



SYNTHESE DE NOUVEAUX BIOCARBURANTS A BASE DE CNSL

MEMOIRE POUR L'OBTENTION DU
MASTER EN ENERGIE
OPTION : GENIE ENERGETIQUE

Présenté et soutenu publiquement le [10/07/2015] par

Nabonswendé Aïda Nadège OUEDRAOGO

Travaux dirigés par : **Dr Igor OUEDRAOGO**, Enseignant
chercheur 2ie

Dr Yohan RICHARDSON, Enseignant
chercheur 2ie

Jury d'évaluation du stage :

Présidente : Dr. Sylvie MOURAS

Membres et correcteurs : Dr. Wilfried MOUSSAVOU

Dr. Yohan RICHARDSON

Promotion [2014/2015]

*Le savant n'est pas celui qui fournit les vraies réponses;
C'est celui qui pose les vraies questions.*

Claude LEVI-STRAUSS

Celui qui trouve sans chercher est celui qui a longtemps cherché sans trouver.

Gaston BACHELARD

Ce que je sais c'est que je ne sais rien.

SOCRATES

DEDICACES

A mes très chers parents, **Tasséré OUEDRAOGO** et **Haguiratou SANKARA**, pour leur amour et soutien inconditionnel, recevez ici l'expression de mon profond respect et de toute ma gratitude. Je n'ai jamais manqué de rien grâce a vous. Vous êtes mon modèle et inspiration. Puisse ce travail être à la hauteur des efforts que vous avez fourni pour mon éducation. Je vous aime.

A ma sœur **Safiétou Gertrude OUEDRAOGO** et à mon frère **Ben Rahim Dimitri OUEDRAOGO**, merci pour votre amour fraternel. Restons toujours unis.

A ma très grande Amie **Constance Satio Rachida KONE**, tant d'années passées ensemble. Merci pour cette belle amitié. Puisse-t-elle perdurer à travers le temps.

REMERCIEMENTS

Avant tout, je souhaite adresser mes sincères remerciements à mes encadreurs **Dr Igor OUEDRAOGO** et **Dr Yohan RICHARDSON** pour m'avoir accordé leur confiance en me permettant de réaliser ce stage ainsi que pour leur encadrement et leur grand suivi tout au long de mes travaux.

J'adresse aussi mes remerciements à tout le personnel du Laboratoire Biomasse Energie Biocarburant (Enseignants, Chercheurs, Techniciens) dirigé par **Dr Sayon Dit Sadio SIDIBE** pour leur disponibilité tout au long de mon stage.

J'exprime ma profonde gratitude à **David Blaise TSUANYO** pour tout son soutien, sa disponibilité, ses conseils, et orientation durant mes deux années de Master. Cela me fut d'une grande aide.

Je ne manquerai d'exprimer ma reconnaissance à mes collègues stagiaires du LBEB ainsi qu'à tous les doctorants du LBEB en particulier **Eric Serges NOUMI** pour sa gentillesse et sympathie. Merci pour la bonne ambiance.

Je ne pourrai terminer ces remerciements sans y associer tout le corps enseignant, le personnel administratif du 2iE, mes collègues stagiaires du LESEE et de la promotion. A toutes et à tous je leur dis merci pour tout.

RESUME

Les industries agroalimentaires de noix d'anacarde produisent d'énormes quantités de déchets de coques d'anacarde. Ces dernières contiennent du *Cashew Nut Shell Liquid* (CNSL), un liquide très visqueux et corrosif qui rend difficile la valorisation des coques, et dont la demande sur le marché international est fluctuante. Ainsi, une nouvelle valorisation énergétique du CNSL, liquide à fort pouvoir calorifique, est une solution attractive à la problématique de sa gestion tout en répondant à un besoin de carburants pour l'électrification. Cette présente étude à caractère exploratoire avait ainsi pour objectif de tester une voie originale de production d'un biocarburant à partir du CNSL. Notre approche au cours de ce travail a été de réduire l'acidité et la viscosité du CNSL à travers des réactions d'estérification en présence de catalyseurs acides et basiques ; puis de procéder à la caractérisation du produit obtenu. L'estérification a été réalisée dans des conditions douces de température et de pression sur différents types d'échantillons : le CNSL de la société ANATRANS, le CNSL extrait à l'éthanol et l'acide anacardique préalablement extrait. Les résultats ont montré que le CNSL obtenu par extraction à l'éthanol est riche en acide anacardique alors que celui d'ANATRANS en contient très peu, expliquant l'absence d'une réaction d'estérification. D'autre part, la caractérisation physico-chimique du produit obtenu de l'estérification éthylique du CNSL montre aussi une estérification partielle de l'acide anacardique dans les conditions expérimentales suivantes : 5 mL de CNSL, 50 mL d'éthanol, 15% H₂SO₄, 70°C, 100 heures de réaction. A l'issue de cette étude, des recommandations ont été proposées pour améliorer la réaction d'estérification et développer un procédé de valorisation du CNSL en biocarburant.

Mots Clés :

-
- 1- CNSL**
 - 2 - Coques d'anacarde**
 - 3 - Biocarburant**
 - 4 - Estérification**
 - 5- Acide anacardique**

ABSTRACT

The food industry of cashew nuts produces huge amounts of waste cashew nut shells. These contain the Cashew Nut Shell Liquid (CNSL), a highly viscous, corrosive liquid which makes it difficult valorization of shells and whose demand in the international market is fluctuating. Thus, a new energy valorization of CNSL, a high calorific value liquid, is an attractive solution to the problem of its management while responding to a need for fuels for electrification. This present study was exploratory and designed to test a novel way of producing biofuel from CNSL. Our approach in this work was to reduce the acidity and viscosity of CNSL through esterification reactions in the presence of acid and basic catalysts; then proceeding to the characterization of the product obtained. The esterification was carried out under mild conditions of temperature and pressure on different types of samples: CNSL from the ANATRANS society, CNSL extracted with ethanol and anacardic acid beforehand extracted. The results showed that the CNSL obtained by ethanol extraction is rich in anacardic acid while that of ANATRANS contains very little, explaining the absence of an esterification reaction. Moreover, the physic-chemical characterization of the product obtained from ethyl esterification of CNSL also shows a partial esterification of anacardic acid in the following experimental conditions: 5 ml of CNSL, 50 mL of ethanol, 15% H₂SO₄, 70 ° C, and 100 hours of reaction. Following this study, recommendations have been proposed to improve the esterification reaction and develop a process to convert CNSL into biofuel.

Key words:

- 1 – CNSL
- 2 - Cashew nut shell
- 3 - Biofuel
- 4 - Esterification
- 5 – Anacardic acid

LISTE DES ABREVIATIONS

ANAC	:	Analysis Compared (Laboratoire d'analyse carburants et lubrifiants)
BtL	:	Biomass to Liquid
CNSL	:	Cashew Nut Shell Liquid
CO₂	:	Dioxyde de Carbone
dTG	:	dérivé Thermogravimétrique
H₂SO₄	:	Acide sulfurique
HCl	:	Chlorure d'hydrogène
KOH	:	Hydroxyde de potassium
kPa	:	Kilos Pascale
LBEB	:	Laboratoire Biomasse Energie et Biocarburant
LESEE	:	Laboratoire Energie Solaire et Economie d'Energie
<i>M</i>_{CNSL}	:	Masse de Cashew Nut Shell Liquid
<i>M</i>_{Coques}	:	Masse de coques d'anacardes
NaOH	:	Hydroxyde de sodium
<i>τ</i>_{CNSL}	:	Taux d'extraction du Cashew Nut Shell Liquid
NO_x	:	Monoxyde d'azote
<i>r</i>_{CNSL}	:	Rendement d'extraction du Cashew Nut Shell Liquid
SONABEL	:	Société Nationale Burkinabè d'Electricité
SO_x	:	Monoxyde de soufre
%m	:	Pourcentage massique

TABLE DES MATIERES

DEDICACES	II
REMERCIEMENTS	III
RESUME	IV
ABSTRACT.....	V
LISTE DES ABREVIATIONS	VI
TABLE DES MATIERES	VII
LISTE DES TABLEAUX.....	IX
LISTE DES FIGURES	X
INTRODUCTION	1
I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	5
I.1. LES BIOCARBURANTS	5
<i>I.1.1. Les biocarburants de première génération</i>	<i>5</i>
I.1.1.1. Le bioéthanol.....	5
I.1.1.2. Les huiles végétales	6
I.1.1.3. Le biodiesel	6
<i>I.1.2. Les biocarburants de seconde génération</i>	<i>7</i>
I.2. REACTION D'ESTERIFICATION.....	7
I.2.1. <i>Influence de la température</i>	<i>8</i>
I.2.2. <i>Influence d'un catalyseur</i>	<i>8</i>
I.2.3. <i>Influence du ratio molaire des réactifs.....</i>	<i>9</i>
I.2.4. <i>Influence de la nature des réactifs.</i>	<i>9</i>
I.3. ETAT DE L'ART SUR LE CNSL	10
I.3.1. <i>Généralités sur l'anacardier</i>	<i>10</i>
I.3.2. <i>Valorisation énergétique de coques d'anacarde</i>	<i>12</i>
I.3.2.1. Valorisation énergétique des coques par combustion directe	12
I.3.2.2. Valorisation énergétique des coques par gazéification.....	13
I.3.2.3. Valorisation énergétique des coques par pyrolyse	13
I.3.3. <i>Extraction du CNSL</i>	<i>13</i>

I.3.3.1.	Extraction du CNSL par solvant	13
I.3.3.2.	Extraction thermique du CNSL.....	14
I.3.3.3.	Extraction mécanique du CNSL.....	15
I.3.4.	<i>Composition chimique et caractéristiques du CNSL</i>	15
I.3.5.	<i>Travaux réalisés sur l'utilisation du CNSL comme carburant</i>	18
I.3.6.	<i>D'autres applications du CNSL</i>	19
I.4.	SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.....	19
II.	MATERIELS ET METHODES.....	21
II.1.	PREPARATION DES ECHANTILLONS.....	21
II.2.	PRODUCTION DU BIODIESEL.....	21
II.2.1.	<i>Extraction du CNSL</i>	21
II.2.2.	<i>Extraction de l'acide anacardique</i>	22
II.2.3.	<i>Réaction d'estérification</i>	23
II.3.	CARACTERISATION DES PRODUITS OBTENUS.....	24
II.3.1.	<i>Analyse thermogravimétrique</i>	24
II.3.2.	<i>Analyse chromatographique sur couche mince (CCM)</i>	24
II.3.3.	<i>Détermination de l'acidité</i>	26
II.3.4.	<i>Détermination de la viscosité</i>	28
III.	RESULTATS-ANALYSES ET DISCUSSIONS.....	29
III.1.	ETUDE PRELIMINAIRE SUR LE CNSL TECHNIQUE.....	29
III.2.	EXTRACTION A L'ETHANOL ET CARACTERISATION DU CNSL	31
III.3.	EXTRACTION DE L'ACIDE ANACARDIQUE DU CNSL EXTRAIT A L'ETHANOL.....	34
III.4.	ESTERIFICATION DE L'ACIDE ANACARDIQUE ET DU CNSL BRUT	36
III.4.1.	<i>Estérification de l'acide anacardique</i>	36
III.4.2.	<i>Estérification du CNSL</i>	39
III.5.	CARACTERISATION DES PRODUITS	40
	CONCLUSION.....	42
	PERSPECTIVES	43
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	44
	ANNEXES	A

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Taux d'avancement final de l'estérification de l'acide éthanoïque en fonction du ratio molaire(acide éthanoïque et éthanol).....	9
Tableau 2 : influence de la classe de l'alcool sur le rendement d'estérification d'un acide ...	10
Tableau 3 : Analyses élémentaires des coques d'anacardes.....	12
Tableau 4 : Répartition de la composition chimique des types de CNSL	15
Tableau 5 : Propriétés physicochimiques du CNSL naturel comparé à celles du gazole	17
Tableau 6: Résumé des valeurs de caractérisation	40

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Illustration de la provenance du CNSL	2
Figure 2 : Répartition géographique de la production de noix d'anacarde dans le monde en 2012	11
Figure 3: Mécanisme d'extraction par le CO ₂ super critique	14
Figure 4: Composition chimique du CNSL	16
Figure 5 : Décarboxylation de l'acide anacardique	17
Figure 6 : Coques d'anacarde concassées	21
Figure 7 : Schéma d'extraction de l'acide anacardique	22
Figure 8: Analyseur thermogravimétrique	24
Figure 9 : Représentation d'une plaque d'analyse CCM	26
Figure 10 : Titration acido-basique	27
Figure 11 : Viscosimètre	28
Figure 12 : Thermogrammes du CNSL technique et du milieu de réaction	29
Figure 13 : Analyse CCM du CNSL technique et du milieu réactionnel après estérification ..	30
Figure 14 : CNSL extrait à l'éthanol	31
Figure 15: Thermogrammes thermogravimétriques du CNSL technique et du CNSL extrait à l'éthanol	32
Figure 16 : Analyse CCM du CNSL technique et CNSL extrait à l'éthanol	33
Figure 17: Anacardate de calcium	34
Figure 18: Extraction liquide-liquide	35
Figure 19 : Analyse CCM du CNSL extrait à l'éthanol et de l'acide anacardique	36
Figure 20 : Analyse CCM de l'acide anacardique extrait et du milieu de réaction après estérification	37
Figure 21 : Analyse CCM de l'acide anacardique extrait et du milieu de réaction après estérification	38
Figure 22 : Analyse CCM de l'acide anacardique et des milieux réactionnels après estérification	39
Figure 23: Analyse CCM du CNSL extrait et du milieu de réaction d'estérification	40

INTRODUCTION

L'Afrique est le continent ayant le moins accès à l'énergie au monde, et cela se matérialise par son taux d'électrification moyen d'environ 42% (**Boiteau, 2013; Vallon, 2015**) comparé à l'Amérique, l'Europe, et l'Asie qui ont en moyenne des taux d'électrification supérieure à 80%. Au Burkina Faso, le taux global d'électrification est environ 20 % avec 16% en zone urbaine et moins de 5% en zone rurale (**Sonabel, 2010**) . Dans le but de résoudre ce problème qui constitue un frein au développement économique de ce pays, l'utilisation des groupes électrogènes est prônée comme une des solutions au problème d'électrification dans les zones rurales. Cependant, ces groupes fonctionnent généralement au diesel ce qui constitue un souci pour le Burkina Faso vu qu'il n'est pas un pays producteur de pétrole. Compte tenu des incessantes crises d'approvisionnement de ces énergies fossiles liées aux nombreuses crises économiques et géopolitiques, ainsi qu'aux fluctuations des prix sur le marché mondial, il est donc nécessaire de trouver des substituts aux combustibles fossiles. L'industrie agroalimentaire burkinabè avec les filières karité, mangue, riz et anacarde est en plein essor, et sa demande en énergie est croissante. Cependant l'accès à l'énergie des différentes unités de production pour une industrialisation à moyenne ou grande échelle de ces filières est limité, ce qui limite la transformation locale de différentes productions. Paradoxalement, ces filières de production sont génératrices de grandes quantités résidus agricoles tels que la balle de riz, les tourteaux et les coques de karité, les coques de noix d'anacarde, qui représentent des sources potentielles d'énergie renouvelable

Le cas des coques de noix d'anacarde de la filière anacarde spécialisée dans la production de noix de cajou a retenu notre attention. En 2012 le Burkina a produit près de 30.000 tonnes d'amandes d'anacarde (**Ricau, 2013**) ce qui aurait générer plus de 210.000 tonnes de coques si on considère que la coque représente environ 70% de la masse de la noix. La coque d'anacarde est une biomasse lignocellulosique et représente une source potentielle d'énergie, qui malheureusement est peu ou inexploitée à l'heure actuelle. Le problème est que les coques d'anacarde ne peuvent pas être valorisées pour la production d'énergie par simple combustion ou gazéification à cause de la quantité importante de baume ou CNSL (Cashew Nut Shell

Liquid) qu'elles referment. Le CNSL est huile essentielle dense, visqueuse et riche en matières phénoliques (acide anacardique, cardanol, cardol) qui est contenue dans la partie spongieuse des coques de noix d'anacarde comme représenté sur la **Figure 1**. Celui-ci produit par combustion une épaisse fumée acide qui est nocive pour l'homme et l'environnement (**Tagutchou et Naquin, 2012**) Cela implique que la valorisation énergétique de la coque d'anacarde nécessite donc l'extraction préalable du CNSL.

