Institut International d'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement
International Institute for Water and Environmental Engineering

EVALUATION DE CATALYSEURS SOLIDES ISSUS DE LA BIOMASSE POUR LA PRODUCTION D'ESTERS ETHYLIQUES

MEMOIRE POUR L'OBTENTION DU MASTER D'INGENIERIE DE L'EAU ET DE L'ENVIRONNEMENT – INGENIEURS - 2IE
Option : ENERGIE et Procédés Industriels

Présenté et soutenu publiquement le 14Juin 2011 par :

Dakouo KOITA

Travaux dirigé par **Dr Christel BRUNSCHWIG**

UTER : Génie Energétique et Industriel.

Jury d'évaluation :

Président : Dr Joël BLIN

Membres et correcteurs :
Dr Christel BRUNSCHWIG
Dr Yohan RICHARDSON

Promotion 2010/2011

Dédicace

A ma mère Germaine DIARRA qui nous a précédée auprès du père céleste le 25Aout 1995 ; je dédie ce mémoire.

Remerciements

Je remercie mes oncles Pascal KEITA, le père Cyriaque DIARRA et Sina KEITA pour leur soutien matériel et moral.

Mes sentiments de reconnaissance à tous mes frères et sœurs spécialement Kouabé KOITA, Jean Martin KEITA et Emilien DIARRA pour leur accompagnement tout au long de cette formation.

A tous mes amis singulièrement Crescent DABOU, Alain B Dakouo, Alou M Coulibaly Amadou KONE, Nèguèssama TRAORE je dis merci pour votre soutien.

Au Dr Christel BRUNSCHWIG ma profonde gratitude pour tous ceux dont elle a fait monte pour la réalisation de ce travail.

Mes sincères remerciements au personnel enseignant de la fondation 2IE et au personnel du Laboratoire Biomasse Energie et Biocarburant.

A ma chérie Hyssine C. TYENOU je dis grand merci !

Résumé

La transestérification avec de l'éthanol semble être une voie plus écologique de production de biodiesel que la production industrielle actuelle. Cette dernière utilise le méthanol provenant du pétrole. Pour rendre le procédé plus écologique et économique ; les catalyseurs solides issus de la biomasse peuvent être utilisés. Ces catalyseurs solides sont obtenus par imprégnation de la biomasse d'une solution contenant des ions métalliques. Cette étude a consisté à tester des charbons de bois de Jatropha activés à partir de différents ions d'imprégnation comme catalyseurs de la réaction de transestérification avec de l'éthanol.

Les ions H^+ ; Zn^{2+} ; Co^{2+} ; Cu^{2+}, Ni^{2+} ; Cr^{3+} et Fe^{3+} sont imprégnés dans du bois de Jatropha suivi d'une pyrolyse à 400°C pour en faire des charbons actifs. L'analyse des charbons actifs par la méthode Brunauer Emmett Teller (BET) atteste qu'ils sont dotés de mésopores et ont une surface spécifique qui varie entre 14 à 400$m^{2.}$ La teneur en métaux, imprégnée dans la biomasse s'élève de 0.3 à 2.8mmol/g de biomasse suivant les ions imprégnés. Ces charbons actifs sont testés comme catalyseurs dans une réaction de transestérification ; éthanol-huile de soja ayant comme ratio molaire alcool/huile 30 :1, à 70°C sous agitation magnétique. Après une caractérisation de la réaction de transestérification au moyen de la chromatographie couche mince et la chromatographie phase gazeuse ; les charbons actifs dans lesquels ont été insérés les ions Ni^{2+} ; Fe^{3+} ; Co^{2+} et Cu^{2+} cités par ordre d'importance s'avèrent être les meilleurs catalyseurs pour la réaction de transestérification. Ces ions ont permis d'avoir un rapport aire esters éthyliques/aire triglycéride respectivement de 44% ; 42% ; 18% ; et 7%. Le rendement maximum obtenu est inférieur à 0.1% et de nettes améliorations des conditions opératoires peuvent être apportées.

Mots clés :

1. Biodiesel
2. Transestérification
3. Charbons actifs
4. Jatropha
5. Catalyseur hétérogène

Abstract

Transesterification with ethanol seems to be a more environmentally friendly biodiesel production as current industrial uses methanol as a by product of petroleum. Other avenues can be explored as to make the process more environmentally friendly as the use of solid catalysts derived from biomass. These solid catalysts can be activated by impregnation of the biomass for metal ions. This study was to test jatropha charcoal activated from different ions impregnation catalysts as the transesterification reaction with ethanol. The ions H^{+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Cr^{3+} and Fe^{3+} are impregnated into wood Jatropha followed by pyrolysis at 400 ° C to make charcoal. The analysis of activated carbons by the Brunauer Emmett Teller (BET) shows that they are endowed with mesopores and a surface area ranging from 14 to 400m2. Metal content, steeped in biomass rises from 0.3 to 2.8mmol / g biomass following ions impregnated. These activated carbons were tested as catalysts in the transesterification reaction, ethanol-soybean oil molar ratio as having alcohol / oil 30: 1 at 70 ° C with magnetic stirring. After a characterization of the transesterification reaction using thin layer chromatography and gas chromatography; coal assets which were inserted ions Ni^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+} and Cu^{2+} listed in order of importance are found to be the best catalysts for the transesterification reaction. These ions are allowed to have a relationship area ethyl ester / triglyceride range respectively 44% and 42%, 18% and 7%. The maximum yield obtained is less than 1% and significant improvements in operating conditions can be made.

Keywords:

1.Biodiesel

2.Transesterification

3.Activatedcarbons

4.Jatropha

5. Heterogeneous catalyst

Abréviations

2IE : Institut International d'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement

LBEB : Laboratoire Biomasse Energie et Biocarburant

LEDES : Laboratoire des Eaux Dépollution Écosystème et Santé

AA : absorption atomique

AGL: acide gras libre

ASTM D6584: American Society of Testing Materials

BET : Brunauer Emmett Teller

BJ : bois de Jatropha

CA : charbon actif

CCM : chromatographie sur couche mince

DG : diglycéride

DO : dioléine

EAAG : ester alkylique d'acide gras

EE : ester éthylique

EEAG : ester éthylique d'acide gras

ES : ester stérol

EMAG : ester méthylique d'acide gras libre

EN 14105 : European commettee for standardization 2010

FFA : free fatty acid

GC : gas chromatography

MG : mono glycéride

TG: triglycéride

MO : mono oléine

MR : milieu réactionnel

Rpm : rotation par minute

ppm : partie par million

Sommaire

DEDICACE ..... **I**

REMERCIEMENTS ..... **II**

RESUME ..... **III**

ABREVIATIONS ..... **V**

LISTE DES FIGURES **1**

I. INTRODUCTION GENERALE **2**

I.1 CONTEXTE ET PROBLEMATIQUE 2
I.2 OBJECTIFS 3
I.3 HYPOTHESES 3
I.4 PLAN 4

II. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE **5**

II.1 PRODUCTION DE BIODIESEL PAR TRANSESTERIFICATION ETHANOLIQUE 5
II.1.1 Biodiesels *5*
II.1.2 TRANSESTERIFICATION 5
II.1.3 ETHANOLYSE 9
II.2 CATALYSE 9
II.2.1. Catalyse homogène *9*
II.2.2. Catalyse hétérogène *10*

III. MATERIELS ET METHODES **12**

III.1 SYNTHESE DU CHARBON ACTIF 13
III.1.1 Imprégnation *13*
III.1.2 Pyrolyse *15*
III.1.3 Absorption atomique *15*
III.2 TRANSESTERIFICATION 18
III.2.1 Réaction de transestérification *18*
III.2.2 Analyse par Chromatographie sur couche mince *19*
III.2.3 Analyse par Chromatographie en phase gazeuse (GC) *20*
III.2.4 Méthode d'analyse Brunnauer-Emmett-Teller(BET) *22*

IV RESULTATS **22**

IV.1 IMPREGNATION 22
IV.2 DETERMINATION DE LA TENEUR EN METAUX PAR ABSORPTION ATOMIQUE 23
IV.3 RESULTATS DE RENDEMENT EN CHARBON ACTIF PAR PYROLYSE 25
IV.2 CARACTERISATION DU CHARBON PAR LA METHODE D'ANALYSE BET 26
IV.5 DETERMINATION DE L'ACTIVITE DES CHARBONS ACTIFS LORS DE LA TRANSESTERIFICATION 27
IV.5.1 Résultats de rendement par analyse par chromatographie sur couche mince (CCM) *27*
IV.5.2 Résultats de rendement par analyse par chromatographie en phase gazeuse (GC) *30*

V DISCUSSION ET ANALYSES **33**

V.1 SYNTHESE DE CHARBON ACTIF ; 33
V.2 TRANSESTERIFICATION 34

VI CONCLUSION **37**

VII RECOMMANDATIONS ET PERSPECTIVES **38**

VIII. BIBLIOGRAPHIE 39

IX ANNEXES 40

ANNEXE1 : CALCUL DES RENDEMENTS POUR LE TESTE PAR GC DES ECHANTILLONS H+ ET CU 40

ANNEXE2 : RESULTATS GC POUR CU ET H+ 41

ANNEXE3 : MRCU6J 42

ANNEXE4 : MRH+6J 43

ANNEXE5 : MRCO3J 44

ANNEXE6 : MRCR5J 45

ANNEXE7 : MRFE5J 46

ANNEXE8 : MRNI FINAL 48

ANNEXE9 : MRZN6J 49

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: Récapitulatif des catalyseurs hétérogènes issus de la biomasse pour la production de biodiesel 7
Tableau 2 : Préparation des échantillons imprégnés avec différents ions 14
Tableau 3 : Paramètres d'analyse par chromatographie phase gazeuse 21
Tableau 4: Perte de masse après imprégnation 23
Tableau 5:Taux de cendre 24
Tableau 6: Teneur en métaux 25
Tableau 7: Taux massique de charbon 25
Tableau 8: Résultats d'analyse BET 26
Tableau 9: Rapport frontaux des EE et leurs contaminants 28
Tableau 10: conversion des aires en masse 29
Tableau 11: Rendement obtenu par test de CCM des échantillons Cu et H+ 30
Tableau 12: Rendement obtenu par test de GC de l'échantillon CB_2011_DK_004Cu 30
Tableau 13: Rapport des aires des EE et leurs contaminants par rapport aux aires des triglycérides déterminé par Analyse en Chromatographie en Phase Gazeuse 31

Liste des figures

Figure 1: Schéma général de la méthodologie 12
Figure 2: Biomasse imprégnée et cendres 15
Figure 3: Droite de régression de l'étalon HNO3 18
Figure 4: Droite de régression pour échantillon Cu 18
Figure 5: chromatogramme de l'échantillon H+ 21
Figure 6: Plaque CCM des échantillons H+ et Cu des prélèvements de 14jours 27
Figure 7: Plaque CCM des échantillons Co et Ni pour les prélèvements de 2et 5jours 28
Figure 8: Droite de corrélation de l'étalonnage des EE 29
Figure 9:Chromatogramme de MR après 5jours 32
Figure 10:Plaques CCM de tous les MR (milieux réactionnels) après 5 jours 35

I. INTRODUCTION GENERALE

I.1 Contexte et problématique

Le besoin énergétique d'un pays définit son niveau de développement. L'exploitation et la consommation accélérée des ressources fossiles augurent d'un tarissement dans un futur proche. Les biocarburants s'avèrent être des alternatives intéressantes du fait de leur potentiel à substituer les combustibles fossiles. Ces biocarburants présentent l'avantage sur les carburants conventionnels d'être écologiques (moins polluants) et d'être mieux repartis (des ressources de proximité).

Trois (3) principales filiales constituent les biocarburants dits de 1ère génération il s'agit du biodiesel ; du bioéthanol et du biogaz. Le biodiesel qui s'accommode bien aux moteurs diesel est produit par transestérification des huiles végétales avec un alcool à chaîne courte du type méthanol ou éthanol. Industriellement, la technique la plus utilisée pour la production du biodiesel consiste à transestérifier les huiles végétales avec du méthanol en présence de catalyseurs chimiques homogènes. A la place du méthanol principalement issu de produits pétroliers, on peut aussi utiliser de l'éthanol qui est majoritairement produit par fermentation de biomasses sucrées ou amylacées. Sa source est donc renouvelable et de plus les résidus issus de la production sont biodégradables.

L'utilisation de l'éthanol pour la production de biodiesel est donc une option intéressante pour tendre vers un procédé plus écologique. Elle a été relativement bien étudiée en catalyse chimique homogène. L'usage de catalyseurs solides hétérogènes permet d'éviter un certain nombre de problèmes liés à la purification du biodiesel et qui sont caractéristiques de la catalyse homogène. Les catalyseurs solides ont l'avantage par simple filtration d'être récupérables ; ainsi ils pourront être réutilisés. L'option d'utiliser des catalyseurs solides issus de la biomasse permet de se diriger vers un procédé de production du biodiesel encore plus écologique et facilement accessible du fait de la disponibilité locale de la biomasse. L'activation des charbons se fait par imprégnation et le développement des pores par pyrolyse de la biomasse imprégnée à 400°C. Cette méthode très peu évoquée dans la littérature tire son originalité de l'imprégnation d'ions avant la pyrolyse. Les performances des catalyseurs hétérogènes solides sont confirmées par [1]. Ils indiquent un rendement de 95% de transestérification. Dans ce cas, ce sont des résidus de biomasse (maïs) qui ont servi de catalyseur pour effectuer une éthanolyse de l'huile du soja. Dans le cas de la méthanolyse de l'huile de soja avec comme catalyseur le chitosane imprégné des ions Co(II) et Cu(II), les

rendements indiqués se rangent dans la gamme 72 à 94% [2]. Le produit de la combustion du tourteau de la graine de Jatropha utilisé comme catalyseur pour réaliser la transestérification de l'huile de Jatropha avec le méthanol donne un rendement de 95%[3]. L'utilisation de la biomasse comme catalyseurs pour la transestérification s'annonce comme une voie prometteuse.

