faciles à éluer à travers des colonnes chromatographiques. Les EMAG peuvent être préparés soit par estérification ou Transestérification.

Les EMAG aide à déterminer les caractéristiques d'identité des corps gras. D'autre part, ils ont ainsi un intérêt particulier dans la synthèse de médicaments, de produits cosmétiques, de détergents. L'ensemble de ces propriétés font que les EMAG constituent des produits de remplacement très avantageux pour de nombreux solvants traditionnels. Les EMAG sont largement utilisé dans l'industrie. En effet, le biodiesel est connu en tant que l'un des substituts possibles des carburants dérivés de sources biologiques renouvelables relativement peu coûteuses et la capacité de réduire les émissions de gaz à effet de serre par rapport aux carburants fossiles.

Les catalyseurs utilisés dans les réactions de transestérification peuvent être de natures différentes, comme des acides ou des bases sous une forme homogène ou hétérogène. Les catalyseurs homogènes ont des avantages par rapport aux autres catalyseurs, tels que la haute activité, la rentabilité et les conditions de réaction facilement atteintes. Cependant, de tels catalyseurs subissent les inconvénients de la sensibilité aux acides gras libres et à l'eau. D'autre part, les systèmes hétérogènes ont des rendements plus faibles en raison de difficultés lors de la transition de phase des réactifs. Par conséquent, le défi est de développer un catalyseur acide hétérogène pour le processus d'estérification qui associe une activité élevée, une séparation facile des produits et aucune corrosivité.

Ce mémoire est articulé autour de deux parties.

Dans la première partie : nous présentons quelques données générales sur Les huiles végétales et est esters méthyliques.

Dans la deuxième partie : trois méthodes de préparation des esters méthyliques. Où, nous avons utilisé deux échantillons (huile d'olive, huile d'amande et acide oléique comme standard. Les analyses de ces EMAG sont réalisées par CPG. Une étude comparative sera décrite entre les trois méthodes.

Partie I

Synthèse bibliographique

I. Généralités sur les huiles végétales

I.1. Définition

L'huile végétale est une matière grasse, onctueuse et épaisse, souvent liquide à température ambiante et qui est insoluble dans l'eau, les huiles se composent de lipides formés de triglycérides composés des molécules des acides gras estérifiées par le glycérol (une molécule d'alcool). Contenant dans leur structure des chaînes de carbone aliphatiques longues. Ce sont des composants majeurs de l'énergie du corps humain, car les matières grasses fournissent des calories en grand nombre. Les huiles les plus importantes de nos jours sont les huiles de soja, colza, olive [5].

Huiles végétales sont obtenues par trituration des graines. Le traitement de ces graines riches en huile comprend les étapes suivantes : nettoyage, décorticage, broyage, laminage, cuisson, pression et extraction. Industriellement, au terme de la trituration, l'extraction des huiles est le plus souvent réalisée à l'aide d'hexane [9].

I.2. Utilisation des huiles

Seul un tiers de la production mondiale des corps gras est destiné à un usage industriel. Les deux tiers de la production sont en effet destinés à l'alimentation. Parmi les multiples usages industriels des corps gras, on peut citer la fabrication des savons, des acides gras, etc. Les triglycérides sont également à l'origine de nombreux produits chimiques qui peuvent entrer dans la composition d'une multitude de produits : lubrifiants, produits cosmétiques, produits pharmaceutiques, peintures, etc. [2].

I.3. Composition générale des huiles végétales

Les matières grasses végétales sont essentiellement constituées d'acides gras représentés par les triglycérides. A ces acides gras s'ajoutent d'autres constituants non glycéridiques encore appelés constituants mineurs ou acides gras libres ainsi que des insaponifiables [3].

1.3.1. Triglycérides

Les triglycérides représentent au moins 95% du poids des huiles ou graisses brutes et 98 % du poids des huiles ou graisses raffinées (figures 2). Ces triglycérides résultent de la combinaison d'une molécule de trialcool (glycérol) avec trois molécules d'acides gras. Chaque molécule d'acides gras (R-COOH) possède une fonction acide (-COOH) qui peut réagir par estérification avec l'un des trois fonctions alcool (-OH) du glycérol pour former un triester (triglycéride)[9]. La réaction de formation de triglycérides présentée à la figure 1:

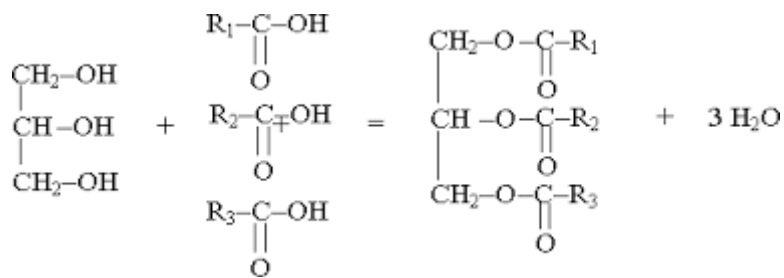


Figure 1 : la réaction de formation de triglycérides

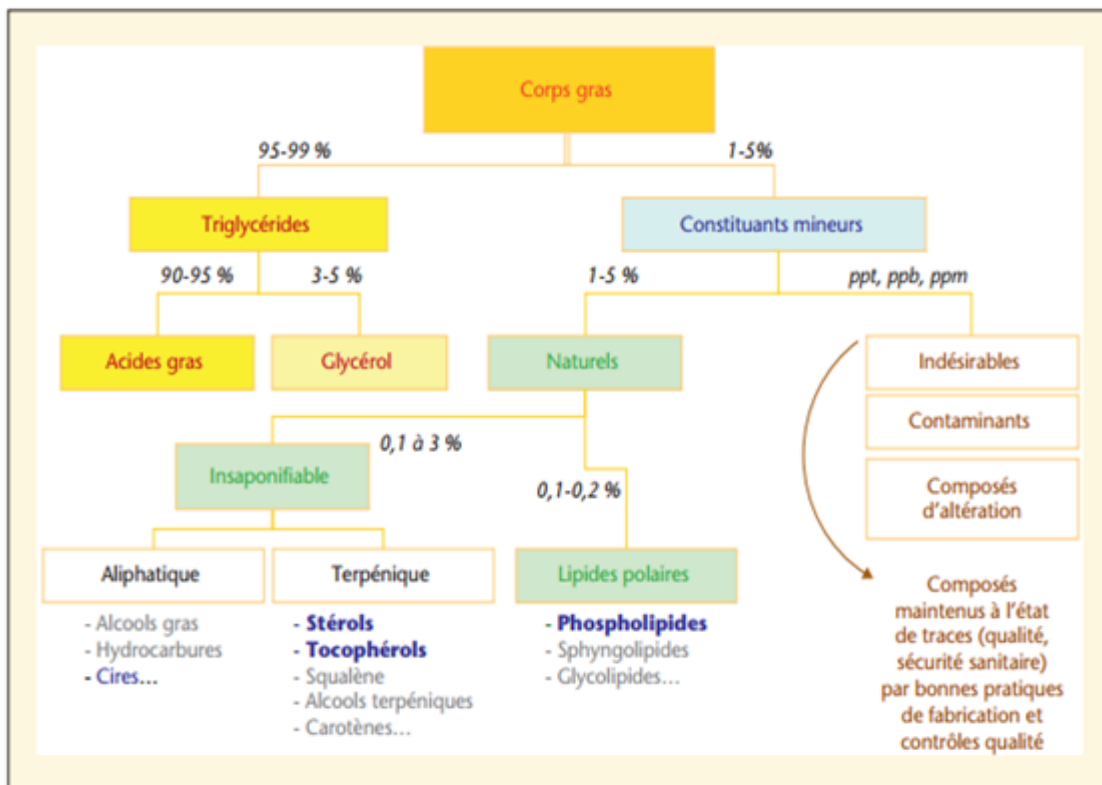


Figure 2 : Composition de des corps gras [27]

I.3.2. Les acides gras

Les acides gras (AG) n'est existent pratiquement pas à l'état libre dans les cellules et les tissus, mais combinés sous forme d'esters. Ce sont des acides organiques à longue chaîne, généralement à nombre pair d'atomes de carbone (14 à 30 atomes) possédant une seule fonction carboxylique et une chaîne carbonée (queue) conférant à la plupart des lipides leurs propriétés d'insolubilité dans l'eau et leur consistance grasseuse ou huileuse. Ces acides gras, généralement non ramifiés, différents entre eux par la longueur de leur chaîne, la présence et le nombre et la position de leurs doubles liaisons. On observe une prédominance très marquée des acides de 16 à 18 atomes de carbone dans le règne végétal. Le double liaison, lorsqu'elle existe, est plus généralement de configuration cis. La plupart des organismes vivants sont capables de synthétiser des AG mono-insaturés par désaturation des AG saturés correspondants [3].