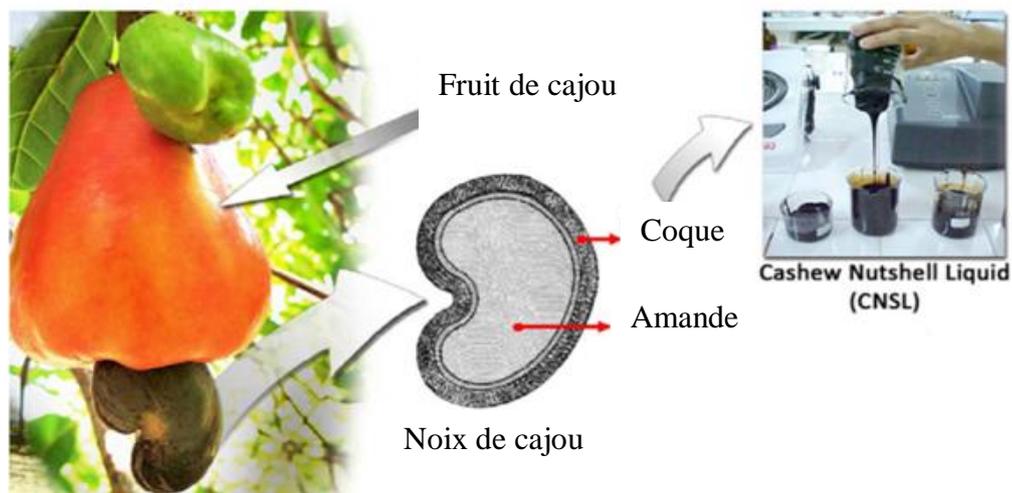


Figure 1: Illustration de la provenance du CNSL (Lomonaco et al., 2012)

Par ailleurs, le CNSL et ses produits dérivés comme le cardanol sont demandés sur les marchés américains, indiens et asiatiques pour des applications industriels dans la fabrication de polymères, de revêtement isolant électrique et de certains précurseurs chimiques. Mais comme cette demande du marché est soumise à d'importantes fluctuations, cela n'encourage pas les sociétés de transformation ouest africaines à mettre en œuvre l'extraction et la transformation du CNSL dans leurs unités. La caractérisation physicochimique du CNSL révèle que celui-ci possède un pouvoir calorifique (39,3 MJ/kg) proche de celui du diesel (42,7 MJ/kg) (**Da Silva et De Matos, 2009**). Ce qui fait de lui un potentiel combustible pour la production d'énergie dans les moteurs diesel. Dans ce contexte, une valorisation énergétique du CNSL pourrait être envisagée. Cela permettrait d'alléger la demande en énergie au niveau des unités de production tout en tirant profit d'une ressource potentielle qui est disponible sur place. Cependant, cette caractérisation montre aussi que le

CNSL ne peut être directement utilisé comme substituant au diesel. Et ceci pour deux principales raisons:

1. l'acidité du CNSL est très élevée, ce qui le rend corrosif pour les équipements métalliques du moteur
2. sa viscosité à 40°C est de 70 fois supérieure à celle du gasoil. Une aussi forte viscosité rend impossible l'utilisation directe dans le moteur.

La solution communément rencontrée pour permettre l'utilisation carburant du CNSL dans les moteurs diesels est l'incorporation de ce dernier au diesel ou d'autres huiles végétales (**Da Silva et De Matos, 2009; Kasiraman et al., 2012; Mallikappa et al., 2012**). Sauf que cette méthode a des limites. D'une part elle ne permet le mélange du CNSL au gasoil que dans de faible proportion, inférieure à 10% m/m et d'autre part, l'acidité du mélange reste souvent supérieure à celle requise par les normes internationales (**Araújo da Silva et Xavier de Matos, 2009**).

Pour permettre de baisser l'acidité du CNSL et permettre son utilisation carburant, l'estérification avec un alcool peut être envisagée. Le CNSL est naturellement constitué d'acide anacardique à plus de 70% (**Das et al., 2004; Gaurav KUMAR, 2010**). L'acide anacardique est un acide organique portant des fonctions carboxyliques estérifiables. Estérifier cette fonction reviendrait à baisser considérablement à la fois l'acidité du CNSL et sa viscosité. Il existe des interactions intermoléculaires dues à la présence de ces fonctions carboxyliques qui sont responsables d'associations entre molécules et qui jouent un rôle important dans la viscosité du CNSL. L'estérification du CNSL apparaît comme une voie innovante et prometteuse pour l'obtention d'un biocarburant ayant des propriétés compatibles avec un moteur diesel et qui pourrait être directement utilisé sans la nécessité de faire des mélanges.

Ainsi la présente étude sur la synthèse de nouveaux biocarburants à base de CNSL a pour objectif principal la mise en œuvre d'une méthode innovante de production de biocarburant à partir du CNSL basée sur l'estérification de l'acide anacardique en catalyse homogène. Les objectifs spécifiques étant de :

- ❖ réaliser des réactions d'estérification
- ❖ caractériser les différents produits obtenus

Notre travail repose essentiellement sur deux hypothèses :

- ✓ l'estérification de l'acide anacardique conduit à une réduction de l'acidité et de la viscosité du CNSL
- ✓ les produits synthétisés ont des caractéristiques similaires à celles du diesel

I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. LES BIOCARBURANTS

Les biocarburants sont des vecteurs d'énergies liquides issus de la biomasse¹ qui sont assimilés à des énergies propres du fait de leur faible production de gaz à effet de serre. En effet, seuls du CO₂, de la vapeur d'eau et une très faible quantité d'oxydes azotés et soufrés (NO_x ; SO_x) sont produits lors de leur combustion. Ainsi leur utilisation dans le secteur du transport contribuerait à réduire les émissions des gaz à effet de serre tout en limitant la dépendance des pays non producteurs de pétrole vis-à-vis des produits pétroliers.

Il existe principalement deux filières de biocarburants : les biocarburants de première génération et ceux de seconde génération.

I.1.1. Les biocarburants de première génération

Les biocarburants dits de première génération sont des biocarburants obtenus à partir de d'une partie de la plante, principalement de la partie la plus noble de la plante souvent destiné à la consommation (graines, fruit, racine, etc.). En attendant l'arrivée des biocarburants de 2^{ème} génération en cours de développement qui seront produits à partir de résidus agricoles, les biocarburants de première génération communément rencontrés et déjà disponibles sur le marché sont le bioéthanol, l'huile végétale et le biodiesel.

I.1.1.1. Le bioéthanol

Le bioéthanol est de nos jours le principal biocarburant connaissant un développement industriel important. Il est produit par fermentation des matières végétales riches en sucres (betterave, canne à sucre) ou en amidon (manioc, blé, pomme de terre). Le bioéthanol peut aussi être obtenu à partir de la biomasse cellulosique, mais les procédés utilisant cette dernière sont encore en développement (**Balat, 2011**)

Le bioéthanol est adapté pour une utilisation sur les moteurs à essence. Son haut indice d'octane permet un fonctionnement plus efficace des moteurs à essence (**Melzer, 2013**).

¹ Ici la biomasse renvoie à de la matière organiques d'origine végétale ou animale, utilisées à des fins énergétiques ou agronomiques

Cependant les moteurs du parc automobile actuel ne sont compatibles qu'avec l'utilisation de bioéthanol en mélanges avec l'essence à hauteur de 10% v/v de bioéthanol contenu dans l'essence. Avec ce taux d'incorporation de bioéthanol le moteur n'a pas besoin d'être adapté. Au-delà, la nécessité d'effectuer de lourdes modifications du moteur s'impose. C'est le cas de la technologie «Flex-fuel cars» qui est la seule technologie disponible qui permet de faire fonctionner les moteurs essence avec des mélanges allant jusqu'à 85% v/v au moyen d'un dispositif d'injections, de capteurs électroniques spécifiques et d'une informatique supplémentaire permettant la détection du mélange bioéthanol-essence et l'ajustement automatiquement du fonctionnement du moteur.

1.1.1.2. Les huiles végétales

L'inventeur Rudolph Diesel a été le premier à introduire l'utilisation des huiles végétales comme carburants il y'a près d'une centaine d'années (**Da Silva et De Matos, 2009; Tran, 2003**). Les huiles végétales sont généralement extraites mécaniquement (pressage) ou au solvant à partir des graines ou de la pulpe de fruits de biomasses dites oléagineuses telles que le coton, le palmier à huile, le ricin, l'arachide, le tournesol etc.).

Les huiles végétales sont utilisées en remplacement du gazole dans les moteurs diesels stationnaires ou automobiles sans modification majeure du moteur (**Vedharaj et al., 2014**). Pour une utilisation d'huile végétale en substitution complète (100%) du gazole, l'installation d'un kit de bicarburation est nécessaire, tandis que pour une utilisation en mélange inférieur à 30% avec le gazole, il n'y a aucun besoin de modification du moteur.

Le principal inconvénient de l'utilisation des huiles végétales est sa forte viscosité qui est de 11 à 17 fois plus élevée que le diesel (**Blin et al., 2013**). Cette forte viscosité des huiles végétales pose des problèmes de pompage, d'injection, d'atomisation et de combustion au cours du fonctionnement du moteur pouvant l'endommager sur le long terme.

1.1.1.3. Le biodiesel

Le biodiesel est un mélange d'esters des acides gras contenus dans les huiles végétales. Du fait de ses propriétés physico-chimiques très proches du diesel, c'est un excellent biocarburant pour les moteurs diesels car celui-ci peut être utilisé seul ou en mélange et sans modifications majeures du moteur. Le biodiesel est obtenu par transestérification des triglycérides des huiles

végétales avec un alcool, généralement en présence d'un catalyseur². Les triglycérides sont les constituants majoritaires des huiles végétales et des graisses animales, et les catalyseurs souvent mis en œuvre au cours de la réaction de transestérification peuvent être de nature chimique ou biologique, en phase homogène ou hétérogène (**Tran, 2003**).

L'alcool le plus utilisé dans la production du biodiesel est le méthanol, cependant le méthanol est neurotoxique et possède une empreinte carbone négative car il est principalement issu de l'industrie pétrochimique. Ainsi donc, pour des raisons de santé et d'environnement, le méthanol pourrait être remplacé par l'éthanol, un alcool non toxique, qui peut être produit à partir de la biomasse tel que présenté précédemment (cf. section I.1.1.1). De plus, remplacer le méthanol par l'éthanol permettrait l'obtention d'un biodiesel 100% d'origine végétale.

I.1.2. Les biocarburants de seconde génération

Des travaux de recherches tentent de développer des procédés de production de biocarburants dits de 2nd génération afin de réduire les risques d'interférences entre la production de biocarburants et les filières agricoles à vocation alimentaire. Les biocarburants de première génération utilisent très souvent la partie noble de la plante (partie comestible), ce qui peut entraîner une compétition entre l'usage alimentaire et les applications carburant de la biomasse.

Les procédés de production de biocarburants dits de 2nd génération se concentrent donc sur l'obtention des biocarburants à partir de ressources non alimentaires (**Tran, 2003**) tels que le bois, ou les résidus agricoles et forestiers.

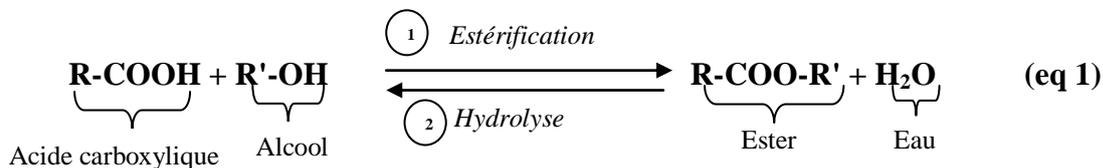
La fabrication de ce type de biocarburant est toujours au stade de recherche et développement et comporte deux filières de production possibles : la filière thermochimique pour la production de diesel de synthèse BtL et la filière biochimique pour la production d'éthanol cellulosique.

I.2. REACTION D'ESTERIFICATION

La réaction d'estérification est une réaction chimique au cours de laquelle un acide

² Composé capable d'augmenter la vitesse d'une réaction chimique.

carboxylique réagit avec à un alcool pour donner un ester et de l'eau suivant l'équation bilan ci-dessous (eq 1). La réaction de transestérification est une réaction réversible. Sa réaction inverse est l'hydrolyse de l'ester.



Cette réaction est généralement limitée, athermique, et lente, pouvant prendre plusieurs jours pour atteindre l'état d'équilibre³ à température ambiante (**Lamartine et Scharff, 1998**).

Plusieurs paramètres influencent le processus de la réaction d'estérification ; les principaux étant la température, le type de catalyseur, le milieu réactionnel initial (ratio molaire acide/alcool) et la nature des réactifs.

1.2.1. Influence de la température

L'élévation de la température augmente la vitesse de réaction et permet ainsi d'atteindre l'état d'équilibre plus rapidement sans que la composition à l'équilibre ne soit modifiée.

Lorsque la réaction se fait en catalyse basique, la température de réaction adoptée est généralement la température d'ébullition du solvant utilisé et à pression atmosphérique (**Hamad, 2009**). Les températures d'ébullition du méthanol et de l'éthanol étant respectivement de 65°C et 78°C, les réactions sont réalisées généralement à 60°C avec du méthanol et à 70-75°C avec de l'éthanol (**Richard, 2011**).

En catalyse acide, pour augmenter le rendement des esters formés, des températures plus élevées de l'ordre de 120°C sont recommandées car la réaction est beaucoup plus lente (**Hamad, 2009**).

1.2.2. Influence d'un catalyseur

Un catalyseur est une espèce chimique, introduite dans le milieu réactionnel, qui a pour effet d'augmenter la vitesse d'une réaction thermodynamiquement possible.