La plupart des charbons actifs évoqués dans la littérature mentionnée ci-dessus sont des charbons à macropores qui permettent un accès facile aux macromolécules, en l'occurrence les triglycérides, aux sites actifs. Ces charbons sont produits par pyrolyse à une température comprise entre 400°C et 800°C et sous azote. Les charbons actifs sont classés en trois groupes : les charbons à micropores ($\leq$2nm), les charbons à mésopores (2 à 50 nm) et les charbons à macropores ($\geq$50nm) [5]. L'activation se fait généralement à l'aide d'une sulfonation (faire passer les charbons dans des vapeurs d'acide sulfurique juste après la pyrolyse). Notre démarche consiste à faire des charbons actifs à partir de la biomasse imprégnée d'ions métalliques avant pyrolyse. C'est une démarche originale bien que déjà testée avec des carapaces d'insectes [2]. Les charbons que nous produirons seront testés pour la transestérification.

I.2 Objectifs

L'objectif général de notre étude est évaluer les performances de différents solides issus de résidus de biomasse comme catalyseurs pour la réaction de transestérification avec de l'éthanol.

Nos objectifs spécifiques sont :

- synthétiser des catalyseurs verts imprégnés d'ions métalliques par pyrolyse
- faire un pré-test d'activité par transestérification éthanolique avec contrôle par Chromatographie sur Couche Mince pour le suivi de la réaction
- caractériser plus complètement leur activité par Chromatographie en Phase Gazeuse.
- sélectionner les meilleurs catalyseurs verts

I.3 Hypothèses

Nos hypothèses sont :

- le charbon actif sert de catalyseur pour la réaction de transestérification

- la biomasse imprégnée d'ions métalliques puis activée est plus performante en termes de catalyseur de réaction de transestérification par rapport à la biomasse simple.

I.4 Plan

Notre travail commence par une introduction générale qui situe le contexte de l'étude, précise nos objectifs, nos hypothèses, notre méthodologie et notre plan de travail. Cette introduction sera suivi par l'étude bibliographique une étude durant laquelle nous ferons le tour d'horizon des travaux déjà effectués sur notre sujet puis ; nous préciserons la méthodologie adoptée et les matériels utilisés. Enfin nous présenterons les résultats que nous avons obtenus suivi d'une discussion critique de ces résultats pour enfin terminer avec la conclusion générale qui retracera les grandes lignes de notre travail et enfin nous allons clore par les perspectives

II. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

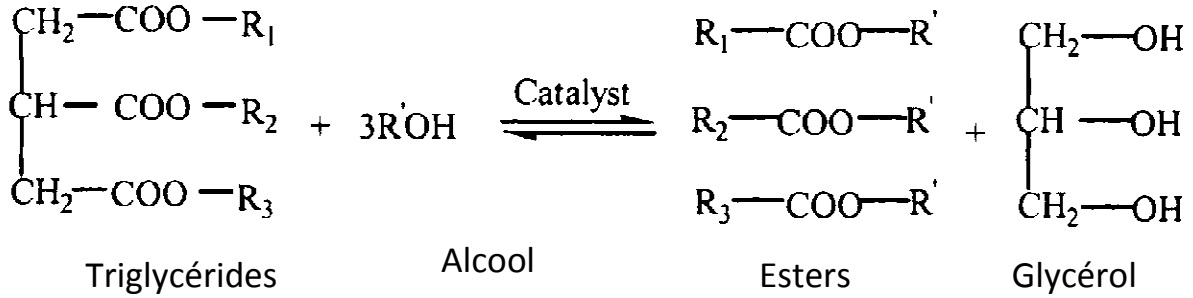
II.1 Production de biodiesel par transestérification éthanolique

II.1.1 Biodiesels

Le biodiesel est une alternative de combustible renouvelable obtenu à partir d'alcools à chaine carbonée courte et de triglycérides. Les alcools sont généralement le méthanol ou l'éthanol et les triglycérides proviennent essentiellement des huiles végétales ou des graisses d'animaux. La réaction entre l'alcool et le triglycéride constitue la transestérification. Cette réaction est très lente de sorte que recours est fait à des catalyseurs spécifiques pour l'accélérer. La qualité du biodiesel dépend en grande partie de la qualité de l'huile utilisée pour la transestérification. Les huiles brutes contiennent des impuretés comme les acides gras libres ; les phospholipides ; des cires végétales ; des produits oxydants ; des stérols ; de l'eau et aussi des monoglycérides ou diglycérides. Pour avoir donc du biodiesel de qualité il est conseillé de purifier l'huile avant de passer à la transestérification. Le méthanol qui provient majoritairement des produits pétroliers n'est pas écologique. Dans le but de tendre vers un procédé plus écologique, l'éthanol est préférable du fait de sa production à partir de la biomasse.

II.1.2 Transestérification

Avant d'effectuer la transestérification des corps gras, les huiles qu'ils contiennent doivent être extraites de la biomasse. Cette opération peut être effectuée soit par pressage ou par extraction à l'aide d'un solvant. L'huile ainsi récupérée est ensuite placée en présence d'un alcool, afin de modifier sa structure et de former des composés de type ester, constituant principal du biodiesel. Cette réaction est habituellement effectuée en présence d'un catalyseur. La réaction qui est réversible est illustrée par l'équation suivante.



La transestérification exige un certain nombre de paramètres qu'il faut suivre tout au long de la réaction. Ces paramètres sont entre autres, le ratio molaire alcool/huile, la température de la réaction et la proportion massique du catalyseur par rapport à l'huile. Le ratio molaire utilisé

pour la production d'esters éthyliques varie selon la littérature de 5 :1 à 30 :1 alors que la température se situe dans la gamme de 60°C à 80°C. Quand à la proportion massique du catalyseur ; elle varie entre 2% à 10%. Toutes ces valeurs sont consignées dans le tableau récapitulatif.

Tableau 1: Récapitulatif des catalyseurs hétérogènes issus de la biomasse pour la production de biodiesel

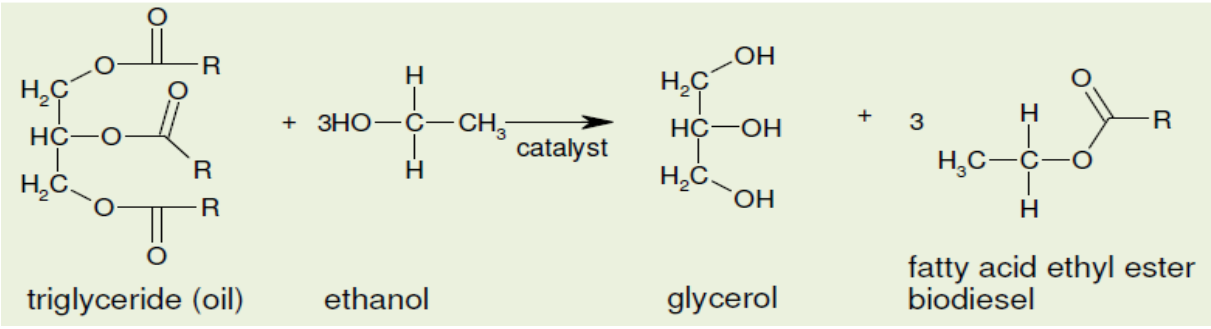
	Matière première	production de charbon actif	Sulfonation	proportion massique du catalyseur	huile	Alcool	Ratio molaire alcool/huile	conditions opératoires	Rendement
Hydrate de carbone	sucrose, D-glucose, starch, cellulose (Toda *et al.* 2005)	Pyrolyse > 300°C	150°C	-	riche en oléique et stéarique	-	-	80°C-180°C	-
	Sucrose (Fictorie *et al.* 2006)	Pyrolyse 450°C sous N2	-	-	soja	Ethanol	30 :1	70°C	Similaire à H_2SO_4
	D-glucose (Zong *et al.* 2007)	Pyrolyse 400°C 15h sous N2	150°C 15h sous N2	10%	Huile usagée de cuisine	Méthanol	30 :1	80°C	>90%
	sucrose, D-glucose, starch, cellulose (Lou *et al.* 2008)	Pyrolyse >300°C (300-500; meilleur 400°C)	H2SO4 96% sous N2 >100°C (100-200; meilleur 150°C)	10%	huile usagée de cuisine	Méthanol	30 :1	80°C	>80%
Biocharbons	Sciure de bois (Magnuson *et al.* 2008)	Pyrolyse 400°C 4h	H2SO4 90°C 6h	Equivalent à 5% H_2SO_4	soja	Ethanol	30 :1	70°C, 80h	Similaire à H_2SO_4 80%
	Sciure de bois (Fictorie *et al.* 2006)	Pyrolyse 450°C sous N2	-	-	soja	Ethanol	30 :1	70°C	Similaire à H_2SO_4

	Paille de maïs (Antvelink *et al.* 2009)	Pyrolyse 400°C-500°C sous N2	15-20g Charbon +100 mL H2SO4 98%	Equivalent à 5% H_2SO_4	soja	Ethanol	-	70°C, 80h	>95%
	Paille de maïs (Ellens *et al.* 2009)	Pyrolyse 400°C	50 g charbon + 300 mL H2SO4 98%	Equivalent à 5% H_2SO_4	soja	Ethanol	-	70°C	ND
	Coque des graines de Jatropha (Baroi *et al.* 2009)	combustion		5% /4%	*Jatropha curcas*	Méthanol	6 :1/9 :1	60°C	>95%
	Coquille d'oeuf (Sharma *et al.* 2010)	calcination à 900°C		2,50%	karanja	Méthanol	6 :1	65°C 2,5h	95%
	Chitosane imprégné Co(II) et Cu(II) (da Silva *et al.* 2008)	Impregnation @ pH=6.5 with 0.05 mol/L $CoCl_2$ and $CuCl_2$	0	2%	palme (babassu), soja	Méthanol	5 :1	70°C 3h pH=8.5	72-94%
	Revue des catalyseurs solides (Zabeti ; 2009)	Calcination à 900°C		3%	Soja	Méthanol	12 :1	65°C en moyenne	80/96%

Pour notre expérience nous retenons comme ratio molaire alcool/huile 30 :1(car c'est une valeur déjà testée avec des catalyseurs hétérogènes, voir tableau 1) la réaction de transestérification étant une réaction limitée un excès d'alcool permet de transformer toute l'huile en biodiesel. Puis une température de réaction de 70°C est choisie pour être légèrement en dessous de la température d'ébullition de l'éthanol et enfin comme proportion massique du catalyseur 10%, pour permettre un contact important entre les réactifs et le catalyseur.

II.1.3 Ethanolyse

Dans le cas spécifique où l'alcool est de l'éthanol, on parle d'éthanolyse et le biodiesel obtenu est donc constitué d'esters éthyliques. La réaction génère en plus des esters éthyliques, du glycérol. D'après Fictori*e dans sa publication de 2006 [4]* la réaction entre l'éthanol et l'huile de soja avec une proportion en moles de 30 :1 et à la température de 70°c sous l'action d'un catalyseur solide (charbon actif) préparé par pyrolyse sous azote à 450°C donne de bons rendements, de l'ordre de 80%.



II.2 Catalyse

La catalyse est l'action d'un catalyseur sur une transformation chimique. Il existe trois types de catalyse : la catalyse homogène ; la catalyse hétérogène et la biocatalyse.

Le catalyseur, quant à lui, se définit comme une substance qui augmente ou diminue la vitesse d'une réaction chimique ; il participe à la réaction mais est régénéré à la fin de la réaction. Il ne fait donc partie ni des réactifs ni des produits dans l'équation.

II.2.1. Catalyse homogène

Le système de catalyse pour la réaction de transestérification est biphasique : une phase huile et une phase alcoolique dans laquelle le catalyseur est dissout. Il existe deux types de catalyseurs homogènes qui sont les catalyseurs acides (H_2SO_4; HCl etc…) et les catalyseurs basiques (NaOH et KOH). Les catalyseurs acides ont l'avantage de donner un rendement élevé de transestérification et d'être insensible à la présence d'acides gras libres. Par contre c'est une réaction relativement longue et qui se déroule à des températures qui peuvent aller

au delà de 100°C, elle exige un ratio molaire alcool/huile qui va jusqu'à 30 :1 rendant difficile la récupération du glycérol. Quand aux catalyseurs basiques, ils présentent l'avantage d'avoir une durée de réaction plus courte (4000 fois moins que les catalyseurs acides) ; ne nécessitent pas un ratio massique élevé au maximum1.5% [5] et permettent à la réaction de se dérouler à une basse température (moins de 85°C). Un problème majeur de leur usage est la formation de savon en présence d'acides gras libres.

II.2.2. Catalyse hétérogène

La catalyse est dite hétérogène lorsque les réactifs et le catalyseur constituent différentes phases. Dans le cas de la transestérification nous avons un système de trois phases composé d'huile végétale, d'alcool et de catalyseur solide[6]. Les principaux catalyseurs solides utilisés jusqu'à nos jours peuvent être classés en plusieurs catégories : les catalyseurs d'oxyde métallique, les catalyseurs issus de la biomasse ; les catalyseurs issus des carapaces d'insectes etc ...

II.2.2.1 Avantages des catalyseurs hétérogènes

La consommation croissante du biodiesel exige une optimisation de la production et des procédés permettant des hautes capacités de production. Le développement des procédés de production de biodiesel à bas-prix demande la sélectivité des catalyseurs hétérogènes. Ces catalyseurs sont efficaces pour le déroulement des réactions de transestérification même avec la présence d'acides gras libre et d'eau. Ils permettent une séparation facile du glycérol pur et n'exige pas trop de moyens pour la purification du produit [7]. Une simple filtration permet de récupérer le catalyseur et on peut faire économie de l'étape de raffinage. Ces catalyseurs ont l'avantages d'être réutilisables et sont disponibles localement ; leur production n'est pas onéreux.