Les acides gras les plus généralement rencontrés sont :

- En série saturé, l'acide palmitique (C16 :0) et l'acide stéarique (C18 :0) sont les plus fréquents dans les huiles végétales, alors que les acides laurique (C12 :0), myristique (C14 :0) et arachidique (C20 :0) ne sont rencontrés généralement qu'à l'état de trace.
- En série moninsaturée, l'acide oléique (C18 :1) est l'acide gras le plus répandu dans la nature ; on le trouve dans tous les lipides végétaux.
- En série moninsaturée, l'acide oléique (C18 :1) est l'acide gras le plus répandu dans la nature ; on le trouve dans tous les lipides végétaux.
- Les AG poly-insaturés sont intéressantes sur le plan nutritionnel. Certains d'entre-eux jouent un rôle vital dans la cellule, d'où leur dénomination d'acides gras essentiels (AGE) : il s'agit des acides linoléiques (série n-6) et -linoléique (série n-3) et arachidonique et de leurs dérivés supérieurs [4].

II. Esters d'acides gras d'huiles végétale :

Les esters d'acide gras d'huiles végétales sont obtenus à partir de la réaction entre un alcool et les acides gras provenant des huiles végétales. On parle des EMAG d'huiles végétales.

II.1. Procédés de préparation des esters méthyliques (EMAG)

Les EMAG peuvent être fabriqués soit par estérification des acides gras dérivés de l'huile végétale ou par transestérification directe de l'huile végétale. Ces deux réactions se font en présence de méthanol. La transestérification exige une huile raffinée ayant subi les étapes de démucilagination, raffinage alcalin, neutralisation, décoloration et désodorisation alors que l'estérification n'exige que la démucilagination [6].

II.1.1. Estérification

Pour le procédé d'estérification, l'huile végétale doit préalablement être hydrolysée pour obtenir du glycérol et un mélange d'acides gras. Une distillation fractionnée est ensuite réalisée afin de séparer les acides gras pour les rendre le plus pur possible [7]. Les réactions d'hydrolyse et d'estérification sont présentées respectivement dans les figures 3 et 4.

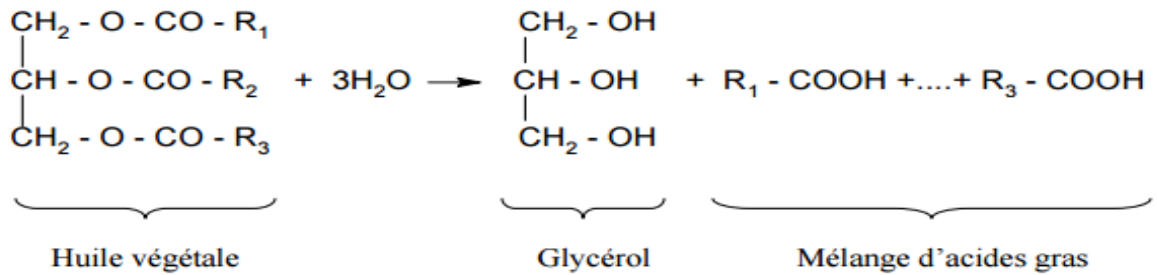


Figure 3 : Réaction d'hydrolyse d'une huile végétale

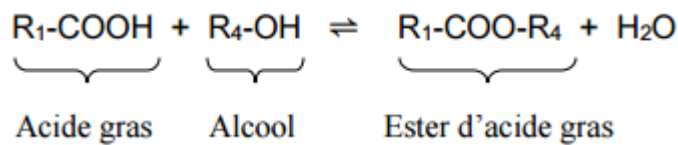


Figure 4 : réaction d'estérification d'un acide gras

Cette réaction d'estérification implique une cinétique lente. La présence d'eau ralentit le rapport de réaction et diminue la production. La réaction doit être accélérée au moyen de la catalyse ou en augmentant la température pour être efficace. Les méthodes les plus habituelles pour la préparation des esters méthyliques sont en milieu méthanolique avec une catalyse alcaline, avec une catalyse acide, avec une catalyse alcaline et acide [1].

Au niveau industriel, le processus d'estérification nécessite haute pression et haute température [7].

II.1.2. Transestérification

La transestérification des huiles végétales est la méthode la plus couramment utilisée pour la préparation des EMAG. Le produit de la réaction est un mélange d'esters qui va dépendre de la composition en acide gras de l'huile végétale de départ. La transestérification est la réaction d'un ester (triglycéride) avec un alcool en présence d'un catalyseur [7], comme le montre l'équation présentée à la figure 5 :

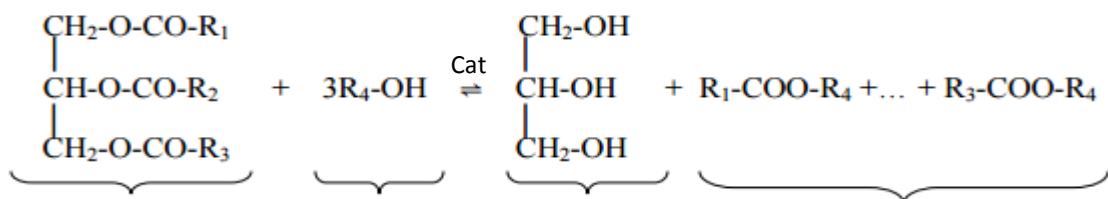


Figure 5: Réaction de transestérification d'une huile végétale

La réaction de transestérification est plus spécifiquement appelée méthanolyse lorsque l'alcool réactionnel est le méthanol. Il s'agit d'une réaction réversible. Afin de la déplacer vers la formation des EMAG, il est nécessaire d'utiliser un excès d'alcool ou d'enlever l'un des produits du mélange réactionnel. Le taux de conversion est fortement influencé par la température à laquelle la réaction a lieu [8].

II.2. Propriétés physicochimiques

Les EMAG sont généralement des liquides insolubles dans l'eau, ayant la couleur et l'odeur de l'huile végétale. Plusieurs propriétés physicochimiques des EMAG font en sorte que leur utilisation comme solvant est avantageuse des points de vue technique et de l'hygiène du travail. Ils ont une température d'ébullition relativement élevée et une pression de vapeur très faible. Cela indique que ces esters sont peu susceptibles de produire des vapeurs dans le milieu de travail. Comparativement aux solvants organiques traditionnels, ils ont une viscosité élevée mais une tension superficielle équivalente. La tension superficielle indique la capacité d'un liquide à mouiller une surface. Plus elle est faible, plus l'énergie nécessaire pour étaler ce liquide sur une surface sera faible. La viscosité des EMAG est fortement réduite par rapport à celle de l'huile végétale d'origine [10].

II.3. Production et utilisation

Les huiles végétales utilisées pour la fabrication des EMAG varient selon les régions du monde. Le biodiesel constitue l'utilisation principale des EMAG alors qu'une petite fraction de la production est actuellement employée comme solvant. Aux États-Unis, c'est l'huile de soja qui est très majoritairement utilisée comme matière première alors que deux milliards de litres de biodiesel ont été produits en 2007. Dans l'Union européenne (UE), six milliards de litres de biodiesel ont été produits la même année, la part de l'Allemagne représentant la moitié du total. La principale matière de base utilisée en Europe est le colza (environ 80 %), l'huile de tournesol et l'huile de soja fournissant le reste. On a produit près de onze milliards de litres de biodiesel dans le monde en 2007, soit onze fois plus qu'en 2000[7].

II.4. Préparation des esters méthyliques :

Les techniques de préparation des esters méthyliques sont relativement nombreuses.

- Méthode au triméthyl hydroxy sulfonium TMSH S (CH₃)₃+3OH
En présence de TMSH, les triglycérides sont estérifiés au moment où ils pénètrent dans l'injecteur du système chromatographique (250C).

➤ Méthode générale au tri fluorure de bore BF₃/ CH₃OH

Le corps gras en premier temps est saponifié en présence de potasse alcoolique d'estérification et ensuite réalise en présence de BF₃ méthanol. Après l'addition de l'eau, les esters sont récupérés à l'aide d'un solvant.

➤ Dans le cas des corps gras possédant des chaînes courtes (acide butyrique) il est nécessaire d'opérer à froid, dans un tube ou ampoule fermée on solubilise les triglycérides dans le pentane puis on l'estérifie par la potasse méthanolique environ 2N par agitation.

Pour notre huile nous avons déterminé sa composition en acides gras par trois méthodes selon le produit de départ. Dans la première méthode, nous avons réalisé la saponification directement sur l'huile brute puis estérification des acides gras par le tri fluorure de bore méthanoïque, alors que la deuxième méthode est transestérification dans une solution méthanoïque d'hydroxyde de potassium comme phase intermédiaire avant la saponification.

L'utilisation de catalyseurs hétérogènes a joué un rôle important dans le domaine de la chimie verte. Ils ont plusieurs avantages tels que l'état de réaction propre, non toxique, une sélectivité plus élevée et un bon rendement du produit. Un catalyseur solide réutilisable. Par conséquent, nous avons utilisé le catalyseur de montmorillonite K10 (BMK10) modifié par un baryum dans la troisième méthode.

