

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID DE TLEMCEEN
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE
LABORATOIRE DE THERMODYNAMIQUE
APPLIQUEE ET MODELISATION MOLECULAIRE,
LATA2M



MEMOIRE

Pour obtenir le diplôme de
MASTER en Chimie
Option : Chimie Physique et Analytique

par

Madame **Badra FEDDAL-BENABED**

Sur le Thème

Etude des propriétés thermophysiques des mélanges contenant des composés dérivés de la biomasse

Jury proposé

Président	Pr Sidi Mohammed MEKELLECHE	UAB-Tlemcen (Algérie)
Encadreur	Pr Latifa NEGADI	UAB-Tlemcen (Algérie)
Examineur	Dr. Chaouki SELLES	UAB-Tlemcen (Algérie)

Année Universitaire 2014/2015

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID DE TLEMCEN
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE
LABORATOIRE DE THERMODYNAMIQUE
APPLIQUEE ET MODELISATION MOLECULAIRE,
LATA2M



MEMOIRE

Pour obtenir le diplôme de
MASTER en Chimie
Option : Chimie Physique et Analytique

par

Madame Badra FEDDAL-BENABED

Sur le Thème

**Etude des propriétés thermophysiques des mélanges contenant
des composés dérivés de la biomasse**

Jury proposé

Président	Pr Sidi Mohammed MEKELLECHE	UAB-Tlemcen (Algérie)
Encadreur	Pr Latifa NEGADI	UAB-Tlemcen (Algérie)
Examineur	Dr. Chaouki SELLES	UAB-Tlemcen (Algérie)

Année Universitaire 2014/2015

SOMMAIRE

Avant-propos	05
Introduction générale	07
Références bibliographiques	11
CHAPITRE I : Généralité sur La biomasse	12
I.1. Introduction	13
I.2. La biomasse	14
I.3. La ressource	14
I.4. Avantages et inconvénients de la biomasse	15
I.5. composition de la biomasse	18
I.6. Les propriétés de la biomasse	21
I.7. Les principales conversions de la valorisation énergétique de la biomasse	22
I.8. Application de la biomasse	31
CHAPITRE II: Propriétés volumétriques et acoustiques des systèmes binaires	
II.1. Introduction	38
II.2. Partie expérimentale	38
II.3. Résultats et discussions	42
Conclusion Générale	77

Avant-propos

*Ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire, sous la direction du Professeur **Latifa NEGADI** de l'Université AbouBekr-Belkaid de Tlemcen. Qu'il me soit permis de lui témoigner ma vive reconnaissance pour le suivi, le support et l'intérêt constant qu'elle a porté à ce travail.*

*Je remercie tout particulièrement Madame **Amina NEGADI**, Professeur à l'Université Abou-BekrBelkaid de Tlemcen, pour ses compétences scientifiques, ses conseils, et son aide.*

*Je tiens à exprimer tous mes remerciements à Monsieur **Sidi Mohammed MEKELLECHE**, Professeur à l'Université Abou-BekrBelkaid de Tlemcen, qui a bien voulu me faire l'honneur d'être le Président du jury.*

*Je remercie vivement Monsieur **Chaouki SELLES**, Maître de Conférences à l'Université Abou-BekrBelkaid de Tlemcen, pour avoir bien voulu juger le présent travail.*

*Je remercie également Madame **Lamia BEJAoui**, Directrice du Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM), de m'avoir permis d'effectuer des mesures de densité au sein de son laboratoire.*

Enfin, que toutes les personnes, qui m'ont apporté aide et soutien au cours de la réalisation de ce travail, soient sincèrement remerciées.

Introduction Générale

Le rôle de l'énergie est essentiel dans notre société. Tous nos secteurs d'activités, habitats, transports, industrie, agriculture en dépendent.

Les grandes mutations technologiques dans le domaine de l'énergie ont entraîné des changements majeurs dans le fonctionnement économique et social du monde dans lequel nous vivons. Il suffit de penser à la révolution industrielle marquée par le charbon comme source d'énergie, au développement du transport automobile et aérien lié à l'exploitation à grande échelle du pétrole du XX^{ème} siècle, ainsi qu'au rôle croissant de l'électricité dans notre système économique.

Néanmoins, à l'heure actuelle, le développement de la consommation d'énergie n'est plus seulement associé à l'idée du progrès, mais aussi à un certain nombre de menaces pesant sur notre société et notre environnement.

Les risques d'épuisement des énergies fossiles, et en tout premier lieu du pétrole, représentent un premier facteur d'inquiétude. L'imminence d'un plafonnement de la production pétrolière est évoquée de manière récurrente. Les tensions sur les approvisionnements pétroliers, induites par une demande croissante, entretiennent une instabilité des prix et se conjuguent avec des facteurs politiques pour des menaces de crises.

L'impact sur l'environnement de la production d'énergie à partir des combustibles fossiles devient également de plus en plus préoccupant. Aux risques pour l'environnement à l'échelle locale s'ajoute à présent le danger du réchauffement climatique provoqué par les émissions de dioxyde de carbone.

La solution peut paraître simple. Il suffit de s'affranchir des énergies fossiles et de les remplacer par des énergies renouvelables (Rojey et al., 2008).

Les énergies renouvelables peuvent être réparties en cinq grandes familles selon l'origine de la source, à savoir : l'énergie solaire, l'énergie éolienne, l'énergie hydraulique, l'énergie géothermique et la biomasse.

Parmi les énergies renouvelables (énergie solaire, énergie éolienne, énergie hydraulique, énergie géothermique et la biomasse), c'est l'énergie issue de la biomasse qui est de loin la plus prometteuse en raison de son renouvellement, de sa biodégradabilité et de la quantité acceptable des émissions de gaz (Deglise et al., 2004).

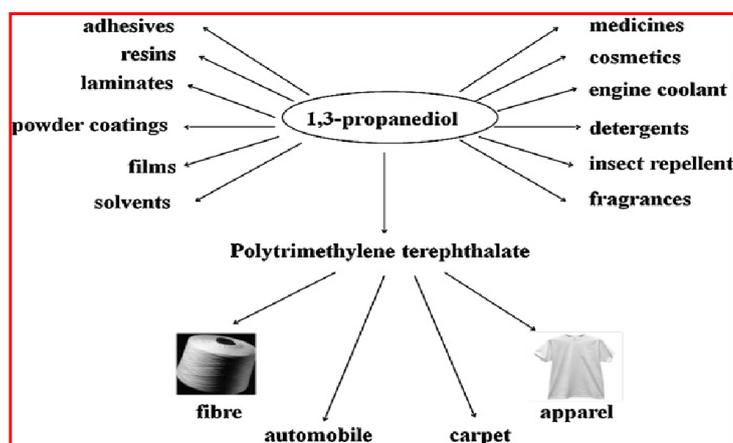
La biomasse, dans son état brut est difficilement utilisable comme combustible ou du moins avec un très mauvais rendement énergétique. Néanmoins, sa transformation permet d'obtenir des combustibles plus usuels (Magloire et al., 2004).

Parmi les composés dérivés de la biomasse, le biodiesel est un des carburants de remplacement prometteurs pour répondre à ces problèmes. Le biodiesel, également connu sous le nom de méthyle d'acide gras ou un ester d'éthyle ; Il est généralement dérivé de la transestérification ou

l'estérification des matières premières biologiques en présence d'un alcool (éthanol ou méthanol). De ce procédé de transestérification, le glycérol est le sous-produit principal (Muhammad et al., 2012; Bevilacqua Leoneti et al.,2012). Avec une énorme production de déchets végétaux et animaux (biologiques), il est devenu très important d'explorer certaines applications du glycérol.

Le glycérol peut être utilisé dans le domaine médical, dans les préparations pharmaceutiques et soins cosmétiques, dans la transformation des aliments et comme matière première dans différentes industries chimiques.

Une autre utilisation du glycérol est sa conversion microbienne en 1,3-propanediol (Zeng et al., 1997). La production mondiale de 1,3-propanediol est en forte croissance en raison de la demande élevée du marché pour ses produits dérivés. En tant que molécule organique biofonctionnelle, le 1,3-propanediol possède plusieurs propriétés prometteuses pour de nombreuses réactions de synthèse en particulier en tant que monomère pour la polycondensation permettant la production des polyesters (par exemple le téréphtalate de polytriméthylène), polyuréthanes, et polyéthers (Kraus et al., 2008 ; Zeng et al.,1997). Le 1,3-propanediol intervient dans la formulation des adhésifs, des résines, des détergents, des cosmétiques, les désodorisants,(Kaur et al.,2012). Le 1,3-propanediol a une multitude d'autres applications représentées ci-dessous.



Le 1,3-propanediol est, également, produit à partir de dérivés du pétrole tels que l'oxyde d'éthylène et de l'acroléine au moyen de processus chimiques (Guneet Kaur et al., 2012). La production du 1,3-propanediol par la fermentation du glucose est estimée aussi compétitive que les méthodes de la pétrochimie. Le procédé de bioconversion du glycérol en 1,3-propanediol a été démontré en utilisant les cultures microbiennes telles que Klebsiellapneumonia (Chen et al., 2003), Citrobacterfreundii (Boenigk, et al.,1997), Enterobacteragglomerans (Barbirato et al., 1995), Clostridium butyricum(Abbad-Andaloussi et al., 1996; Biebl et al.,1991), et Lactobacillus reuteri (Jyotsna Jolly et al;2014).

Plusieurs méthodes ont été adoptées pour la séparation de 1,3-propanediol à partir du mélange contenant de l'eau ou des alcools. Il s'agit de l'extraction liquide-liquide (Malinowski, et

al.,1997), la distillation extractive (Fang et al., 2006), l'extraction aqueuse de deux phases (Li et al.; 2011), la distillation moléculaire (Wang et al.,2013),

Pour effectuer la récupération du 1,3-propanediol et du glycérol, la connaissance des propriétés thermodynamiques et thermophysiques, des composés constituant le mélange est obligatoire. Celles-ci pourraient également fournir des informations importantes sur la pureté des échantillons ainsi que les interactions intermoléculaires entre les mélanges.

Ce mémoire entre dans le cadre d'un programme de recherche sur les propriétés thermodynamiques et thermophysiques des systèmes contenant des composés dérivés de la biomasse initié au sein du Laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire de l'Université Abou Bekr-Belkaid de Tlemcen. Il vise à mettre à la disposition de la communauté scientifique des grandeurs expérimentales de qualité.

La connaissance des propriétés thermodynamique (capacité calorifique, énergie libre de Gibbs, enthalpie molaire d'excès, ...) et thermophysiques (densité, la vitesse du son, indice de réfraction, viscosité, ...) permettent le développement de nouvelles corrélations et/ou modèles prédictifs. Ces propriétés sont également importantes pour étudier les interactions intermoléculaires qui peuvent se produire dans des mélanges liquides, en particulier lorsque les liaisons hydrogène sont présentes.

Le présent travail a été consacré à l'étude des propriétés volumétriques et acoustiques des mélanges binaires contenant des composés dérivés de la biomasse. Il s'agit principalement du 1,3-propanediol et du glycérol et en présence du méthanol, de l'éthanol et de l'eau.