II.2.2.2 Catalyseurs d'oxyde métallique

Beaucoup d'oxydes métalliques sont testés comme catalyseurs dans les réactions de transestérification pour la production de biodiesel. Différents oxydes métalliques ont été testé par [[6]] en réalisant la transestérification de l'huile de soja à 215°C. Un rendement de 85% de biodiesel fut obtenu avec le BaO en 14min pendant que le PbO donna un rendement de 84% en 85min. Les travaux de [[8]] montrent que les coques des œufs de poule furent calcinés à 900°C pour obtenir le CaO pour enfin servir de catalyseur d'une réaction de transestérification qui donne un rendement de 95% avec un ratio molaire alcool / huile de 8 :1

pour un temps de réaction de 2.5h et à une température de 65°C. Cependant, L'utilisation des métaux comme le plomb n'est pas favorable à l'environnement écologique.

II.2.2.3 Catalyseurs solides issus de la biomasse

Beaucoup de catalyseurs solides provenant de la biomasse ont été l'objet de test de transestérification. Ces catalyseurs peuvent être repartis en deux grands groupes à savoir les hydrates de carbone et les charbons actifs, à ceux-ci s'ajoutent les sous produits de combustion des carapaces d'insecte (chitosane).

La pyrolyse du glycose à 400°C suivi d'une sulfonation sous azote donne du charbon actif et utilisé en proportion de 10% permet de réaliser la transestérification methanolique ; elle fut réalisée par Zong en 2006[9] puis par Lou en 2008[5] pour des rendements respectifs de 90% et 80%. Cependant très peu de chercheurs se sont intéressés à la transestérification éthanolique en utilisant ce type de catalyseurs.

Antvelink a exploité la paille de maïs [10] pour catalyser des réactions d'éthanolyse d'huile de soja. Il a trouvé un rendement de l'odre de 95%.

II.2.2.4 Autres catalyseurs hétérogènes de la biomasse

D'autres catalyseurs hétérogènes issus de la biomasse ont été exploités : il s'agit du chitosane qui constitue les carapaces d'insectes, qui a été imprégné d'ions cuivre et cobalt). Ces carapaces sont assez efficaces puisqu'ils permettent d'atteindre un rendement de 94% de la réaction de transestérification [6]. La combustion du tourteau de la graine de Jatropha réalisée par [3] donne un rendement de 95%et enfin la calcination des coquilles d'œufs offre également un rendement de 95% [8].

Conclusion

Il ressort de cette étude bibliographique que des charbons actifs issus de la biomasse peuvent être des bons catalyseurs pour la réaction de transestérification que ce soit méthanolique ou éthanolique. Ces catalyseurs verts, pour donner un bon rendement, doivent être soigneusement préparés en respectant un certain nombre de conditions (température de pyrolyse et activation) et être utilisés dans un rapport massique (huile/catalyseur) compris entre 1 à 10%. Pour la réaction de transestérification elle se déroule à une température constante avec un ratio alcool/huile qui varie entre 5 :1 et 30 :1 Le tableau1 résume tous ces paramètres de préparation et d'utilisation des catalyseurs issus de la biomasse.

III. Matériels et méthodes

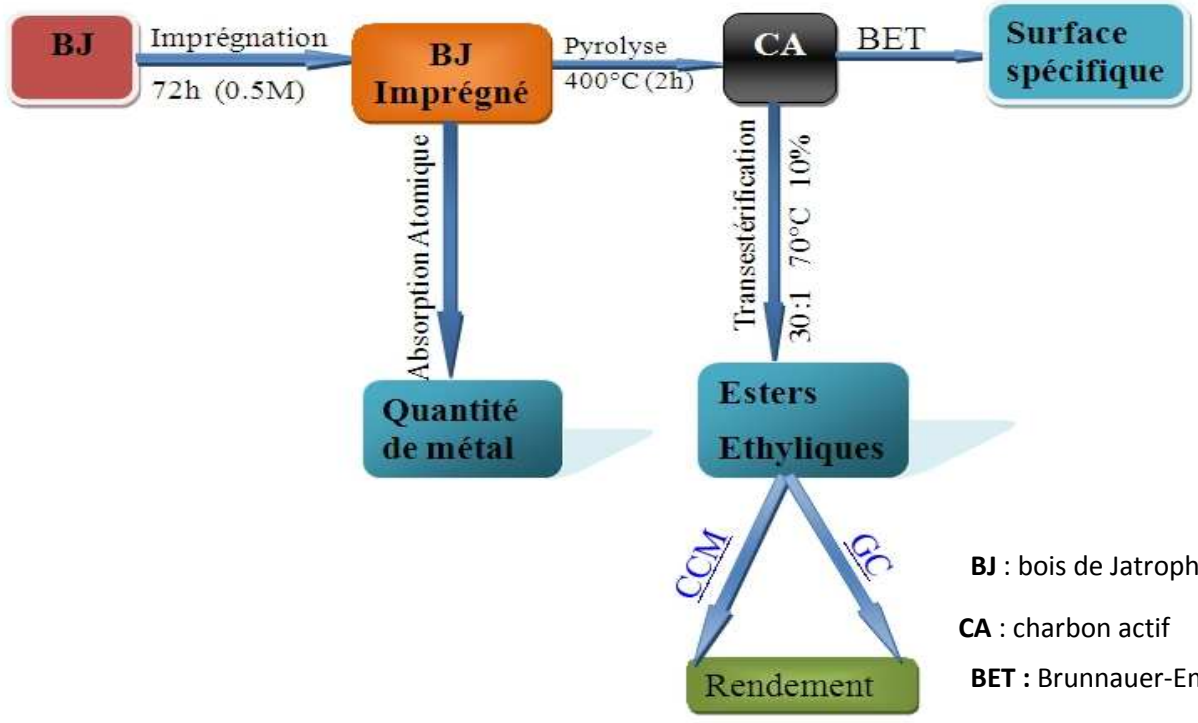
Méthodologie

Pour répondre à nos objectifs, la synthèse bibliographie nous a permis de faire le choix des catalyseurs « verts » à tester ; de définir leurs conditions de synthèse et leurs conditions de transestérification éthanolique adaptées. Ensuite, suivront des expériences au laboratoire subdivisé en quatre (4) étapes comme suit :

- ❖ Première étape : imprégnation des ions métalliques du type de biomasse choisi,
- ❖ Deuxième étape : pyrolyse,
- ❖ Troisième étape : production de biodiesel par transestérification éthanolique et suivi de la des tests par chromatographie sur couche mince et chromatographie en phase gazeuse,
- ❖ Quatrième étape : analyse par Chromatographie en Phase Gazeuse.

Enfin nous terminerons par une analyse critique des résultats obtenus

Cette section sera subdivisée en deux grandes parties à savoir la synthèse du charbon actif et la transestérification-éthanolique. Le schéma ci-dessous résume l'ensemble des travaux à réaliser.



BJ : bois de Jatropha

CA : charbon actif

BET : Brunnauer-Emmett-Teller

CCM : chromatographie sur couche mince

GC : chromatographie en phase gazeuse

Figure 1: Schéma général de la méthodologie

III.1 Synthèse du charbon actif

Le charbon actif que nous avons produit est fait à partir de bois de Jatropha *curcas (BJ)* broyé puis tamisé à la taille de 1 à 1.6mm disponible au LBEB. Nous avons choisi le BJ dans l'optique de pouvoir valoriser toute la plante, en outre de précédents résultats ont montré qu'il peut contenir des macropores s'il est pyrolysé à 400°C (travaux de M. Gueye, LBEB). Ce bois est imprégné de différents ions métalliques puis pyrolysé. Le charbon actif est ensuite caractérisé par la quantité de métal captée par le bois par absorption atomique et par sa surface spécifique au moyen de la méthode d'analyse BET.

III.1.1 Imprégnation

Mode opératoire

Huit (8) échantillons chacun d'une masse environ 5g sont pesés et mis dans une étuve maintenue à la température de 105°C et pendant 24heures. Six (6) de ces échantillons sont imprégnés dans un Erlenmeyer par une solution de molarité 0.5M de nitrate de fer, de cuivre de nickel, de zinc, de chrome et de cobalt. De la même manière on a ajouté à un échantillon une solution d'acide nitrique de molarité 0.5M afin d'avoir dans chacun des cas, le même contre ion (nitrate). Pendant 72heures un agitateur magnétique a remué les mélanges solution-bois de Jatropha. Le substrat est donc récupéré, lavé et ensuite séché dans l'étuve pendant 24heures. Pour chaque échantillon 0.50g sont utilisé pour déterminer la teneur en métal par l'absorption atomique et le reste est destiné à la production de charbon actif.

Matériels

- Creuset de 4 cm
- Étuve qui maintient une zone uniforme de 105-110°C
- Balance de précision à 0,0001g près
- Hotte chimique
- Eprouvette graduée
- Becher
- Fiole
- Entonnoir
- Papier filtre
- Erlenmeyer

Agitateur magnétique

Le tableau2 donne les caractéristiques des solutions utilisées pour l'imprégnation et le code de chaque échantillon.

Tableau 2 : Préparation des échantillons imprégnés avec différents ions

Echantillon	Composé chimique	Oxydation	M (g/mol)	Masse (g)	Volume (mL)	Concentration (mol/L)	pH
CB_2011_DK_005 Fe	Fe(NO3)3.6H2O	III	404.00	**20.20**	100	0.5	**ND**
CB_2011_DK_002 Co	Co(NO3)2.6H2O	II	291,03	14,55	100	0,5	5,9
CB_2011_DK_004 Cu	Cu(NO3)2.3H2O	II	241,6	12,08	100	0,5	3,5
CB_2011_DK_003 Cr	Cr(NO3)3.3H2O	III	400,15	20,07	100	0,5	2,2
CB_2011_DK_007 Zn	Zn(NO3)2.6H2O	II	297,48	14,874	100	0,5	4,11
CB_2011_DK_006 Ni	Ni(NO3)2.6H2O	II	290,81	14,54	100	0,5	4,52
CB_2011_DK_001 H+	HNO3		63		100	0,5	1,25

ND : non déterminé

Les images ci-dessous renseignent sur l'état de la biomasse imprégnée et leur quantité de cendre.

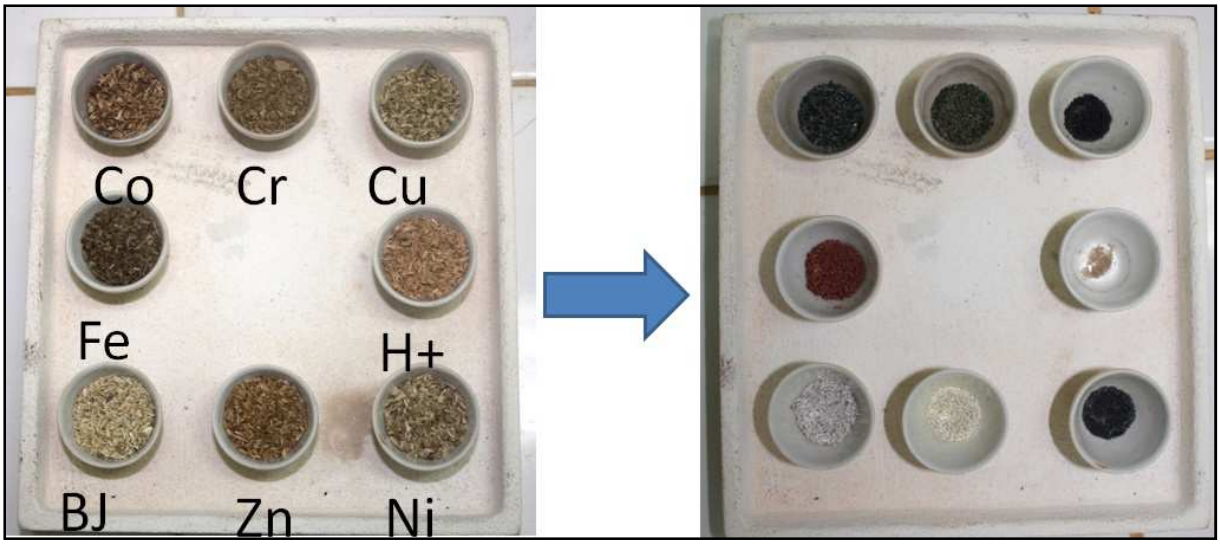


Figure 2: Biomasse imprégnée et cendres

III.1.2 Pyrolyse

Matériels

- Creuset de 10cm de diamètre avec couvercle
- Four à moufle pouvant aller jusqu'à 1000°C
- Balance de précision 0.0001g prés

Notre protocole de pyrolyse est le suivant

1- Faire varier la température à un taux de 10°C/min
2- Chauffer la biomasse à la température constante de 400°C pendant deux (2) heures.

Mode opératoire

5 g de bois de Jatropha imprégné des ions métalliques (Cu, Cr, Co, Fe, Ni, Zn) et ions hydronium (H+) ; ainsi que du bois de Jatropha simple (BJ) sont introduites dans différents creusets bien fermés pour éviter toute pénétration d'oxygène. Ces creusets sont ensuite placés dans un four dont la température initiale est de 49°C. Nous imposons un taux d'échauffement de 10°C/min jusqu'à la température de 400°C et le four est maintenu à cette température pendant deux (2) heures. Les charbons ainsi produits serviront de catalyseur pour nos réactions de transestérification. Une analyse BET permettra de déterminer la surface spécifique de ces charbons.