³ L'état d'équilibre est atteint lorsque la vitesse de la réaction dans le sens directe (formation de l'ester) est égale à celle de la réaction dans le sens inverse (hydrolyse)

L'estérification étant une réaction thermodynamiquement favorable et très lente, elle peut être accélérée grâce à l'utilisation de catalyseurs pouvant être de nature acides tels que l'acide sulfurique (H₂SO₄,) ou l'acide perchlorique H₃PO₄ qui sont les plus réactifs (**Lamartine et Scharff, 1998**)

1.2.3. Influence du ratio molaire des réactifs

La composition initiale du système c'est-à-dire la quantité d'alcool et d'acide utilisée influe énormément sur le taux d'avancement final (composition du système à l'équilibre) de la réaction. En effet, généralement plus la quantité d'un des réactifs est en excès, plus le taux d'avancement final est élevé, donc plus d'esters formés. La même remarque est valable (avec des valeurs numériques différentes) pour la réaction d'hydrolyse de l'ester.

Le **Tableau 1** montre les valeurs concernant un mélange d'acide éthanoïque et d'éthanol, ce qui permet de comprendre l'influence des proportions du milieu réactionnel initial.

Tableau 1 : Taux d'avancement final de l'estérification de l'acide éthanoïque en fonction du ratio molaire(acide éthanoïque et éthanol) (Campion, 2015)

Nombre de moles d'acide initial	5	2	1	1	1
Nombre de moles d'alcool initial	1	1	1	2	5
η (eq)	95	85	67	85	95

D'après donc le Tableau 1, pour obtenir un bon taux d'avancement final d'estérification d'un acide en présence d'un alcool, il faudrait utiliser au moins un ratio molaire acide/alcool de 1/5.

1.2.4. Influence de la nature des réactifs.

Le rendement de l'estérification dépend aussi de la classe de l'alcool utilisé. Le **Tableau 2** montre les valeurs indicatives de rendement concernant un mélange équimolaire d'acide et d'alcool en fonction de la classe de l'alcool.

Tableau 2 : influence de la classe de l'alcool sur le rendement d'estérification d'un acide (Campion, 2015)

Rendement %	Classe de l'alcool	Formule semi-développée
67	Primaire	$R'-CH_2-OH$
60	Secondaire	$R'-CHOH-R''$
5	Tertiaire	$ \begin{array}{c} R_2 \\ \\ R_1-C-OH \\ \\ R_3 \end{array} $

Ainsi, l'utilisation d'un alcool primaire permettra d'obtenir un meilleur rendement que l'utilisation d'un alcool secondaire qui lui également permettra d'obtenir un très meilleur rendement par rapport à l'utilisation d'un alcool tertiaire. Cela s'explique par le fait que les alcools les moins encombrés réagissent mieux avec les acides pour former les esters.

I.3. ETAT DE L'ART SUR LE CNSL

I.3.1. Généralités sur l'anacardier

La noix de cajou encore appelée noix d'anacarde est une graine comestible qui vient de l'anacardier encore appelé anacardium occidentale, un arbre originaire de l'Amérique du Sud. De la famille des anacardiacees, l'anacardier est généralement cultivé dans les pays côtiers ou tropicaux notamment en Afrique de l'Ouest et de l'Est (Burkina Faso, Bénin, Ghana, Côte d'Ivoire et Mozambique), en Amérique du Sud et centrale, en Inde, et enfin en Asie du Sud (Mitchell *et* Mori, 1987; Reddy, 2011) comme le montre la **Figure 2**.

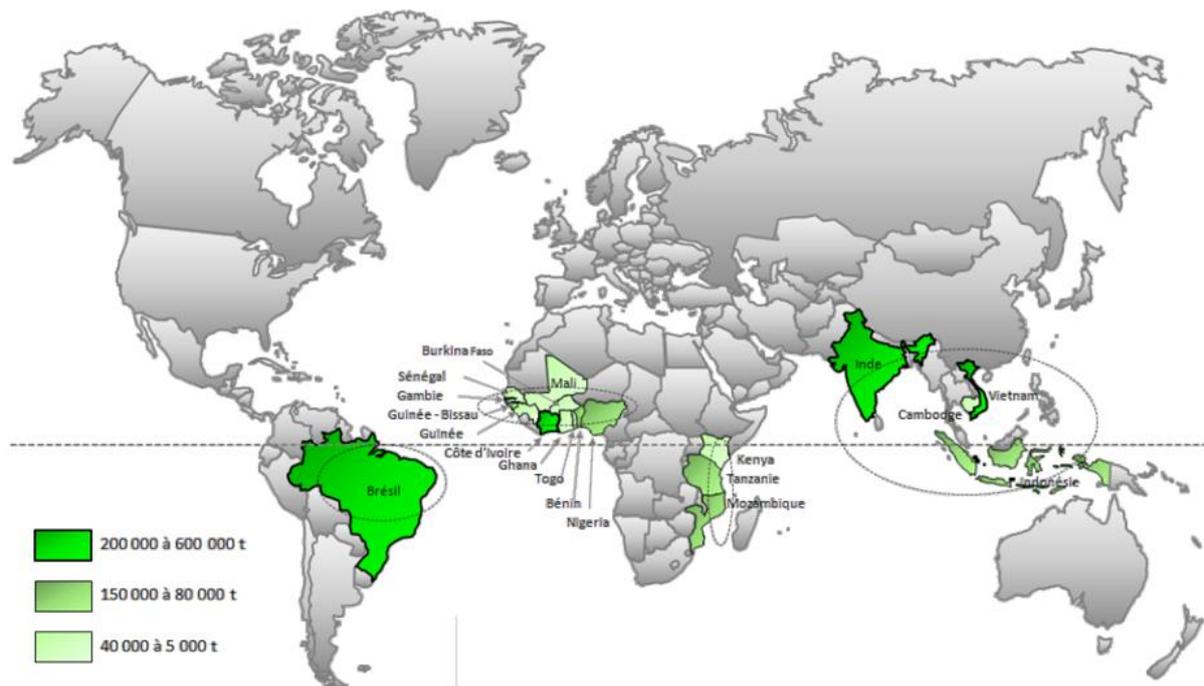


Figure 2 : Répartition géographique de la production de noix d'anacarde dans le monde en 2012 (Ricaú, 2013)

Toutes les parties de cet arbre; à savoir l'écorce, les feuilles et les fruits sont valorisables.

- ❖ Le fruit est formé de deux parties : la pomme et la noix. La pomme est très juteuse et riche en vitamines A et C. Elle peut être utilisée pour la fabrication de confiture ou de nourriture pour bétail. Quant à la noix, elle est composée de l'amande et de la coque.
- ❖ L'amande est comestible et est souvent utilisée comme amuse-gueule. Elle est très riche en acides gras insaturés (74% d'acide oléique et 8% d'acide linoléique) (**Azam-Ali et Judge, 2001; Sornprom, 2004**) qui permettent de baisser le taux de cholestérol dans le sang
- ❖ Les feuilles sont utilisées pour la préparation des bains de bouche, le nettoyage des plaies et permet de traiter les problèmes de gorge.
- ❖ L'écorce est utilisée pour des traitements médicaux à savoir le traitement contre l'eczéma, le diabète, la diarrhée, les aphtes, et les maladies vénériennes.
- ❖ Les coques sont de nature lignocellulosique et renferment 14% de cellulose, 27% de lignine, 59% d'hémicellulose, 12 à 30% d'extractibles et 2, à 4% de matières minérales. Elles sont très riches en carbone et en oxygène comme le montre le

Tableau 3. De ces coques, est extrait le baume de cajou ou CNSL qui représente environ 25-30% en masse de ces dernières (**Melzer, 2013**).

Tableau 3 : Analyses élémentaires des coques d'anacardes (Tall, 2013)

<i>ELEMENTS</i>	Melzer, 2013	Ramanan et al. 2008	Samba 2008	D.A.Ganesh, 2003
C (%m)	51,1	48,7	52,2	48,7
H (%m)	6,1	6,96	7,4	7
N (%m)	0,5	0,36	0,6	0,4
O (%m)	39,9	43,98	38,01	43,9
H/C (molaire)	1,44	1,71	1,7	1,72
O/C (molaire)	0,59	0,68	0,55	0,68

I.3.2. Valorisation énergétique de coques d'anacarde

Les coques d'anacarde constituent une biomasse lignocellulosique sèche. Ainsi, les différentes voies de valorisation énergétique existantes sont celles impliquant la mise en œuvre de procédés thermochimiques tels que la combustion, la gazéification et la pyrolyse.

I.3.2.1. Valorisation énergétique des coques par combustion directe

La combustion directe est la voie de valorisation la plus accessible dans les centres de transformation artisanale des coques d'anacarde. Les coques sont généralement brûlées dans des chaudières pour produire de l'électricité, de la chaleur, et/ou de la vapeur de process. Cependant, cette méthode de valorisation présente certains désavantages dus à la présence de CNSL (substance huileuse) dans les coques qui génère des fumées abondantes, âcres et irritantes pour les yeux lors de la combustion (**Tagutchou et Naquin, 2012**). Ainsi, la chaudière est confrontée à des problèmes de maintenance, et de réduction de durée de vie.

Il est aussi possible d'utiliser la voie de briquetage des coques avec d'autres combustibles agricoles pour obtenir un combustible densifié à haute valeur énergétique (**Ettein, 2010**).

1.3.2.2. Valorisation énergétique des coques par gazéification

La gazéification est la décomposition thermique à haute température d'un composé en présence de gaz partiellement oxydant comme le dioxygène (O₂) ou l'eau (H₂O).

Grâce à cette technique, un gaz combustible riche en CO et H₂ est produit. Cela permet la production d'électricité à travers l'utilisation d'un moteur à gaz ou la production d'énergie thermique par combustion du gaz. Cependant, des difficultés sont rencontrées lors des opérations à cause de la présence de CNSL qui se condense dans les zones froides du gazéifieur ou les tuyauteries d'évacuation des gaz (**Kellow, 2006**). Tous ces phénomènes engendrent une limitation de la durée de vie des équipements.

1.3.2.3. Valorisation énergétique des coques par pyrolyse

La pyrolyse des coques d'anacarde permet la production d'énergie qui peut être utilisée pour la production de vapeur nécessaire à l'unité de transformation des noix. En effet, les fumées libérées par la carbonisation sont brûlées à la sortie du four dans un foyer de postcombustion, qui à travers une chaudière, produit une assez importante quantité d'énergie.

A travers ce procédé, du charbon est produit et peut être utilisé comme un combustible de substitution au charbon de bois pour des applications domestiques mais il doit être débarrassé du CNSL (**Tall, 2013**).

Notons que toutes ces voies thermochimiques de valorisation des coques d'anacarde nécessitent l'extraction du CNSL qu'elles renferment car les fumées acides produites lors des différents traitements sont nocives pour l'Homme et l'Environnement.

1.3.3. Extraction du CNSL

Le CNSL peut être obtenu suivant trois méthodes d'extraction : l'extraction par solvant, l'extraction thermique et l'extraction mécanique (**Subbarao et al., 2011**)

1.3.3.1. Extraction du CNSL par solvant

L'extraction par solvant est un procédé par lequel le composé recherché est dissout dans un solvant non miscible avec l'eau, puis la phase organique contenant le composé à extraire est

séparée de la phase aqueuse. Cette extraction peut se faire en utilisant soit les solvants comme le CO₂ supercritique, le méthanol, l'éthanol, l'hexane.

- ❖ **Cas du CO₂ supercritique** : c'est l'une des méthodes les plus efficaces pour l'extraction du CNSL (**Smith Jr. et al., 2003**). Comme le montre la **Figure 3**, cette méthode consiste à injecter du CO₂ comprimé à une certaine pression et température dans l'extracteur contenant déjà les coques. Ces dernières sont alors portées à une température supérieure à la température critique du CO₂. Le CNSL extrait est piégé dans le tube périodiquement à intervalle d'une heure.

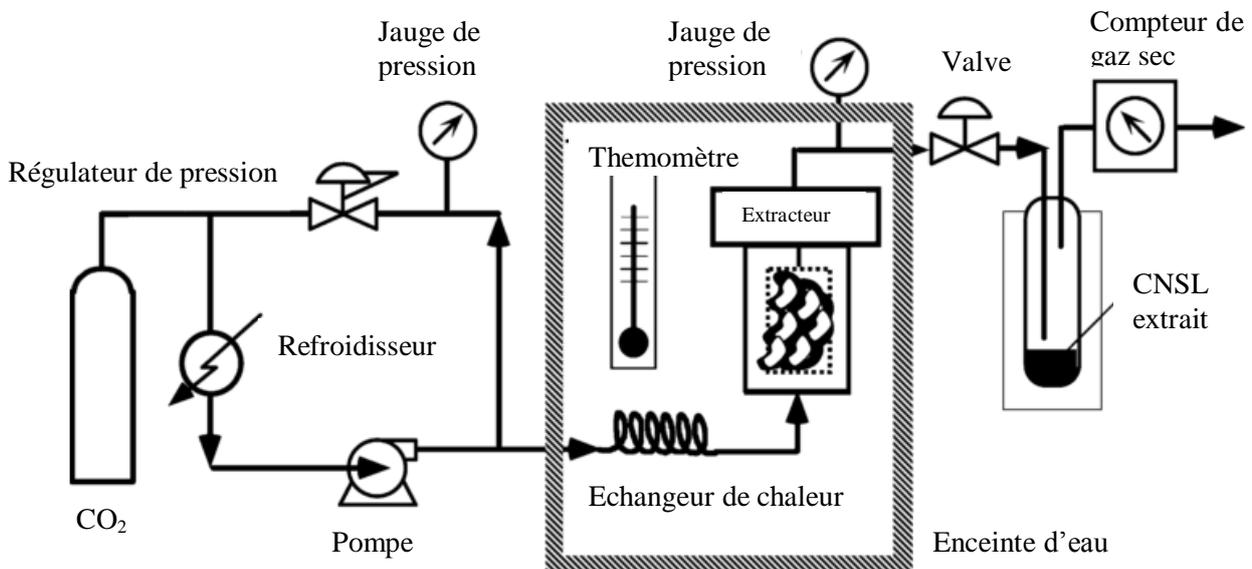


Figure 3: Mécanisme d'extraction par le CO₂ super critique (Smith Jr. et al., 2003)

1.3.3.2. Extraction thermique du CNSL

L'extraction thermique consiste à extraire le CNSL en soumettant les coques à une forte température. Cette méthode regroupe l'extraction par torréfaction, par l'utilisation de cuiseurs solaires et celle par l'utilisation d'huile chaude.

- ❖ **Cas de l'utilisation de l'huile chaude** : cette méthode est la plus utilisée à l'échelle industrielle de nos jours. Les premiers qui l'ont introduite étaient Wm. Jefferies et Pierce Leslie (**Gedam et Sampathkumaran, 1986**). Selon cette méthode, les noix de cajou contenues dans le cylindre sont mouillées avec de la vapeur d'eau à une température comprise entre 200 et 250 °C afin de permettre le

décorticage. Le CNSL est ainsi obtenu après deux à trois minutes de chauffage des coques avec un rendement d'extraction estimé à environ entre 7 et 12% de la masse des coques introduites.