Ce mémoire comprend deux principaux chapitres, une introduction générale et une conclusion.

Dans le chapitre I, une revue bibliographique concernant la biomasse, sa définition, sa composition, ses propriétés, les processus de sa conversion, ..., est présentée.

Dans le chapitre II, sont rapportées les valeurs des densités et vitesses du son pour les six systèmes binaires suivants :

- **Méthanol (1) + 1,3-Propanediol (2); Ethanol (1) + 1,3-Propanediol (2); Eau (1) + 1,3-Propanediol (2)**
- **Méthanol (1) + Glycérol (2); Ethanol (1) + Glycérol (2); Eau (1) + Glycérol (2)**

Les valeurs expérimentales ont été utilisées pour calculer les volumes molaires d'excès, la compressibilité isentropique, et la déviation de la compressibilité isentropique, respectivement, sur toute la gamme de composition et pour chaque température étudiée ($T = 283.15 \text{ K}$, 293.15 K , 303.15 K et 313.15 K). L'équation polynomiale Redlich-Kister a été utilisée pour corrélérer le volume molaire d'excès et la déviation de la compressibilité isentropique. Quatre règles de mélange de la vitesse de

son ont été appliquées aux données expérimentales. La littérature ouverte montre qu'il n'y a pas de données disponibles pour les six systèmes binaires étudiés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- A. Bevilacqua Leoneti, V. Aragao-Leoniti, S. Valle-Walter-Borges de Oliveira, *Renew. Energy*. 2012; 45: 138–145.
- A. Muhammad, Z.A. Ahmad, *Renew. Sustainable Energy Rev.* 2012; 16; 2671–2686.
- A. Rojey, *Energie & Climat*, Edition Technip, Paris, 2008.
- AP. Zeng, H Biebl, WD Deckwer. Microbial conversion of glycerol to 1,3-propanediol: recent progress. *Fuels and chemicals from biomass*. American Chemical Society; 1997; 264–79.
- AP.Zeng ,HBiebl . *Tools and Applications of Biochemical Engineering Science*. *Advances in Biochemical Engineering/ Biotechnology*. 2002;74.
- Boenigk, S. Bowien, G. Gottschalk, Fermentation of glycerol to 1,3-propanediol in continuous cultures of *Citrobacter freundii*, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*1993; 38; 453–457
- Chen, X. Zhang, D.-J. Qi, W.-T. Gao, S.-J., Xiu, Z.-L. Xu, P.: Microbial fedbatch production of 1,3-propanediol by *Klebsiella pneumoniae* under microaerobic conditions, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*2003; 63; 143-146 .
- F. Barbirato, C. Camarasa, J.P. Claret Grivet, A. Bories, Glycerol fermentation of 1,3-propanediol producing microorganism: *Enterobacter agglomerans*, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*1995;43 786–793
- G. Kaur, A.K. Srivastava, Subhash Chand. *Advances in biotechnological production of 1,3-propanediol*. *Biochemical Engineering Journal*. 2012; 64; 106–118.
- H. Biebl, Glycerol fermentation to 1,3-propanediol by *Clostridium butyricum*. Measurement of product inhibition by use of a pH-auxostat, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*1991; 35; 701–705.
- J. Malinowski. Evaluation of liquid extraction potentials for downstream separation of 1,3-propanediol. *Biotechnology Techniques*. 1999;13; 127–130.
- J. Jolly, B. Hitzmann, S. Ramalingam, K. B. Ramachandran Biosynthesis of 1,3-propanediol from glycerol with *Lactobacillus reuteri*: Effect of operating variables.. *Journal of Bioscience and Bioengineering* .2014; 118; No. 2, 188-194.
- A. Kraus, Synthetic methods for the preparation of 1,3-propanediol. *Clean-Soil Air Water*. 2008; 36: 648–51
- Z. G. Li, H. Teng, Z. L. Xiu Extraction of 1,3-propanediol from glycerol-based fermentation broths with methanol/ phosphate aqueous two-phase system. *Proc. Biochem.* 2011; 63; 143-146 .
- P. Magloire, T. Héteu, *Le certificat vert et l'électricité renouvelable*, Presses universitaires de Louvain, .2004 ; 53-55.

S. Abbad-Andaloussi, E. Guedon, E. Spiesser, H. Petitdemange, Glycerol dehydratase activity: the limiting step for 1,3-propanediol production by *Clostridium butyricum*, *Lett. Appl. Microbiol.* 1996; 22; 311–314.

T. Haasa, B. Jaeger, R. Webera, S.F. Mitchell, C.F. King. New diol processes: 1,3-propanediol and 1,4-butanediol. *Applied Catalysis A: General.* 2005; 280; 83–88.

X. Deglise, A. Dannot, Bois énergie, *Techniques de l'ingénieur*, 2004, be8535.

YJ. Fang, P. Zhou. Study on reactive extraction kinetics of 1,3-propanediol in dilute aqueous solutions. *Sep Sci. Technol* 2006;41:329–340.

Z. Wang, Z. Wu, T. Tan. Studies on Purification of 1,3-propanediol by Molecular Distillation. *Biotechnology and Bioprocess Engineering* ;2013 ;18: 697-702.

Chapitre I

Généralités sur la biomasse

I.1. INTRODUCTION

*P*ar rapport aux énergies fossiles comme le charbon, le pétrole, le gaz et l'uranium, les énergies renouvelables sont liées « en principe » à des sources inépuisables comme le soleil, le vent, la marée, l'énergie hydraulique, la géothermie, la biomasse et les déchets. Leur exploitation est accompagnée d'une émission minimale de déchets et de polluants contrairement au cas des énergies fossiles.

Les énergies renouvelables peuvent être réparties en cinq grandes familles selon l'origine de la source, à savoir : l'énergie solaire, l'énergie éolienne, l'énergie hydraulique, l'énergie géothermique et la biomasse comprenant l'incinération des déchets.

En fonction de la finalité et/ou de la nature de l'énergie obtenue à partir de la source (chaleur, électricité, carburant liquide, combustible gazeux), on distingue actuellement neuf types d'énergies renouvelables, à savoir : le solaire photovoltaïque, le solaire thermique, l'hydraulique, l'éolien, la géothermie, l'énergie issue du bois, les biocarburants, le biogaz, et la valorisation énergétique des déchets.

Parmi les énergies renouvelables, c'est l'énergie issue de la biomasse qui est de loin la plus importante puisque la plus prometteuse (Deglise, 2010).

Nous nous intéressons, dans ce chapitre, à la biomasse pour laquelle nous passerons en revue quelques généralités telles que : sa définition, sa composition, ses propriétés, ses applications, etc...

I.2. LA BIOMASSE

Grâce à l'énergie solaire, à l'eau et aux éléments minéraux contenus dans le sol, les plantes absorbent le gaz carbonique et renouvellent le stock d'oxygène de notre atmosphère. Par le mécanisme de la photosynthèse, elles fabriquent des hydrates de carbone constituant principal des matières végétales.

Au sens large, « la biomasse » désigne l'ensemble de la matière vivante. Depuis le choc pétrolier de 1973, cette terminologie s'applique aux produits organiques végétaux ou animaux utilisés à des fins énergétiques ou agronomiques, que l'on classe couramment, selon leur taux d'humidité, en deux grandes familles :

- La « biomasse sèche » qui comprend la « biomasse ligneuse » (bûches, rémanents forestiers et petits bois de haie, produits connexes de la transformation du bois, élagages urbains et des bords de routes, bois de rebut, ainsi que les pailles et autres résidus de récoltes ;
- La « biomasse humide » qui regroupe les flux de déchets organiques issus de l'activité agricole (déjections animales), des industries agroalimentaires (abattoirs, laiteries, cidreries-

distilleries, etc.) et des collectivités (déchets verts, boues d'épuration, fraction fermentescible des ordures ménagères, graisses organiques et produits résiduaux).

Selon une autre définition, la biomasse est toute matière provenant du vivant. Elle a la propriété d'être une source soit d'énergie soit de matière première (Lancaster, 2002).

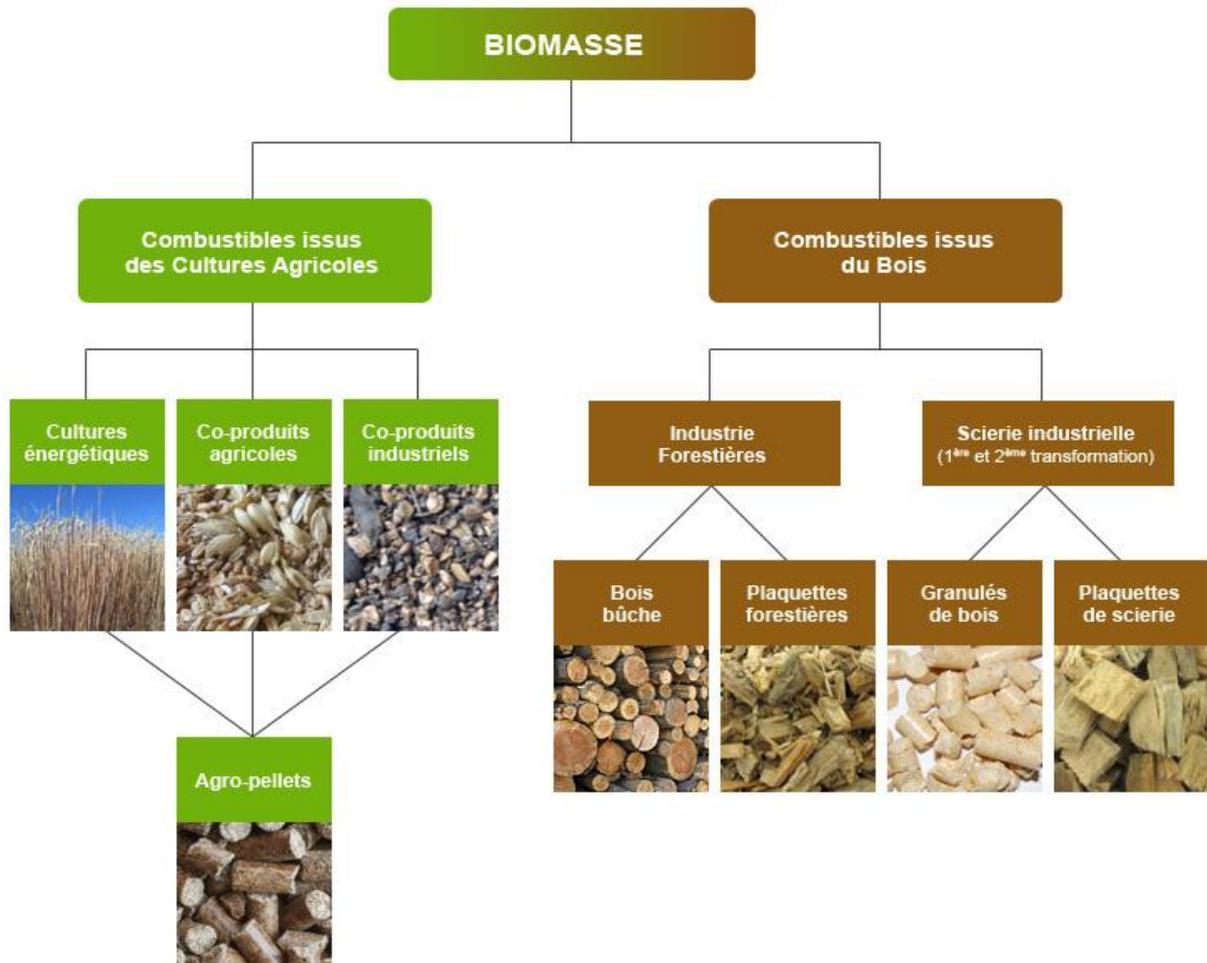


Figure I.1 : les différentes ressources de la biomasse.