III.1.3 Absorption atomique

Matériels

Pour la détermination de la teneur en métal, le matériel nécessaire se trouve dans le laboratoire LBEB. Le spectromètre d'absorption atomique est celui du laboratoire LEDES.

- Creuset de 4 cm
- Étuve qui maintient une zone uniforme de 105-110°C
- Balance de précision à 0,0001g près
- Four à moufle
- Hotte chimique
- Eprouvette graduée
- Becher
- Fiole
- Entonnoir
- Papier filtre

Pour des raisons d'indisponibilité des lampes appropriées pour analyser le zinc et le cobalt les échantillons dans lesquels ces ions sont insérés n'ont pu être analysés.

Mode opératoire

Pour chaque échantillon, soit X le métal à quantifier :

1- Peser les creusets de 4cm de diamètre vide à 0,1 mg près (masse m_1)
2- Transférer 0,5g d'échantillon sec par creuset. Peser à 0,1mg près l'ensemble échantillon plus creuset (masse m_2)
3- Placer le récipient avec l'échantillon dans un four à moufle à 500°C pendant huit (8) heures.
4- Placer le récipient avec l'échantillon dans un dessiccateur afin qu'il refroidisse jusqu'à température ambiante. Cassez doucement le vide pour ne pas perdre les cendres.
5- Peser le récipient avec l'échantillon (masse m_3) pour déterminer la teneur en cendres de la biomasse.
6- Verser toutes les cendres dans un bécher de 100mL.
7- Sous la hotte éteinte, dissoudre les cendres dans 40mL d'acide chlorhydrique à 20% (préparer par dilution de HCl à 37%). Verser l'acide chlorhydrique très doucement pour ne pas perdre les cendres très volatiles.
8- Pour faciliter la dissolution totale, placer l'échantillon sur une plaque chauffée à 105°C sous la hotte. Mettre la hotte en marche une fois les échantillons posés sur la plaque chauffante. Ne pas mettre d'agitation.

9- Quand les cendres sont entièrement dissoutes, la solution est ensuite filtrée puis récupérée dans une fiole de 50 ml. Mouiller préalablement le filtre placé sur un entonnoir à l'eau distillée, puis verser la solution.
10- Rincer le bécher à l'eau distillée puis rincer le filtre à l'eau distillée (contrôle visuel : le filtre n'est plus coloré). Compléter la fiole jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée afin d'obtenir la solution S_1.
11- Conserver l'échantillon dans un flacon hermétiquement fermé jusqu'à l'analyse.
12- La solution S_1 est ensuite diluée à 1/100 (par exemple 1 mL dans 100 mL) dans une solution d'acide nitrique à 1% de manière à obtenir une solution S_2 d'une concentration d'environ quelques mg/L du métal à doser.
13- La teneur en métal de la solution S_2 peut alors être déterminée par spectrométrie d'absorption atomique (Valeur $[X]_{S2}$).

Expression des résultats

La teneur en métal T_X de l'échantillon analysé, exprimée en mol/g biomasse et déterminée sur une base sèche, est donnée par l'équation suivante :

$$T_x = \frac{1}{(m_2 - m_1)} \cdot \frac{[X]_{S_2} \cdot V_3}{M(X)} \cdot \frac{V_1}{V_2}$$

m_1 est la masse du creuset, en grammes ;

m_2 est la masse du creuset et de l'échantillon, en grammes ;

V_1 est le volume de la solution S_1, en litres ;

V_2 est le volume de solution S_1 prélevé pour la préparation de S_2, en litres ;

V_3 est le volume de la solution S_2, en litres;

M(X) est la masse molaire de l'élément dosé, en grammes par moles ;

$[X]_{S2}$ est la concentration du métal X dans la solution S_2, en grammes par litres.

L'absorption atomique proprement a été réalisée seulement sur quatre(4) échantillons l'appareil de spectrométrie d'absorption atomique ne disposant pas de lampes pour le zinc et le cobalt.

L'étalonnage est fait sur une solution d'acide nitrique (HNO3) à 1%. Les volumes d'étalonnage sont de 1mg/L ; 2mg/L et 10mg/L pour les échantillons contenant les ions fer nickel et chrome et 1mg/L ; 5mg/L et 10mg/L pour celui du cuivre. En fonction des droites de corrélation issues de ces étalonnages, sont déduites les concentrations des ions contenus dans chaque échantillon. C'est ainsi que l'échantillon CB_2011_DK_004Cu ; CB_2011_DK_003 Cr; CB_2011_DK_006 Ni et CB_2011_DK_005 Fe donnent respectivement 9.09mg/L ; 4.25mg/L ; 2.50mg/L et 1.80mg/L. Ci-dessous les droites et les coefficients de régression de l'étalon(HNO3) et l'échantillon CB_2011_DK_004Cu

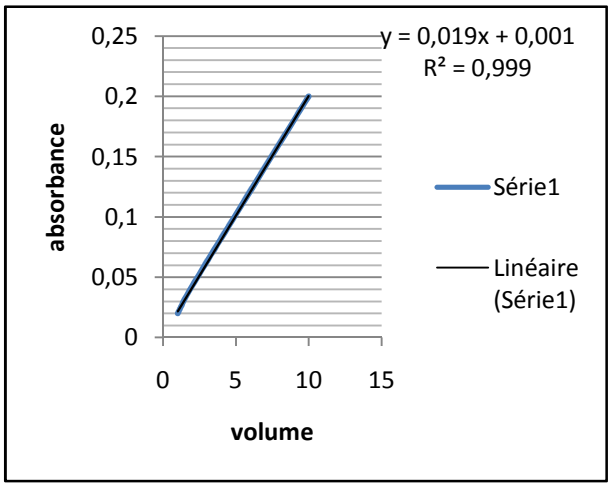


Figure 3: Droite de régression de l'étalon HNO3

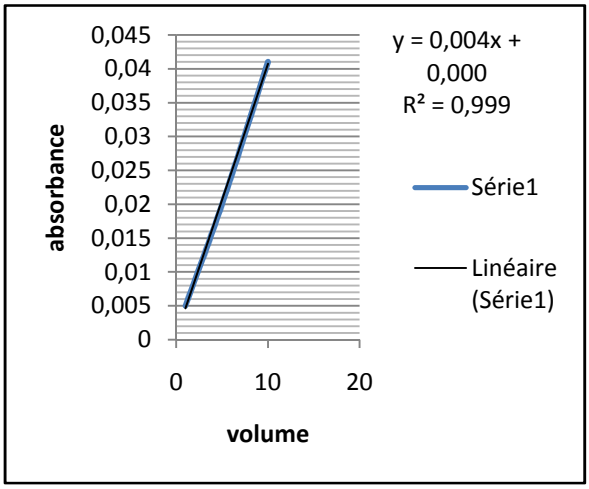


Figure 4: Droite de régression pour échantillon Cu

III.2 Transestérification

III.2.1 Réaction de transestérification

La transestérification est faite sur l'huile de soja produite par L-CRISTAL. Sa masse molaire est 830gmol^{-1}. L'éthanol utilisé comme réactif a une masse molaire de 46gmol^{-1} et une masse volumique estimée à 0.79gmL^{-1}.

Matériels

- Ballon de 50mL
- Agitateur magnétique chauffant
- Cristallisoir
- Balance
- Micropipettes (10 à 1000µL)
- Tube réfrigérants
- Accroches

Protocole

1- 5g d'huile de soja

2- 0.5g de charbon actif (proportion de 10%par rapport à l'huile)
3- 10.5mL d'éthanol (proportion de 30mol d'alcool pour 1mol d'huile)
4- Chauffer l'ensemble huile, alcool et charbon à la température de 70°C et agiter à 250rpm.

Les prélèvements dans le milieu réactionnel se font à chaque 24heures, toute fois il ya eu d'autres prélèvements de 3h, et 52h.

III.2.2 Analyse par Chromatographie sur couche mince

Matériels

- Plaque de silice (support verre ou aluminium)
- Micro seringues/capillaire
- Gants latex
- Cuve CCM
- Four préchauffé à ~150°C
- Cyclohexane
- Eluant: Hexane-Ether éthylique-Acide acétique (8:2:0,1)
- Révélateur: H_3PO_4-$CuSO_4$-MeOH-H_2O (8:10:5:78)
  - $CuSO_4$: solution aqueuse saturé
  - H_3PO_4 Commercial (85%)

Protocole

1- Dissoudre 50µL de l'échantillon dans 450µL de cyclohexane (dilution 1/10), avant de déposer environ 20µL à ~1cm du bord inférieur de la plaque de silice à l'aide d'une micro seringue ou d'un capillaire. Laisser sécher.
2- Plonger la plaque dans la cuve contenant l'éluant en s'assurant que le niveau de l'éluant se trouve en dessous du point de dépôt.
3- Laisser migrer jusqu'à ce que le niveau de l'éluant ait dépassé les 2/3 de la longueur de la plaque
4- Retirer la plaque et laisser sécher
5- Une fois sèche, immerger complètement la plaque dans le révélateur pendant environ 5 secondes
6- Retirer la plaque et égoutter avec du papier absorbant
7- Placer la plaque dans le four préchauffé à ~150°C pendant 10 min,

8- Au bout de 10 min, sortir la plaque du four et faire la lecture.

La quantité d'esters éthyliques est évaluée à l'aide du logiciel « image J ». A partir de la photo de plaque CCM une intégration des taches des esters éthyliques apparue au niveau des milieux réactionnels et des étalons est faite. Les volumes des étalons d'esters éthyliques sont 20µL ; 15µL ; 10µL et 5µL correspondant aux masses 10µg ; 7.5µg ; 5µg et 2.5µg. Le logiciel traduit les masses des étalons en aire et permet de tracer une droite de corrélation. C'est à partir de cette droite que les aires des milieux réactionnels sont ensuite converties en masse. Sur une même photo et à la même larguer de pic le logiciel « image J » ne donne pas la même droite de régression par suite les mêmes quantités d'esters éthyliques .Les résultats présentés sont la moyenne de quatre essais.

III.2.3 Analyse par Chromatographie en phase gazeuse (GC)

La méthode d'analyse par Chromatographie en Phase Gazeuse permet de déterminer la teneur en monoglycérides MG, en diglycérides DG et en triglycérides TG résiduels contenus dans les esters alkyliques synthétisés.

Principe

Analyse directe sans dérivation par Chromatographie en Phase Gazeuse des différentes classes de constituants chimiques, plus précisément des esters alkyliques EAAG et de leurs contaminants :

- ✓ esters éthyliques EEAG ou méthyliques EMAG
- ✓ acides gras libres FFA
- ✓ monoglycérides MG
- ✓ diglycérides DG
- ✓ triglycérides TG

La colonne utilisée est une colonne capillaire courte « haute température », avec un injecteur splitless et détection à ionisation de flamme.Après une procédure d'étalonnage, la quantification des contaminants est réalisée en présence d'un étalon interne l'heptadécane C17. Le chromatogramme ci-dessus permet de voir les principaux constituants présents dans le milieu réactionnel.

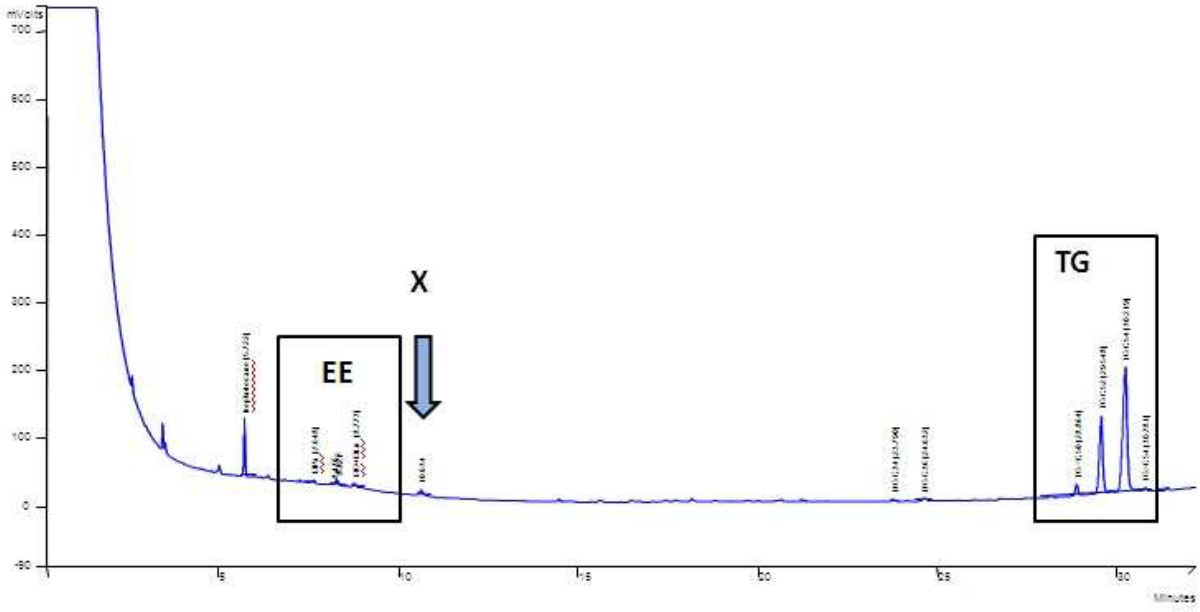


Figure 5: chromatogramme de l'échantillon H+
TG : triglycéride

EE : esters éthyliques

Tableau 3 : Paramètres d'analyse par chromatographie phase gazeuse

Paramètres	
Colonne	Apolaire VF-5HT (5% diphényl- 95% diméthylpolysiloxane) 15m*0,32mm*0,1µm, 60°C-400°C, Varian
Mode injection	Splitless 1µL
T injection	350°C
Gaz vecteur	He
Débit	30 mL/min (10-15 psi)
T four (°C)	1 min 50°C
	150°C @15°C/min
	230°C@7°C/min
	370°C@10°C/min, 5 min
Durée analyse	38,1 min
T détection	380°C

III.2.4 Méthode d'analyse Brunnauer-Emmett-Teller(BET)

La surface spécifique d'un solide peut être déterminée à partir des mesures d'adsorption et de désorption d'un gaz, ici l'azote, sur le matériau considéré.