Le type de substance argile utilisée dans la présente étude pourrait être localisé localement. Pour modifier la montmorillonite commerciale K10 (MK10) avec des métaux alcalino-terreux, MK10 a été utilisé comme catalyseur modèle à partir de matières premières peu coûteuses lors de la synthèse EMAG. Des études antérieures ont révélé que les argiles de montmorillonite non traitées ont une faible activité et produisent des catalyseurs inactifs; Cependant, des argiles actives à l'acide relativement douces, comme le MK10 commercial, produisent des catalyseurs à faible activité. Par conséquent, l'amélioration de l'argile par modification est impérative pour enrichir les propriétés acides et contourner les inconvénients des matériaux naturels par rapport à l'activité relativement faible [13].

Une argile montmorillonite modifié par un baryum sera préparée par un procédé d'échange d'ions utilisant du nitrate de baryum et de l'argile de montmorillonite MK10. L'interaction entre le baryum et le MK10 a conduit au développement d'un catalyseur avec une structure poreuse. Où le volume total des pores et le diamètre moyen des pores ont diminué [13].

De plus, La BMK10 a la propriété de l'acidité de Bronsted mais, lorsqu'elle est échangée avec du baryum, elle présente une propriété de base[26].

III. Généralités sur l'argile

III.1. Les avantages d'argile

L'argile est une substance naturellement bénigne, peu coûteuse, non toxique, chimiquement polyvalente et recyclable, et convient également à la synthèse industrielle des composés physiologiquement actifs abondamment présents.

Les propriétés favorables de l'argile, telles que la stabilité mécanique, la stabilité thermique, la surface élevée et la capacité d'échange d'ions, ont attiré l'attention pour de nouvelles recherches.

III.2. Modification d'argile montmorillonite

Les argiles dans leur état naturel présentent des propriétés (surfaces spécifiques, capacité d'adsorption, gonflement.....etc.) assez médiocres, des méthodes ont été proposées afin d'améliorer ces propriétés par des modifications au sein même de la maille cristalline.

L'activation est un procédé classique qui consiste à améliorer les propriétés d'adsorption de l'argile en lui faisant subir un traitement physique (thermique) ou chimique (échange ionique)[11].

III.2.1. Activation alcaline

L'activation alcaline est la réaction de l'argile avec une solution saline d'alcalins (sodium ou potassium).



X : Cation échangeable

Y: Na⁺ ou K⁺

III.2.2. échange ionique

L'opération de l'échange ionique sur le solide consiste à remplacer une partie de ces ions externes (fixés sur la surface accessible) et une partie de ces ions internes (se trouvent à l'intérieur du solide) par d'autres ions fournis par une source extérieure.

Le principe de cette opération repose sur le fait que les liaisons de type Van Der Waals entre les feuillets et les cations échangeables se trouvent faibles, faciles à rompre lors du contact entre l'argile et la solution d'intercalation.



A : Cation échangeable

B : Cation intercalaire

Le cation métallique (figure 6) garde sa sphère d'hydratation et n'est donc pas en contact direct avec la surface argileuse tant que les molécules H₂O et les groupe OH ne forment pas de liaison hydrogènes avec les atomes d'oxygène des surfaces argileuses [12]

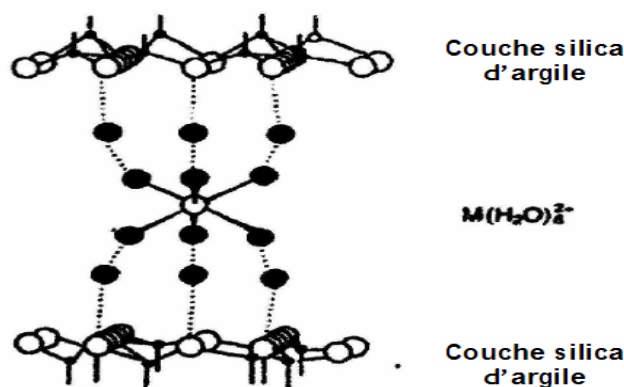


Figure 6 : emplacement du cation métallique dans l'espace interfoliaire d'une montmorillonite

IV. La catalyse des réactions d'estérification

IV.1. La catalyse hétérogène

Des catalyseurs hétérogènes (solides) peuvent aussi être utilisés dans le cadre de réactions de transestérification d'huiles végétales. Leur intérêt principal est leur séparation aisée du milieu réactionnel, par simple filtration, ainsi que leur durée de vie plus ou moins élevée selon le catalyseur. La possibilité de réutiliser des catalyseurs hétérogènes dans plusieurs cycles de réaction présente un avantage non négligeable pour la production de biodiesel à l'échelle industrielle : la consommation réduite de catalyseur implique une réduction des coûts de production et de traitement [19]. Le procédé résultant serait, à terme, plus sûr, moins coûteux et plus respectueux de l'environnement. Les catalyseurs hétérogènes testés jusqu'à présent peuvent être acides ou basiques.

- D'une part, les catalyseurs acides peuvent être répertoriés en cinq classes :
 - les zéolites acides : des zéolites échangeuses de protons H-MOR, H-MFI, H-FAU et H-BEA employées avec des silicates sans site acide fort, des complexes La/zéolite bêta ou encore des zéolites NH₄CsY.
 - les hétéropolyacides : H_nXM₁₂O₄₀ (avec X = P, Si et M = Mo, W) et leurs sels.
 - les oxydes métalliques : ZrO₂ (TiO₂/ZrO₂, Al₂O₃/ZrO₂, K₂O/ZrO₂) et SnO.
 - les résines échangeuses d'ions et les acides sulfoniques immobilisés.
 - les complexes cyanure-Fe/Zn [20].

- D'autre part, il existe des catalyseurs hétérogènes basiques qui peuvent être classés en sept catégories :
 - les zéolites échangées avec des cations basiques forts (Cs⁺, K⁺).
 - les hydrotalcites de Mg-Al ou Li-Al : [: [Mg_(1-x)Al_x(OH)₂]_x+(CO₃)_{x/n}²⁻
 - les oxydes alcalino-terreux ou autres : CaO, MgO [18, 63], ZnO, Ca(OMe)₂, Ca(OEt)₂, LaO₃
 - les sels de métaux immobilisés et hydroxydes : Al-KI, Al-K₂CO₃, Na/NaOH/γ-Al₂O₃, CaCO₃
 - les bases organiques solides : guanidines immobilisées sur polymères
 - les oxydes basiques supportés sur des matériaux à haute surface d'échange : SBA-15 et MCM-41
 - les complexes métal/I₂ : par exemple Zn/I₂ [20]

Dans des conditions de réaction optimales, ces catalyseurs hétérogènes peuvent conduire à des rendements en esters d'acides gras satisfaisants (supérieurs à 95%). Cependant, outre leur synthèse et mise en œuvre parfois difficiles, l'inconvénient majeur de ce type de catalyseur est leur coût qui est, en général, plus élevé que celui des catalyseurs homogènes [13].

Exemple : Principe de réaction d'estérification par l'oxyde métallique.

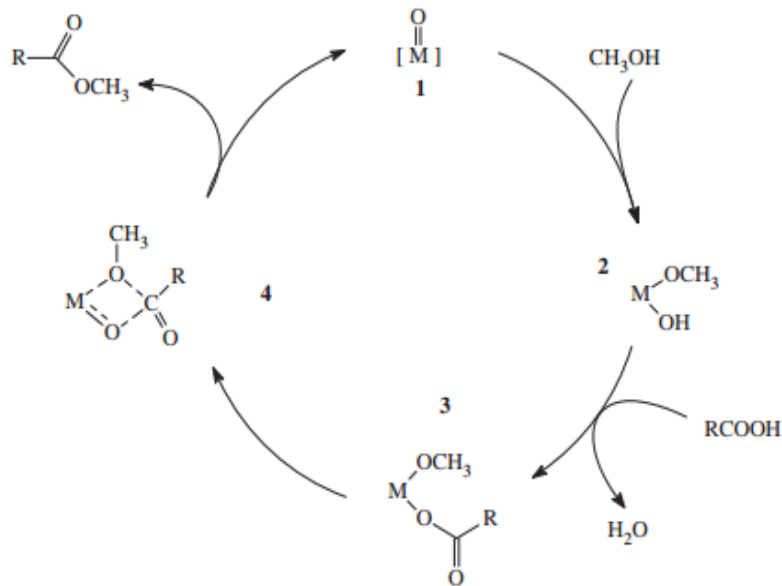


Figure 7 : Mécanisme proposé pour l'estérification des acides gras catalysé par les oxydes de Métaux acides de Lewis

Le méthanol réagit avec l'oxyde métallique (intermédiaire 2), produisant des groupes méthoxyde et hydroxyle (intermédiaire 3). Ainsi, l'acide gras réagit avec l'eau produisant un groupe hydroxyle, qui quitte le centre métallique, conduisant à un (intermédiaire 4). L'attaque intramoléculaire sur le groupe carbonyle par le ligand méthoxyde produit l'ester souhaité et rétablit l'oxyde métallique de départ (intermédiaire 1) [14].