1.3. LA RESSOURCE

1.3.1. les cultures dédiées à la production d'énergie

1.3.1.1. Les plantes agricoles

L'emploi de grains des cultures traditionnelles (avoine, blé) n'est pas rentable au niveau de l'exploitation agricole pour produire un combustible pour chaudière

En ce qui concerne la production de biocarburants, on observe que ce sont les plantes habituellement utilisées pour produire soit de l'éthanol, soit des huiles, qui sont cultivées afin de les

mélanger avec les carburants fossiles en faibles proportion : ce sont des carburants de **première génération**. Les plantes concernées par la production d'éthanol sont la betterave, le blé, le maïs et la canne à sucre. Pour la production d'huile ce sont le colza, le tournesol, le soja, le palmier et l'arachide qui sont utilisés (Alain, 2011).

La seconde génération de biocarburants vise plutôt des plantes permettant de maximiser la production de la biomasse afin de générer le maximum de gaz de synthèse au niveau de gazeur (Alain, 2011).

1.3.1.2. Le bois et les forêts

La teneur en éléments majeurs des bois sur matière sèche est donnée ci-dessous.

Carbone	49% - 57%
Hydrogène	5.5% - 6.5%
Oxygène	36% - 44%
Azote	0% - 0.25%
Soufre	0% - 1%

Le bois subit différentes transformations dont la première concerne l'évaporation de l'eau, suivie de la pyrolyse et l'oxydation.

Ces différents étapes font intervenir des phénomènes de transferts de chaleur au sein du solide qui sont directement fonction de la conductivité thermique du matériau (exprimé en $W.m^{-1}C^{-1}$).

Le bois est connu pour être un mauvais conducteur de chaleur du fait de la forte porosité du matériau et du nombre peu élevé d'électrons libres susceptibles d'être délocalisés.

De nombreux facteurs influencent la conductivité thermique du bois, les plus importants sont la direction du flux par rapport à l'orientation des fibres, l'humidité, la densité et la structure du bois.

Et enfin les transferts de chaleur au sein du bois sont fonction de la taille des morceaux présents dans le foyer. Plus les échantillons sont volumineux et plus lents vont être les transferts de chaleur dans le matériau.

Le pouvoir calorifique (PC) d'un matériau est l'expression du contenu énergétique du matériau ou encore la quantité de chaleur libérée lors de la combustion dans l'air de ce matériau.

Le PC est habituellement mesuré en termes d'énergie par unité de masse ou de volume, soit MJ/kg pour des solides, MJ/l pour des liquides ou MJ/Nm³ pour des gaz. Le PC d'un combustible peut être exprimé de deux manières : le PC brut ou pouvoir calorifique supérieur (PCS) et le pouvoir calorifique inférieur (PCI).

1.3.1.3. Les plantes aquatiques et les algues

Les plantes aquatiques construisent un gisement potentiel de biomasse intéressant. Leur forte humidité implique un séchage préalable pour atteindre un PCI suffisant ou un traitement biologique anaérobique pour produire du biogaz ;

Les plantes aquatiques peuvent convenir à une production de biomasse énergétique.

Ce ne sont naturellement pas les seules et ce type d'applications nécessiterait de multiplier les études complémentaires car ce domaine demeure moins investigué que celui des végétaux terrestres.

1.3.2. Les résidus de la biomasse

1.3.2.1. Agriculture

Les déchets de culture constituent un gisement de biomasse particulièrement intéressant. Alors que l'on peut considérer que la culture principale nécessite eau, engrais, insecticides, fongicides pour son développement, ces résidus profitent de ces apports et constituent ainsi une source renouvelable ne nécessitant pas un apport spécifique de ces ingrédients contrairement à une culture dédiée.

Par contre, ces résidus abandonnés sur leur site de production contribuent au maintien des teneurs en matière organique et en minéraux du sol qui finirait avec les prélèvements racinaires par s'épuiser.

1.3.2.2. Les forêts

Les rémanents désignent les petits arbres, les branches, les houppiers et les bois non commercialisables laissés sur place et parfois employés comme combustible. Ils sont produits lors d'éclaircissement ou d'amincissements.

1.3.3. La biomasse des déchets

La biomasse des déchets s'étend à toutes les formes de déchets issus de l'industrie, des collectivités locales, voire de l'agriculture comme les feuillages de pommes de terre ou de betteraves.

1.3.3.1. Les déchets fermentescibles des ordures ménagères

La production d'ordures ménagères est évaluée à plusieurs millions de tonnes. Les matériaux à prendre en compte potentiellement sont les déchets putrescibles, les papiers-carton, combustibles et textiles soit un peu moins de 74%. Comme certains matériaux ne sont pas naturels, on ne retiendra que 60-70% de la totalité des ordures ménagères.

1.3.3.2. Les déchets verts

Ils comprennent :

- **Les déchets de la voirie et des marchés** avec une production de plusieurs millions de tonnes par an pour ce type de déchet.
- **Les déchets des emballages en bois** : les palettes, cageots, cagettes se retrouvent comme déchets dans les marchés d'intérêt national comme les déchets des marchés.
- **Les bois de construction et de démolition** : Les déchets non dangereux du secteur BTP atteignent plusieurs dizaines de millions de tonnes.(Les déchets en chiffres, 2007) .

1.4. AVANTAGES ET INCONVENIENTS DE LA BIOMASSE

Lors de l'utilisation et la transformation de la biomasse pour produire de l'énergie, cette dernière offre de nombreux avantages et inconvénients qui ont une influence sur l'économie et l'environnement. Parmi ses avantages et ses inconvénients, on cite :

1.4.1. Avantages

- La biomasse participe au traitement et à la destruction des déchets organiques.
- A l'heure où le prix des carburants ne cesse d'augmenter, cette énergie serait une bonne alternative au pétrole.
- Les ressources de la biomasse sont disponibles à grande échelle.
- La biomasse est une ressource renouvelable lorsqu'utilisée et gérée de façon durable (Pellecuer, 2007).
- La biomasse peut être convertie en différentes formes d'énergie. Par exemple, le bois peut être traité et converti en gaz (Ademe, 2007).

- L'utilisation du bois-énergie maîtrise le coût de l'énergie sur le long terme puisque, à la différence des énergies fossiles, le combustible bois n'est que très peu influencé par les variations conjoncturelles du prix du baril de pétrole (Technique de l'ingénieur, 2013).

- la biomasse n'est pas inerte : après une période plus au moins longue, elle se dégrade et retourne à l'état gazeux (CO₂, CH₄, NH₃, etc.). Sa valorisation énergétique correspond à la maîtrise technologique de ces processus. Elle procure des énergies renouvelables (chauffage à la paille ou biogaz, etc.) et des amendements/engrais organiques ou minéraux qui se substituent aux énergies fossiles et aux fertilisants du commerce. Cette utilisation raisonnée participe au maintien des équilibres biogéochimiques : ainsi les émissions de CO₂ renouvelable émanant de la combustion de biogaz sont neutres vis-à-vis de l'effet de serre (Technique de l'ingénieur, 2013).

I.4.2. Inconvénients

- La production de biocarburants a un prix conséquent n'est pas encore totalement développée.

- Pour produire de la biomasse, il faut des terres agricoles, sauf qu'il y en a peu de disponible. Les cultures vivrières devront donc être rachetées ou abandonnées au profit de la production de biocarburants.

- La biomasse peut être polluante si elle est mal utilisée (par exemple ;un hectare de sol absorbe normalement 4 tonnes de dioxyde de carbone par an alors qu'un hectare mal-labouré rejette 1 tonne de dioxyde de carbone par an).

- L'inconvénient majeur de la mise en pratique de la biomasse est que le bois, qui devient source d'énergie après combustion, est souvent surexploité par les industriels. Ce qui provoque une déforestation. Cela peut avoir des effets nocifs sur la biodiversité. De plus, la combustion du bois rejette des éléments néfastes dans l'atmosphère (Ademe, 2007).

I.5. COMPOSITION DE LA BIOMASSE

La biomasse est constituée majoritairement de carbone, d'hydrogène et d'oxygène (Kirubakaran et *al.*, 2008). Comparativement aux principaux combustibles d'origine fossile, les teneurs importantes en oxygène des biomasses ont la particularité d'avoir un faible pouvoir calorifique (Demirbas, 2010).

Les composants de la biomasse incluent aussi la cellulose, l'hémicellulose, la lignine, les lipides, les protéines, les sucres simples, l'amidon, l'eau, les hydrocarbures, les cendres et d'autres composés. Dans la biomasse, la cellulose constitue la fraction la plus large, suivie de l'hémicellulose, la lignine, les cendres,.... (Caballero et al., 1996; Shebani et al., 2008 ; Demirbas, 2010) .

I.5.1. La cellulose

Bien que la structure chimique de la cellulose soit bien connue, sa structure à l'échelle tertiaire, incluant sa structure cristalline et fibreuse, n'est pas complètement résolue. Dans son état naturel, la cellulose est fibrillaire et partiellement cristalline. Elle est constamment associée aux hémicelluloses. Le complexe cellulose-hémicellulose prend alors le nom d'holocellulose. Ce polyholoside à la formule brute $(C_6H_{10}O_5)_n$ est caractérisé par son degré de polymérisation moyen qui correspond au nombre de motifs glucopyranoses constituant une chaîne de cellulose (Figure I.2) (CY Chang et al. 2007 ; Wooten et al., 2004). Pour le coton, le nombre d'unités glucopyranoses est d'environ 1500, alors que pour la cellulose du bois, il peut atteindre 10000.

Ce corps chimiquement bien défini est constitué à 98% d'unités -O-glucopyranose reliées par des liaisons β (1-4) glucosidiques. Chaque motif glucose est tourné de 180° par rapport au voisin et des liaisons hydrogène intramoléculaires sont ainsi favorisées lui conférant une linéarité et une rigidité exceptionnelle. La structure cristalline de la cellulose a été déterminée par diffraction des rayons X et par des méthodes basées sur la polarisation du rayonnement infrarouge (Sjostrom ,1993). Elle se présente sous la forme de microfibrilles de 2 à 6 mm de diamètre, agglomérées en fibrilles de diamètre compris entre 60 et 360 nm et de longueur infinie.