1.3.3.3. Extraction mécanique du CNSL

Les noix sont soumises à un traitement thermique dans un autoclave à environ 120°C pour faciliter le décorticage. Les coques sont ensuite pressées avec une presse mécanique délivrant ainsi le CNSL brut et des résidus de coques comme sous-produits (**Melzer, 2013**). Ce CNSL obtenu est cependant très visqueux, avec une faible température d'ébullition et contient beaucoup d'impuretés. Le rendement d'extraction suivant cette méthode est estimé à environ 20% (**Gedam et Sampathkumaran, 1986**).

Au Burkina Faso, le CNSL est produit par la société « ANATRANS » basée dans la ville de Bobo Dioulasso au Sud-ouest du pays. Cette société utilise l'extraction mécanique comme voie d'extraction du CNSL brut. C'est avec ce CNSL que nous réaliserons l'ensemble de nos expérimentations.

1.3.4. Composition chimique et caractéristiques du CNSL

La composition chimique du CNSL est fonction de sa méthode d'extraction (**Tableau 4**). En effet, deux types de CNSL peuvent être obtenus : le CNSL naturel et le CNSL technique ; tous deux comportant principalement de l'acide anacardique, du cardanol, du cardol, du 2-méthylcardol (**Figure 4**) à des proportions différentes.

Tableau 4 : Répartition de la composition chimique des types de CNSL (Araújo da Silva and Xavier de Matos, 2009)

Composés	Composition en %	
	CNSL Naturel	CNSL technique
Acide Anacardique	71.0 - 82,0	1.1 - 1.8
Cardanol	1.2 - 9.2	60.0 - 68.0
Cardol	3.8 - 20.1	15.0 - 18.1
2-méthylcardol	1.6 - 3.9	1.0 -3.3
Autres	0-2.0	0-7.4

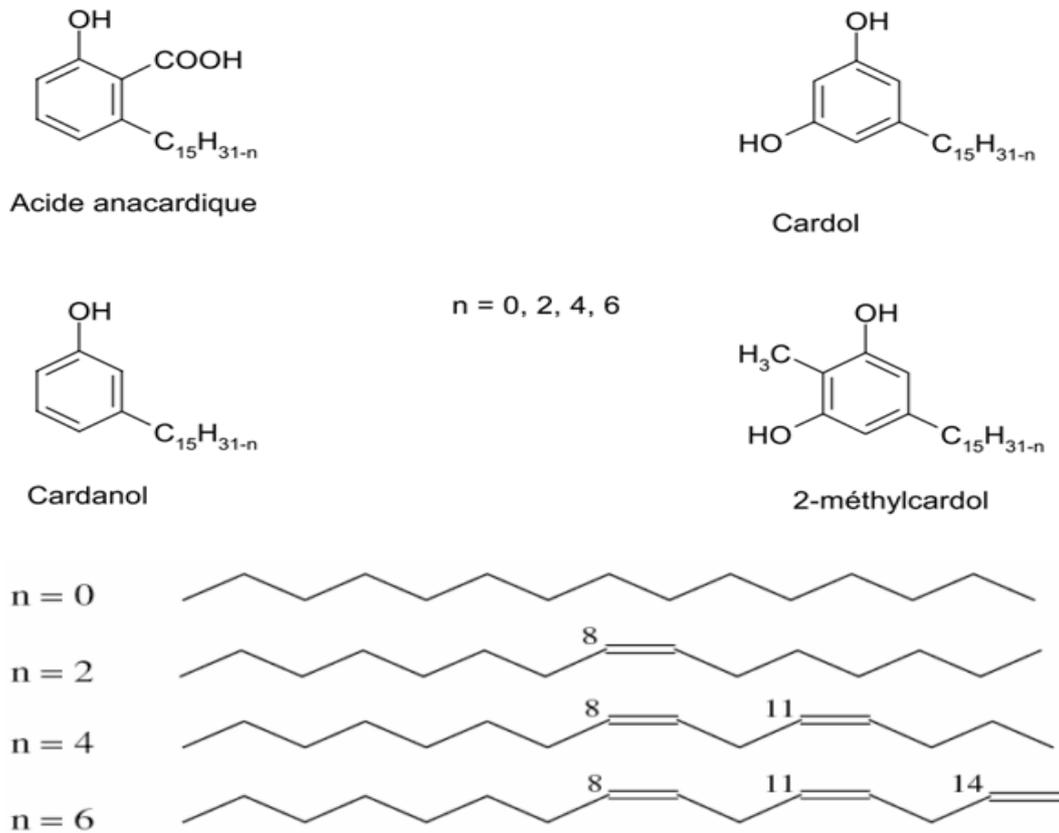


Figure 4: Composition chimique du CNSL (Tran, 2003)

Le CNSL naturel est obtenu généralement par extraction à froid, soit mécaniquement à l'aide d'une presse hydraulique ou bien chimiquement par lavage avec un solvant organique polaire. Le CNSL naturel que l'on obtient est très riche en acide anacardique qui représente environ 70% de la masse de l'extrait.

Contrairement au CNSL naturel, le CNSL technique est obtenu par extraction à chaud. Les coques sont chauffées (ou torrifiées) jusqu'à ce que celles-ci libèrent sous l'effet de la chaleur le CNSL qu'elles renferment. Le CNSL obtenu ici est composé majoritairement de cardanol à 60% m/m. Le cardanol est tributaire de la dégradation de l'acide anacardique sous l'effet de la chaleur. A haute température, soit aux alentours de 200°C, l'acide anacardique est décarboxylé pour former le cardanol avec libération de dioxyde de carbone tel que représenté par la Figure 5.

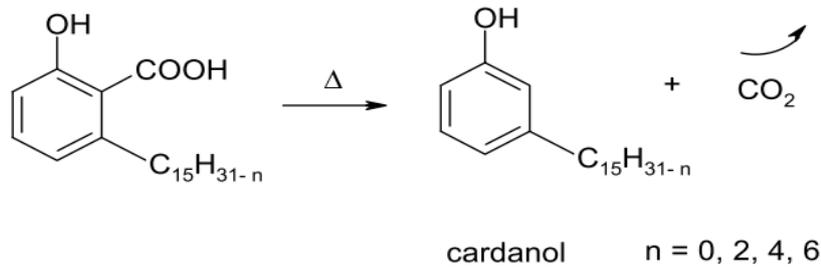


Figure 5 : Décarboxylation de l'acide anacardique (Melzer, 2013)

Le CNSL naturel est un liquide brun foncé et corrosif en cas de contact avec la peau. Il est très visqueux mais toute fois, possède comme indiqué dans le **Tableau 5**, deux propriétés physicochimiques comparables à celles du gazole, à savoir (1) le PCI (pouvoir calorifique inférieur) et (2) l'indice de cétane.

Tableau 5 : Propriétés physicochimiques du CNSL naturel comparé à celles du gazole (Kasiraman et al., 2012; Vedharaj et al., 2014)

Propriétés	CNSL naturel	Diesel
Indice d'acidité (mg KOH/g)	32,23	0,72-0,80
Masse volumique à 15 °C (g/cm ³)	0,96	0,75-0,85
Viscosité cinématique à 40° (cst)	55,3	1,6-5,9
Point éclair (°C)	226	60-80
PCI (kJ/kg)	37	36,6-43,8
Indice de cétane	33	40-55

Le PCI est une propriété carburant qui indique la quantité de chaleur dégagée lors de la combustion complète d'une unité de combustible et l'indice de cétane rend compte de la qualité d'inflammabilité d'un carburant pour les moteurs diesels.

Ces deux propriétés feraient du CNSL une alternative intéressante pour une utilisation carburant dans les moteurs diesel, mais sa viscosité et son acidité trop élevée représentent un obstacle pour cette application. La viscosité est la propriété la plus importante d'un carburant. Une forte viscosité entraîne un mauvais pompage et une moins bonne atomisation du carburant lors de la pulvérisation ce qui rend moins précis le fonctionnement des injecteurs et peu endommager le moteur.

La viscosité du CNSL dépend certes de sa température d'utilisation mais elle dépend surtout

de sa composition chimique.

1.3.5. Travaux réalisés sur l'utilisation du CNSL comme carburant

Plusieurs travaux ont été réalisés sur l'utilisation du CNSL comme biocarburant. Cependant, la plupart de ces travaux sont principalement axés sur son utilisation comme bio-additif.

En effet, selon les travaux réalisés par **Araújo da Silva and Xavier de Matos (2009)**, le CNSL technique brut utilisé en mélange avec certains carburants présente d'intéressantes caractéristiques. Nous notons particulièrement qu'avec un taux inférieur à 2% de CNSL en mélange, le diesel et le CNSL présentent les meilleurs pouvoirs calorifiques et les plus faibles viscosités ; ce qui est adéquat pour un usage dans les moteurs à combustion interne. Ce type de mélange faiblement dosé en CNSL présente de nombreux avantages à savoir l'amélioration des propriétés des lubrifiants ou des carburants ainsi que la conservation de la stabilité du produit. Aussi, cela augmente la durabilité des pièces et équipements du fait des propriétés antioxydants du cardanol.

D'autre part, les études de **Kasiraman et al. (2012)** ont révélé que le CNSL utilisé à 70% avec l'huile de camphre peut être utilisé en remplacement du diesel dans les moteurs à injection directe. Cela est expliqué par les propriétés de ce mélange proches de celles du diesel et ce, du point de vue performance, émission et combustion. La faible viscosité et les bonnes propriétés d'allumage de l'huile de camphre sont les principales raisons de ces résultats.

Des travaux réalisés au LBEB à 2iE par **Coulibaly (2014)** sur les mélanges du CNSL purifié avec le diesel ont montré que le CNSL purifié à l'éthanol peut être utilisé en mélange jusqu'à 60% avec le diesel dans les moteurs stationnaires.

Pushparaj et Ramabalan (2013) quant à eux, ont travaillé sur l'utilisation d'additifs comme l'éthanol ou le diéthyle éther avec les mélanges de biodiesel à base de CNSL et le diesel conventionnel. Ces additifs permettraient de réduire la viscosité et la densité du mélange qui peut être utilisé dans les moteurs diesel à injection directe et sans modification. Le biodiesel est produit par pyrolyse à une température comprise entre 400 et 600°C, sous une pression de 5kPa dans un réacteur de CNSL riche en acide anacardique (90%). Il résulte de ces travaux que le biodiesel à base de CNSL peut être utilisé à 20% en mélange avec le diesel conventionnel et les additifs à 10 % avec le mélange (biodiesel+diesel conventionnel).

Cependant, seul le mélange 10% de diéyle éther et 90% (biodiesel+diesel conventionnel) présente les meilleures propriétés pour une utilisation dans les moteurs diesel.

1.3.6. D'autres applications du CNSL

Le CNSL brut technique est utilisé dans la protection de différents matériaux : pour protéger les amandes contre les attaques des insectes, le bois. Aussi pour lutter contre les moustiques, il peut être utilisé comme insecticide en le mélangeant avec du kérosène ou du diesel.

Le cardanol (composé majoritaire du CNSL technique) est utilisé sur place comme matière première dans les pays producteurs, pour la confection de matériaux à hautes performances comme les anticorrosifs pour les métaux, les adhésifs, les isolants électriques, la laque, l'encre d'impression, la peinture. Aussi, il est utilisé comme additif pour des applications spécifiques dans les pays industriels où il est exporté (**S Gopalakrishnan, 2012**).

I.4. SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

La revue bibliographique a permis de : (i) mieux comprendre les biocarburants de façon générale et leurs méthodes de production ; (ii) d'identifier les facteurs influençant la réaction d'estérification ; et enfin (iii) de mieux connaître le CNSL à savoir son origine, ses méthodes d'extraction, sa chimie, son utilité en termes d'usage et applications notamment comme biocarburant.

Il ressort que pour la réaction d'estérification, le méthanol peut être remplacé par l'éthanol ; ce qui permettrait l'obtention d'un biodiesel 100% d'origine végétale. Aussi, pour un bon taux d'estérification, l'utilisation d'une température de réaction comprise entre 70°C et 75°C, d'un ratio molaire acide/alcool d'au moins 1/5, et d'un catalyseur acide comme l'acide sulfurique est recommandée.

Concernant le CNSL, c'est un liquide brun visqueux, extrait des coques d'anacarde et constitué de cardanol, d'acide anacardique, de cardol et de 2-méthylcardol. La teneur en ces différents composés est fonction de la méthode d'extraction du CNSL. Ainsi, pour une extraction à froid, le CNSL naturel est riche à hauteur d'environ 75% massique en acide

anacardique et 5% de cardanol ; et pour une extraction thermique, le CNSL technique est plutôt riche en cardanol avec environ 65% m/m et 2% d'acide anacardique.

L'extraction par solvant permet d'obtenir un CNSL naturel riche en acide anacardique.

Très peu de travaux ont été réalisés sur la transformation du CNSL en biodiesel. Les travaux publiés concernent essentiellement la transestérification du CNSL technique riche en cardanol. Pour une utilisation carburant, le CNSL est utilisé en mélange à des teneurs inférieures à 30% avec le diesel conventionnel.

II. MATERIELS ET METHODES

II.1. PREPARATION DES ECHANTILLONS

Ce travail initié entre l'équipe de recherche du LBEB-2iE et la société ANATRANS avait pour but de valoriser le CNSL technique, un produit de l'unité de production d'ANATRANS basée dans la ville de BOBO DIOULASSO. Ainsi, les coques d'anacarde ont été recueillies auprès de la société qui récolte les noix pour essentiellement la transformation de ses amandes. Ces coques sont conservées dans des sacs en polyéthylène

Dans le cadre de nos travaux, les coques d'anacarde ont été lavées à l'eau froide, séchées à 60°C pendant 24h, et concassées en fines particules (**Figure 6**) grâce à un mortier en laiton (**ANNEXE 1**)



Figure 6 : Coques d'anacarde concassées

II.2. PRODUCTION DU BIODIESEL

II.2.1. Extraction du CNSL

Pour l'extraction du CNSL, nous sommes partis sur la base de 200g de coques lavées, séchées et concassées. Une extraction au solvant a ensuite été réalisée en utilisant 1 L d'éthanol absolu. L'éthanol et les coques concassées ont été agités dans un erlenmeyer pendant 1h à 30°C et à une vitesse de rotation de 500 tr/min. La solution a ensuite été filtrée (à l'aide d'un papier filtre), puis l'éthanol a été évaporé à 60°C à l'aide de l'évaporateur rotatif. Le CNSL brut recueilli a par la suite été séché à 60°C à l'incubateur pendant 24h. A la sortie de

l'incubateur, le CNSL obtenu a été pesé à la balance analytique (précision 0,1 mg) afin de déterminer le rendement (r_{CNSL}) et le taux (τ_{CNSL}) d'extraction

Le rendement d'extraction détermine le pourcentage en masse de la part de CNSL extrait sur la masse initiale de coques utilisées et est calculé par la formule suivante :

$$r_{CNSL} (\%) = \frac{M_{CNSL}}{M_{Coques}} * 100 \quad (1)$$

Avec: M_{CNSL} : Masse de CNSL (g)

M_{Coques} : Masse de coques d'anacardes (g)

Le taux d'extraction quant à lui, représente le pourcentage en masse de CNSL extrait par rapport à la masse totale de CNSL disponible dans la coque. Il a été calculé par la formule suivante :

$$\tau_{CNSL} (\%) = \frac{M_{CNSL \text{ extrait}}}{M_{CNSL \text{ disponible dans la coque}}} * 100 \quad (2)$$

II.2.2. Extraction de l'acide anacardique

L'extraction de l'acide anacardique (**Figure 7**) s'est faite en deux phases: la préparation de l'anacardate de calcium et la séparation de l'acide anacardique de l'anacardate de calcium.