IV.2. La catalyse homogène

Les catalyseurs homogènes constituent la dernière voie de catalyse de transestérification des triglycérides avec les alcools. Actuellement, les catalyseurs basiques homogènes sont les plus utilisés dans les procédés industriels de transestérification pour la production de biodiesel, principalement en raison de leur efficacité à des températures relativement modérées et de leur coût moins élevé que les catalyseurs hétérogènes et surtout enzymatiques. Les catalyseurs acides homogènes sont un peu moins utilisés car ils peuvent être à l'origine de problèmes de corrosion [21].

➤ Parmi les catalyseurs acides, on distingue :

- les acides de Brønsted (comme HCl, H₂SO₄, acide paratoluènesulfonique, acide benzènesulfonique)
- les acides de Lewis (comme AlCl₃ et ZnCl₂)

- les complexes métalliques acides comme les X (3-hydroxy-2-méthyl-4-pyrone)₂(H₂O)₂, avec X = Sn, Pb, Hg, Zn [20].

Ces catalyseurs acides ont en général l'avantage de ne pas être sensibles à l'humidité et de ne pas former de savons comme cela peut être le cas avec les catalyseurs basiques en présence d'acides gras libres. Ces catalyseurs acides sont, par conséquent, préférentiellement employés pour la transestérification de matières premières contenant un taux d'acides gras libres élevé, telles que les huiles de friture usagées[13].

En général, les catalyseurs acides (et notamment les acides sulfoniques et sulfuriques) donnent des rendements importants en esters d'huile végétale, mais ces réactions sont très lentes. Le mécanisme réactionnel de la transestérification en présence d'acides de Brønsted est donné sur la Figure 1-10 :

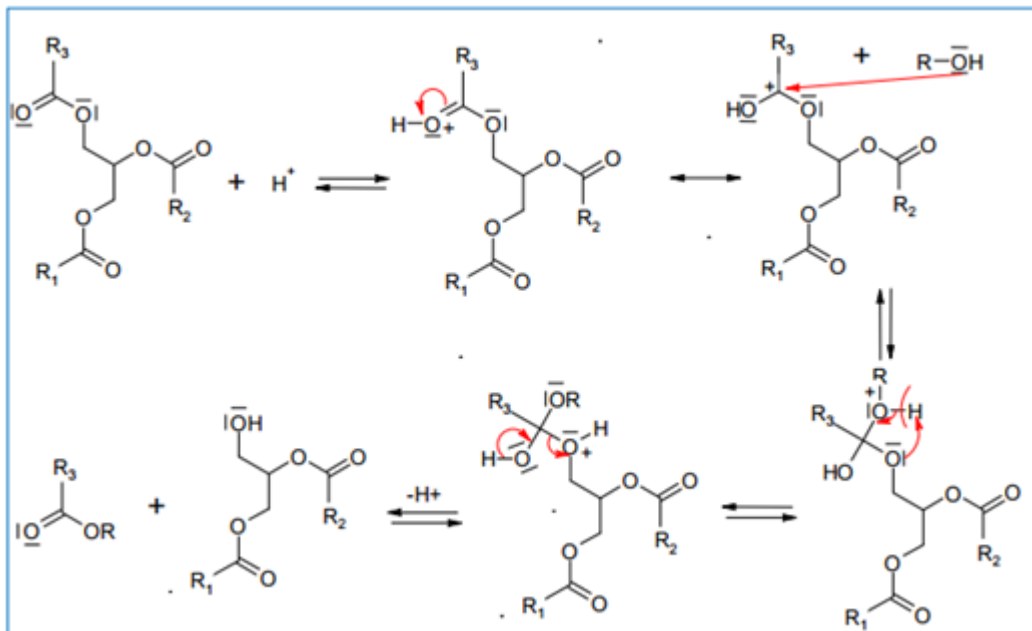


Figure 8 : Mécanisme réactionnel de la transestérification en milieu acide

La première étape est la protonation de l'oxygène du groupe carbonyle d'une des trois fonctions ester du triglycéride. L'intermédiaire alors formé est soumis à une attaque nucléophile de l'alcool. Un phénomène de prototropie a ensuite lieu, améliorant le caractère nucléofuge du groupe -O-CH₂-CH(OCOR₂)-CH₂OCOR₁. Le départ du diglycéride est accompagné de la

formation de l'ester protoné dont la déprotonation permet de régénérer le catalyseur. Toutes les réactions sont ici équilibrées. Selon ce mécanisme, un acide carboxylique peut être formé par une attaque nucléophile de l'eau présente dans le milieu réactionnel. Ceci confirme donc que la transestérification catalysée par un acide doit être préférentiellement effectuée en

l'absence d'eau, afin d'éviter la formation concurrentielle d'acides carboxyliques au détriment des esters d'alkyle.

- En ce qui concerne les catalyseurs homogènes basiques, ils se divisent en deux catégories
 - les catalyseurs basiques non-ioniques comme la pyridine, les amines (Net_3 , HNet_2 , $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ et $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) ou la tétraméthylguanidine
 - Les catalyseurs basiques ioniques qui sont les plus utilisés : ce sont principalement des hydroxydes (NaOH , KOH), des alkoxydes (MeONa , EtONa) ou des carbonates, bicarbonates et phosphates. Les catalyseurs tels que l'éthanoate de sodium, le méthylate de sodium, l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium sont les plus efficaces actuellement dans des temps de réaction courts à des températures modérées

De plus, ils présentent l'avantage d'être moins corrosifs pour les installations que les catalyseurs homogènes acides. Ils peuvent donner lieu à la formation de savons en présence d'acides gras libres, générant la formation d'une émulsion, rendant plus difficile et plus coûteuse la séparation et la purification des esters pour les huiles végétales avec des indices d'acide supérieurs à 1 (soit plus de 0,7% d'acide gras libre). Le mécanisme réactionnel est décrit sur la Figure 1-11 :

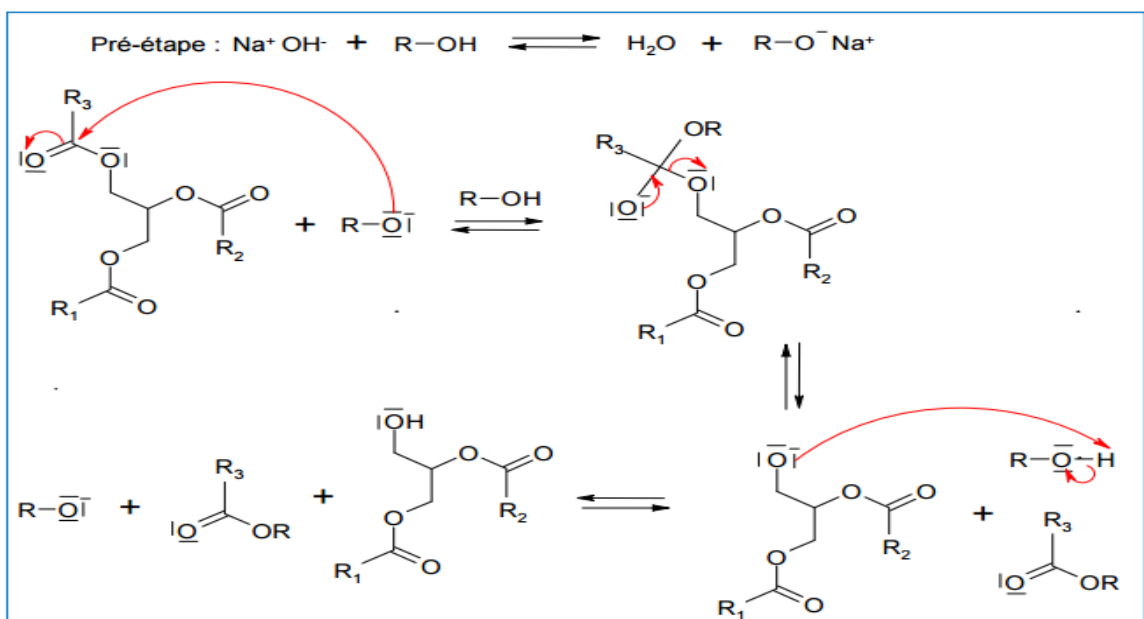


Figure 9 : Mécanisme réactionnel de la transestérification en milieu basique

Dans tous les cas, l'ion alcoolate étant formé, la première étape correspond à une attaque nucléophile de l'ion alcoolate sur un carbone d'une des trois fonctions ester du triglycéride pour former un intermédiaire tétraédrique. Cette étape est suivie d'une élimination et une régénération de l'ion alcoolate. Ainsi sont formées une molécule de diglycéride et la première molécule d'ester d'acide gras. Ce mécanisme se répète à nouveau pour donner le monoglycéride et la deuxième molécule d'ester puis une dernière fois pour donner le glycérol et la troisième molécule d'ester. Toutes les réactions sont équilibrées [20].