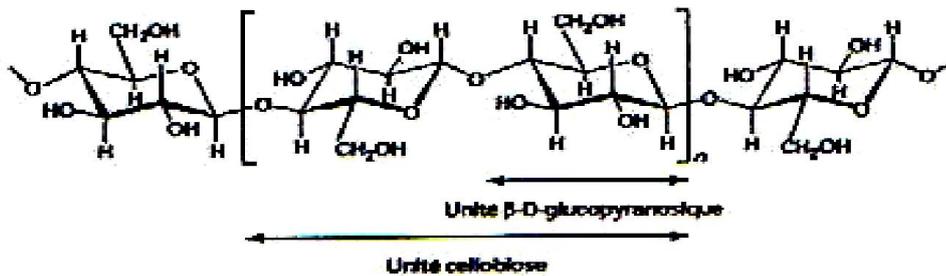


Figure I.2 : La cellulose [Deglise, 2010].

Certains auteurs (Shebani et al., 2008 ; Barud et al., 2008 ; Sevdibeygolu et al., 2008) expliquent la relative stabilité thermique de la cellulose par le caractère très structuré des fibrilles. La perte de certaines propriétés mécaniques du bois chauffé serait due simultanément aux cassures des liaisons glucosidiques entre les monomères de glucose et des liaisons hydrogènes inter et intramoléculaires (Emsley et al., 1994). Cette fragilité serait accentuée par la présence de sucres, tels que le galactose, le mannose et le xylose, au sein des fibres (Nevell et al., 1985). Concernant la cristallinité de la cellulose, les hypothèses sont multiples. De façon générale, le traitement thermique conduirait à une augmentation sensible du taux de cristallinité global. La raison la plus probable serait un changement de l'état cristallin avec cristallisation des zones amorphes. Par rapport à la partie hautement microcristalline, il semblerait que les régions amorphes soient plus réactives, les molécules moins ordonnées étant préférentiellement dégradées (Sivonen et al., 2002). Des études ont montré

qu'un traitement thermique continu ou intermittent aurait les mêmes effets sur le degré de cristallinité de la cellulose (Bhuiyan et *al.*, 2001).

I.5.2. Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polymères de polysaccharides ramifiés à basse masse molaire (masse moléculaire moyenne < 30000) (Goyal et *al.*, 2008). Elles sont constituées de sucres en C₅ (pentoses) dont les principaux représentants sont les xylanes (Figure I.2) ou C₆ (hexoses) représentés par les glucomannanes (Wooten et *al.*, 2004).

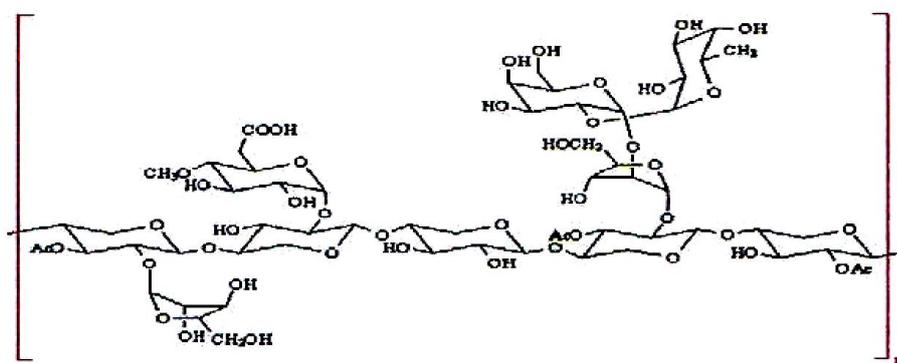


Figure I.3 : Structure simplifiée du xylane (Ademe, 2001)

La nature et la proportion des hémicelluloses varient sensiblement entre les espèces, et les paramètres qui auront un rôle déterminant dans le comportement du bois lors du traitement thermique. Les feuillus contiennent environ 25 % de xylanes et 5 % de glucomannanes. Les résineux contiennent environ 10 % de xylanes et 15 à 20 % de glucomannanes.

I.5.3. La lignine

La lignine est la deuxième matière organique la plus abondante sur Terre après la cellulose et l'hémicellulose (Davin et *al.*, 2005 ; Gosselink et *al.*, 2004 ; Demirbas ,2010). Elle rigidifie la paroi cellulaire et c'est grâce à elle que les records de taille du monde vivant sont atteints par des végétaux terrestres. La lignine est un polymère tridimensionnel amorphe de nature phénolique (CY Chang et al. , 2007 ; Gosselink et al. , 2004 ; Jakab et al., 1997 ; Lora et *al.*, 2002 ; Boeriu et al., 2004). Elle résulte d'une polymérisation oxydative des trois alcools phénoliques comme montré dans la figure I. 4 (Suhas et al., 2007). C'est une partie intégrale des matériaux lignocellulosiques avec une quantité relative variant approximativement de 10-30%, bien que certains matériaux, comme la fibre de coco, contiennent des quantités beaucoup plus élevées en lignine (~ 45%) (Hon ,1996).

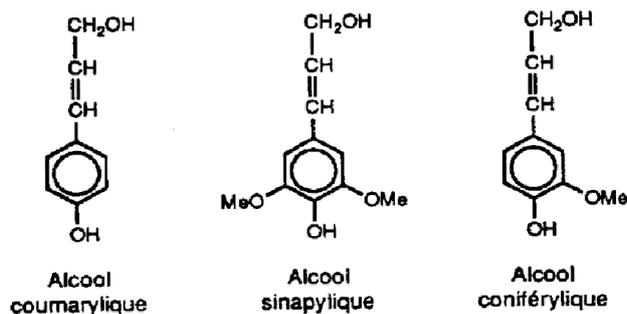


Figure I.4 : Motifs élémentaires de la lignine (Sjostrom ,1993)

L'étude de la structure des lignines reste difficile car les relations entre ce polymère et les autres constituants de la paroi cellulaire sont mal connues. Elles ne peuvent être dissociées des autres constituants des parois végétales qu'après des traitements physiques ou chimiques énergiques qui altèrent en partie leur intégrité structurale.

I.6. PROPRIETES DE LA BIOMASSE

Les combustibles biomasses possèdent des propriétés physico-chimiques relativement différentes selon leur origine ou leur provenance (Caillat et al., 2010).

On peut les caractériser par :

- un taux de matière volatile élevé, typiquement entre 65 à 70% et 80% ;
- une humidité variable selon les types de produits :
 - Faible (15-30%) pour des combustibles comme la paille de céréales, des cultures énergétiques se récoltant en sec (miscanthus, panic érigé (*Panicum virgatum*)) et le bois de recyclage (broyat de palettes),
 - Elevé (40 à 60%) pour du bois issu de l'exploitation forestière (plaquettes), de l'industrie de transformation (écorces, coproduits de scieries).
- un taux de cendres également variables selon les types de biomasses :
 - faible pour des plaquettes ou copeaux (1 à 2%) et certaines cultures énergétiques comme le miscanthus (2 à 3%),
 - un peu plus élevé (6 à 8%) pour des écorces (qui concentrent une bonne partie des minéraux du bois) et des coproduits agricoles type paille de céréales (5 à 8%),

- un PCI sur sec autour de 500KWh/t, à 5% près (le PCI : est le pouvoir calorifique inférieur qui est la quantité de chaleur maximale fournie par une unité de masse de combustible sec lorsque l'eau formée par la combustion demeure à l'état de vapeur) ;
- une densité relativement faible (0.1 à 0.3) pour les combustibles les plus répandus. La densité est plus élevée si la biomasse se trouve sous forme de pellets ou de granulés ;
- une teneur massique en carbone comprise entre 36 et 51% ;
- une teneur massique en azote généralement faible pour du bois (0.1 à 0.4%) mais qui peut augmenter pour de la biomasse agricole (jusqu'à 1 à 1.5% d'azote avec de la paille) ;
- une teneur en soufre très faible (bois) à faible (paille de céréales) en vue de limiter les émissions de SO₂ et la corrosion de l'installation ;
- une faible teneur massique en chlore pour du bois non souillé (<0.05%) ; en faisant attention à la paille de céréales qui peut contenir jusqu'à 1% de chlore (émission de HCl et corrosion).

1.7. LES PRINCIPALES CONVERSIONS DE VALORISATION ENERGETIQUE DE LA BIOMASSE

1.7.1. les conversions thermochimiques de la biomasse

La transformation thermochimique assure aujourd'hui probablement plus de 95% de la Valorisation énergétique de la biomasse.

Les trois principales conversions thermochimiques de la biomasse couramment développées correspondent à la combustion, la pyrolyse et la gazéification.

Ces trois voies sont rassemblées sous le terme de conversion thermochimique, qui fait référence à un ensemble de processus intervenant sous l'action de la chaleur et produisant des changements de nature chimique des composés constituant les produits d'origine.

Le tableau I.2 précise pour chaque transformation les conditions en température et atmosphère ainsi que les produits obtenus :

Transformations thermochimiques	Température	Atmosphère	Produits
Pyrolyse	< 700°C	Inerte (absence de O ₂)	Solide carboné (charbon) + liquide (goudrons) + gaz
Gazéification	> 800°C	Gaz réactif air, O ₂ , CO ₂ , H ₂ O etc....	Essentiellement mélange gazeux, H ₂ , CO, CO ₂ et CH ₄
Combustion	> 900°C	O ₂ (air)	CO ₂ +H ₂ O

1.7.1.1. Combustion

La combustion désigne la réaction d'oxydation complète de la biomasse avec l'air éventuellement préchauffé injecté dans le four.

L'humidité de cette biomasse s'élimine par évaporation .puis les chaines organiques macromoléculaires se rompent en formant des molécules plus petites ; certaines des gaz inertes ou combustibles qui s'échappent du produit en décomposition.

Ces derniers (CO, H₂, CH₄, SO₂....) s'oxydent immédiatement au contact de l'air et constituent les flammes.

Les réactions de combustion sont multiples et extrêmement variées. Nous ne citerons dans le tableau I.3 que les principales dont l'aspect exothermique est prépondérant dans la formation et l'entretien de la flamme :

Réaction de combustion	Variation d'enthalpie ΔH (en KJ/mole)
$C+O_2 \longrightarrow CO_2$	-394
$C+1/2 O_2 \longrightarrow CO$	-111
$CO+1/2 O_2 \longrightarrow CO_2$	-283
$H_2+1/2 O_2 \longrightarrow H_2O$	-242 (eau à l'état de vapeur)
$S+O_2 \longrightarrow SO_2$	-297

1.7.1.2. La Gazéification

La gazéification effectue la destruction exothermique de la biomasse par oxydation en présence d'un défaut d'air ou d'oxygène par rapport à la stœchiométrie : il n'y a plus d'oxygène présent dans les gaz produits. L'oxygène est issu de l'air, d'une source externe, de molécules comme la vapeur d'eau ou le dioxyde de carbone.

L'emploi d'oxygène au lieu de l'air permet d'accroître les teneurs en CO et H₂ et supprime l'azote de dilution.