L'analyse a été menée sur un appareil Micromeritics ASAP 2020 du laboratoire LBEB.

L'échantillon est d'abord chauffé à 90°C sous vide et pendant 30 minutes afin de désorber toutes les molécules d'eau et solvants éventuels : c'est la phase d'évacuation. Ensuite il est chauffé à une température inférieur à celle de la pyrolyse et pendant au moins 4heures :c'est la phase de dégazage. Il est ensuite placé dans une cellule que l'on plonge dans l'azote liquide. L'azote gaz est alors introduit dans la cellule et se condense à la surface du matériau : l'appareil effectue une mesure de pression avant et après l'introduction d'azote. Après mesures des différents volumes, il est possible de déduire ldx quantités de gaz adsorbées par le solide. La surface spécifique est déterminée par la méthode BET (Brunauer-Emmet-Teller).

IV RESULTATS

Nous présentons les résultats en cinq (5) parties à savoir les résultats :

- de l'imprégnation,
- de l'absorption atomique,
- de la pyrolyse,
- de la caractérisation du charbon par BET et
- de la transestérification.

IV.1 Imprégnation

Nous avons procédé à l'imprégnation de six (6) ions métalliques de six (6) échantillons et un échantillon d'ions hydronium. Hormis la solution contenant les ions fer déjà disponible au laboratoire à la molarité 0.5M nous avons préparé les autres solutions à partir des nitrates des ions respectifs et d'une solution d'acide nitrique concentrée pour les ions H+.

Le tableau suivant donne le rendement (masse perdue par la biomasse après imprégnation).

Tableau 4: Perte de masse après imprégnation

ion inséré	masse BJ avant imprégnation	masse BJ après imprégnation	%masse perdue
Zn	5,0072	4,7806	4,52
Ni	5,0078	4,7195	5,75
Fe	5,0036	4,4478	11,10
Cr	5,0017	4,722	5,59
Cu	4,9919	4,7038	5,77
Co	5,0027	4,9009	2,03
H+	5,0067	4,2653	14,80
		MOYENNE	7,08

Au terme de l'imprégnation chaque échantillon a perdu en moyenne 7% de sa masse initiale. Les échantillons dont la perte de masse s'éloigne beaucoup de cette moyenne sont le CB_2011_DK_001H+ ; le CB_2011_DK_005Fe et le CB_2011_DK_002Co ; ils enregistrent respectivement une perte de 14.80% ; 11.20% et 2.03%. Le premier hormis l'eau a libéré presque toute sa substance minérale dans la solution d'acide et très probablement d'autre matière extractible ; quand au second sa forte perte en masse s'explique par l'élimination de la limaille de fer visible après le séchage à l'étuve.

IV.2 Détermination de la teneur en métaux par absorption atomique

Teneur en métaux: Quantité de métal en moles par gramme de biomasse contenue (naturellement ou insérée) dans la biomasse.

La procédure consiste à réaliser la combustion d'un échantillon, de dissoudre les cendres et de diluer la solution obtenue pour doser la teneur en métal par spectrométrie d'absorption atomique. Le tableau5 donne la précision sur le taux de cendre contenu dans chaque échantillon.

Tableau 5:Taux de cendre

échantillon	Masse BJ initial(g)	Taux des cendres(%)
CB_2011_DK_002 Co	0,5374	9,35
CB_2011_DK_004 Cu	0,5093	3,14
CB_2011_DK_003 Cr	0,5345	3,53
CB_2011_DK_005 Fe	0,5088	2,83
CB_2011_DK_001 H+	0,5069	0
CB_2011_DK_006 Ni	0,5053	4,19
CB_2011_DK_007 Zn	0,5222	8,52
CB_2011_DK_008 BJ	0,5137	3,95

C'est ainsi qu'à partir de la formule suivante nous pouvons quantifier le métal contenu dans la biomasse.

$$T_X = \frac{1}{(m_2 - m_1)} \cdot \frac{[X]_{S_2} \cdot V_3}{M(X)} \cdot \frac{V_1}{V_2}$$

Nous résumons les résultats dans le tableau6 ci-dessous.

Tableau 6: Teneur en métaux

métal inséré	masse de biomasse(g)	M(X) ($gmol^{-1}$)	[X]s2 (gL^{-1})	Tx ($mmolg^{-1}$ de biomasse)
Co	0,5374	58,933		
Cu	0,5093	63,546	0,00909	2,8
Cr	0,5345	51,996	0,004255	0,76
Fe	0,5088	55,845	0,001805	0,31
Ni	0,5053	58,693	0,002502	0,42
Zn	5222	65,409		

Les échantillons du cobalt et zinc n'ont pas été examinés. Les copaux de cuivre ont bien pénétré la biomasse comparativement à la limaille de fer.

IV.3 Résultats de rendement en charbon actif par pyrolyse

Sont consignés dans le tableau7 la proportion massique du charbon obtenu après pyrolyse par rapport à la masse initiale de biomasse.

Tableau 7: Taux massique de charbon

ions	Biomasse Initial(g)	charbon (g)	Proportion massique(%)
Cu	4,2759	1,2027	28,12
Cr	4,2611	1,3	30,50
Co	4,4244	1,3181	29,79
Zn	4,2687	1,4238	33,35
H+	3,7647	1,0822	28,74
Ni	4,2317	1,0888	25,73
Fe	3,9878	1,017	25,50
BJ	3,5578	0,8736	24,55

IV.2 Caractérisation du charbon par la méthode d'analyse BET

Le tableau8 nous renseigne sur la surface spécifique des charbons synthétisés.

Tableau 8: Résultats d'analyse BET

Nom échantillon	Phase d'évacuation	Phase de chauffage	Vm (h)	Méthode analyse	Résultats 5 pts (m2/g)	BET
CB_2011_DK_001 H+	90°C 30 min	300°C 4h	1	BET standard	218	croissant de lune
CB_2011_DK_001 H+ Degas 200C 8h	90°C 30 min	200°C 8h	1	BET standard	411	croissant de lune
CB_2011_DK_002 Co	90°C 30 min	200°C 8h	1	BET standard	10	
CB_2011_DK_003 Cr	90°C 30 min	200°C 8h	1	BET standard	65	
CB_2011_DK_004 Cu	90°C 30 min	300°C 4h	0,1	BET standard	277	croissant de lune
CB_2011_DK_005 Fe Degas 100C 8h	90°C 30 min	100°C 8h	1	BET standard	41	croissant de lune
CB_2011_DK_005 Fe Degas 200C 8h	90°C 30 min	200°C 8h	1	BET standard	52	croissant de lune
CB_2011_DK_006 Ni	90°C 30 min	300°C 4h	1	BET standard	214	croissant de lune
CB_2011_DK_007 Zn repetition 1	90°C 30 min	300°C 4h	1	BET standard	125	droite
CB_2011_DK_007 Zn repetition 2	90°C 30 min	300°C 4h	1	BET standard	47	croissant de lune
CB_2011_DK_007 Zn repetition 3	90°C 30 min	100°C 4h	1	BET standard	14	-

IV.5 Détermination de l'activité des charbons actifs lors de la transestérification

Cette partie pour des raisons de précision a fait l'objet de deux(2) méthodes en l'occurrence la chromatographie sur couche mince (CCM) et la chromatographie phase gazeuse(GC).

IV.5.1 Résultats de rendement par analyse par chromatographie sur couche mince (CCM)

La CCM a été réalisée en trois(3) partie : une première faite sur les échantillons CB_2011_DK_004Cu et CB_2011_DK_001H+, une deuxième sur les échantillons CB_2011_DK_006Ni et CB_2011_DK_002Co et la dernière sur les échantillons CB_2011_DK_007Zn ; CB_2011_DK_003Cr; CB_2011_DK_005Fe et CB_2011_DK_008BJ. La figure6 nous donne les illustrations de ce que nous obtenons au bout quatorze(14) jours de la première phase et la figure7 celle de la troisième phase.

Nous signalons la présence d'un composé inconnu noté X dans les différents milieux réactionnels dont il serait intéressant de connaitre la nature et son effet sur le rendement de la réaction de transestérification.

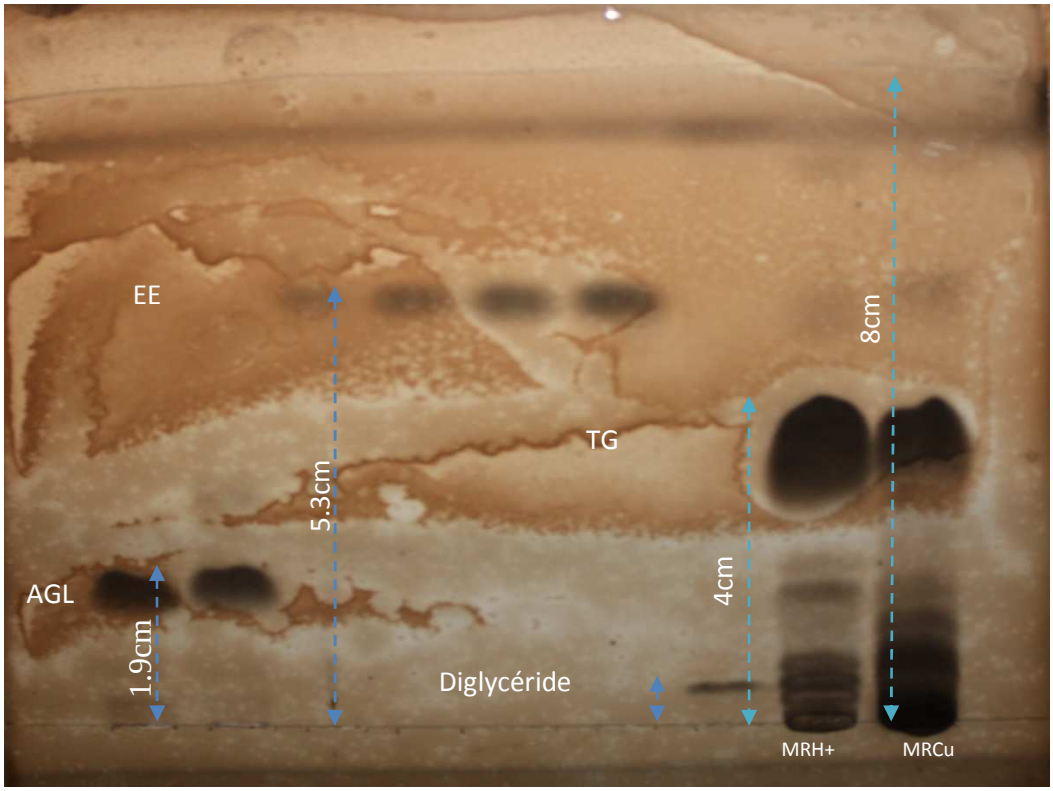


Figure 6: Plaque CCM des échantillons H+ et Cu des prélèvements de 14jours

A partir de la figure6 sont calculés les différents rapports frontaux des principaux constituants des milieux réactionnels cuivre et H+ au bout de 14jours. Il correspond au quotient de la

distance parcourue par le composé par la distance totale parcourue par l'éluant. Le tableau9 donne l'ordre de grandeur de ce rapport

Tableau 9: Rapport frontaux des EE et leurs contaminants

	Distance parcourue (cm)	rapport frontal
Eluant	8	
DG	0,5	0,06
AGL	1,9	0,24
TG	4	0.5
EE	5.3	0.66

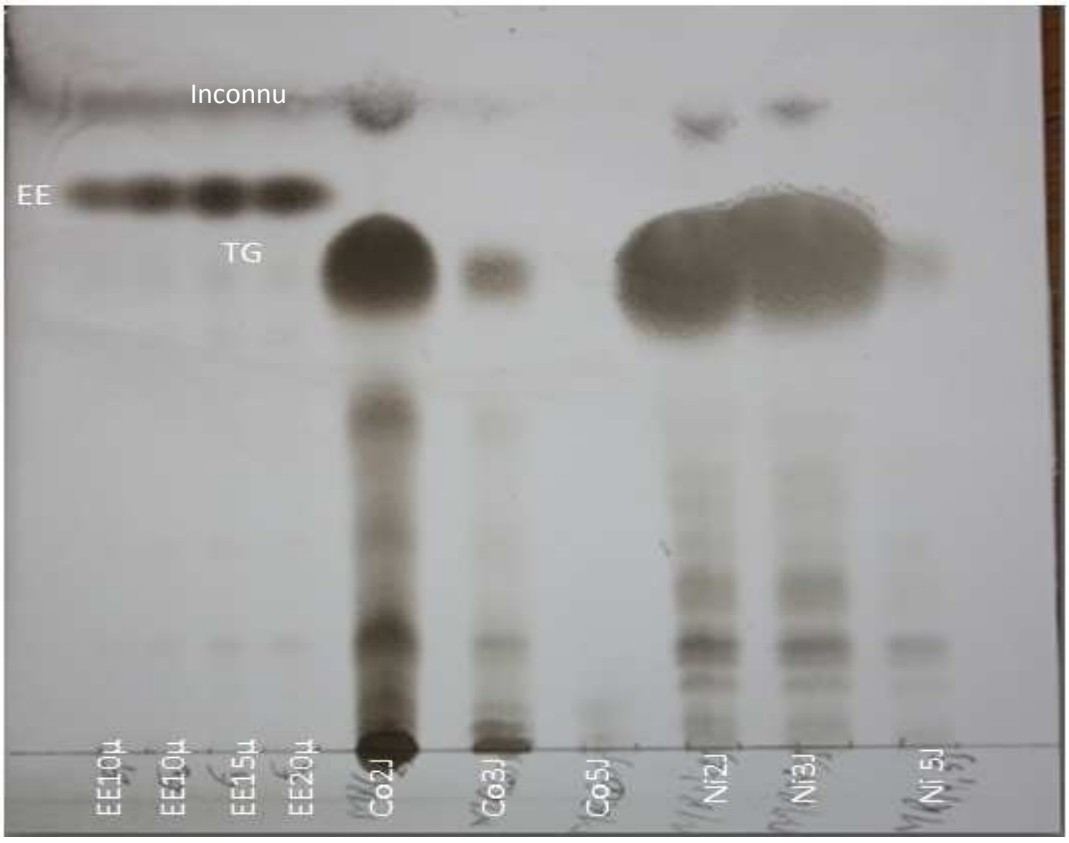


Figure 7: Plaque CCM des échantillons Co et Ni pour les prélèvements de 2et 5jours

Le traitement des différentes photos par le logiciel « imageJ » nous permet de quantifier les esters éthyliques formés ; il donne les résultats en aire ($mVS^{-1)}$ qui sont ensuite convertis en masse (µg) au moyen d'un échantillon étalon. L'étalonnage est fait à partir de quatre(4)

quantités différentes d'esters éthylique purs (5µL, 10µL, 15µL et 20µL) correspondant respectivement aux masses (2,5µg ; 5µg ; 7,5µg et10µg). De l'équation de la droite de régression de l'étalon est déduite la quantité d'ester présent dans MR : c'est la conversion des aires en masse. Ainsi le tableau10 nous donne une illustration de cette conversion faite sur les échantillons CB_2011_DK_001H+ et CB_2011_DK_004Cu au bout de 52heures.