V. Analyse des acides gras

Les acides gras étant les constituants essentiels des triglycérides, c'est par leur connaissance que l'analyste peut déterminer les caractéristiques d'identité des corps gras selon :

- la présence ou non de certains acides gras.
- les proportions des acides gras entre eux

Les acides gras peuvent être analysés sous forme libre, mais généralement se sont analysés qu'après leurs transformations en leurs esters méthyliques (EMAG), qui sont plus volatils.

Les méthodes d'estérification sont nombreuses. Le choix s'effectuera en fonction des acides gras à analyser : présence d'acides gras libres, d'acides gras à chaîne courte, acides gras à fonction alcools ou acides [15].

La plupart des méthodes d'estérification se réalisent en présence d'un excès d'alcool. Il est possible d'utiliser l'alcool méthylique, éthylique, propylique, isopropylique, ou encore butylique [16].

V. 1. Analyse des acides gras par CPG

V. 1.1. La chromatographie phase gazeuse (CPG)

La chromatographie en phase gazeuse est un procédé de séparation des constituants d'un mélange. Elle est devenue une méthode analytique de tout premier plan pour identifier et quantifier les composés d'une phase liquide ou gazeuse homogène. Le principe de base repose sur les équilibres de concentration des composés présents, entre deux phases non miscibles dont l'une, dite stationnaire, est emprisonnée dans une colonne ou fixée sur un support et l'autre, dite mobile, se déplace au contact de la première. L'entraînement à des vitesses différentes des composés présents par la phase mobile conduit à leur séparation (Figure 10). De toutes les méthodes analytiques instrumentales, la chromatographie est celle qui a le plus grand domaine d'applicabilité et par là elle occupe une position dominante [17].

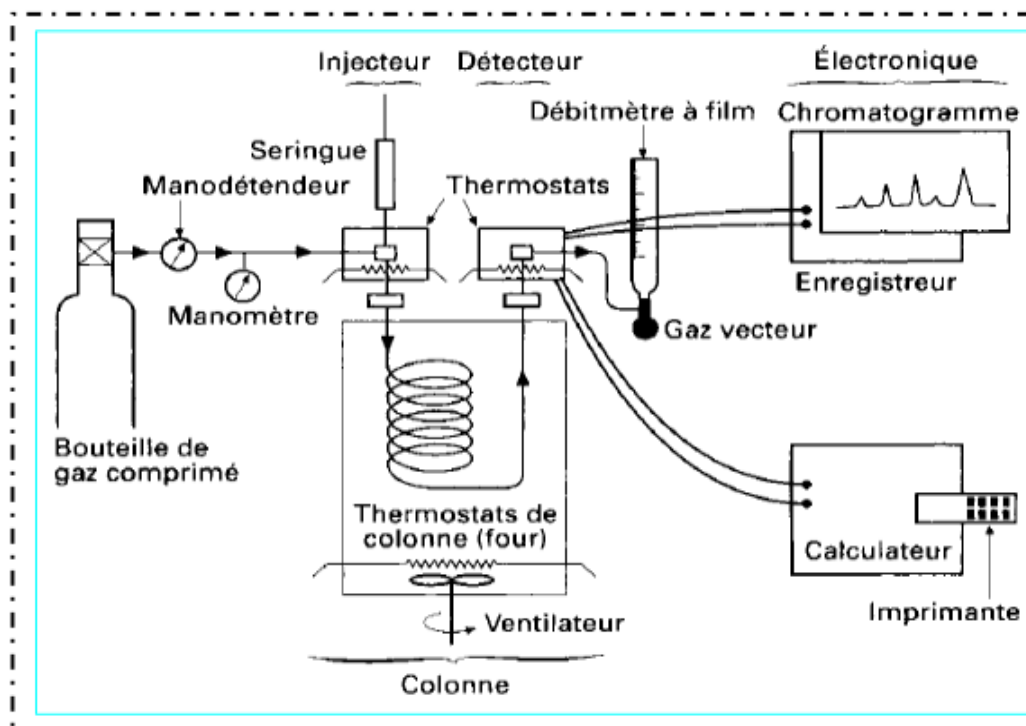


Figure 10 : principe de chromatographe en phase gazeuse

V. 1.2.Principe

La chromatographie directe des corps gras n'est pas toujours possible en raison de leurs températures d'ébullition trop élevées et leurs instabilités thermiques. Généralement les acides gras sont analysés après désactivation sous forme ester. Cette transformation chimique permet d'abaisser leurs points d'ébullition et obtenir ainsi des dérivés thermostables [16]. Les méthodes d'estérification sont nombreuses. Le choix s'effectuera en fonction des acides gras à analyser. Le flux d'hydrogène, entraîne la migration des esters méthyliques à travers la colonne chromatographique. L'hexane, n'ayant pas d'affinité pour la phase stationnaire, migre plus rapidement tandis que les esters méthyliques migrent plus tardivement, en fonction de leur temps de rétention. Les acides gras sont identifiés grâce à l'utilisation de standards [18].

Partie II

Partie expérimentale

A- Matériel et méthodes

A .Matériel et méthode

A .1.Produit et matériel utilisés

Afin de réaliser notre expérience nous avons utilisé :

Le méthanol, BF₃, Hydroxyde de potassium KOH, Hydroxyde de sodium NaOH, K₁₀, carbonate de sodium NaCO₃, Nitrate de baryum Ba(NO₃)₂, Na₂SO₃ et l'acide oléique de chez Sigma Aldrich.

Les huile d'olive provient de Mila, l'huile d'amande douce et d'une qualité commerciale provient de Société Capitaine

Nous avons utilisé un dispositif de chauffage à reflux pour les réactions d'estérification avec bain d'huile pour catalyseur hétérogène MBK10.

Les spectres FTIR sont déterminés par un FTIR (Shimadzu IRPrestige-21).

Les analyses par chromatographie en phase gazeuse CPG sont réalisées sur un chromatographe Agilent 6890 muni d'un détecteur à ionisation de flamme FID et colonne capillaire capillaire DB-Wax, 30m X 0,25 mm DI, épaisseur de film : 0,25µm. Les conditions expérimentales sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau I : Résumé des conditions chromatographiques choisie

Température de l'injecteur	250°C
Volume d'injection	1
split l'injecteur	1 :50
Gaz vecteur	Azote
Pression de la tête	53 kpa constant de pressure (36 cm /S à 250°C).
Température du four	50°C, 1min, 25°C /min à 200°C, 3°C/min à 230°C, 18min
Température du détecteur	280°C

L'identification des pics esters est réalisée par comparaison avec la référence du fabricant [25] en tenant compte des légères différences des temps de rétention.

A.2.Méthode :

L'identification des AG est couramment réalisée par chromatographie en phase gazeuse (CPG) après leur transformation préalable en esters méthylique des acides gras (EMAG) de façon à accroître leur volatilité.

Nous avons utilisé trois méthodes pour la préparation des ester méthylique à partir deux échantillons (huile d'olive et huile amande) et acide oléique commercial qui est comme standard.

A.2.1.première méthode BF₃/NaOH

➤ Saponification

Dans un ballon on pèse 0.2 à 0.5g d'huile, on ajoute 10ml de solution méthanolique de soude (2%), celui-ci est adapté au réfrigérant, et porté à une ébullition à reflux pendant 30 min.

➤ Estérification

L'estérification est réalisé en ajoutant par le haut de réfrigérant 5ml d'une solution méthanoïque à 20 % de BF₃. Le mélange est maintenu encore à reflux pendant 20min. Après refroidissement, on ajoute 20 ml d'eau distillée. Les esters méthyliques sont récupérés par une extraction liquide- liquide en utilisant l'hexane. La phase organique est lavée plusieurs fois par de l'eau jusqu' à la neutralisation. Après séchage sur sulfate de sodium anhydre, le solvant est filtré puis vaporisé sous pression réduite. Les EMAG ainsi obtenus sont repris dans l'hexane et conservés au réfrigérateur jusqu' à leur analyse.

A .2.2.La deuxième méthode KOH/MeOH

A 1g d'huile on ajoute 2ml d'hexane et 3ml du KOH méthanolique à 2N, après agitation pendant 30 secondes, on laisse reposer jusqu'à ce que la phase supérieure de la solution devienne claire, La phase supérieure hexanique ainsi obtenue est prélevée et injectée ensuite, pour analyse en chromatographique en phase gazeuse.

A .2.3.Troisième méthodes BMK10

La transestérification avec du méthanol pour produire des esters méthyliques d'acides gras (FAME) en présence d'un catalyseur de montmorillonite K10 (BMK10) modifié par un baryum.

A.2.3.1.Préparation du catalyseur BMK10.