Le tableau I.4 présente les réactions de la gazéification et ses variations d'enthalpie et d'énergie libre :

Réaction chimique	Variation d'enthalpie ΔH°(KJ/mol)	Variation d'énergie libre ΔG°(KJ/mol)
$C+O_2 \rightleftharpoons CO_2$	-393.6	-394.48
$H_2+1/2 O_2 \rightleftharpoons H_2O$	-241.9	-228.6
$CO+1/2 O_2 \rightleftharpoons CO_2$	-283.1	-257.2
$CH_4+2O_2 \rightleftharpoons CO_2+2H_2O$	-802.7	-801.0

1.7.1.3. La pyrolyse

L'élévation progressive de la température d'un composé organique en l'absence d'un apport externe d'oxygène libre a pour effet de dégager dans son voisinage les composés qu'ils renferment sous forme de gaz : l'eau qui devient vapeur par exemple, mais aussi les composés organiques volatiles. Ces réactions de séchage (jusqu'à 100 °C) et de désorption des composés volatiles (jusqu'à 280°C) sont endothermiques avec l'élévation de la température au-delà de 280 °C. Les macromolécules se cassent pour fournir des molécules plus courtes à l'état gaz, de liquides ou de solides suite à une décomposition spontanée du bois qui libère de l'énergie (réaction exothermique). Ces réactions se poursuivent jusqu'à ce qu'il ne reste plus que le charbon de bois sans apport de chaleur externe, la réaction cesse avant d'atteindre 400°C.

Le charbon de bois obtenu contient alors des goudrons (environ 30% sur MB à 5% d'humidité) et des cendres (3 à5 % sur MB) ; le reste est constitué de carbone (à 65-70 %). En augmentant encore la température, les goudrons se décomposent en fournissant plus de carbone. (Maggi,et *al.*,1994). Ses données sont regroupé dans le tableau I.5 :

Température de carbonisation (°C)	% de carbone	% de matières volatiles	Ratio masse charbon de bois obtenu/masse de bois anhydre initiale
300°C	68	31	42
500°C	86	13	33
700°C	92	7	30

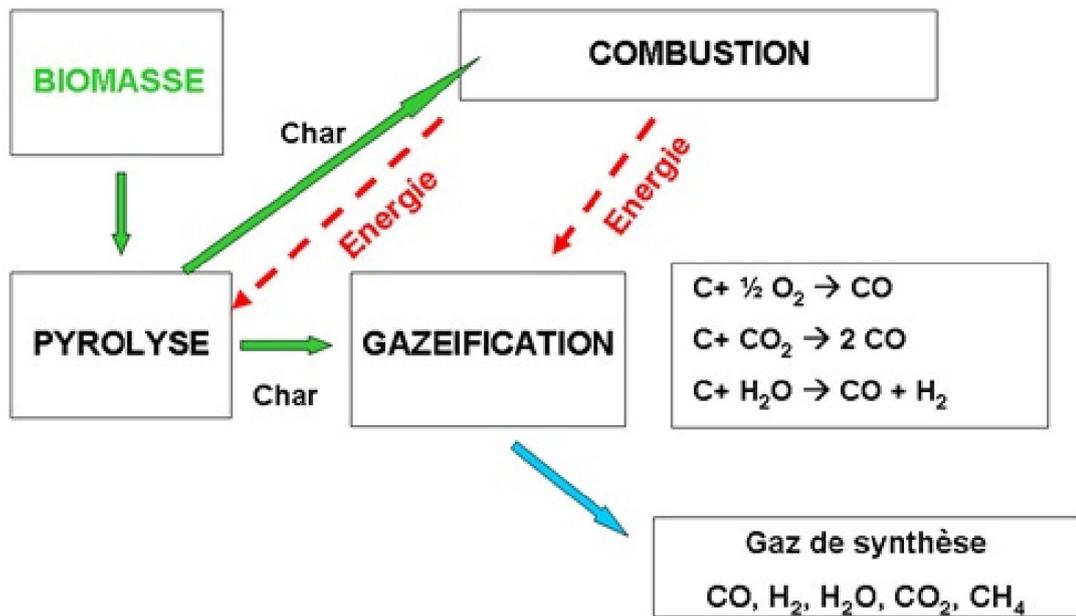


Figure I.5 : Conversion thermochimique de la biomasse

I.7.2. Les conversions biochimiques de la biomasse :

Les conversions biochimiques sont des processus naturels de décomposition par action des bactéries, mais elles peuvent être contrôlées de façon à obtenir un combustible facilement exploitable.

Deux filières de conversion biochimique de la biomasse sont particulièrement intéressantes ; la fermentation alcoolique et la biométhanisation ou digestion anaérobie.

I.7.2.1. La fermentation

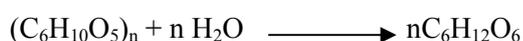
Elle est utilisée pour produire l'éthanol à partir de la biomasse contenant du sucre (provenant de la canne à sucre ou des betteraves) (Caputo et *al.*, 2005).

Les trois polymères constitutifs de la biomasse forment une matrice rigide qu'il est nécessaire de prétraiter pour rendre la cellulose et l'hémicellulose accessibles à l'hydrolyse.

La lignine ne peut pas être fermentée en éthanol. Seules les fractions cellulosiques et hémicellulosiques sont des sources potentielles de sucres fermentables respectivement d'hexoses (glucose) et pentoses.

La production d'éthanol est articulée autour de quatre étapes principales (Caputo et *al.*, 2005 ; Broust et *al.*, 2013) :

- prétraitement de la matière première (processus de broyage) afin d'en libérer la fraction hydrolysable,
- cassure par hydrolyse des molécules de cellulose et d'hémicellulose en sucre, respectivement hexoses (glucose) et pentose selon la réaction suivante :



- fermentation de sucre en éthanol : La conversion de sucre en éthanol s'effectue par l'intermédiaire d'une certaine levure selon la réaction suivante :



- séparation de l'éthanol du moût de fermentation, distillation et séchage afin d'obtenir du bioéthanol.

Le processus de distillation élimine l'eau et produit l'éthanol concentré qui est retiré et condensé sous forme liquide (Caputo et *al.*, 2005).

1.7.2.2. La digestion anaérobie :

La digestion anaérobie est la conversion de la biomasse en biogaz composé principalement de méthane (CH₄) et de dioxyde de carbone (CO₂). Dans ce processus, la biomasse est décomposée par les bactéries en absence d'oxygène. C'est une technologie approuvée et largement utilisée dans le traitement des biomasses de haute teneur en humidité telle que les déchets solides municipaux (Caputo et *al.*, 2005).

1.7.3. Les conversions physico-chimiques :

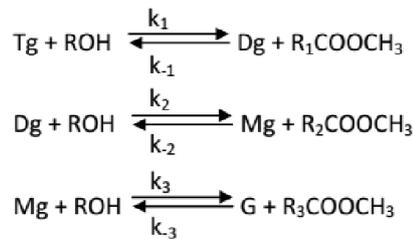
1.7.3.1. La transestérification

C'est une réaction catalytique homogène ou hétérogène des triglycérides et d'alcool.

Le catalyseur est un acide ou une base au sens de Bronsted et/ou de Lewis. Si l'alcool est le méthanol, nous sommes en présence d'une méthanolyse, si l'alcool est l'éthanol, il s'agit de l'éthanololyse.

La réaction est constituée de trois étapes réversibles consécutives au cours desquelles les triglycérides sont convertis d'abord en diglycérides, puis en monoglycérides et en glycérol.

Après chaque étape, un ester est formé :



Dans la réaction globale, 3 moles d'esters et une mole de glycérol sont produites à partir d'1 mole de triglycéride et 3 moles d'alcools .

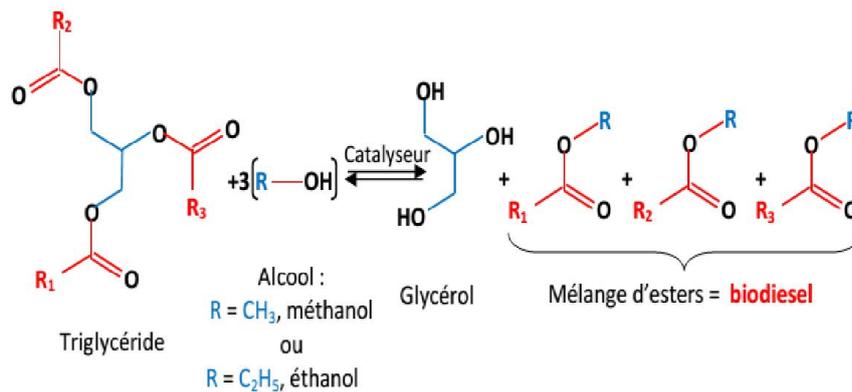


Figure I.6 : Réaction de transestérification des triglycérides (Fernando, et al.,2007).

Le rapport alcool/huile: La réaction étant dans les deux sens (transestérification et condensation), pour déplacer l'équilibre dans le sens de la formation des esters, il faut un excès de l'un des deux réactifs.

La stœchiométrie de la réaction de transestérification montre que le nombre de moles d'alcool est le triple de celui des triglycérides. Ainsi il faudrait au minimum doubler le nombre de moles de l'un des réactifs.

Pour différentes raisons, l'alcool est pris en excès, le rapport molaire alcool/huile est de 6 au minimum. La littérature montre que ce rapport est très variable selon la nature de l'huile et du catalyseur utilisé.

La nature et la qualité de l'huile: Des réactions secondaires (parasites) peuvent avoir lieu si l'huile contient de l'eau et des acides gras libres, par suite, la cinétique de transestérification est affectée (Darnoko *et al.*, 2000).

En effet, la présence d'eau favorise l'hydrolyse du triglycéride selon la réaction représentée sur la figure ci-dessous.

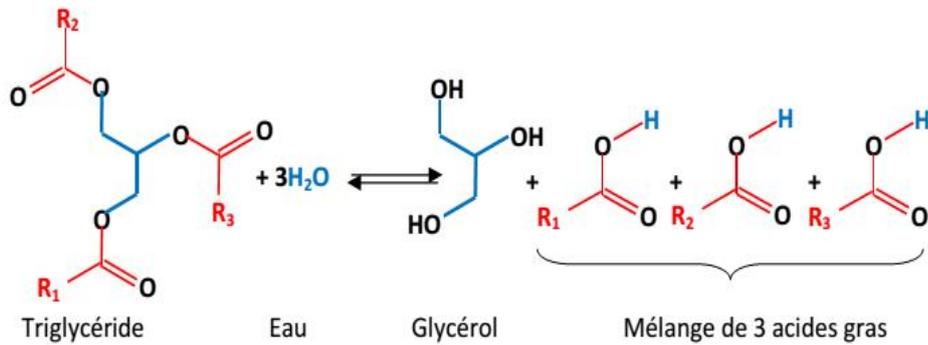


Figure I.7 : Réaction d'hydrolyse de triglycéride

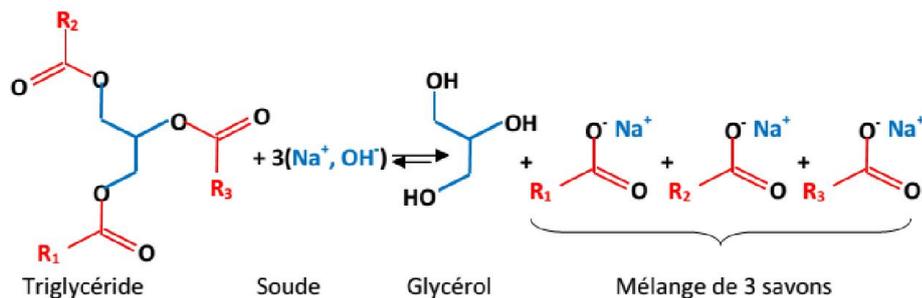


Figure I.8 : Réaction d'hydrolyse basique de triglycéride.