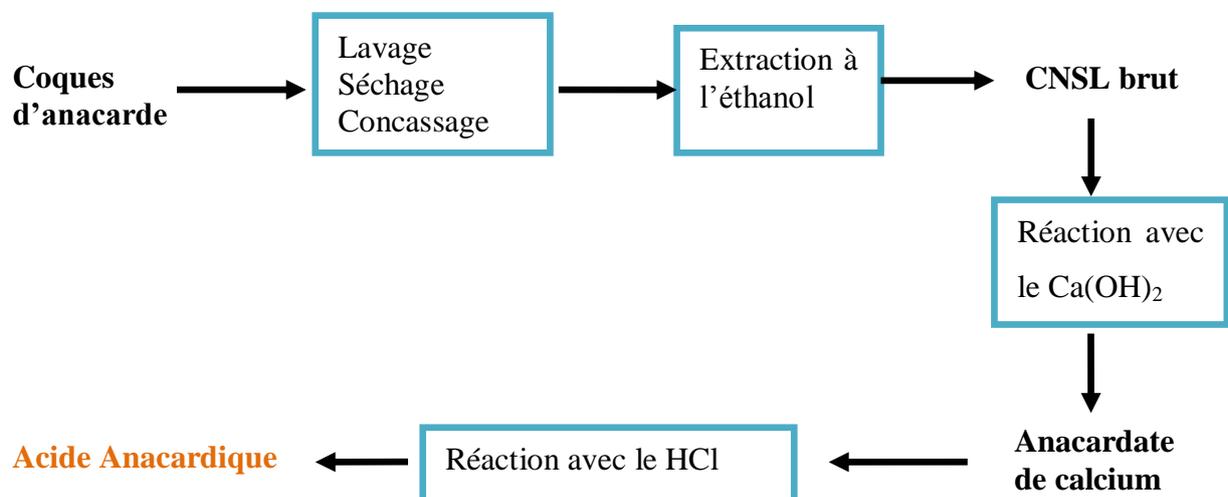


Figure 7 : Schéma d'extraction de l'acide anacardique

Pour la préparation de l'anacardate de calcium, 10 g de CNSL ont été dissout dans 60 mL d'éthanol aqueux à 5% dans un ballon. Ensuite, 5 g d'hydroxyde de calcium (Ca(OH)₂) ont été rajouté sous agitation par petite dose. Après introduction complète de l'hydroxyde de

calcium, le mélange a été porté sous agitation à une température autour de 50°C pendant 6h. A la fin de la réaction, la solution précipitée est filtrée et rincée minutieusement avec 20 mL d'éthanol. Pour finir, le substrat a été séché à 50°C pendant 2h pour obtenir l'anacardate de calcium.

Quant à la séparation de l'acide anacardique de l'anacardate de calcium, nous sommes partis de 10g d'anacardate de calcium qui ont été mélangés à 40 mL d'eau distillée et 5,45 mL d'acide chlorhydrique de concentration 11 M. Le tout a été agité pendant 1h. Ensuite, la solution résultante a été extraite avec (2x14 mL) d'acétate d'éthyle. Enfin, après avoir rincé la couche organique avec 2x10 mL d'eau distillée, elle a été séchée avec du sulfate de magnésium, puis concentrée sous pression réduite à l'évaporateur rotatif.

L'acide anacardique recueilli a par la suite subi un séchage doux à 60°C à l'incubateur pendant 12h et pesée à la balance analytique (précision 0,1 mg) afin de déterminer le taux d'extraction (τ_{AA}). Il s'est calculé selon la formule (3) :

$$\tau_{AA} (\%) = \frac{M_{AA}}{M_{CNSL}} * 100 \quad (3)$$

Avec: M_{AA} = Masse d'acide anacardique (g)

M_{CNSL} : Masse de CNSL (g)

II.2.3. Réaction d'estérification

La réaction d'estérification a été réalisée en utilisant un montage à reflux (ANNEXE 2). Dans un ballon de 100 mL, 5 mL d'acide anacardique ont été dissouts dans 50 mL d'éthanol, et 0,05 mL d'acide sulfurique a été rajouté ; soit 10% du volume d'acide anacardique. Le mélange a été porté sous agitation dans un bain d'huile et chauffé à environ 70°C pendant 100 heures.

A la fin de la réaction, le produit formé a été séparé des réactifs. Ainsi, 5 mL d'eau ont été rajoutés dans le ballon pour faciliter la séparation, puis il a été porté à l'évaporateur rotatif à 60°C pour éliminer l'éthanol.

Le produit a été dissout dans de l'acétate d'éthyle puis lavé avec 25 mL d'eau distillée pour purifier le produit en éliminant ainsi toute trace de catalyseur utilisé (l'acide sulfurique). Dans une ampoule à décanter, l'eau a ensuite été séparée du produit.

Du sulfate de magnésium a été utilisé par la suite pour éliminer toute trace d'eau.

L'estérification du CNSL brut extrait avec 15% d'acide sulfurique s'est déroulée dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment.

II.3.CARACTERISATION DES PRODUITS OBTENUS

II.3.1.Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG), est une méthode d'analyse thermique consistant en la mesure de la variation de la masse d'un échantillon donné en fonction du temps et de la température. Afin de permettre la caractérisation du CNSL, il est important de comprendre son comportement thermique; d'où la nécessité de connaître les températures spécifiques qui lui sont propres.

Les différentes analyses ont été réalisées avec un analyseur thermogravimétrique Setsys Evolution 16 de marque Setaram (**Figure 8**). Il est équipé d'une microbalance électronique dont la portée permet de mesurer des pertes de masses pouvant atteindre au maximum 400 mg avec une incertitude de 0,4 µg.



Figure 8: Analyseur thermogravimétrique

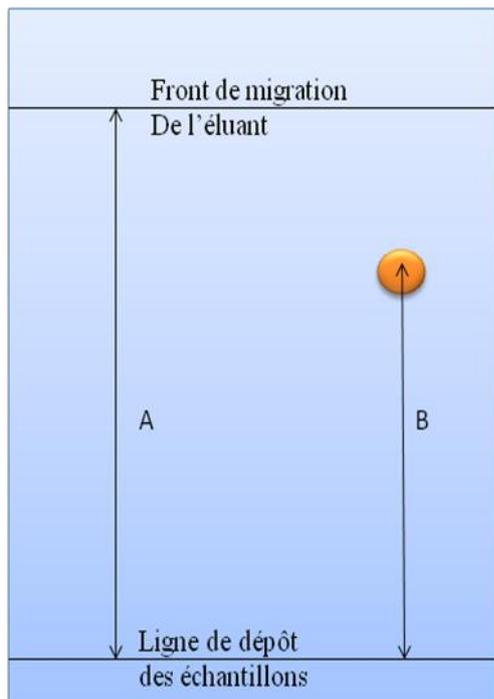
II.3.2.Analyse chromatographique sur couche mince (CCM)

L'analyse chromatographique sur couche mince (CCM) consiste à la séparation physique des composés d'un produit. Cette séparation se fait grâce à deux phases : la phase stationnaire ou

fixe et la phase mobile. La phase stationnaire solide est fixée sur une plaque (en métal ou en verre), et la phase mobile liquide, nommée éluant, est un solvant ou un mélange de solvants. La solution du produit à séparer est déposée sur la ligne de départ de la phase fixe sous forme d'un point ; cette phase solide est ensuite introduite dans l'éluant contenue dans une cuve étanche (**ANNEXE 3**). Dès lors l'éluant migre du bas vers le haut par capillarité le long de la phase fixe en entraînant les constituants du mélange.

Pour nos différentes analyses CCM, nous avons utilisé une plaque en silice de la marque DC-Fertigfolien ALUGRAM SIL G et un éluant composé d'un mélange de solvants dans les proportions suivantes : 8,1 mL d'hexane, 1,8 mL d'éther éthylique et 0,1 mL d'acide acétique. Certains composants étant difficiles à apercevoir à l'œil nu, nous avons eu recours à l'utilisation d'une solution révélatrice de dichromate de potassium ; chaque plaque étant après séchée à l'étude. Aussi pour l'identification des différents composants du produit, nous nous sommes basés sur la comparaison du rapport frontal (R_f) de chaque composant. Ce rapport exprime le rapport entre la distance parcourue par l'échantillon et la distance parcourue par le front de la phase mobile (**Figure 9**) et est calculé selon l'équation (4)

$$R_f = \frac{\text{Distance parcourue par l'échantillon}}{\text{Distance parcourue par le front de l'éluant}} \quad (4)$$



A= Distance parcourue par le front de l'éluant

B= Distance parcourue par l'échantillon

Figure 9 : Représentation d'une plaque d'analyse CCM

II.3.3. Détermination de l'acidité

La détermination de l'acidité consiste à la détermination de la quantité d'acide dans nos différents échantillons. Dans notre cas, elle s'est faite par titrage acido-basique (**Figure 10**). Dans un erlenmeyer de 250 mL, une masse d'environ 0,1 g du produit a été pesée au mg près à la balance analytique (de précision 0,1mg). Une solution de 10g d'éthanol et d'ester d'éthyle (50/50) a été rajoutée pour dissoudre le produit. Le tout a été porté à l'agitateur magnétique en rajoutant 2 gouttes de phénolphaléine. Le mélange a ensuite été titré avec une solution éthanolique d'hydroxyde de potassium de 0.1 N jusqu'au virage de l'indicateur colorée (coloration rose persistante au moins 10 secondes).

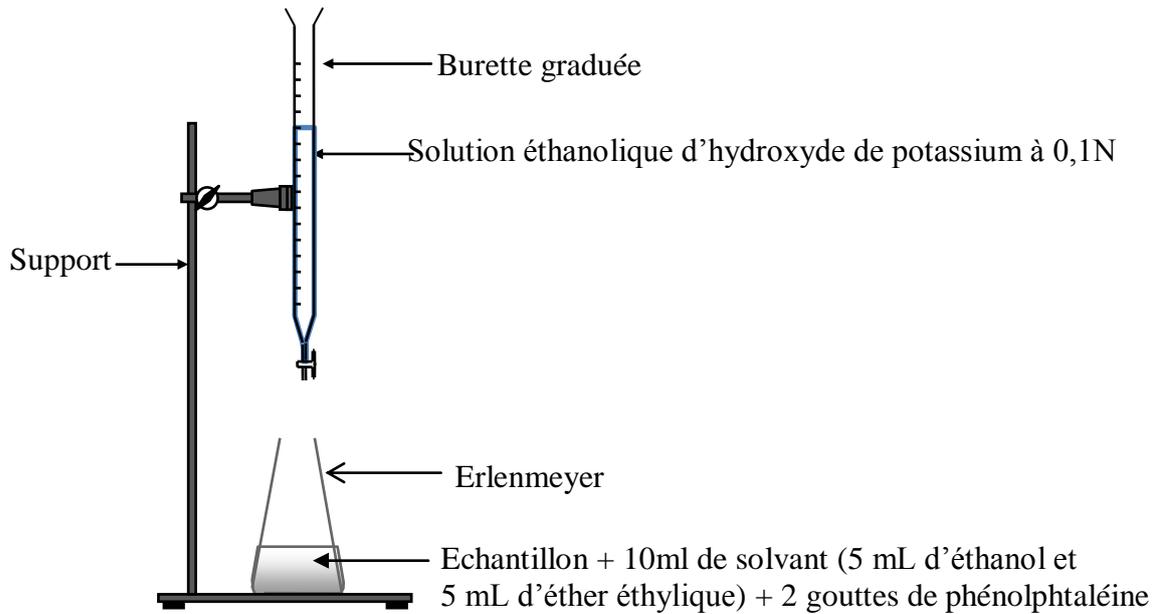


Figure 10 : Titrage acido-basique

L'acidité s'est ensuite calculée par la formule (5) suivante :

$$\text{Acidité (\%)} = \frac{(V - V_0) * N * M}{10 * m} \quad (5)$$

Avec : V = volume en mL de la solution titrée d'hydroxyde de potassium éthanolique utilisée pour l'échantillon

V_0 = volume en mL de la solution titrée d'hydroxyde de potassium éthanolique utilisée pour le blanc (solvants sans échantillon)

N = normalité de la solution titrée d'hydroxyde de potassium éthanolique utilisée

M = masse molaire, en g par mole, de l'acide anacardique soit 348g/mol

m = masse de la prise d'essai (g)

L'indice d'acide est calculé par la formule (6)

$$\text{Indice d'acide} \left(\frac{\text{mgKOH}}{\text{g}} \right) = \frac{56,1(V - V_0) * N}{m} \quad (6)$$

Avec : V = volume en mL de la solution titrée d'hydroxyde de potassium éthanolique utilisée pour l'échantillon

V_0 = volume en mL de la solution titrée d'hydroxyde de potassium éthanolique

N = normalité de la solution titrée d'hydroxyde de potassium éthanolique utilisée

$56,1$ = masse molaire, en g par mole, de KOH

m = masse de la prise d'essai (g)

II.3.4. Détermination de la viscosité

La viscosité est la résistance à l'écoulement uniforme et sans turbulence d'un fluide. La viscosité de façon générale, regroupe la viscosité dynamique et celle cinématique et est essentiellement fonction de la température.

Dans le cadre de nos travaux, la viscosité cinématique a été déterminée. Elle se définit comme étant la résistance à l'écoulement d'un liquide soumis à la pesanteur et s'exprime en mm^2/s ou en centiStock (cSt).

La mesure a été réalisée en partenariat avec le laboratoire ANAC de TOTAL. Le matériel utilisé a été un viscosimètre (**Figure 11**) de marque OmniTek S-Flow 3000.

La viscosité a ainsi été déterminée selon la norme ASTM 7279 à 40°C . Le protocole d'utilisation se trouve en **ANNEXE 4**.



Figure 11 : Viscosimètre

III. RESULTATS-ANALYSES ET DISCUSSIONS

III.1. ETUDE PRELIMINAIRE SUR LE CNSL TECHNIQUE

Cette étude avait pour objectif de vérifier la faisabilité des méthodes d'estérification du CNSL répertoriées dans la littérature ainsi que d'isoler l'acide anacardique pour obtenir un produit de référence.

Après application de la méthode d'estérification établie par **Mallikappa *et al.* (2012)** sur le CNSL technique produit par la société ANATRANS, des analyses chromatographique et thermogravimétrique du milieu réactionnel ont été réalisées afin de vérifier l'efficacité de la méthode. Ainsi l'analyse thermogravimétrique du CNSL technique avant et après estérification a été faite.

La **Figure 12** montre les thermogrammes du CNSL technique et du produit formé par estérification. Sur cette figure, nous constatons que les deux thermogrammes sont quasiment confondus. Cela porte à croire qu'aucune modification du produit initial n'a été réalisée : la réaction d'estérification n'a donc pas eu lieu.