Le catalyseur MK10 (BMK10) modifié par du baryum a été synthétisé par une réaction d'hydrolyse dans une solution métallique. L'étape initiale impliquait la préparation d'agents piliers en utilisant une solution de nitrate de baryum 0,2 M partiellement hydrolysée, dans

laquelle le carbonate de sodium 0,3 M était la base pour obtenir le rapport final base: métal (OH / Mn) de 2,0 sous agitation vigoureuse à 55 °C pendant 2,5 h. L'agitation a été poursuivie pendant 6 h supplémentaires à température ambiante. Cette solution réactionnelle a été vieillie pendant 24 h à température ambiante. Une quantité pesée de MK10 (15 g) avec du baryum dans de l'eau distillée a également été préparée et stockée pendant une nuit. La solution de piliers après vieillissement a été traitée avec la suspension d'argile pendant 30 min et vieillie à 55 °C pendant 4 h. Le mélange résultant a été séché pendant 24 h et calciné à 500 °C pendant 5 h. Enfin, le catalyseur traité thermiquement est broyé et immédiatement utilisé pour les essais d'activité

Le catalyseur BMK10 synthétisé a été soumis à hauts températures de calcination qui 500 °C, car la calcination a entraîné la formation d'oxydes mixtes dispersés de façon homogène où la liaison entre le support et les métaux est devenue plus forte. La température de calcination a modifié la structure du catalyseur, affectant ainsi l'activité catalytique et la teneur en EMAG.

A.2.3.2.Préparation des esters méthyliques par BMK10

Le montage réactionnel fut très simple. Il s'agit d'un ballon de 250 ml équipé d'un réfrigérant, l'agitation est assurée par un agitateur et barreau magnétique. Le ballon est plongé dans un bain d'huile. Tous les tests d'estérification ont été effectués dans les conditions suivantes pendant 5 h: 150°C, 3,5% en poids de charge de catalyseur, rapport molaire huile de méthanol: 12: 1 . Le produit obtenu a été refroidi à température ambiante, et le catalyseur a été séparé du mélange de produits par centrifugation.

A.3.Caractérisation de la montmorillonite

A.3.1.Diffraction des rayons x DRX

La composition élémentaire du catalyseur BMK10 a été vérifiée par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) avec un détecteur monté sur un microscope. Le catalyseur contenait 55,86% en poids de O, 17,51% en poids de C, 10,84% en poids de Ba, 9,92% en poids de Si, 3,46% en poids de Na et 2,41% en poids d'Al. Les métaux silicium, aluminium et sodium se trouvaient à l'origine dans MK10. Le pourcentage plus élevé de baryum, comparé au sodium, a suggéré le rôle important de Ba en tant que modificateur, de sorte que l'activité catalytique a été améliorée dans la réaction de transestérification [13]. .

A.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, IRTF :

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTf) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

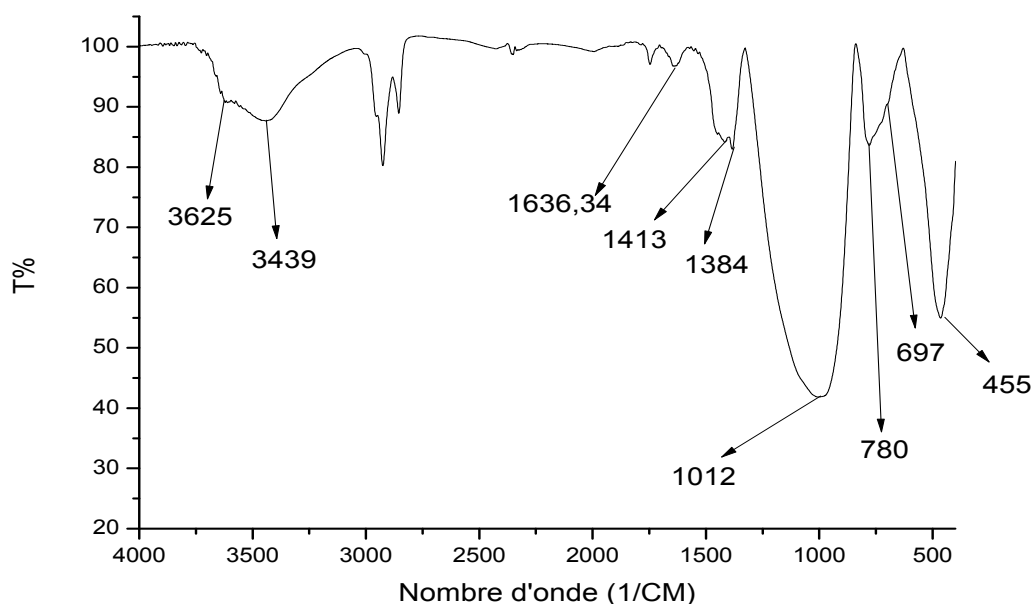


Figure 11 : Spectres FTIR pour catalyseur MK10 modifié par un baryum.

Les groupes fonctionnels présents à la surface de BMK10 crus ont été déterminés par FTIR. Les spectres de BMK10 crus sont représentés sur la Fig. 3

On observe es bondes suivant :

- La bande d'absorption à 3439 cm^{-1} correspondent aux vibrations de valence des groupements OH de l'eau de constitution et une autre bande située à 1636 cm^{-1} attribuée à la déformation angulaire des molécules d' H_2O adsorbées entre les feuillets.
- La bande situées à 3625 cm^{-1} est attribuées respectivement aux vibrations de déformations des liaisons Al-Mg-OH .
- La bande intense située entre 1012 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O-Si et Si-O-M+.

- A 450 cm^{-1} , on observe une bande de déformation angulaire des liaisons Si—O—Al , Si—O—Mg et Al—OH .
- Une bande caractéristique à 1413 cm^{-1} avec l'apparition d'un épaulement à 697 cm^{-1} montrant que de la formation partielle du pontage par la Baryum. En effet d'après la référence [13] ces deux bandes sont nettes. Cela suppose que notre catalyseur s'est formé partiellement.

B- Résultats et discussions

B-1- Détermination de la composition en acides gras par CPG :

L'identification des AG est couramment réalisée par chromatographie en phase gazeuse. Cette technique permet de séparer les EMAG en fonction de leur nombre d'atomes de carbone mais aussi en fonction du nombre et de la position des doubles liaisons, ainsi que d'éventuels groupes fonctionnels.

B.1.1. Résultats obtenu par CPG pour l'huile d'amande :

Les résultats l'analyse chromatographique des EMAG préparés par les trois méthodes pour l'huile d'amande représentative sont mentionnés dans tableau II :

Tableau II : les pourcentages des acides gras d'huile d'amande après estérification selon les trois méthodes

AG	Pourcentage			
	BMK10	BF3/NaOH	KOH/MeOH	Normes[23][22]
caprique (C10 :0)	0,057	0,14	0,04	–
laurique (C12 :0),	0,22	0,32	0,34	0,4
myristique (14 :0)	0,052	0,37	0,31	< 0,6
(14 :1)	0,0008	0,16	0,13	0,06
palmitique (C16 :0)	6,61	5,83	5,69	4.0 - 9.0
palmitoléique (16 :1)	0,13	0,18	0,13	<0,1
margarique (17 :0)	0,16	0,05	0,05	<0,1
margaroléique C17 :1)	0,05	0,005	0,04	<0,1
stéarique (C18:0)	0,79	0,46	0,79	1.0- 3.0
oléique (C18:1)	54,51	50,52	66,52	62.0- 86.0
linoléique (C18;2)	36,7	40,79	25,5	20.0- 30.0
gamma-linolénique C 18:3 n6	0,48	0,065	0,035	≤0,4
alpha-linolénique C 18:3 n3	0,17	0,39	0,006	–
acide arachidique C 20:0	0,25	0,41	0,2	0.11
gondoïque (C20:1)	0,005	0,04	0,007	–
C 20:2	/	0,002	/	–
C 20:3 n6 +C21:0	/	0,02	/	–
C 20:4	0,16	0,016	0,4	–
C 22:0	0,07	0,23	0,031	–
C 24:1	0,14	0,16	0,2	<0,9
∑AGS	8,1	7,69	7,45	–
∑AGI	91	92,31	92,7	–

B.1.1.A.Première méthode catalyseur BMK10 :

Les acides gras majoritaires sont les suivants : Acide oléique (18:1) est présent avec un taux de (54.74%), acide linoléique (18 :2 ; 36.85%). Les autres AG qui viennent juste après les majoritaires sont : Acide palmitique (C16 :0 ; 6.64%).

Les acides gras à un faible teneur sont : stéarique (18:0 ; 0.79%), δ -linoléique (C 18:3 n6 ; 0.48%). Les acides margarique (17 :0), lauriques (C12 :0), arachidique (20:0), et palmitoléique (16 :1) ont un pourcentage qui varie entre 0.13% et 0.22 %.

B.1.1.B.Deuxième méthode BF3/NaOH méthanolique :

Les acides gras majoritaires sont les suivants : Acide oléique (18:1) est présent à un taux en (50,52%), acide linoléique (18:2 ; 40.79%). Les autres AG qui viennent juste après les majoritaires sont : Acide palmitique (C16 :0 ; 5.83%).

Les acides gras à un faible teneur sont les suivant : (18:0 ; 0.45%) et (20 :0 ; 0.41%). (C12 :0 ; 14 :0%), (18:3 n3), (22 :1) sont présent avec des taux qui varient entre 0.005 % et 0.38.