Cette réaction d'hydrolyse peut être amorcée en milieu basique et/ou par effet de température. Elle se déroule en trois étapes, la première donne un sel d'acide gras libre et du diglycéride, après la seconde étape un autre sel d'acide gras et du monoglycéride sont formés et enfin après la troisième étape, un dernier sel d'acide gras et du glycérol sont obtenus.

La nature, la quantité et le type de catalyseur: La transestérification est souvent réalisée avec un catalyseur. Le catalyseur peut être une substance chimique (catalyses homogène et hétérogène) ou une enzyme (catalyse enzymatique).

La littérature montre que pratiquement toutes les études de transestérifications catalysées des huiles végétales sont réalisées sous pression atmosphérique. Quant à la température, elle varie

entre 40 et 300°C environ selon la nature de l'huile, du type de catalyse de la réaction et du catalyseur. La limite supérieure de la température utilisée ne dépassant pas la température de dégradation de l'huile.

Le temps dépend aussi des réactifs, du catalyseur et des autres conditions de la réaction. La littérature montre que le temps est relativement très court dans les réactions alcali catalysées.

A titre d'exemples le tableau I.6. regroupe les conditions optimales de la méthanolyse de quelques huiles végétales

Huiles (H)	Méthanol/H	Catalyseur/H % en masse	Temp. (°C)	Temps (h)	Rends. (%)
Palme	6/1	1 - 4	40 - 60	3 - 10	91 - 98
Ricin	6/1	~ 1 - 2	80 - 100	+ 5	80
Soja	12/1 - 20/1	5 - 8	65 - 120	1 - 1,5	92 - 98
Tournesol	6/1, 12/1, 41/1	0,1 - 3	50 et 252	0,1 - 10	85 - 90

1.7.3.2. La conversion des triglycérides en biodiesel

Le Biodiesel est un carburant qui a plus ou moins les mêmes caractéristiques que le petrodiesel. Généralement, des huiles végétales sont employées comme l'huile de tournesol, l'huile de soja, l'huile de colza ou l'huile de palmier. Ces huiles sont soumises à une réaction chimique : la transestérification.

Comme nous l'avons déjà mentionné, la transestérification est une réaction chimique catalytique entre l'huile et un alcool (méthanol, éthanol, ...) dont le produit est un mélange d'esters et du glycérol (glycérine). Le mélange d'esters est du biodiesel, il est mélangé au diesel.

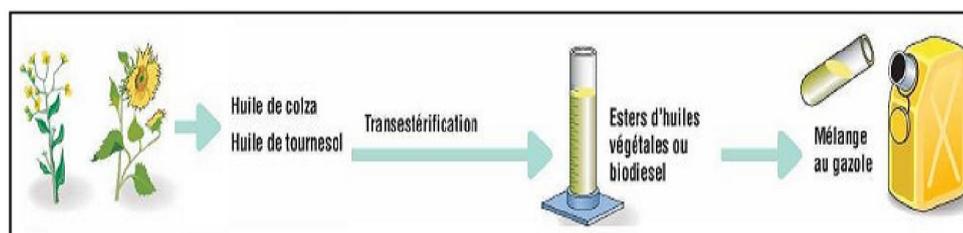


Figure I.9 : Filière du biodiesel

1.7.3.3. Glycérol :

Le glycérol, généralement connu sous le nom de glycérine est un sous-produit important de processus de fabrication de biodiesel. Approximativement 4.53 kilogrammes de glycérol brut est créé pour tous les 45.3 kilogrammes de biodiesel produits.

Le glycérol est un matériau d'utilité exceptionnelle dans beaucoup de secteurs d'applications. Une combinaison unique des propriétés physiques et chimiques du glycérol font que ce produit techniquement souple, est aisément compatible avec beaucoup d'autres substances et facile à manipuler. Le glycérol est également pratiquement non-toxique pour la santé humaine et pour l'environnement. Le glycérol est un hydrosoluble, clair, liquide presque incolore, inodore, visqueux, hygroscopique avec un point d'ébullition élevé. Chimiquement, le glycérol est un alcool trihydrique, capable de réagir en tant qu'alcool.

Une molécule de glycérol qui a trois groupes d'hydroxyle hydrophiles sont responsable de son hydro solubilité et de son nature hygroscopique. Par conséquent, le glycérol peut être employé comme source renouvelable pour les produits biodégradables et trouvent également des applications dans le processus vert de raffinerie. Il peut faire exiger une grande valeur environnementale par la société moderne qui favorise la non-dépendance à l'égard l'épuisement sources de matière de base de pétrole et de combustible fossile. (Muhammad et *al.*,2012)

1.7.3.4. Les huiles végétales

Rudolf Diesel avait prédit que « L'utilisation d'huiles végétales comme combustible liquide pour moteurs peut sembler insignifiante aujourd'hui, mais ces huiles deviendront bientôt aussi importantes que le pétrole et le goudron de charbon ». (Pahl, 2008)

Les huiles végétales sont extraites des graines, des amandes et des fruits. Les oléagineux sont ceux qui servent à produire industriellement de l'huile et qui sont cultivés dans ce but. Parmi les plantes cultivées pour leur huile, les plus connues sont : l'arachide, l'olivier, le colza, le ricin, le soja et le tournesol. En général toutes les graines contiennent de l'huile.

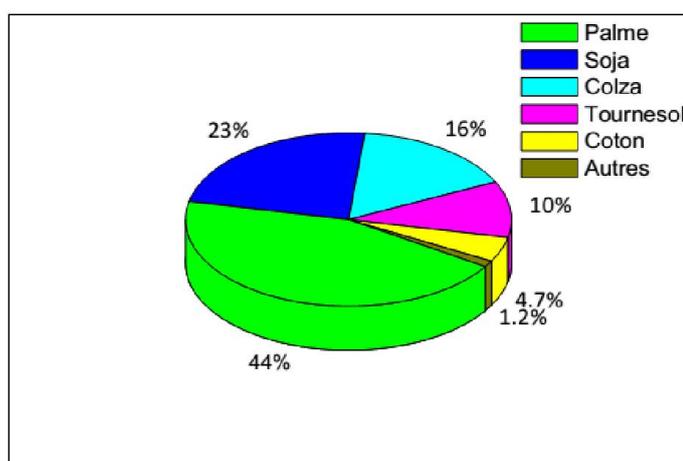


Figure I.10 : Pourcentage de production mondiale des huiles (~132 Mt) en 2010.

Les huiles végétales sont constituées principalement d'environ 95% de glycérides (triglycérides (Tg) majoritaires, monoglycérides (Mg) et diglycérides (Dg)) et 5% de composés mineurs (composés non saponifiables): - des acides gras libres (AGL), - des alcools gras : les cires,- des composés terpéniques : alcools triterpéniques penta et tétracycliques, des 4-méthylstérois et des stérois, des carotènes, des tétraterpènes (xanthophylles).- des vitamines A, D et E (tocophérols et tocotriénols) - des hydrocarbures divers : hydrocarbures aliphatiques saturés et insaturés, ...

Bien évidemment, la composition chimique d'une même huile varie en fonction de l'origine (pays, climat...).

Les glycérides sont des esters formés par la réaction d'acides gras sur les trois fonctions alcools du glycérol (figure I-11).

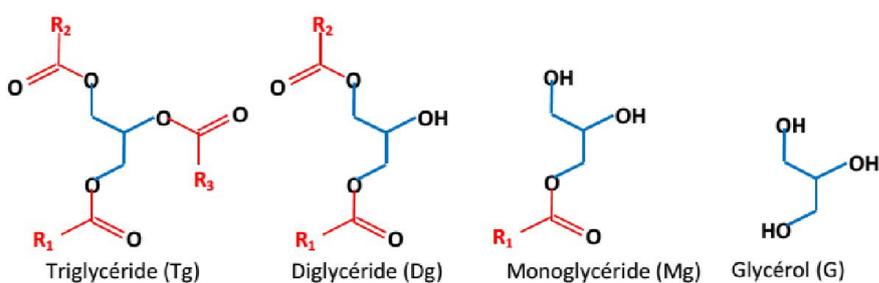


Figure I.11 :Formules chimiques des triglycéride, diglycéride, monoglycéride et glycérol.

(Kulkarni et *al.*, 2007)

I.8. APPLICATIONS DE LA BIOMASSE

Les applications de la biomasse sont multiples et souvent anciennes. Hormis les usages alimentaires pour la fumure des champs, la biomasse a de tout temps été utilisée comme combustible et comme matériau. Les applications de la biomasse comme matière première de la chimie et comme carburants, qui étaient importantes au XIX^{ème} et au début du XX^{ème} siècle, sont redevenues attractives, avec la hausse du prix du pétrole. Nous nous proposons de citer quelques applications de la biomasse.

I.8.1. La biomasse comme biocombustible pour produire de la chaleur et de l'électricité :

Le bois, sous différentes formes (bûches, plaquettes forestières comme sous-produits d'exploitation forestière broyés, d'écorces, de bois de récupération) est utilisé comme combustible. Ces combustibles peuvent être brûlés dans des appareils de chauffage domestique (chaudières, poêles, cuisinières).

La paille, mais aussi des résidus de culture et des productions dédiées, peuvent être utilisés comme combustibles.

On peut également brûler à l'échelle industrielle du marc de raisin, des noyaux de fruits, des déchets d'usines papetières (liqueurs noires, boues papetières), des déchets de collectivités, etc. et aussi du biogaz issu de la fermentation de déchets divers mis en décharge ou traités dans des méthaniseurs (déchets verts, effluents d'usines agroalimentaires, déjections animales...).

I.8.2. La biomasse comme biomatériau traditionnel ou innovant :

Le bois et ses dérivés (papiers, cartons, panneaux de process), mais aussi le chanvre et autres plantes textiles sont de plus en plus utilisés comme isolants y compris dans du béton composite. L'amidon de céréales ou de pomme de terre peut être utilisé dans la production de plastiques biodégradables et de nombreux autres polymères.

I.8.3. La biomasse comme matière première de la chimie :

Elle est utilisée pour produire des tensioactifs, des bitumes fluxés, encres, peintures, résines, liants, lubrifiants, produits antigel... sans oublier les nombreux principes actifs et huiles essentielles utilisés en pharmacie et cosmétique.

I.8.4. La biomasse pour les biocarburants :

Les huiles de colza, tournesol, soja ou palme sont les matières premières de base pour fabriquer du biodiesel. L'utilisation des huiles végétales pures comme carburant est possible.

REFRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Ademe, La valorisation de la biomasse, Guide d'information à l'attention des administrations et des établissements publics. 2007 ; 1-39.
- Ademe, Rapport Pyrolyse et Gazéification de la biomasse pour la production d'électricité-Procédés et acteurs, Octobre , 2001.
- A.C. Caputo., M. Palumbo., Pacifico M. Pelagagge, Scacchia F., Economics of biomass energy utilization in combustion and gasification plants: effects of logistic variables, Biomass and Bioenergy, 2005 ;28 : 35–51.
- A. Demirbas, Biorefineries, Springer , 2010.
- A. Demirbas , Hydrogen Production from Biomass by the Gasification Process. Journal of Energy Sources ,2002; 24:59-68.
- A. F. Kirkels, G. P. J. Verbong., Biomass gasification: still promising, Renewable Sustainable Energy Rev, 2011 ; 15(1): 471– 81.
- A. Khelfa., Etude des étapes primaires de la dégradation thermique de la biomasse lignocellulosique, thèse de doctorat,2009.
- A. Damien, la biomasse énergie, définition, ressources, usages.2011 ; 25-30.
- A. M. Emsley., G.C. Stevens, Review: Kinetics and mechanisms of the low temperature degradation of cellulose, Cellulose, 1994; 1 :26-56.
- A. Muhammad , A. Zuhairi Abdullah, Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry, Renewable and Sustainable Energy ,2012;16 :2671– 2686.
- A. N. Shebani, A. J.van Reenen, M. Meincken, The effect of wood extractives on the thermal stability of different wood species, ThermochemicaActa, 2008; 471: 43-50.
- A. Teella, G. W. Huber, D.M. Ford, Separation of acetic acid from the aqueous fraction of fast pyrolysis bio-oils using nanofiltration and reverse osmosis membranes, Journal of Membrane Science, 2011; 378:495– 502.
- B. M. Nagaraja, V. S. Kumar, V. Shasikala, A.H. Padmasri , B. Sreedhar, D .Raju, K. S. R .Rao, Comm C, 2003; 4: 287.
- B. Pellecuer, Energy renouvelable, Agriculture, 2007.
- B.V. Babu., A.S. Chaurasia., Modeling, simulation and estimation of optimum parameters in pyrolysis of biomass, Energy Conversion and Management.2003; 44: 2135-2158.
- C. Higman, M. van der Burgt., Gasification. New York: Elsevier Science, 2003.

- C.G. Boeriu., D. Bravo, R.J.A. Gosselink., J.E.G. van-Dam, Characterization of structure dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy, *Industrial Crops and Products*, 2004 ; 20: 205–218.
- L.B. Davin, N.G. Lewis, Lignin primary structures and dirigent sites, *Current Opinion in Biotechnology* , 16 (2005) 407- 415.
- D.H. Blount., Production of amino-aldehyde-phosphate resins and copolymers, their preparation and use, U.S. Pat. Appl. Publ., 2002.
- D.N.S. Hon, Chemical modification of lignocellulosic materials, Marcel Dekker, Inc., New York, 1996.
- E. Sjostrom, *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*, San Diego, Academic Press, Inc,1993.
- E. Jakab., O.Faix., F.Till, Thermal decomposition of milled wood lignins studied by thermogravimetry/mass spectrometry, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1997; 40 41: 171-186.
- F. Broust, P, G. van de Steene., *Biocarburants de seconde génération et bioraffinerie*, 2013.
- G. Maschio, A. Lucchesi, and G. Stoppato, Production of syngas from biomass. *Journal of Bioresource Technology*,1994; 48 :119-126.
- G. Pahl, *Biodiesel : growing a new energy economy*, Chelsea Green Publishing,2008.
- H.B. Goyal, D. Seal, R.C. Saxena, Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2008;12: 504 – 517.
- H.S. Barud de Araújo, A.M Junior, D.B Santos., R.M.N. de Assunção , C. S. Meireles., D.A. Cerqueira., G.R. Filho., C.A. Ribeiro, Y. Messaddeq., S.J.L. Ribeiro, Thermal behavior of cellulose acetate produced from homogeneous acetylation of bacterial cellulose, *Thermochimica Acta* .2008;471: 61-69.
- H. Sivonen, S. Maunu, Magnetic resonance studies of thermally modified wood, *Holzforschung*, 2002; 56: 648-654.
- J. A. Caballero., R. Font., A. Marcilla, Comparative study of the pyrolysis of almond shells and their fractions, holocellulose and lignin. Product yields and kinetics, *Thermochimica Acta*.1996; 276: 57-77.
- J. B. Wooten, J. I. Seeman, M.R. Hajaligol, Observation and characterization of cellulose pyrolysis intermediates by ¹³C CPMAS NMR. A new mechanistic model, *Energy and Fuels*, 2004; 18 :1-15.
- J. E. Selley, Furfuryl alcohol resins with low flame-spread low smoke. *Proceedings of the Annual Conference - Reinforced Plastics/Composites Institute, Society of the Plastics Industry*, 1974; 29.

J.H. Lora, W.G. Glasser, Recent industrial application of lignin: a sustainable to nonrenewable materials, *Journal of Polymers and the Environment*, 2002; 10: 39-48.

J. Kijenski, P. Winiarek, T. Paryjczak, A. Lewicki, A. Mikolajska, *Appl. Catal*, 2002; 233: 171.

K. J. Zeitsch, *The chemistry and technology of furfural and its any by-products*, Sugar series, 13, Elsevier, First edition, 2000.

M .Bhuiyan., N Hirai., N Sobue., Effect of intermittent heat treatment on crystallinity in wood cellulose, *Journal of wood science*.2001 ;47: 336-341.

M.CY. Chang, Harnessing from plant biomass, *Current Opinion in Chemical Biology*, 2007; 11:677-684.

M.G. Kulkarni, A.K. Dalai, and N.N. Bakhshi, “Transesterification of canola oil in mixed methanol/ethanol system and use of esters as lubricity additive”. *Bioresource Technology*, 2007; 98:2027–2033.

M. O. Seydibeyoglu, K. Oksman, Novel nanocomposites based on polyurethane and micro fibrillated cellulose, *Composites Science and Technology*, 2008; 68 :908-914.

M.V.Gil, P. Oulego, M. D. Casal,C. Pevida, J. J. Pis, F. Rubiera..Mechanical durability and combustion characteristics of pellets from biomass blends. *BioresourTechnol*,2010; 88:59–67.

N. Canabarro , J. F .Soares, C. G .Anchieta., C. K.Kelling and M. Mazutti, A,Thermochemical processes for biofuels production from biomass, *Sustainable Chemical Processes*, 2013.

N, Coutoa., A. Rouboaa V. Silvaa, E. Monteiro , K.Bouziane, Influence of the biomass gasification processes on the final composition of syngas, *Energy Procedia*, 2013; 36: 596 – 606.

O. Ioannidou Zabaniotou, E. V. Antonakou., K. M. Papazisi, A. A. Lappas, C. Athanassiou, Investigating the potential for energy, fuel, materials and chemicals production from corn residues (cobs and stalks) by non-catalytic and catalytic pyrolysis in two reactor configuration, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2008.

O. Onay, O.M. Koçkar, Technical note: slow, fast and flash pyrolysis of rape seed, *Renewable Energy*,2003; 28: 2417–2433.

P. S. Nigam, A. Singh, Production of liquid biofuels from renewable resources, *Progress in Energy and Combustion Science*,2011; 37:52-68.

P. J. M. Suhas, M. M. L. Carrott, R. Carrott, Lignin—from natural adsorbent to activated carbon: A review, *Bioresource Technology*, 2007; 98: 2301–2312.

R.J.A. Gosselink., E. DeJong., B. Guran., A.A. Bacherli, Coordination network for lignin strandardization, production and applications adapted to market requirements (EUROLIGNIN), *Industrial Crops and Products*, 2004; 20: 121-129.

- R. Maggi, B. Delmon, Comparison between slow and flash pyrolysis oils from biomass. *Fuel*, 1994; 73(5): 671-677.
- R. N. André, F. Pinto, C. Franco, M. Dias, I. Gulyurtlu, M. M. A. Matos, I. Cabrita, Fluidised bed co-gasification of coal and olive oil industry wastes. *Fuel*.2005; 84 :1635–1644.
- S.Baumlin, Craquage thermique des vapeurs de pyrolyse-gazéification de la biomasse en réacteur parfaitement auto-agité par jets gazeux, thèse de doctorat, 2006.
- S. Caillat, E. Perdrix, K. Tabet, B. Taupin, Cocombustion de charbon et de biomasse - Cas des chaudières industrielles, *Techniques de l'Ingénieur*, 2010 ; be8752.
- S. Fernando, P. Karra, R. Hernandez, S.K. Johan, Effect of incompletely converted soybean oil on biodiesel quality. *Energy*, 2007;32: 844–851.
- T. Hanaoka., S. Inoue, S. Uno, T. Ogi, T. Minowa, Effect of woody biomass components on air-steam gasification. *Biomass Bioenergy*, 2005; 28(1): 69–76.
- T. P. Nevell, S. H. Zeronian, *Cellulose Chemistry and its Applications*, New York ,1985.
- Techniques de l'Ingénieur*, La biomasse pour le chauffage ,2013 ; 1-18.
- V.Kirubakaran. V. Sivaramakrishnan R.Nalini., T.Sekar., M.Premalatha, P.Subramanian, A review on gasification of biomass, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2009;13(1): 179–186.
- X .Deglise., A. Donnot., *Bois Energie*, *Techniques de l'Ingénieur*, Réf. BE8535, 2010.
- Z. Luo, S. Wang, Y. Liao, J. Zhou, Y. Gu, K. Cen, Research on biomass fast pyrolysis for liquid fuel, *Biomass and Bioenergy*, 2004; 26: 455 – 462.

**Propriétés volumétriques et acoustiques des systèmes
binaires : Mesure et modélisation**

II.1. INTRODUCTION

Les propriétés volumétriques font partie des propriétés physiques. Sont rassemblées sous ce nom les propriétés qui sont directement liées au volume : masse molaire, masse volumique, densité, facteur de compressibilité,

Les propriétés volumétriques interviennent comme données «techniques» dans les étapes de définition d'un procédé, par exemple : la densité permet de connaître l'ordre de ségrégation de deux fluides non miscibles, la masse volumique donne une information sur l'état du fluide (gaz ou liquide),

L'utilisation des données volumétriques permet l'estimation d'autres propriétés physiques. D'un point de vue thermodynamique, la connaissance du volume en fonction de la température et de la pression (équation d'état) permet de calcul des données énergétiques (enthalpie, entropie, capacité calorifique et la compréhension des équilibres entre phases.

La connaissance des propriétés volumétriques d'un fluide est très importante fondamentalement car elle apporte des informations sur les interactions entre les molécules. De telles informations peuvent conduire à une meilleure compréhension de l'ensemble des phénomènes physiques qui sont régis par ces interactions (Rivollet, 2005).

Il existe plusieurs technologies basées sur différentes méthodes (directe et indirecte) permettant la détermination des propriétés volumétriques.

Dans ce chapitre, nous présentons les densités et vitesses du son pour six systèmes binaires sur toute la gamme de composition et à $T = (283.15, 293.15, 303.15 \text{ et } 313.15) \text{ K}$ et à $P = 0,1 \text{ MPa}$. Ces résultats ont été utilisés pour calculer les volumes molaires d'excès, la compressibilité isentropique, et la déviation de la compressibilité isentropique, respectivement, sur toute la gamme de composition et pour chaque température étudiée. L'équation polynomiale Redlich-Kister a été utilisée pour corrélérer le volume molaire d'excès et la déviation de la compressibilité isentropique. Quatre règles de mélange de la vitesse du son ont été appliquées aux données expérimentales. La littérature ouverte montre qu'il n'y a pas de données disponibles pour les six systèmes binaires étudiés.