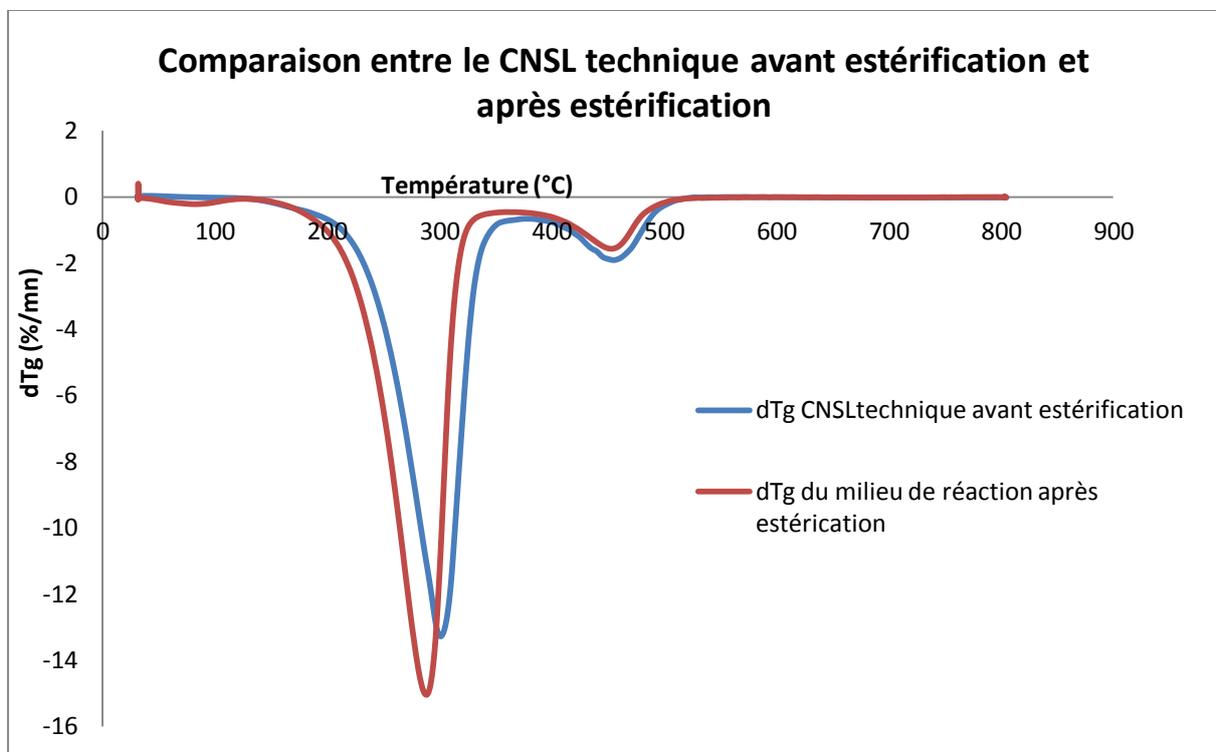


Figure 12 : Thermogrammes du CNSL technique et du milieu de réaction

La **Figure 13** présente les résultats de l'analyse chromatographique sur couche mince effectuée afin de confirmer les conclusions faites à l'issue de l'analyse thermogravimétrique.

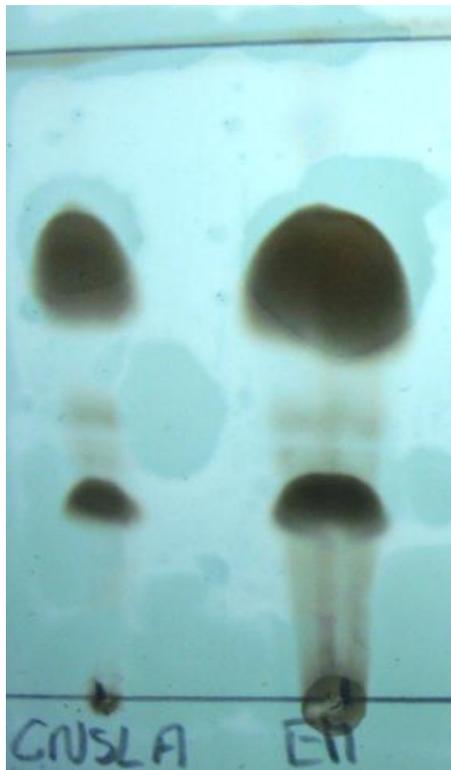


Figure 13 : Analyse CCM du CNSL technique et du milieu réactionnel après estérification (système de solvant utilisé: hexane /éther diéthylique/acide acétique dans les proportions de 8,1 /1,8/0,1; plaque révélée dans une solution de dichromate de potassium)

Les deux produits (CNSL technique et produit de réaction) présentent chacun deux spots ayant des rapports frontaux identiques. Aucun spot représentant la formation d'un nouveau produit autre que les composants du CNSL brut n'est observé.

Considérant les résultats précédents, nous pouvons donc conclure que le CNSL technique ne contient pas d'acide anacardique. Cette absence d'acide anacardique peut s'expliquer à travers deux hypothèses :

- ❖ premièrement, les conditions de la méthode d'extraction utilisée peuvent influencer ce résultat. En effet, bien que la société ANATRANS utilise la presse mécanique qui est une méthode d'extraction à froid, les coques peuvent être soumises à une température de pressage assez élevée causée par le degré de serrage du verrou de la presse. Cette forte température créerait la décarboxylation de l'acide anacardique en cardanol, d'où l'absence de ce dernier et la forte teneur en cardanol.

- ❖ deuxièmement, le temps et les conditions de conservation du CNSL sont des facteurs pouvant influencer sa composition. En effet, le CNSL technique utilisé pour nos analyses date de Mars 2014 soit une conservation à température ambiante de plus d'une année. L'acide anacardique se dégraderait donc à température ambiante sur une longue durée.

Le CNSL technique ne contenant pas d'acide anacardique, une opération d'extraction de CNSL au solvant a été réalisée afin d'obtenir un CNSL riche en acide anacardique.

III.2. EXTRACTION A L'ETHANOL ET CARACTERISATION DU CNSL

Partant de 200g de coques d'anacarde, 55g de CNSL (**Figure 14**) ont été obtenus soit un rendement d'extraction de **27,5%**. Sachant que la teneur en CNSL dans les coques est généralement comprise entre 25 et 30% (**Melzer, 2013; Patel et al., 2006**), le taux d'extraction de CNSL obtenu est de **91,67%**.

Notre méthode d'extraction se révèle donc intéressante au regard du taux d'extraction obtenu.



Figure 14 : CNSL extrait à l'éthanol

Des analyses thermogravimétrique et chromatographique sur couche mince ont été opérées sur le CNSL extrait. Afin de confirmer la présence d'acide anacardique dans le CNSL extrait, une comparaison des thermogrammes du CNSL technique et du CNSL extrait a été effectuée (**Figure 15**).

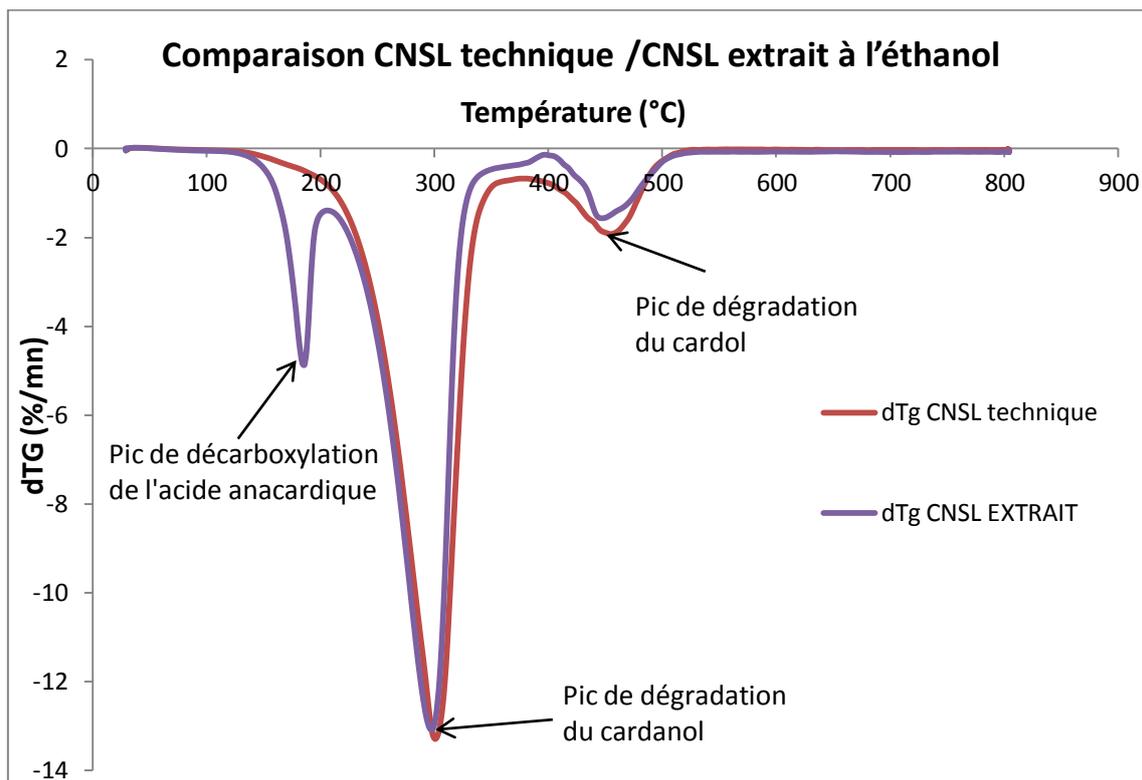


Figure 15: Thermogrammes thermogravimétriques du CNSL technique et du CNSL extrait à l'éthanol

Le thermogramme du CNSL technique montre 2 pics correspondant chacun à une température de 294°C et 453°C contrairement à celui du CNSL extrait qui lui présente en plus de ces 2 précédents pics un nouveau pic à une température de 184°C.

D'après les travaux de **Lopes *et al.* (2008)**; **Rodrigues *et al.* (2011)**, les pics à 184°C, 294°C et 453°C correspondent respectivement à celui de la décarboxylation de l'acide anacardique (**Figure 5**), de la dégradation du cardanol et de la dégradation du cardol.

La plaque présentée sur la (**Figure 16**) montre sur la base des rapports frontaux des différents spots, les composantes de chaque CNSL. Ainsi, conformément aux travaux de (**J. Chromatog, Tyman *et Morris*, 1967**), les spots 1, 2, 3, 4 correspondent respectivement à l'acide anacardique, le cardanol, le 2-méthylcardol et le cardol avec $R_{f1} = 0,79$; $R_{f2} = 0,67$; $R_{f3} = 0,46$; $R_{f4} = 0,22$. Il apparaît aussi clairement, que le CNSL technique présente un spot de très faible teneur correspondant à l'acide anacardique. De plus, l'acidité du CNSL extrait est de 75% alors que le CNSL technique est de 19%.

Les valeurs préconisées de l'acidité du CNSL extrait suivant la méthode d'extraction à froid,

sont comprises entre 71 et 82%; ce qui montre que nos résultats sont en conformité avec les données de la littérature.

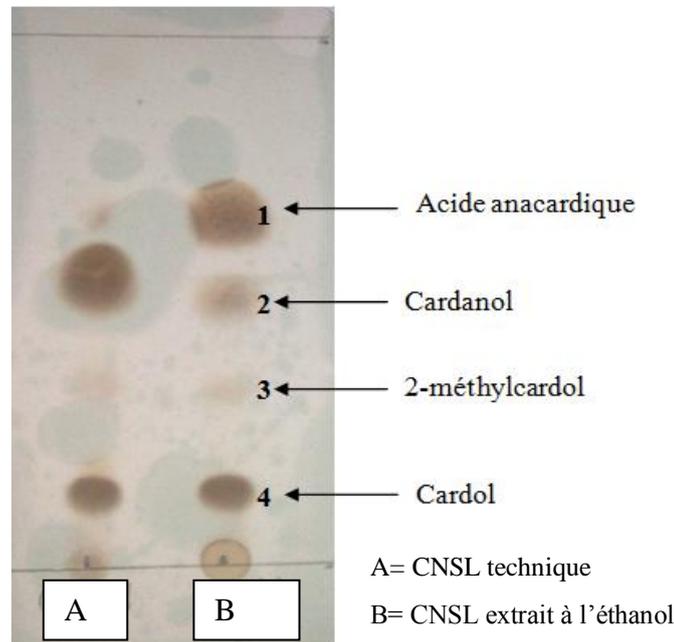


Figure 16 : Analyse CCM du CNSL technique et CNSL extrait à l'éthanol (système de solvant utilisé: éther de pétrole /éther diéthylique/acide formique dans les proportions de 7 /3/1 ; plaque révélée dans une solution de dichromate de potassium)

De ce qui précède, les conclusions suivantes peuvent être énumérées:

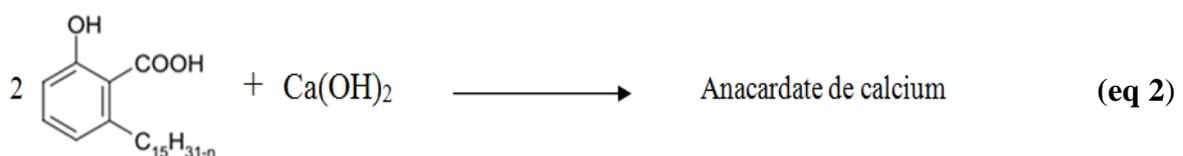
- (i) le CNSL extrait contient une forte teneur d'acide anacardique de l'ordre de 75% contrairement au CNSL technique qui en contient que 19%
- (ii) Cette faible teneur d'acide anacardique dans le CNSL technique explique la non réactivité de ce dernier lors de son estérification

Le CNSL technique étant dépourvu d'acide anacardique, nos différentes expérimentations ont été réalisées sur le CNSL extrait à l'éthanol. Ayant pour objectif l'estérification de l'acide anacardique, une extraction de celui-ci a été effectuée au préalable.

III.3. EXTRACTION DE L'ACIDE ANACARDIQUE DU CNSL EXTRAIT A L'ETHANOL

L'extraction de l'acide s'est faite en deux étapes : la précipitation de l'acide anacardique par l'hydroxyde de calcium et la régénération de l'acide.

- ❖ Précipitation de l'acide anacardique par l'hydroxyde de calcium: la réaction de l'hydroxyde de calcium avec l'acide anacardique dans le CNSL en présence d'éthanol est réalisée selon l'eq 2.



De l'anacardate de calcium en poudre de couleur brun clair (**Figure 17**) a par la suite été obtenu.



Figure 17: Anacardate de calcium

- ❖ la régénération de l'acide anacardique à partir de l'anacardate de calcium a été réalisée par l'action d'acide chlorhydrique de concentration 11M sur l'anacardate de calcium selon l'eq 3.