B.1.1.C.Troisième méthode KOH méthanolique :

Les acides gras majoritaires sont les suivants : Acide oléique (18:1) avec un taux en (66.52%), l'acide linoléique (18 :2 ; 25.5%). Les autres AG qui viennent juste après sont : Acide palmitique (C16 :0 ; 5.68%).

Les acides gras à un faible teneur sont les suivant : (18 :0; 0.8%). (12 :0 et 14 :0 ; 0.32%), Les teneurs des autres varient autres entre (0.007%) (1.29 %).

Pour la méthode BMK10 et BF3 le taux en C18 :1 est inférieur par rapport à la première méthode (KOH/CH3OH). Comparant nos teneurs pour l'acide oléique à la référence [22,23], ces teneurs ne dépassent pas la valeur minimale de 62%. Tandis que pour le C16 :0 les taux des trois méthodes convergent.

La méthode de KOH méthanolique a donné de bons résultats comparés à la bibliographie [22,23].

B.1.2.Résultats obtenu par CPG pour l'huile d'olive :

Les résultats analyse chromatographique des EMAG préparés par les trois méthodes pour l'huile d'olive représentative sont mentionnés dans tableau III :

Tableau III : les pourcentages des acides gras d'huile d'olive après estérification selon les trois méthodes

AG	Pourcentage			Normes [24]
	BMK10	BF3/NaOH	KOH/MeOH	
caprique (C10 :0)	0,01	0,3	0,04	-
laurique (C12 :0),	0,005	0,25	0,14	-
myristique (14 :0)	0,0153	0,152	0,002	≤0,5
(14 :1)	,	0,0051	0,005	-
palmitique (C16 :0)	22,44	21,94	15,14	7,5-20,0
palmitoléique (16 :1)	0,23	0,043	0,31	0,3-3,5
margarique (17 :0)	0,015	0,14	0,13	≤ 0.3
margaroléique C17 :1)	/	/	0,015	≤ 0.3
stéarique (C18:0)	0,23	/	1,077	0,5 – 5,0
oléique (C18:1)	45,15	80,77	64,85	55,0-83,0
linoléique (C18;2)	28,97	13,37	16,1	3.5 – 21
gamma-linolénique C 18:3 n6	0,8	/	0,55	≤1
alpha-linolénique C 18:3 n3	0,43	0,63	0,43	≤ 1
acide arachidique C 20:0	0,34	0,045	0 ,23	≤ 0,8
C 20:4	0,051	0,28	0 ,13	-
20:05	/	0,015	/	-
béhénique C22:0	0,32	1,3	1,03	≤0,2
tétracosanoïque C24:0	0,14	0,166	0,18	<1
∑AGS	24.88	5.55	17,96	-
∑AGI	75.12	94,45	82,2	-

B.1.2.A.Première méthode catalyseur BMK10 :

Les acides gras majoritaires sont les suivants : Acide oléique (18:1) est présent à un taux de (45.15%), acide linoléique (18 :2 ; 28.97%). Les autres AG qui viennent juste après sont : Acide palmitique avec un pourcentage (C16 :0 ; 22.44%).

Les acides gras à un faible teneur sont les suivants : gamma-linolénique (C18:3 n6) ; 0.8%), alpha-linolénique(C18:3 n3 ;0.43%), arachidique (C20:0) et acide alpha-linolénique(C18:3 n3) ont un pourcentage qui varie entre (0.32% à 0.34%), (16 :1) et (18 :0) le même teneur (0.23%) .Les teneurs des autres varient entre 0.05% et 0.15.avec absence le (17 :1).

B.1.2.B.deuxième méthode BF3/NaOH méthanolique :

Les acides gras majoritaires sont les suivants : Acide oléique (18:1) est présent à un taux en 80.77%), acide linoléique (18 :2 ; 13.37%). Les autres AG qui viennent juste après sont : Acide palmitique (C16 :0 ; 21.94%).

L'acide gras à un faible teneur sont les suivant : (C22:0 ; 1,3%), (C 18: 3 n3 (0.63%), (C12 :0) et (C 20 :4) ont un pourcentage de (0.25%) .Les teneurs des autre varient entre 0.04% à0.16%, on observe absence les (17 :1), (18 :0) et (C18:3 n6).

B.1.2.C. Troisième méthode KOH méthanolique :

Les acides gras majoritaires sont les suivants : Acide oléique (18:1) est présent à un taux en (64.85%), acide linoléique (18 :2 ; 16.1%). Les autres AG qui viennent juste après sont : Acide palmitique (C16 :0 : 15.14 %).

L'acide gras à un faible teneur sont les suivant : (18:0) et (20 :0) sont présent à un taux qui varie entre 1.03% à1.07%. (C 18:3 n6), (C 18:3 n3) et (16 :1) ont un pourcentage qui varie entre (0.3% à 0.5%). (C24 :0),(17 :0) et (C 12 :0) entre (0.14%-0.31%). Les teneuses des autres > 0.05%. On observe absence les C20 :0, C20.4 et C 20 :5.

Les résultats obtenus par la méthode BMK10 sont loin des valeurs observées dans la bibliographie [24]. Le taux est faible pour C18 :1.

Pour les deux méthodes BF3/MeOH et KOH/MeOH, on observe des teneurs d'acides gras majorités généralement en accord avec la référence [24]. On observe aussi l'absence des ester (17 :1) (18 :0) obtenus par la méthode BF3, qui sont naturellement présents dans les huiles végétales et (C 18:3 n6). La méthode KOH/MEOH a donné les meilleurs résultats comparables avec celles trouvés par bibliographie [24].

B.1.3. Estérification d'acide oléique par trois méthodes :

L'acide oléique est estérifié par les trois méthodes et utilisé comme standard. Son taux d'estérification est de 87,76% obtenu par la méthode BMK10. Les deux autres méthodes ont donné des pourcentages faible ou quasiment nul. Ce résultat est du probablement à la spécificité de la méthode BMK10 puisqu'il s'agit d'une estérification catalysé par un solide (argile pontée). Il faut ajouter aussi que le BMK10 peut traiter les huiles à forte teneur en AGL.

B.1.4. Comparaison entre les résultats obtenus des trois méthodes pour tous les échantillons :

Il faut noter aussi que le choix de la méthode de préparation des esters méthyliques d'acides gras influe beaucoup sur la composition d'huile en acides gras. On observe les différences de teneur d'acide gras entre les méthodes est élevé. Certaines différences suivantes sont observées : 15,92 % entre BF₃ et KOH et 35,6 % entre BF₃ et BMK10 pour acide oléique.

Le rendement de méthode de BMK10 était inférieur au niveau. Nous interprétons cette résultat, la préparation BMK10 ne réussit pas entièrement, Cela a été confirmé par le Spectres FTIR.

On remarque la méthode de KOH/MeOH est une méthode meilleure dans les huiles étude (huile d'amande et l'huile olive), En fonction du rendement par comparaison. D'autre part cette méthode utilise des réactifs moins toxiques, moins chers et un temps préparation très courts. En effet, la méthode BF₃/NaOH le réactif utilise du BF₃ extrêmement toxique. Dans le cas de la méthode BMK10, le temps de préparation de ce catalyseur et la durée de tranestirification (5h) sont trop long en plus elle nécessite une température de 150°C.

B.1.5. Comparaison entre la composition en acides gras d'huile d'olive et d'huile d'amande :

Nous notons la présence à des proportions très variée, de neuf acides gras habituellement rencontrés dans les huiles végétales. Il s'agit en l'occurrence des acides oléique, palmitique et linoléique, fortement représentés, et, à des proportions faibles, les acides myristique, palmitoléique, stéarique, linoléique, arachidique et gadoléique .

Les acides gras saturés dans nos huiles sont acides myristique, palmitique, stéarique, et arachidique dont les proportions sont 7.45% pour l'huile d'amande et 17,9% pour l'huile d'olive. L'acide palmitique étant le composé majoritaire parmi les acides gras saturés .Il représente 5.69% pour l'huile d'amande et 15.14 % pour l'huile d'olive .l'acide stéarique est détecté dans les deux huiles mais avec de proportion faible ne dépassant pas 1.2%. L'acide myristique et arachidique ont des proportions très faible 0.25%.

Concernant les acides gras insaturés, les acides palmitoléique, oléique, linoléique et linoléique, sont détectés dans les deux huiles. Il représentent un pourcentage totale 92.7 dans l'huile

d'amande et 82.2 % dans l'huile d'olive .Ils sont représentés essentiellement par l'acide oléique (18 :1), et l'acide linoléique (18 :2).

Il est crucial d'indiquer que le rapport acide gras insaturés/acides gras saturés est élevé pour l'huile d'amande (12.44%) par rapport à l'huile olive 4.6%.