Tableau 10: conversion des aires en masse

masse (µg)	aire (mv/s)	52heures
2,5	12838,	EE
5	24857,	EE
7,5	33278,	EE
10	41766,	EE
0,07	4659,	MRH+
6,47	29039,726	MRH+ +10µLEE
0,79	7422,078	MRCu
6,27	28276,726	MRCu +10µLEE

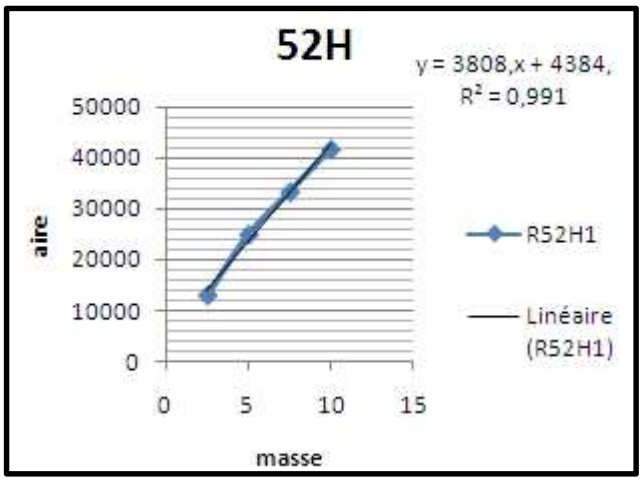


Figure 8: Droite de corrélation de l'étalonnage des EE

Sur une même photo de chaque plaque CCM, nous répétons la mesure de l'aire quatre fois. Pour chaque reprise la pente de la droite de régression varie légèrement ; de même que les aires des esters éthyliques. Nous avons fait ainsi la moyenne sur les différentes mesures pour avoir un résultat représentatif. Dans le tableau11 est présenté la moyenne ; l'écart type et le rendement au bout de 52heures et 6jours des mêmes échantillons du tableau10.

Tableau 11: Rendement obtenu par test de CCM des échantillons Cu et H+

52H	Masse EE (µg) H+	Masse EE (µg) Cu
Moyenne	1,433	0,38
Ecart type	0,158	1,069
Masse(EE)	0,007	0,005
Rendement	0,150	0,112
6jours		
Moyenne	1,059	0,521
Ecart type	0,419	2,34
mass EE	0,005	0,012
Rendement	0,111	0, 25

Nous remarquons que l'écart type est très important ce qui indique la non précision de la méthode employée.

IV.5.2 Résultats de rendement par analyse par chromatographie en phase gazeuse (GC)

Cette méthode a été aussi réalisée sur les trois phases de nos mesures. Le tableau12 donne les résultats de l'échantillon CB_2011_DK_004Cu. Ces résultats se portent sur les prélèvements de 3heures, 48heures, 6jours et 19jours.

Tableau 12: Rendement obtenu par test de GC de l'échantillon CB_2011_DK_004Cu

	3h	48h	6J	19J final
m (ng) 1µL	12,19	12,58	13,83	26,96
m C17	1,00	1,00	1,00	1,00
V solution (µL)	800,00	800	800	1000
m ech GC (ng)	9753,37	10063,33	11065,36	26964,79
V prelev	50	50	50	100
V MR (µL)	15500	15500	15500	15500
m MR (mg)	3,02	3,12	3,43	4,18
rendement (ppm)	603	623	685	834

Les rendements sont très faibles (de l'ordre de 800 ppm soit 0,08%). Pour la suite nous avons préféré évaluer le rendement avec l'analyse par Chromatographie en Phase gazeuse car la méthode CCM couplée avec le logiciel photo est très peu répétitive. Pour cela, nous avons

évalué le rapport de la somme des aires de l'ensemble des esters éthyliques du même échantillon par rapport à la somme des aires des triglycérides présents dans le milieu réactionnel. Puisque la teneur du composé inconnu X est assez importante dans certains milieux réactionnels nous donnerons aussi le rapport de son aire par rapport aux triglycérides. Le tableau n°13 résume ces résultats.

Tableau 13: Rapport des aires des EE et leurs contaminants par rapport aux aires des triglycérides déterminé par Analyse en Chromatographie en Phase Gazeuse

échantillon	Rapport aire EE-TG (%)	Rapport aire X-TG (%)
001H+	4	2
002Co	18	116
003Cr	5	18
004Cu	7	5
005Fe+	42	118
006Ni	44	17
007Zn	3	7
008BJ	5	7

Les chromatographes de la figure ci-dessous illustrent bien notre tableau précédent.

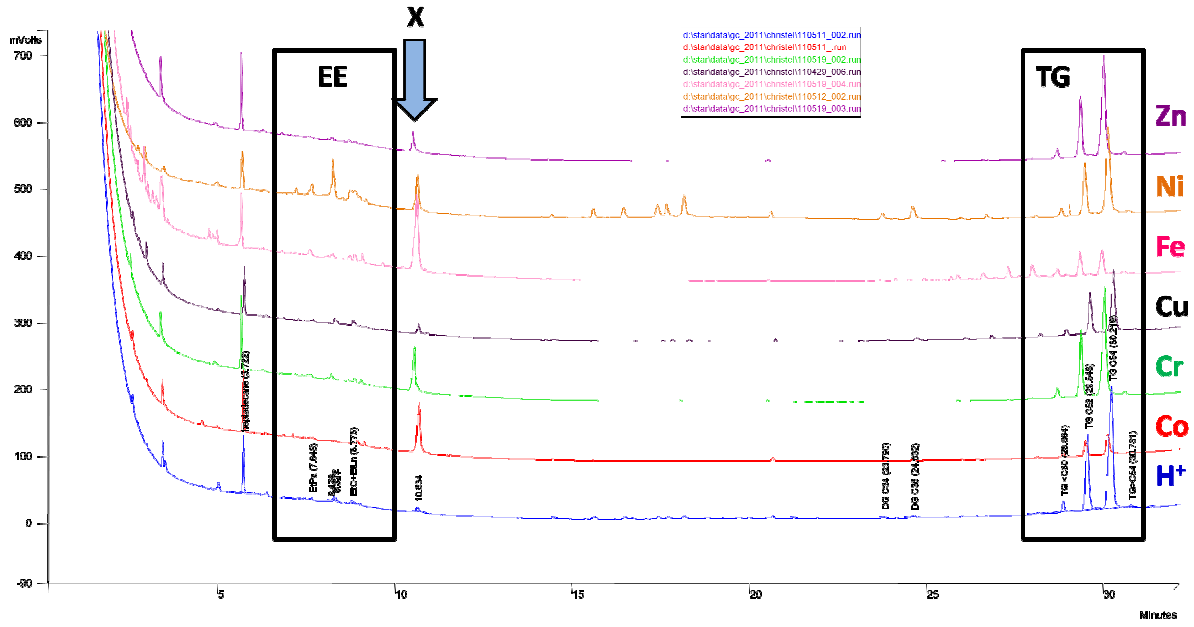


Figure 9:Chromatogramme de MR après 5jours

Sur ces chromatogrammes s'affichent les composés constituants des différents milieux réactionnels. Les triglycérides sont visiblement plus importants que les esters éthyliques. Le milieu réactionnel nickel affiche les plus grands pics d'esters éthyliques suivi de celui du fer. Les autres milieux réactionnels semblent donner les mêmes pics. Juste après les esters éthyliques nous notons la présence d'un composé inconnu noté X. Sa concentration est plus est importante dans le milieu fer (%) et moins importante dans les milieux cuivre et H+ (%) .Le milieu nickel en plus de ce composé présentent beaucoup d'autres composés non connus.

V DISCUSSION ET ANALYSES

V.1 Synthèse de charbon actif ;

L'analyse que nous porterons sur les résultats du charbon produit se basera sur les étapes de son processus de synthèse à savoir l'imprégnation et la pyrolyse. Quand à l'absorption elle a pour intérêt de renseignement sur le comportement de chaque échantillon en fonction du métal inséré.

Pour des raisons d'espace dans le four, cette étape a été effectuée en deux phases : une phase où les échantillons (CB_2011_DK_002Co ; CB_2011_DK_003Cr ; CB_2011_DK_004Cu CB_2011_DK_007Zn) sont introduits ensemble dans le four et l'autre phase les échantillons (CB_2011_DK_001H+ ; CB_2011_DK_005Fe ; CB_2011_DK_006Ni et CB_2011_DK_008BJ) sont aussi introduits ensemble. Bien que la température soit fixée à 400°C ; nous avons observé un dépassement jusqu'à 413°C pour la première phase et 440°C pour la deuxième. En fonction de ces températures de pyrolyse les charbons synthétisés ont plus dégagé de matière volatile les uns par rapport aux autres. Ainsi lors de la première phase moins de matière s'est volatilisée par rapport à la deuxième. Pour une moyenne globale de 28.28% les échantillons de la première phase affiche une moyenne de 30.44% tandis que la seconde phase nous indique une moyenne de 26.13%. Nous concluons qu'avec une différence de température de pyrolyse de 27°C correspond une différence de perte de masse d'environ 4%.

L'analyse BET des différents échantillons de charbons actifs permet de déterminer la surface spécifique. Les résultats diffèrent selon les échantillons et les conditions de dégazage. En faisant varier les températures de dégazage de 100°C à 300°C ; les surface spécifiques évolue entre $14m^2/g$ à $400m^2/g$. Pour le même échantillon CB_2011_DK_007Zn nous observons un grand écart entre les résultats obtenus après trois essais. En effet en répétant trois fois la même mesure sur le dit échantillon nous obtenons respectivement $125m^2/g$; $47m^2/g$ et $14m^2/g$. Cette grande différence est due au fait que les conditions de dégazage et d'analyse de la pororosité des charbons actifs avec l'appareil Micromeritics ASAP 2020 n'est pas encore au point. En se fiant aux résultats de ces premières analyses, nous dirons a priori que nous avons des charbons à mésopores. Des analyses supplémentaires doivent être faites pour préciser les caractéristiques exactes de nos charbons en termes de porosité.

- **Détermination de la teneur en métaux par absorption atomique**

Pour réaliser l'absorption atomique une incinération d'environ 0.5g de chaque échantillon a été faite. Le taux des cendres recueillis montrent que plus les échantillons ont perdu de matière lors de l'imprégnation moins son taux est élevé. C'est ainsi que l'échantillon CB_2011_DK_001H+ qui a perdu jusqu'à 14% de sa masse n'a pratiquement pas de cendre ; celui du CB_2011_DK_005Fe qui a perdu 11% de sa masse a seulement 2% de cendre et le CB_2011_DK_002Co qui n'a perdu que 2% de sa masse enregistre un taux de cendre de près de 9%. L'exception est faite sur l'échantillon CB_2011_DK_007Zn qui malgré sa perte de masse de 4% a un taux de cendre de plus de 8%. Toute fois nos résultats sont confirmés par ceux de la thèse de M. M'baye GUEYE qui annoncent un taux de cendre de 3.83% pour le bois de Jatropha proche de notre valeur 3.95% pour le même bois de Jatropha.

Il ressort que l'échantillon qui a été imprégné avec la plus grande quantité de métal est celui du CB_2011_DK_004Cu avec 2.8mmol/gde biomasse, tous les autres étant inférieur à 1mmol/g de biomasse.

V.2 Transestérification

Les différents résultats obtenus émanent de deux méthodes : la CCM et la GC. La deuxième devant confirmer les résultats de la première.