Une extraction liquide-liquide avec de l'acétate d'éthyle a ensuite été réalisée dans le but de recueillir la phase organique contenant l'acide anacardique ; le calcium lui étant soluble dans

l'eau est retenu donc dans la phase aqueuse (**Figure 18**). Après avoir recueilli la phase organique, celle-ci a été lavée à l'eau distillée pour éliminer toute trace de sel encore présent puis séchée avec du sulfate de magnésium. L'acétate d'éthyle est séparé de l'acide anacardique à l'aide d'un évaporateur rotatif. La masse d'acide anacardique obtenu après séchage à 60°C était de 6g, soit un rendement de 60%. Ce rendement est en accord avec les résultats obtenus par (**Sornprom, 2004**) qui a obtenu également un rendement de 60%

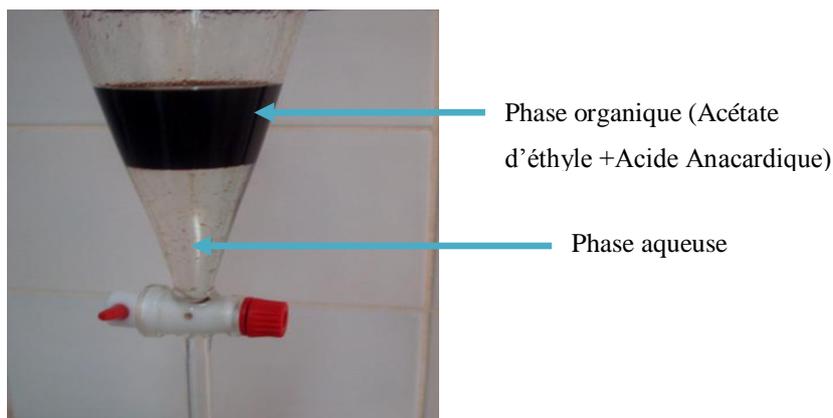


Figure 18: Extraction liquide-liquide

La pureté de l'acide anacardique a été étudiée à travers une analyse chromatographique sur couche mince. Ainsi, la plaque présentée sur la **Figure 19**, montre les composants du CNSL extrait à l'éthanol, de l'acide anacardique et du filtrat. Il en résulte que le produit obtenu après précipitation et régénération est majoritairement constitué d'acide anacardique (AA) conformément aux travaux de Tyman et Morris (1967). Aussi, les deux spots observés au niveau du substrat (CC) nous font remarquer que le filtrat contient uniquement le cardol et le cardanol.

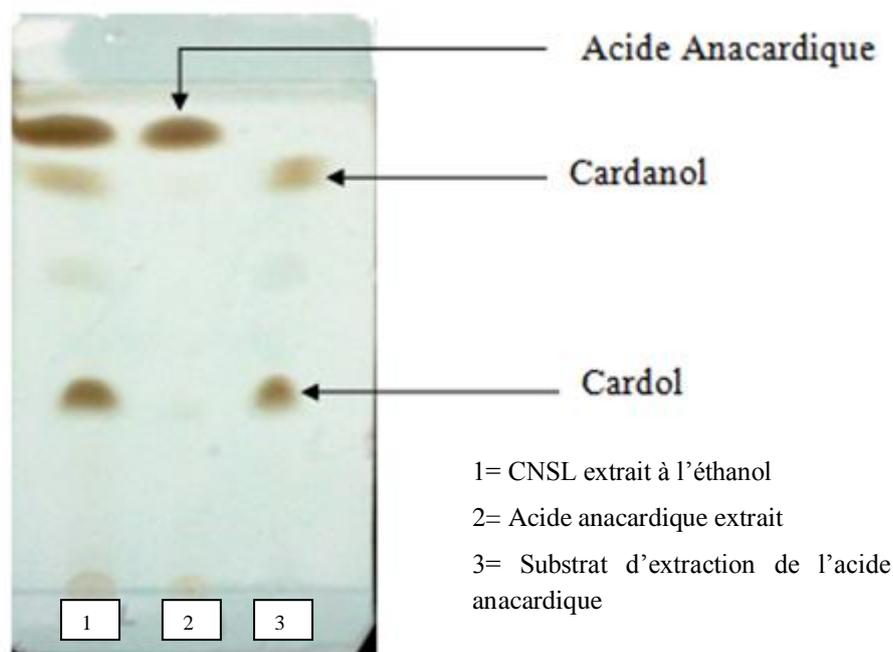


Figure 19 : Analyse CCM du CNSL extrait à l'éthanol et de l'acide anacardique (système de solvant utilisé: éther de pétrole /éther diéthylique/acide formique dans les proportions de 7 /3/1 ; plaque révélée dans une solution de dichromate de potassium)

III.4. ESTERIFICATION DE L'ACIDE ANACARDIQUE ET DU CNSL

BRUT

Ces réactions d'estérification avaient pour but d'obtenir un ester de référence à partir de l'acide anacardique et un produit ayant les caractéristiques d'un biodiesel à partir du CNSL extrait.

III.4.1. Estérification de l'acide anacardique

L'estérification de l'acide anacardique a été réalisée en utilisant le méthanol et l'éthanol en catalyse acide avec l'acide sulfurique. A l'issue de la réaction, une analyse chromatographique sur couche mince a été effectuée, afin de repérer la formation de l'ester de l'acide anacardique de manière qualitative.

L'estérification de l'acide anacardique a été effectuée en utilisant 0,5 mL d'acide anacardique, 5 mL de méthanol et 10% d'acide sulfurique durant 100h.

Le système de solvant (Pétrole spirit/ Ether diéthylique /acide formique : 7/3/0,1) initialement utilisé pour caractériser le CNSL a été exploré pour le fractionnement du produit de réaction.

La **Figure 20** illustre l'élution du produit de réaction en comparaison avec l'acide anacardique de référence. Comme le montre la figure, aucun nouveau spot attribuable à l'ester d'acide n'a été détecté.

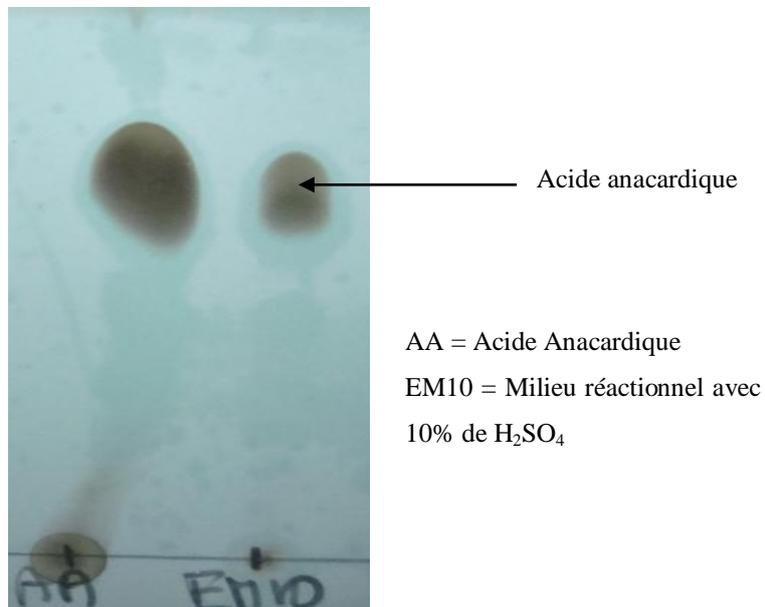


Figure 20 : Analyse CCM de l'acide anacardique extrait et du milieu de réaction après estérification (système de solvant utilisé: éther de pétrole /éther diéthylique/acide formique dans les proportions de 7 /3/1 ; plaque révélée dans une solution de dichromate de potassium)

Le système de solvant : hexane /éther diéthylique/acide acétique dans les proportions de 8,1/1,8/0,1 proposé par **Gellerman et Schlenk, (1968)** a été ensuite testé. Au regard du résultat obtenu sur la **Figure 21**, nous constatons l'apparition d'un nouveau spot au rapport frontal $R_f = 0,89$ (bien supérieur à celui de l'acide anacardique $R_{f1} = 0,79$) correspondant à l'ester formé. Cela démontre une transformation partielle de l'acide anacardique en ester méthylique.

Le méthanol réagissant bien avec l'acide anacardique, il pourrait donc être utilisé pour l'estérification du CNSL.

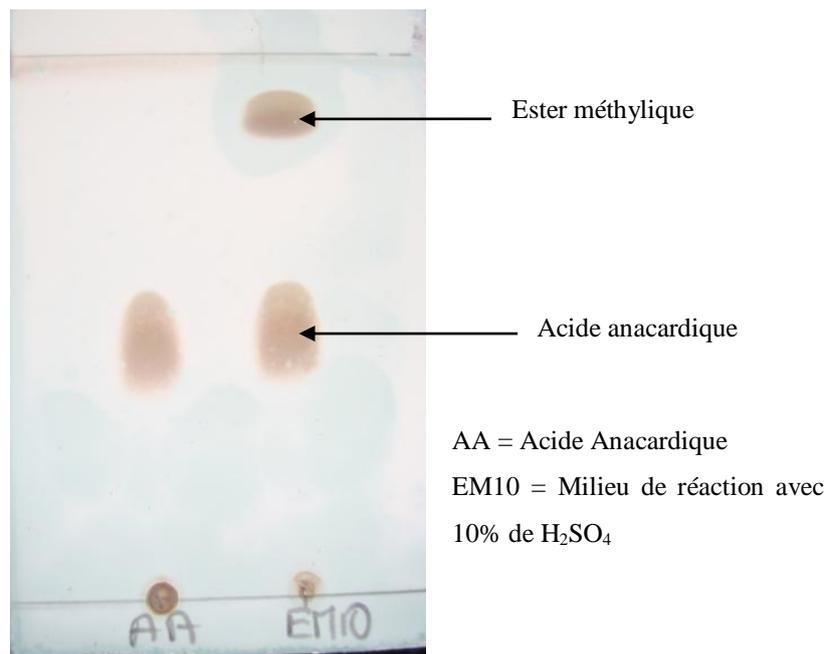


Figure 21 : Analyse CCM de l'acide anacardique extrait et du milieu de réaction après estérification (système de solvant utilisé: hexane /éther diéthylique/acide acétique dans les proportions de 8,1 /1,8/0,1; plaque révélée dans une solution de dichromate de potassium)

L'estérification de l'acide anacardique avec l'éthanol, à différentes proportions d'acide sulfurique a été réalisée afin de tester :

- ❖ la réactivité de l'éthanol avec l'acide anacardique
- ❖ l'influence de la quantité du catalyseur utilisé sur le rendement de la réaction.

La plaque présentée sur la **Figure 22** obtenue avec le même système de solvant hexane/éther diéthylique /acide acétique : dans les proportions de 8,1/1,8/0,1, montre sur la base des rapports frontaux des différents spots, les composantes de chaque produit de réaction. Ainsi, il a été constaté que chacun des deux produits présentent deux spots correspondant respectivement à l'ester éthylique formé et à l'acide anacardique. Le produit de réaction contenant toujours de l'acide anacardique, la réaction d'estérification a été partielle dans chacun des deux cas. L'utilisation de 10% d'acide sulfurique a permis d'obtenir un taux de conversion de 55 % alors que pour 15% d'acide sulfurique, le taux de conversion est de 48%

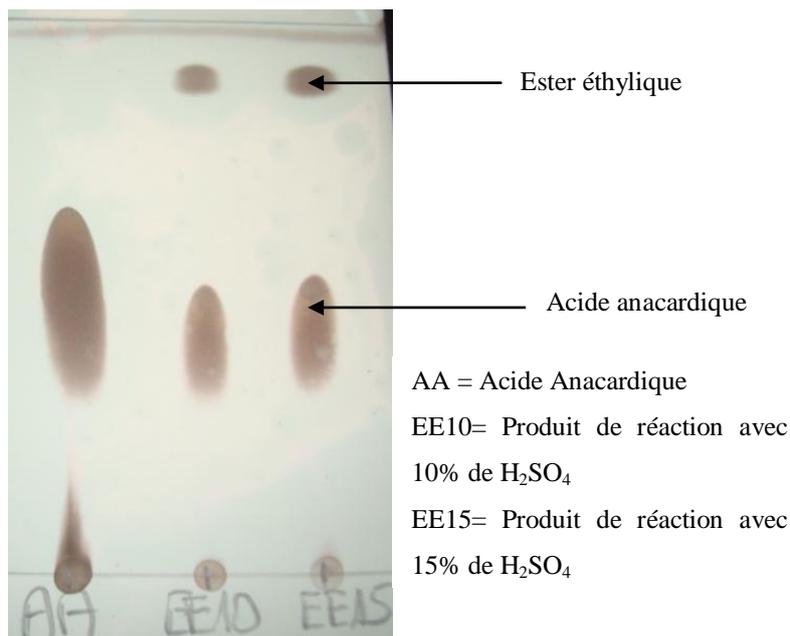


Figure 22 : Analyse CCM de l'acide anacardique et des milieux réactionnels après estérification (système de solvant utilisé: hexane /éther diéthylique/acide acétique dans les proportions de 8,1 /1,8/0,1; plaque révélée dans une solution de dichromate de potassium)

III.4.2. Estérification du CNSL

Le même système de solvant proposé par **Gellerman et Schlenk (1968)** a été utilisé pour l'analyse chromatographique sur couche mince du produit obtenu après estérification.

Le produit de réaction sur la **Figure 23** présente deux spots représentant l'acide anacardique et l'ester éthylique. Cela montre bien qu'il y a eu estérification partielle du CNSL avec un taux de conversion de 37%.

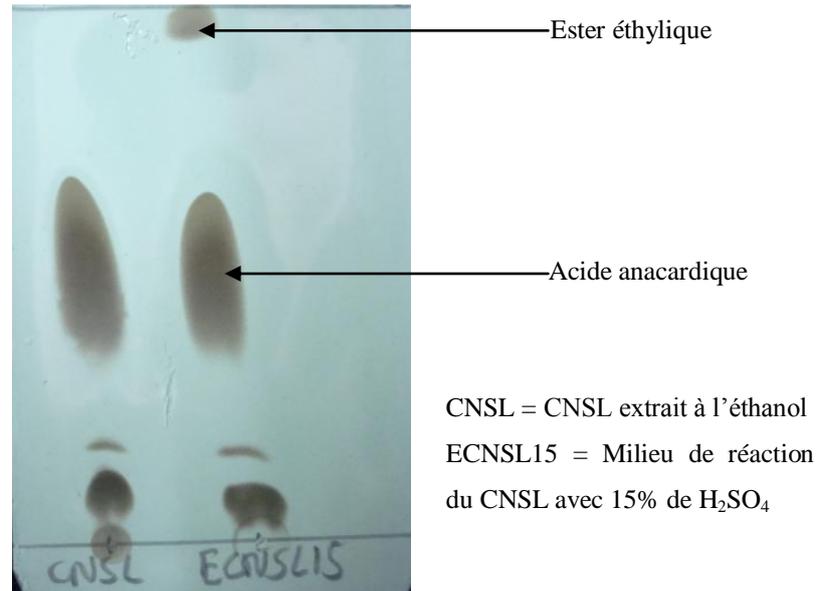


Figure 23: Analyse CCM du CNSL extrait et du milieu de réaction d'estérification (système de solvant utilisé: hexane /éther diéthylique/acide acétique dans les proportions de 8,1 /1,8/0,1; plaque révélée dans une solution de dichromate de potassium)

III.5. CARACTERISATION DES PRODUITS

Nos différents esters obtenus ont été caractérisés en termes de viscosité et d'acidité afin de les comparer aux valeurs standards du biodiesel, des huiles végétales moteur et du diesel conventionnel. Les résultats obtenus sont résumés dans le **Tableau 6**.