Remarquablement, plus de 90% des acides gras sont insaturés (oléique et linoléique). La teneur élevée en acide oléique (monoinsaturée) rend l'huile d'amande plus résistante à l'oxydation que l'huile d'olive. Par conséquent, plusieurs auteurs affirment que l'huile d'amande représente un bon substitut à l'huile d'olive dans l'alimentation, afin d'éviter le goût d'olive qu'ils décrivent comme désagréable.

Conclusion générale

Au cours de ce travail. Nous avons utilisé trois méthodes pour la préparation des esters méthylique à partir deux échantillons (huile d'olive et huile amande) et acide oléique utilisé comme standard. L'analyse de nos EMAG est réalisée par la chromatographie en phase gazeuse.

Après comparaison entre les résultats des trois méthodes pour estérification des deux échantillons (huile d'olive et huile amande), nous avons trouvé que la méthode de KOH/MeOH a donné de bons résultats. Les pourcentages obtenus des esters méthyliques sont en accord aux valeurs répertoriés dans les références [22,23et 24]. La composition des acides gras insaturés est de 92,7% dans l'huile amande et 82.2 % dans l'huile d'olive. Ils sont représentés essentiellement par l'acide oléique (18 :1), et l'acide linoléique (18 :2). Ces teneurs en acide insaturés montrent l'importance de ces huiles de point de vue alimentaire. Ces huiles contiennent aussi des quantités d'acides gras saturés 17,9 % dans l'huile d'olive et 7,45% dans huile d'amande.

L'estérification par les deux autres méthodes est moins efficace. En effet dans certains cas, la teneur des acides gras dépasse les valeurs maximales de référence, et d'autres cas quelques acides gras sont absents.

Il faut noter aussi que le choix de la méthode de préparation des esters méthyliques d'acides gras influe beaucoup sur la composition d'huile en acides gras. Les différences de teneur d'acide gras entre les trois méthodes suivantes sont observées : 15,92 % entre BF3 et KOH et 35,6 % entre BF3 et BMK10 pour acide oléique et 15 % entre BF3 et KOH et 15,6 % entre BF3 et BMK10 pour acide linoléique.

Les résultats obtenus et discutés sont très importants pour le développement de systèmes catalytiques pour la production de EMAG et biodiesel qui peuvent être très appropriés pour l'estérification, la transestérification et pour les réactions simultanées d'estérification / transestérification .

Références bibliographiques

- [1]: **J.Harwood, R.Aparicio**; Handbook of Olive Oil. Springer Science+Business Media .New York.(2013).170 P
- [2]: **O.ZOVI** ; Fonctionnalisation et photopolymérisation de l'huile de lin en vue de l'élaboration de nouveaux matériaux sans émission de composés organiques volatils (COV). Institut national des sciences appliquées de Rouen. (27.11.2009).
- [3]: **J.L.Guingnard** ; Abrégé de Phytochimie. Ed .Masson. Paris (1985). 25-29 P.
- [4]: **J.P.Helme, J.Chiroize** ; Les Acides Gras Polyinsaturés a Longue chaîne. Application en Cosmétologie. Association Française de Cosmétologie. Symposiu Bordeaux.(1984).107P.
- [5]: **N.O.Sonntag**; Structure and Composition of Fats and Oils. In: Bailey's Industrial Oil and Fat Products.Volume .D. Swern, Ed. Fourth Edition, John Wiley & Sons, New York.(1979).
- P.B.Rasmussen**; Friis.EAn LCA of vegetable cleaning agents used in the graphic industry - A pilot study. Chemiewinkel. Research and Consultancy Centre on
- [6]: Chemistry. Occupational Health and Environment. University of Amsterdam. (1994).
- [7]: **B.D.Fatima, D.Bégin, M.Gérin** ; La substitution des solvants par les esters méthyliques d'acides gras d'huiles végétales. Bilans de connaissances, IRSST. (2010).
- [8]: **G.C.Gervajio**; Fatty Acids and Derivatives from Coconut Oil. In: Bailey's Industrial Oil and Fat Products. Industrial and Nonedible Products from Oils and Fats. F. Shahidi. Ed. Sixth Edition. John Wiley & Sons. Hoboken, NJ. (2005). pp. 1-56.
- [9]: **A, Karleskind, Manuel** ; des corps gras. tome 1. Lavoisier. Paris. (1992).

- [10]: **A.tautz et al**; Handbook Vegetable Oil Esters - Innovative Products in Metal Cleaning. (2002).
- [11]: **S.SAKRANE**; Préparation, caractérisation et réactivité catalytique des nanoparticules d'or supportées sur argile. Université Ferhat Abbas Sétif -1 (Algeria). (2014).
- [12]: **Z.Benziane** ; Recuperation de métaux lourds par l'argile de magnesia modifiée : cas du cuivre et du plomb. Université d'Oran .(2006). (Mémorial de Magister).
- [13]: **M.A. Olutoye et al**; Synthesis of fatty acid methyl esters via the transesterification of waste cooking oil by methanol with a barium-modified montmorillonite K10 catalyst. University Sains Malaysia Saudi Arabia. 28 August (2015).
- [14]: **M.Vinicius.Mello et al**; Metal oxides as heterogeneous catalysts for esterification of fatty acids obtained from soybean oil. Laboratório de Materiais Combustíveis. Instituto de Química. Universidad de Brasília. (29 August 2010).
- [16]: **M.Olle** ; Analyse des corps gras. Technique de l'Ingénieur. Paris.1996. P5.
- [17]: **F.Rouessac, A. Rouessac** ; Analyse chimique : méthodes et techniques instrumentales modernes. Ed : Dunod. (2000). 430p.
- [18]: **M.Mimoun**; Statut en acides gras polyinsaturés et bénéfiques d'une nutrithérapie à base de glycérophospholipides enrichis en acide docosahexaénoïque chez un modèle murin de mucoviscidose. Université de la Méditerranée Aix-Marseille. (2010) II. 119 p.
- [19]: **T.F.Dossi et al**; Simulation of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification for fine-chemical and biodiesel industrial production. Applied Catalysis B: Environmental.(2006).
- [20]: **R. RICHARD** ; Transestérification éthanolique d'huile végétale dans des microréacteurs : transposition du batch au continu. Doctorat de l'université de Toulouse.
- [21]: **M.Khan, S. Yusup, A.Murni**, Acid esterification of a high free fatty acid crude palm oil and crude rubber seed oil blend: Optimization and parametric analysis. Universiti Teknologi PETRONAS, Chemical Engineering, Malaysia.(2010).

- [22]: **Provital group**. Sweet Almond oil.2004,[wwwcenterhem.com/Products/DownloadFile.aspx?FileID](http://www.centerhem.com/Products/DownloadFile.aspx?FileID).
- [23]: **Ö.Beyhan,M.Aktaş,N.Yilmaz**, Determination of fatty acid compositions of some important almond (*Prunus amygdalus L.*) varieties selected from Tokat province and Egean region of Turkey.Journal of Medicinal Plants Research Vo.(2011).
- [24]: **N.Sinh et al**; Handbook of vegetables and vegetable Processing, Edition first published, (2011).
- [25]: **F.David**, Research Institute for chromatography.Agilent Technologies.
- [26]: **W.J.Hong, S. Iwamoto, M. Inoue**; Catalysis Letters, (2010).
- [27]: **O. MORI** ; Huiles et corps gras végétaux : ressources fonctionnelles et intérêt nutritionnel.Xavier PAGES-XATART-PARES. France. (2012).

ملخص:

في هذا العمل نحن مهتمون بأسترة الأحماض الدهنية لزيوت النباتية بواسطة ثلاث طرق :طريقة ثلاثي فلوريد البورون و طريقة هيدروكسيد البوتاسيوم ميثانولي و طريقة الحافز مونتموريلونيت k10 المعدل بالباريوم اظهر تحليل استرات الميثيل بواسطة CPG ان طريقة هيدروكسيد البوتاسيوم ميثانولي اعطت نتائج جيدة تتفق مع مراجع بالإضافة الى ذلك، طرق الأخرى تتطلب الكثير من الوقت و درجة حرارة عالية

كلمات مفتاحية : الأحماض الدهنية، استر الميثيل، الأسترة، الأسترة العابرة و المحفز

Résumé :

Dans le présent travail nous nous sommes intéressé à l'estérification des acides gras des huiles végétales par trois méthodes : la méthode du BF₃, la méthode du KOH méthanolique et la méthode catalytique BMK10. L'analyse des esters méthyliques par CPG ont montré que la méthode du KOH méthanolique a donné de bons résultats conformes à la bibliographie.

En plus, les deux autres nécessitent beaucoup de temps et des conditions de température élevées.

Mots clés : acide gras, ester méthylique, estérification et tranestérification, catalyseur.

Summary:

In this work we have been interested in the esterification of fatty acids in vegetable oils by three methods: the BF₃ method, the methanolic KOH method and the BMK10 catalytic method. Analysis of the methyl esters by GPC showed that the methanolic KOH method yielded good results in accordance with the bibliography.

In addition, the other two require a lot of time and high temperature conditions.

Key words: fatty acid, methyl ester, esterification and transesterification, catalyst.