- **Chromatographie couche mince**

De l'observation de la plaque CCM il est difficile de se rendre compte de la présence d'esters éthyliques dans les différents milieux réactionnels que constituent nos échantillons. Ceci compromet aussi les analyses à partir du logiciel image J puis que c'est à partir des photos des plaques CCM et en fonction de la quantité d'étalon déposé sur ces plaques que nous déduisons la quantité d'ester formée. Pour pouvoir quantifier les esters éthyliques nous avons déposé aux même endroits que les milieux réactionnels 10µL d'esters éthylique quantité que nous retranché après pour avoir les esters éthyliques réels des milieux considérés. En conclusion nous obtenons un rendement inférieur à 1%. En dépit des calculs de la moyenne et l'écart type cette méthode semble trop imprécise ; en effet la précision monte souvent jusqu'à 30% .Cette technique nous l'avons appliquée seulement aux échantillons de la première partie et comme elle n'était pas trop concluante elle ne fut pas appliquée aux autres. Toute fois nous remarquons que visuellement l'échantillon CB_2011_DK_004Cu a mieux marché que celui du CB_2011_DK_001H+. Contrairement aux esters éthyliques il apparait un composé très apolaire inconnu et cela dans tous les échantillons et sauf que sa teneur varie selon la nature

de l'échantillon. Une CCM faite sur l'ensemble des échantillons d'aux quatre(4) jours nous donne une illustration.

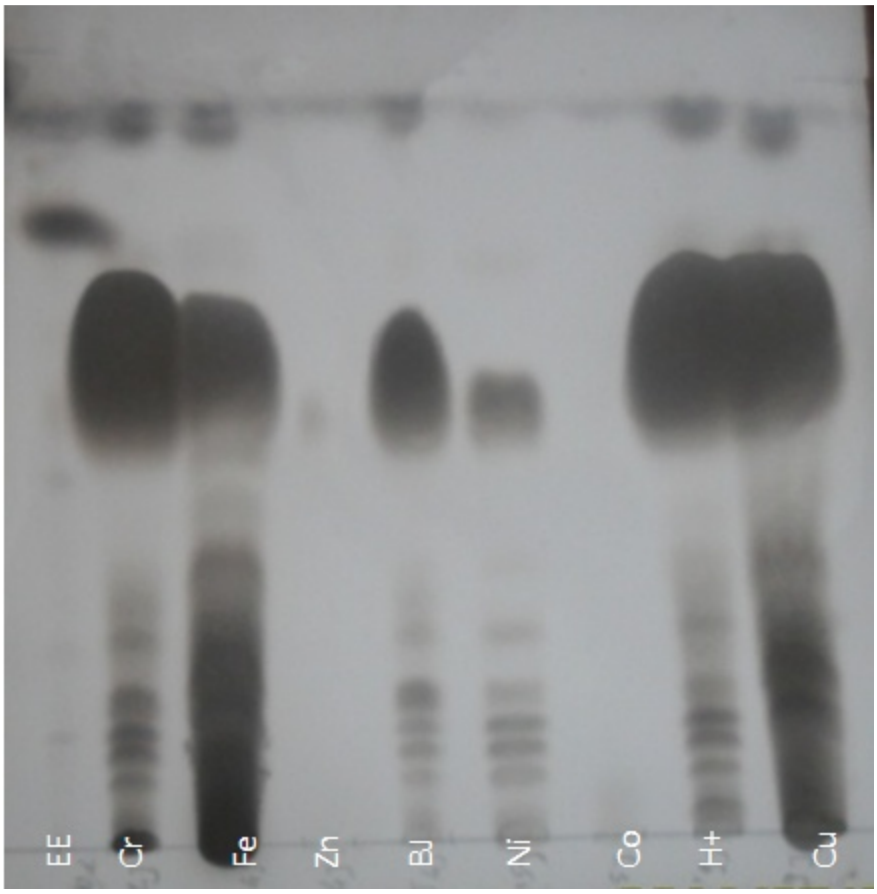


Figure 10:Plaques CCM de tous les MR (milieux réactionnels) après 5 jours

- **Chromatographie phase gazeuse**

L'évaluation du rapport des aires des esters éthyliques par rapport aux aires des triglycérides nous permet de classer les échantillons pour leur activité catalytique pour la transestérification éthanolique. Ce rapport est compris entre 3 et 44%. Les charbons actifs les plus efficaces pour la production de biodiesel dans l'ordre décroissant sont le CB_2011_DK_006Ni ; le CB_2011_DK_005Fe ; le CB_2011_DK_002Co et le CB_2011_DK_004Cu. Parmi les huit (8) échantillons proposés sauf ceux contenant les ions hydroniums et zinc ont un rapport du même ordre de grandeur que le BJ simple. Le milieu réactionnel du zinc où sont faits les prélèvements donne une phase claire apparemment constituée que d'alcool. L'huile de soja serait emprisonnée au fond du ballon par les charbons, ainsi les réactifs n'étant pas en contact il ne peut y avoir réaction chimique. Quand au milieu réactionnel H+ il apparait bien des acides gras libres qui ont été formés lors de réaction secondaires d'hydrolyse qui diminuent le rendement en esters éthyliques. Il est à signaler que pour ce cas de l'alcool à été rajouté pour

pouvoir continuer la réaction. Comparativement à l'activation par sulfonation présentée dans la bibliographie (Zong et al, 2007)[9] l'activation avec les contre-ions nitrates est très peu efficace. Sur les chromatogrammes apparait bien le pic du composé inconnu. Il est donc partie intégrante des produits de la réaction de transestérification.

VI CONCLUSION

Nous retenons au terme de notre travail que les charbons actifs faits à partir de la biomasse imprégnée d'ions métalliques développent plus des activités catalytiques par rapport à la biomasse simple. En effet à part les échantillons CB_2011_DK_001H+et CB_2011_DK_002Zn tous les autres échantillons ont un rapport ΣA(EE)/ΣA(TG) supérieur à celui du CB_2011_DK_008BJ. Cette étude nous a permis de synthétiser des charbons à mésopores dont les surfaces spécifiques varient entre $14m^2$ à $400m^2$. Cependant nous n'avons aucune précision par rapport à la macroporosité ; l'appareil ne permettant pas de détecter cette gamme de pores. Les deux méthodes (CCM et GC) utilisées pour la détermination du rendement de la réaction sont du même ordre de grandeur. Le rendement maximum atteint n'excède pas les 0.25%. Malgré ces résultats peu probants nous avons pu classer les sept(7) échantillons dans lesquels les ions métalliques ont été insérés et choisir les quatre(4) meilleurs à savoir le CB_2011_DK_006Ni ; le CB_2011_DK_005Fe ; le CB_2011_DK_002Co et le CB_2011_DK_004Cu.

VII RECOMMANDATIONS ET PERSPECTIVES

Pour améliorer le rendement de la réaction de transestérification pour la production de biodiesel en utilisant comme catalyseur solides issus de la biomasse ; nous proposons :

- De monter en pression pour permettre aux triglycérides de bien avoir accès aux sites actifs des catalyseurs.
- De contrôler l'agitation afin d'éviter une destruction de la structure du charbon.
- D'utiliser des charbons à macropores pour faciliter le contact des molécules d'huile et alcool avec les sites actifs des catalyseurs en vu de rendre la réaction optimale.
- De faire une activation par sulfonation afin de bien développer les pores et les sites actifs des charbons.
- D'explorer d'autres types de bois comme catalyseur hétérogène tel que l'eucalyptus qui montre une meilleure résistance mécanique que le bois de Jatropha.

VIII. BIBLIOGRAPHIE

1. Narsimhararo, K.e.a., journal of biomaterials and bioengery, 2007: p. 19-30.
2. Rondinelly Brandaˆo da Silva a, A.F.L.N.a. and J.R.d.O.L.a. Lucas Samuel Soares dos Santos a, Mariana Helena Chaves a, Jose´ Ribeiro dos Santos Jr. a, Geraldo Magela de Lima b, Edmilson Miranda de Moura a,Carla Veroˆnica Rodarte de Moura a,*, *Catalysts of Cu(II) and Co(II) ions adsorbed in chitosan used in transesterification of soy bean and babassu oils – A new route for biodiesel syntheses.* Bioresource Technology, 2008. **99**: p. 6793–6798.
3. Baroi, C.Y., Ernest K. Bergougnou, Maurice A., *Biodiesel Production from Jatropha curcas Oil Using Potassium Carbonate as an Unsupported Catalyst.* INTERNATIONAL JOURNAL OF CHEMICAL REACTOR ENGINEERING, 2009. **7**(Article A72).
4. Carl Fictorie, J.D., Erin Magnuson Dordt College, Sioux Center, IA, *Ethanol Biodiesel Using Solid Acid Catalysts.* 2006.
5. Lou Wen-Yong , M.-H.Z., Zhang-Qun Duan, *Efficient production of biodiesel from high free fatty acid-containing waste oils using various carbohydrate-derived solid acid catalysts.* Bioresource Technology, 2008. **99**: p. 8752–8758.
6. Fernando*, S.A.K.a.S.D., *Transesterification of Soybean Oil Using Heterogeneous Catalysts.* Energy & Fuels, 2008. **22**: p. 2067–2069.
7. Di Serio M. , M.C., M. Giordano, R. Tesser, P. Patrono,† and E. Santacesaria*, *From Homogeneous to Heterogeneous Catalysts in Biodiesel Production.* Ind. Eng. Chem. Res., 2007. **46**: p. 6379-6384.
8. Sharma Y. C. , B.S., † and John Korstad, *Application of an Efficient Nonconventional Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Synthesis from Pongamia pinnata Oil.* Energy Fuels, 2010. **24**: p. 3223–3231.
9. Zong Min-Hua , Z.-Q.D., a Wen-Yong Lou, Thomas J. Smith and Hong Wua, *Preparation of a sugar catalyst and its use for highly efficient production of biodiesel.* 2007.
10. Antvelink, a., *Biodiesel Synthesis via Transesterification Using Sulfonated Charcoal Catalysis*. 2009.

IX Annexes

Annexe1 : calcul des rendements pour le teste par GC des échantillons H+ et Cu

52H	H+	Cu
	1,25796375	1,30915385
	1,47471796	1,27435032
	1,56783567	0,62499252
Ecartype	0,15899366	0,38534693
MOYEN	1,43350579	1,06949889
Cf	0,07167529	0,05347494
Ci	0,7167529	0,53474945
mass EE	0,00752591	0,00561487
r	0,15051811	0,11229738
6j		
	1,22833283	2,66905771
	0,55550205	1,78659938
	0,91903225	2,03823122
	1,53561422	2,89633635
Ecartype	0,41989456	0,52117731
Moyen	1,05962034	2,34755616
Cf	0,05298102	0,11737781
Ci	0,52981017	1,17377808
mass EE	0,00556301	0,01232467
r	0,11126014	0,2464934
14j		
	1,23353272	0,46620235
	1,43778156	1,37633909
	2,10426561	0,93412775
Ecartype	0,45535597	0,45512891
Moyen	1,59185996	0,9255564
Cf	0,079593	0,04627782
Ci	0,31837199	0,18511128
mass EE	0,00493477	0,00286922
r	0,09869532	0,0573845

Annexe2 : résultats GC pour Cu et H+

48h		6J		19Jfinal		
Counts	Result	Counts	Result	Counts	Result	Name)
160 396	INT STD	168 154	INT STD	166 133	INT STD	Heptadecane
11 885	8,17	10 085	7,9	40 381	11,92	EtPa
26 029	0,00	21 094	0,0	29 276	0,00	
15 177	0,00	14 693	0,0	19 141	0,00	
27 722	10,36	44 808	12,4	101 967	20,15	EtO+EtLn
3 668	0,00					
3 687	7,03			10 349	7,91	EtSt
				2 214	0	
43 294	26	54 893	20	152 697	40	∑ aires EE
						∑ m EE
48h		6J		19J final		
12,57916116		13,83169633		26,96479035		
1,00		1,00		1,00		
800		800		1000		
10063,33		11065,36		26964,79		
50		50		100		
15500		15500		15500		
3,12		3,43		4,18		
622,6686031		684,6691062		834,2233696		
	48		144		456	
	2		6		19	
	623		685		834	

Annexe3 : MRCu6j

24 Peaks (tR	Timeoffset	RRT	Sepcode	Width	Counts	Result	Name)
5.744	-0.009	0.0000	BB	2.13	168154	INT STD	heptadecane
5.955	0.000	0.0000	BV	1.76	1035	0.000000	
6.005	0.000	0.0000	VB	1.34	1467	0.000000	
7.621	0.000	0.0000	BV	2.24	3275	0.000000	
7.679	-0.004	0.0000	VB	2.08	10085	7.855281	EtPa
8.305	0.000	0.0000	BV	2.57	21094	0.000000	
8.356	0.000	0.0000	VB	3.40	14693	0.000000	
8.595	0.000	0.0000	BB	2.25	1868	0.000000	
8.809	-0.031	0.0000	GR	0.00	44808	12.440559	EtO+EtLn
10.671	0.000	0.0000	BB	3.75	71032	0.000000	
10.903	0.000	0.0000	TS	0.00	11227	0.000000	
23.897	-0.095	0.0000	BB	5.23	7064	197.895142	DG C34
24.729	-0.077	0.0000	BB	6.75	25760	494.841156	DG C36
25.646	0.000	0.0000	BB	0.00	3878	0.000000	
26.111	0.000	0.0000	BB	5.35	13591	0.000000	
26.499	0.000	0.0000	BV	8.59	7468	0.000000	
26.838	0.000	0.0000	VP	7.25	32024	0.000000	
28.128	-0.279	0.0000	GR	0.00	111452	183.560394	TG <C50
29.625	0.000	0.0000	VV	6.07	383098	0.000000	
29.899	0.074	0.0000	VV	0.00	17536	77.194595	TG C54
30.281	-0.150	0.0000	VV	7.61	763606	1079.496338	TG>C54
30.685	0.000	0.0000	VV	0.00	12366	0.000000	