Tableau 6: Résumé des valeurs de caractérisation

	Ester éthylique d'acide Anacardique		Ester éthylique du CNSL extrait 15% de H ₂ SO ₄	Acide anacardique	CNSL Extrait	CNSL technique	Biodiesel	Diesel (SONABHY)
	10% de H ₂ SO ₄	15% de H ₂ SO ₄						
Indice d'acidité (KOH/g)	85	96	76	181	120	28	0,72-0,8*	4,32
Viscosité à 40°C (cst)	22,49	29,2	7,55	232	15,17	81	1,9-6* 3,5-5**	1,6-5,9

*ANP : agence nationale du pétrole, gaz naturel et les biocarburants, normes brésiliennes

**norme EN14214

D'après les valeurs des indices d'acide et de viscosité indiquées dans le **Tableau 6**, fort est de constaté que tous les produits estérifiés ont eu leur acidité et viscosité réduit d'au moins de moitié. Nous notons également que plus le taux d'acide sulfurique utilisé pour l'estérification est élevé, plus l'acidité du produit de réaction est forte.

D'après les valeurs standards des biodiesels et du diesel conventionnel, aucun produit estérifié n'a de caractéristiques se rapprochant des leurs. Notons cependant que le produit estérifié du CNSL extrait présente des caractéristiques intéressantes d'où une possibilité d'utilisation de ce produit comme carburant ; ceci par chauffage avant utilisation ou en mélange avec le diesel conventionnel.

CONCLUSION

L'objectif assigné à ce travail était la mise en œuvre d'une méthode innovante de production de biocarburant à partir du CNSL. Cette méthode repose sur l'estérification de l'acide anacardique contenu dans le CNSL, obtenu par extraction à la presse et au solvant.

L'analyse thermogravimétrique et la chromatographie sur couche mince ont permis de montrer que le CNSL obtenu par extraction à l'éthanol est riche en acide anacardique comparé à celui d'ANATRANS obtenu par presse mécanique qui en contient très peu. L'estérification du CNSL riche en acide anacardique a été réalisée avec le méthanol ainsi que l'éthanol, en présence d'acide sulfurique. Les résultats montrent que la variation du ratio volumétrique catalyseur /CNSL a une influence sur la composition du produit final.

Les résultats de ce travail ont permis de confirmer la première hypothèse émise au début de cette étude. En effet, la diminution de la viscosité et de l'indice d'acidité du biodiesel obtenu de l'estérification éthylique du CNSL montrent une estérification partielle de l'acide anacardique dans le CNSL dans les conditions expérimentales suivantes: 5 mL de CNSL, 50 mL d'éthanol, 15% H₂SO₄, 70°C, 100 heures de réaction.

Cependant, des améliorations restent à être effectuées pour optimiser le procédé et atteindre les valeurs standards des propriétés du biodiesel ou du diesel conventionnel.

Notons aussi que nous avons rencontré un certain nombre de difficultés tout au long de nos travaux. Il s'agissait entre autres des coupures d'électricité intempestives, des pannes de certains équipements comme l'analyseur thermogravimétrique, le karl fischer, et le calorimètre. Aussi, notre étude étant à caractère exploratoire, les informations concernant la réaction d'estérification du CNSL et l'utilisation du biodiesel de CNSL dans les moteurs diesel sont quasi inexistantes. Tous ces problèmes ont alors fortement contribué à limiter notre étude.

PERSPECTIVES

En vue d'améliorer le procédé et les propriétés du produit d'estérification du CNSL pour une utilisation biocarburant, il est nécessaire d'approfondir les travaux exploratoires initiés au cours de ce stage, et en particulier de :

- ❖ optimiser la réaction d'estérification du CNSL pour obtenir une réaction totale en jouant sur des paramètres tels que la température, le ratio molaire CNSL/éthanol ainsi que la nature et la quantité de catalyseur.
- ❖ tester des voies de catalyse hétérogène ou enzymatique permettant d'améliorer la vitesse, le rendement et la sélectivité de la réaction, ainsi que la réutilisation du catalyseur
- ❖ mettre en œuvre des méthodes de quantification des produits de réaction (chromatographie sur colonne et chromatographie en phase gazeuse)
- ❖ réaliser des caractérisations plus poussées du produit de réaction afin de les comparer aux autres carburants (biodiesel et diesel conventionnel). Ces caractérisations sont entre autres la détermination de la teneur en eau, du pouvoir calorifique inférieur, du point éclair et de l'indice de cétane.
- ❖ Réaliser des tests de combustion du produit obtenu seul et en mélange sur banc moteur.
- ❖ Réaliser une étude économique afin de s'assurer de la rentabilité de ce projet.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Araújo da Silva, F.J., Xavier de Matos, J.E., 2009. A note on the potential of CNSL in fuel blends for engines in Brazil. *Rev. Technol., Fortaleza* 30, 89–96.
- Azam-Ali, H., Judge, E.C., 2001. Small-scale cashew nut processing. *ITDG Schumacher Cent. Technol. Dev.* 70.
- Balat, M., 2011. Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review. *Energy Convers. Manag.* 52, 858–875.
- Blin, J., Brunschwig, C., Chapuis, A., Changotade, O., Sidibe, S.S., Noumi, E.S., Girard, P., 2013. Characteristics of vegetable oils for use as fuel in stationary diesel engines—Towards specifications for a standard in West Africa. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 22, 580–597.
- Boiteau, A., 2013. L'électrification rurale en Afrique: Chapitre 1 | EnergyPoint - Le blog Energie et Environnement de BearingPoint.
- Campion, P., 2015. Estérification-hydrolyse [WWW Document]. *Web Sci.* URL <http://www.web-sciences.com/fichests/fiche30/fiche30.php> (accessed 6.9.15).
- Coulibaly, A., 2014. Valorisation du CNSL (cashew nut shell liquid) pour des applications carburant dans les groupes électrogènes (Mémoire Master). Institut International d'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement, Ouagadougou.
- Das, P., Sreelatha, T., Ganesh, A., 2004. Bio oil from pyrolysis of cashew nut shell-characterisation and related properties. *Biomass Bioenergy* 27, 265–275.
- Ettein, A., 2010. Pré-étude de valorisation énergétique de coques d'anacarde (Mémoire Master). Institut International d'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement, Ouagadougou.
- Gaurav KUMAR, A.K.P., 2010. Optimization of process for the production of bio-oil from eucalyptus wood. *J. Fuel Chem. Technol.* 38, 162–167.
- Gedam, P.H., Sampathkumaran, P.S., 1986. Cashew nut shell liquid: Extraction, chemistry and applications. *Prog. Org. Coat.* 14, 115–157.
- Gellerman, J.L., Schlenk, H., 1968. Methods for isolation and determination of anacardic acids. *Anal. Chem.* 40, 739–743.
- Hamad, B., 2009. Transestérification des huiles végétales par l'éthanol en conditions douces par catalyses hétérogènes acide et basique (Thesis). Université Claude Bernard - Lyon I.
- Kasiraman, G., Nagalingam, B., Balakrishnan, M., 2012. Performance, emission and combustion improvements in a direct injection diesel engine using cashew nut shell oil as fuel with camphor oil blending. *Energy, Asia-Pacific Forum on Renewable Energy* 2011 47, 116–124.
- Kellow, A., 2006. A new process for negotiating multilateral environmental agreements- The Asia-Pacific climate partnership beyond Kyoto. *Aust. J. Int. Aff.* 60, 287–303.
- Lamartine, R., Scharff, J.-P., 1998. Estérification, in: *Techniques de l'Ingénieur.* p. 11.
- Lomonaco, D., Maia, F.J.N., Clemente, C.S., Mota, J.P.F., Costa Junior, A.E., Mazzetto, S.E., 2012. Thermal studies of new biodiesel antioxidants synthesized from a natural occurring phenolic lipid. *Fuel* 97, 552–559.

- Lopes, A. a. S., Carneiro, E.A., Rios, M. a. S., Filho, H., J. J., Carioca, J.O.B., Barros, G.G., Mazzetto, S.E., 2008. Study of antioxidant property of a thiosphorated compound derived from cashew nut shell liquid in hydrogenated naphthenics oils. *Braz. J. Chem. Eng.* 25, 119–127.
- Mallikappa, D.N., Reddy, R.P., Murthy, C.S.N., 2012a. Performance and emission characteristics of double cylinder CI engine operated with cardanol bio fuel blends. *Renew. Energy* 38, 150–154. doi:10.1016/j.renene.2011.07.012
- Mallikappa, D.N., Reddy, R.P., Murthy, C.S.N., 2012b. Performance and emission characteristics of double cylinder CI engine operated with cardanol bio fuel blends. *Renew. Energy* 38, 150–154.
- Melzer, M., 2013. Valorisation énergétique des sous-produits agricoles en zone subsaharienne : pré-conditionnement de la biomasse par pyrolyse flash (Thèse). International Institute of Water and Environmental Engineering (2iE) and the University of Technology of Compiègne (UTC), Ouagadougou-Compiègne.
- Mitchell, J.D., Mori, S.A., 1987. *The Cashew and Its Relatives (Anacardium: Anacardiaceae)*. New York Botanical Garden.
- Patel, R.N., Bandyopadhyay, S., Ganesh, A., 2006. Extraction of cashew (*Anacardium occidentale*) nut shell liquid using supercritical carbon dioxide. *Bioresour. Technol.* 97, 847–853.
- Pushparaj, T., Ramabalan, S., 2013. Green Fuel Design for Diesel Engine, Combustion, Performance and Emission Analysis. *Procedia Eng.* 64, 701–709.
- Reddy, N.S., 2011. Synthesis and Antibacterial Activity of Urea and hiourea Derivatives at C-8 Alkyl Chain of Anacardic Acid Mixture Isolated from a Natural Product Cashew Nut Shell Liquid (CNSL). *Int. J. Org. Chem.* 01, 167–175.
- Ricau, P., 2013. *Connaître et Comprendre le marché international de l'anacarde*. RONGEAD.
- Richard, R., 2011. Transestérification éthanolique d'huile végétale dans des microréacteurs : transposition du batch au continu. Toulouse, INPT.
- R.L. Smith Jr., R.M. Malaluan, W.B. Setianto, H. Inomata, K. Arai, 2002. Separation of cashew (*Anacardium Occidentale L.*) nut shell liquid with supercritical carbon dioxide.
- Rodrigues, F.H.A., França, F.C.F., Souza, J.R.R., Ricardo, N.M.P.S., Feitosa, J.P.A., 2011. Comparison between physico-chemical properties of the technical Cashew Nut Shell Liquid (CNSL) and those natural extracted from solvent and pressing. *Polímeros* 21, 156–160.
- S Gopalakrishnan, N.T.N., 2012. Synthesis and characterization of bifunctional monomers for high performance polymers from renewable resource. *Int. J. ChemTech Res.*
- Smith Jr., R.L., Malaluan, R.M., Setianto, W.B., Inomata, H., Arai, K., 2003. Separation of cashew (*Anacardium occidentale L.*) nut shell liquid with supercritical carbon dioxide. Elsevier, *Bioresource Technology* 88, 1–7.
- Sonabel, 2010. Electrification du Burkina Faso [WWW Document]. Sonabel. URL http://www.sonabel.bf/perspec/electrif_bf.htm (accessed 2.24.15).
- Sornprom, N., 2004. Extraction and Purification of Anacardic Acid from Cashew Nut Shell Liquid (Thesis Approval). KASETSART UNIVERSITY.
- Subbarao, C.N., Prasad, K., Prasad, V.S.R., 2011. Review on applications, Extraction, Isolation and Analysis of Cashew Nut Shell Liquid (CNSL).

- Tagutchou, J.-P., Naquin, P., 2012. Caractérisation et traitement thermochimique des coques d'anacarde en vue de leur valorisation énergétique dans les procédés de transformation artisanale de noix de cajou. Presented at the Colloque Eau, Déchets et Développement Durable, Agadir, Maroc, p. 8.
- Tall, A., 2013. Amélioration des qualités combustibles des coques d'anacardes par l'utilisation d'un additif métallique complexant les molécules du CNSL (Mémoire Master). Institut International d'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement, Ouagadougou.
- Tran, T.T.T., 2003. Synthèse de nouveaux agents de couplage à partir de phénols amphiphiles (Thèse). Université Bordeaux I, Bordeaux.
- Tyman, J.H.P., Morris, L.J., 1967. The composition of cashew nut-shell liquid (CNSL) and the detection of a novel phenolic ingredient. *J. Chromatogr. A* 27, 287–288.
- Vallon, T., 2015. Électrification de l'Afrique, dernière barrière au développement ? *Glob. Voices En Fr.*
- Vedharaj, S., Vallinayagam, R., Yang, W.M., Chou, S.K., Chua, K.J.E., Lee, P.S., 2014. Experimental and finite element analysis of a coated diesel engine fueled by cashew nut shell liquid biodiesel. *Exp. Therm. Fluid Sci.* 53, 259–268.

ANNEXES

ANNEXE 1 : Mortier en laitonb
ANNEXE 2: Montage à reflux.....c
ANNEXE 3: Cuve pour analyse chromatographique sur couche minced
ANNEXE 4: Mode opératoire de la détermination de la viscositée

ANNEXE 1 : Mortier en laiton



ANNEXE 2: Montage à reflux



Réfrigérant

Ballon

Cuve de bain marie

Plaque chauffante

ANNEXE 3: Cuve pour analyse chromatographique sur couche mince



ANNEXE 4: Mode opératoire de la détermination de la viscosité

MODE OPÉRATOIRE

LABORATOIRE DE CÔNTRÔLE QUALITÉ DE TOTAL BURKINA

Détermination de la viscosité 40 et 100°C

1. Vérification
 - S'assurer de la présence des solvants de drainage dans les flacons
 - S'assurer que le flacon de récupération des déchets n'est pas rempli
2. Allumer l'appareil et attendre que la T° des bains atteigne respectivement 40 et 100°C
3. Allumer le PC et clique sur OmniTek- viscosity
4. Retirer les capsules de protection des tubes, analyser et vérifier que les tubes soient ok
 - Sinon faire le drainage
5. Sélectionner sur le PC, stalus overview
6. Placer l'identité de l'échantillon
7. Sélectionner open Link sur menu
8. Volume à prélever
 - Volume de la viscosité à 40°C
 - Tube 1 3098 section 0,07 V : 250 ml
 - Tube 2 3219 section 0,7 V : 375 ml
 - Tube 3 3009 section 3 V : 450
 - Tube 4 3131 section 5 V : 550
 - Volume de la viscosité à 100°C
 - 250 ml pour les tubes 5 au 8
9. Injecter l'échantillon en tenant compte des volumes à injecter et des sections des tubes
10. L'appareil est muni de deux détecteurs qui permettent de donner les résultats et le drainage se fait automatiquement
 - Drainage à 40°C : Acétone – Toluène
 - Drainage à 100°C : Toluène seulement