Annexe4 : MRH+6J

20 Peaks (tR	Timeoffset	RRT	Sepcode	Width	Counts	Result	Name)
4.734	0.000	0.0000	BB	1.61	3886	0.148310	
4.913	0.000	0.0000	BV	2.02	13012	0.496567	
4.957	0.000	0.0000	VB	2.03	10285	0.392513	
5.232	0.000	0.0000	BB	1.49	507	0.019362	
5.659	-0.023	0.0000	BB	2.15	278081	INT STD	heptadecane
7.668	-0.040	0.0000	GR	0.00	8651	0.330163	EtPa
8.193	0.000	0.0000	BV	2.48	7107	0.271207	
8.239	0.000	0.0000	VB	2.86	9225	0.352065	
8.835	-0.032	0.0000	GR	0.00	40513	1.546078	Et C18:1+Et C18:2
10.510	0.011	0.0000	BB	3.80	147688	5.636191	Inconnu
12.130	-0.033	0.0000	GR	0.00	5937	0.226577	MG C16:0
26.596	0.000	0.0000	BB	0.00	3341	0.127495	
27.983	0.000	0.0000	BB	5.24	5126	0.195638	
28.684	0.022	0.0000	BV	4.70	80653	3.077930	TG C50 <
29.003	0.000	0.0000	VV	0.00	15172	0.578988	
29.355	0.071	0.0000	VV	5.77	630723	24.070169	TG C52
29.632	0.000	0.0000	TS	0.00	6401	0.244287	
30.012	-0.009	0.0000	VB	7.45	1313045	50.109516	TG C54
30.579	0.000	0.0000	TS	0.00	32148	1.226841	
31.529	0.141	0.0000	GR	0.00	8849	0.337720	TG C56 >

Annexe5 : MRCo3J

25 Peaks (tR	Timeoffset	RRT	Sepcode	Width	Counts	Result	Name)
5.720	0.024	0.0000	BB	2.17	223079	INT STD	heptadecane
5.984	0.000	0.0000	BP	1.77	1332	0.110408	
7.434	0.000	0.0000	BB	2.40	4079	0.338110	
7.607	0.000	0.0000	BV	3.03	6901	0.572050	
7.678	-0.018	0.0000	VB	1.82	9947	0.824550	EtPa
8.173	0.000	0.0000	BB	2.33	2613	0.216605	
8.268	0.000	0.0000	BV	2.24	2263	0.187605	
8.320	0.000	0.0000	VB	1.88	6467	0.536050	
8.930	0.082	0.0000	BP	3.01	24553	2.035315	EtO+EtLn
9.129	-0.015	0.0000	PB	2.30	19480	1.614806	EtSt
9.742	0.000	0.0000	BB	2.78	7896	0.654575	
10.686	0.049	0.0000	BB	5.04	460109	38.140511	Inconnu
10.925	0.000	0.0000	TS	0.00	5336	0.442290	
12.065	-0.094	0.0000	BB	2.95	2661	0.220563	MG C16:0
26.017	0.000	0.0000	BB	5.74	6830	0.566201	
26.425	0.000	0.0000	BP	7.16	4837	0.400959	
26.745	0.000	0.0000	PB	0.00	9996	0.828634	
27.447	0.000	0.0000	BB	4.33	3182	0.263760	
28.131	0.000	0.0000	BB	6.16	9636	0.798750	
28.855	0.045	0.0000	BB	4.91	24569	2.036672	TG <C50
29.496	0.056	0.0000	BV	5.49	135351	11.219858	TG C52
29.788	0.000	0.0000	VV	0.00	4006	0.332081	
30.118	0.000	0.0000	VV	6.63	209791	17.390497	
30.384	0.103	0.0000	VV	6.60	9226	0.764785	TG C54
30.755	-0.062	0.0000	VB	0.00	12213	1.012352	TG>C54

Annexe6 : MRCr5J

25 Peaks (tR	Timeoffset	RRT	Sepcode	Width	Counts	Result	Name)
5.654	-0.042	0.0000	BB	2.16	267395	INT STD	heptadecane
5.927	0.000	0.0000	BV	1.97	1659	0.054240	
5.983	0.000	0.0000	VB	0.00	2356	0.077030	
7.368	0.000	0.0000	BB	2.68	3412	0.111568	
7.514	0.000	0.0000	BV	2.07	6602	0.215890	
7.574	0.000	0.0000	VV	3.02	9873	0.322840	
7.630	-0.066	0.0000	VB	1.61	8944	0.292463	EtPa
8.095	0.000	0.0000	BV	2.16	3776	0.123462	
8.186	0.000	0.0000	VV	2.46	20274	0.662939	
8.232	0.000	0.0000	VB	2.94	15550	0.508479	
8.675	0.000	0.0000	BV	4.41	14278	0.466891	
8.856	0.008	0.0000	VV	2.88	32107	1.049887	EtO+EtLn
9.041	-0.103	0.0000	VB	1.64	22666	0.741188	EtSt
9.645	0.000	0.0000	BB	2.97	6624	0.216590	
10.552	-0.085	0.0000	BB	4.84	399460	13.062234	Inconnu
10.800	0.000	0.0000	TS	0.00	3450	0.112827	
26.592	0.000	0.0000	BB	0.00	3598	0.117654	
27.990	0.000	0.0000	BB	10.14	13000	0.425102	
28.694	-0.116	0.0000	BV	4.76	85859	2.807569	TG <C50
29.015	0.000	0.0000	VV	0.00	13800	0.451251	
29.369	-0.071	0.0000	VV	5.61	675240	22.080166	TG C52
29.645	0.000	0.0000	TS	0.00	6497	0.212459	
30.032	-0.249	0.0000	VB	7.36	1398892	45.743404	TG C54
30.595	-0.222	0.0000	TS	0.00	32785	1.072057	TG>C54
31.192	0.000	0.0000	BB	7.31	10033	0.328070	

Annexe7 : MRFe5J

50 Peaks (tR	Timeoffset	RRT	Sepcode	Width	Counts	Result	Name)
5.661	-0.035	0.0000	BB	2.10	217068	INT STD	heptadecane
5.932	0.000	0.0000	BB	1.30	486	0.018683	
7.378	0.000	0.0000	BB	2.95	4350	0.167360	
7.528	0.000	0.0000	BV	2.34	7500	0.288557	
7.595	-0.101	0.0000	VB	4.18	44120	1.697495	EtPa
8.032	0.000	0.0000	BV	2.24	2524	0.097124	
8.100	0.000	0.0000	VV	2.83	13218	0.508567	
8.197	0.000	0.0000	VV	2.61	15142	0.582561	
8.244	0.000	0.0000	VB	3.21	26759	1.029544	
8.489	0.000	0.0000	BV	3.51	10079	0.387771	
8.685	0.000	0.0000	VV	2.61	19759	0.760206	
8.732	0.000	0.0000	VV	3.41	28557	1.098703	
8.864	0.016	0.0000	VV	3.76	63213	2.432098	EtO+EtLn
8.982	0.000	0.0000	TS	0.00	1851	0.071213	
9.074	-0.070	0.0000	VB	2.33	47829	1.840196	EtSt
9.655	0.000	0.0000	BB	3.12	17068	0.656686	
9.856	0.000	0.0000	BB	2.23	1808	0.069572	
10.214	0.000	0.0000	BB	3.11	5876	0.226073	
10.631	-0.006	0.0000	BB	6.38	830191	31.941128	Inconnu
10.839	0.000	0.0000	TS	0.00	9323	0.358688	
12.401	0.242	0.0000	BB	5.19	7755	0.298355	MG C16:0
14.327	0.232	0.0000	BB	4.47	5516	0.212230	MC18:0
22.406	0.063	0.0000	GR	0.00	11182	0.430225	DG <C34
23.668	0.000	0.0000	PB	7.99	13093	0.503738	
24.121	0.129	0.0000	BP	4.33	15407	0.592761	DG C34
24.497	0.000	0.0000	PV	9.37	18271	0.702964	
24.937	0.131	0.0000	VV	5.50	14636	0.563126	DG C36
25.150	0.000	0.0000	VV	5.74	5285	0.203333	
25.305	0.000	0.0000	VV	6.16	6245	0.240284	
25.494	0.000	0.0000	VP	0.00	6593	0.253663	
25.701	0.000	0.0000	PV	5.46	19971	0.768382	
25.882	0.000	0.0000	VV	5.39	34018	1.308823	
26.091	0.000	0.0000	VP	0.00	1595	0.061379	
26.242	0.000	0.0000	PV	0.00	8813	0.339092	
26.602	0.000	0.0000	VV	6.66	56916	2.189813	
26.764	0.000	0.0000	VV	6.21	5147	0.198022	

26.946	0.000	0.0000	VP	0.00	9132	0.351340	
27.307	0.000	0.0000	PV	5.66	99047	3.810784	
27.637	0.000	0.0000	VV	0.00	23242	0.894227	
27.988	0.000	0.0000	VV	7.52	144354	5.553946	
28.314	0.000	0.0000	VV	0.00	22464	0.864294	
28.694	-0.116	0.0000	VV	9.23	80881	3.111846	TG <C50
28.952	0.000	0.0000	VP	0.00	22204	0.854300	
29.335	-0.105	0.0000	PV	6.39	223920	8.615191	TG C52
29.598	0.000	0.0000	VV	0.00	24012	0.923835	
29.953	0.000	0.0000	VV	7.59	269714	10.377109	
30.205	-0.076	0.0000	VV	0.00	24468	0.941393	TG C54
30.566	0.000	0.0000	VV	0.00	40872	1.572525	
30.805	-0.012	0.0000	VV	0.00	10220	0.393190	TG>C54
31.170	0.000	0.0000	VB	0.00	7434	0.286037	

Annexe8 : MRNi final

32 Peaks (tR	Timeoffset	RRT	Sepcode	Width	Counts	Result	Name)
5.686	-0.010	0.0000	BB	3.50	207746	INT STD	heptadecane
5.884	0.000	0.0000	BV	1.48	1068	0.030645	
5.951	0.000	0.0000	VB	5.77	2847	0.081706	
7.402	0.000	0.0000	BV	3.52	4053	0.116298	
7.657	-0.039	0.0000	VB	4.11	104913	3.010746	EtPa
8.245	0.000	0.0000	BV	3.44	348669	10.005986	
8.521	0.000	0.0000	TS	0.00	12426	0.356605	
8.740	0.000	0.0000	VV	3.08	81344	2.334396	
8.790	0.000	0.0000	VV	0.00	43939	1.260945	
8.876	0.028	0.0000	VB	7.63	190813	5.475876	EtO+EtLn
9.009	0.000	0.0000	TS	0.00	5919	0.169851	
9.187	0.043	0.0000	TS	0.00	13864	0.397855	EtSt
9.738	0.000	0.0000	BB	2.52	4314	0.123794	
10.642	0.005	0.0000	BB	4.51	314644	9.029540	Inconnu
14.143	0.048	0.0000	BB	3.19	3557	0.102085	MC18:0
14.424	0.000	0.0000	BB	4.88	17218	0.494121	
22.406	0.063	0.0000	GR	0.00	3467	0.099508	DG <C34
23.758	-0.234	0.0000	BB	5.87	57815	1.659155	DG C34
24.615	-0.191	0.0000	BB	6.96	156983	4.505035	DG C36
25.974	0.000	0.0000	BB	4.99	15754	0.452102	
26.355	0.000	0.0000	BP	8.22	6836	0.196191	
26.697	0.000	0.0000	PB	5.88	41057	1.178249	
27.403	0.000	0.0000	BB	5.34	5034	0.144475	
28.085	0.000	0.0000	BV	7.14	22647	0.649929	
28.434	0.000	0.0000	VP	0.00	4276	0.122708	
28.805	-0.005	0.0000	PV	5.41	69776	2.002401	TG <C50
29.028	0.000	0.0000	VV	0.82	7016	0.201342	
29.473	0.033	0.0000	VV	5.74	539933	15.494811	TG C52
29.756	0.000	0.0000	TS	0.00	5005	0.143624	
30.134	-0.147	0.0000	VB	7.50	1165827	33.456512	TG C54
30.716	-0.101	0.0000	TS	0.00	23563	0.676191	TG>C54
31.316	0.000	0.0000	BB	0.00	2283	0.065506	

Annexe9 : MRZn6J

20 Peaks (tR	Timeoffset	RRT	Sepcode	Width	Counts	Result	Name)
4.734	0.000	0.0000	BB	1.61	3886	0.148310	
4.913	0.000	0.0000	BV	2.02	13012	0.496567	
4.957	0.000	0.0000	VB	2.03	10285	0.392513	
5.232	0.000	0.0000	BB	1.49	507	0.019362	
5.659	-0.023	0.0000	BB	2.15	278081	INT STD	Heptadecane
7.668	-0.040	0.0000	GR	0.00	8651	0.330163	EtPa
8.193	0.000	0.0000	BV	2.48	7107	0.271207	
8.239	0.000	0.0000	VB	2.86	9225	0.352065	
8.835	-0.032	0.0000	GR	0.00	40513	1.546078	Et C18:1+Et C18:2
10.510	0.011	0.0000	BB	3.80	147688	5.636191	Inconnu
12.130	-0.033	0.0000	GR	0.00	5937	0.226577	MG C16:0
26.596	0.000	0.0000	BB	0.00	3341	0.127495	
27.983	0.000	0.0000	BB	5.24	5126	0.195638	
28.684	0.022	0.0000	BV	4.70	80653	3.077930	TG C50 <
29.003	0.000	0.0000	VV	0.00	15172	0.578988	
29.355	0.071	0.0000	VV	5.77	630723	24.070169	TG C52
29.632	0.000	0.0000	TS	0.00	6401	0.244287	
30.012	-0.009	0.0000	VB	7.45	1313045	50.109516	TG C54
30.579	0.000	0.0000	TS	0.00	32148	1.226841	
31.529	0.141	0.0000	GR	0.00	8849	0.337720	TG C56 >