II.2. PARTIE EXPERIMENTALE

II.2.1. Produits chimiques

Les substances chimiques utilisées (Cf. Tableau II.1) ont été fournies par Sigma Aldrich. Ils sont de haute qualité avec une pureté de plus de 98%(fraction en masse)). Les puretés des produits chimiques ont été vérifiées, par la comparaison des valeurs expérimentales de la densité et de la vitesse du son des substances pures, à différentes températures avec celles rapportées dans la littérature (Cf. Tableau II.2.).

Tableau II.1 : Caractéristiques des produits utilisés : Provenance, CAS # et pureté.

Produits	Provenance	CAS #	Pureté
Méthanol	Aldrich	67-56-1	≥ 0.99
Éthanol	Aldrich	64-17-5	≥ 0.99
1,3-Propanediol	Aldrich	504-63-2	≥ 0.98
Glycérol	Aldrich	56-81-5	≥ 0.99

II.2.2. Appareillage et procédure

Les mélanges binaires ont été préparés, par pesée, en utilisant une balance analytique OHAUS avec une précision de ± 0.0001 g. L'erreur estimée dans la fraction molaire est de 0.0005.

Un système binaire test (diethyl carbonate (1) + éthanol (2)) (Rodriguez et *al.*, 2001) a été étudié à 298.15 K pour valider la technique expérimentale. Les valeurs calculées du volume molaire d'excès, de la compressibilité isentropique, et de la déviation de la compressibilité isentropique ont été comparées aux données de la littérature. La différence entre les valeurs expérimentales et celles de la littérature du volume molaire d'excès, de la compressibilité isentropique, et de la déviation de la compressibilité isentropique sont dans les limites de l'erreur expérimentale.

Les densités et les vitesses du son pour les composés purs et les mélanges binaires ont été mesurées en utilisant un densimètre à tube-vibrant et un analyseur numérique de la vitesse du son (Anton Paar DSA 5000M), Cf. Figure II.1, avec une incertitude de ± 0.02 K de la température. Les erreurs estimées dans la densité et la vitesse du son étaient inférieures à $\pm 1.10^{-5}$ g.cm⁻³ et ± 0.5 m.s⁻¹, respectivement. L'instrument peut mesurer simultanément la densité dans la gamme de (0 à 3) g.cm⁻³ et la vitesse du son dans une gamme de (1000 à 2000) m.s⁻¹ à dans un intervalle de température de (273.15 K à 343.15 K) avec une variation de pression de (0 à 0.3) MPa. La vitesse du son est mesurée en utilisant une technique de propagation du son (Fortin et *al.*, 2013). L'échantillon est serré entre les deux transducteurs piézoélectriques. Un des deux transducteurs émet des ondes du son à travers la cavité d'échantillon (fréquence d'environ 3 Mhz) et le second transducteur reçoit ces ondes. Ainsi, la vitesse du son est obtenue en divisant la distance connue entre l'émetteur et le récepteur par le temps de propagation mesurant les ondes du son (Fortin et *al.*, 2013). L'erreur estimée du volume molaire d'excès, de la compression isentropique et l'excès de la déviation dans la compressibilité isentropique étaient de 0.003 cm⁻³.mol⁻¹, $\pm 1.10^9$ Pa⁻¹ et $\pm 0.6 \times 10^{-9}$ Pa⁻¹ respectivement.



Figure II.1 : Analyseur de masse volumique et vitesse du son avec le bain ultrason

Tableau II.2 : Comparaison des valeurs de la densité, ρ , et de la vitesse, u , du son mesurées avec le

Composé	T (K)	ρ (kg·m ⁻³)		u (m·s ⁻¹)	
		Exp.	Lit.	Exp.	Lit.
1,3-propanediol	283.15	1058.85	1059.14[1]	1659.48	-
	293.15	1052.61	1052.85 [1]	1636.32	-
	303.15	1046.36	1046.51[1]	1613.58	-
	313.15	1040.07	1040.12[1]	1591.08	-
Méthanol	283.15	800.67	-	1153.30	-
	293.15	791.28	791.40[2]	1119.63	1118.91[3]
	303.15	781.84	781.966[2]	1086.59	1086.03[3]
	313.15	772.30	772.443[2]	1054.15	-
Ethanol	283.15	798.22	798.51[4]	1196.79	1197.3[4]
	293.15	789.70	789.99[4]	1162.29	1162.5[4]
	303.15	781.09	781.38[4]	1128.18	1128.3[4]
	313.15	772.34	772.64[4]	1094.53	1094.6[4]
Eau	283.15	999.68	999.70[5]	1448.05	-
	293.15	998.19	998.20[5]	1482.74	-
	303.15	995.64	995.68[5]	1509.44	-
	313.15	992.17	992.26[5]	1529.23	-
Glycérol	283.15	1266.79	-	1965.14	-
	293.15	1260.68	1260.99[6]	1928.93	-
	303.15	1254.60	-	1901.86	-
	313.15	1248.36	-	1878.83	-

DSA 5000 M à 283.15 K, 293.15 K, 303.15 K et 313.15 K avec celles de la littérature.

[1] Zemánková et al., 2013, [2] Slobodan et al., (2006), [3] Amalendu et al., (2008) , [4] Zaoui-Djelloul-Daouadji et al., (2015) , [5] Gennadiy et al., 2013 a, [6] Gennadiy I. et al., 2013 b.

II.3. RESULTATS ET DISCUSSION

II.3.1. Propriétés thermophysiques

II.3.1.1. Densité

La densité, ρ , a été mesurée à 283.15, 293.15, 303.15 et 313.15K, $p=0,1\text{MPa}$ pour les systèmes binaires {méthanol (1) + 1,3-propanediol (2), éthanol (1) + 1,3-propanediol (2), eau (1) + 1,3-propanediol (2), méthanol (1) + glycérol (2), éthanol (1) + glycérol (2), et eau (1) + glycérol (2)}. Les valeurs obtenues sont rapportées dans les Tableaux (II.3 à II.8). Le tracé de la densité en fonction de la concentration à des températures étudiées est présenté dans les Figures II.2 à II.7.

D'après les Figures II.2 à II.7, on peut voir que les valeurs de ρ diminuent de façon linéaire avec l'augmentation de la température et augmentent puis diminuent avec l'augmentation de la concentration x_1 pour le système binaire eau (1) + 1,3-propanediol (2), alors que pour les systèmes méthanol (1) + 1,3-propanediol (2) et éthanol (1) + 1,3-propanediol (2), la densité diminue linéairement avec l'augmentation de la température et de la composition.

Pour les mélanges contenant le glycérol, la tendance suivante a été observée : Les valeurs de ρ diminuent avec l'augmentation de la température et la concentration x_i .

II.3.1.2. La vitesse du son

La vitesse du son, u , est, également, une propriété importante qui décrit les interactions solvant-solvant, soluté-solvant et soluté-soluté dans les mélanges. C'est ainsi que la vitesse du son, u , a été mesurée à (283.15, 293.15, 303.15 et 313.15K), et $p=0,1\text{MPa}$ pour les mêmes systèmes binaires {méthanol (1) + 1,3-propanediol (2), éthanol (1) + 1,3-propanediol (2), eau (1) + 1,3-propanediol (2), méthanol (1) + glycérol (2), éthanol (1) + glycérol (2), et eau (1) + glycérol (2)} ; Les données sont rapportées dans les Tableaux II.3 à II.8. Le tracé de la vitesse du son par rapport à la concentration aux températures étudiées est présenté dans les figures II.8 à II.13.

D'après les Figures II.7 à II.10, on peut voir que les valeurs de u diminuent également de façon linéaire avec l'augmentation de la température et augmentent puis diminuent avec l'augmentation de la concentration x_i pour le système eau (1) + 1,3-propanediol (2), alors que pour les systèmes méthanol (1) + 1,3-propanediol (2) et éthanol (1) + 1,3-propanediol (2)}, la vitesse du son, u , diminue linéairement avec l'augmentation de la température et de la concentration x_i .

Pour les solutions de glycérol, la vitesse du son, u , diminue avec l'augmentation de la température, et la concentration x_i .

Par ailleurs, les données de vitesse du son ont été testées en utilisant les règles de mélange pour calculer la vitesse du son des mélanges binaires à partir des données des composants purs. Les

règles des mélanges utilisés sont celles de Rao (Rao, 1941),Eq.(II.1); Wada (Wada, 1949),Eq. (II.2); Nomoto (Nomoto, 1958), Eq. (II.3) ;et Berryman (Berryman, 1993),Eq.(II. 4).

$$u^{1/3}V_m = \sum_{i=1}^2 u_i^{1/3} x_i V_i \therefore u = \left(\sum_{i=1}^2 u_i^{1/3} x_i V_i / V_m \right)^3 \quad (\text{II.1})$$

$$k_s^{-1/7}V_m = \sum_{i=1}^2 k_{s,i}^{-1/7} x_i V_i \therefore u = \left(\sum_{i=1}^2 u_i^{2/7} \rho_i^{1/7} x_i V_i / (\rho^{1/7} V_m) \right)^{7/2} \quad (\text{II.2})$$

$$u = \left(\sum_{i=1}^2 \phi_i u_i^{1/3} \right)^3 \quad (\text{II.3})$$

$$k_s = \sum_{i=1}^2 \phi_i k_{s,i} \therefore u = \left(\rho \sum_{i=1}^2 \phi_i k_{s,i} \right)^{-1/2} \quad (\text{II.4})$$

Où V_i , u_i , x_i , et ρ_i sont le volume molaire, la vitesse du son, la fraction molaire et la densité du composé pur i , respectivement.

Les résultats montrent que la vitesse du son calculée à partir des différentes règles de mélange était relativement bonne, à l'exception de la règle de mélange de Berryman.

II.3.2. Propriétés dérivées

II.3.2.1 Volume molaire d'excès

Les volumes molaires d'excès V_m^E , pour les systèmes étudiés sont été calculés en utilisant l'équation (II.5) à partir des données des densités des mélanges et des corps purs:

$$V_m^E = \sum_{i=0}^n x_i M_i (\rho^{-1} - \rho_i^{-1}) \quad (\text{II.5})$$

Où x_i est la fraction molaire du constituant i pur; M_i représente la masse molaire du constituant i ; ρ_i est la densité du constituant i pur et ρ est la densité du mélange.

Les Figures II.14àII.19, reportent les valeurs des volumes molaires d'excès, pour les six systèmes étudiés.

Les valeurs de V_m^E sont négatives pour tous les systèmes. On peut voir que pour le mélange eau (1) + 1,3-propanediol (2), les courbes sont plus décalées/déformées dans la région riche en eau que pour les systèmes méthanol (1) + 1,3-propanediol (2) et éthanol (1) + 1,3-propanediol (2), où un léger déplacement pour les concentrations élevées en alcool est observé.

Selon (Checoni et al.2009), la dissolution des alcanediols dans des solutions aqueuses est accompagnée d'une amélioration structurelle de la solution produite par ces deux effets: effets hydrophiles, qui est la liaison hydrogène entre les groupes d'eau et d'hydroxyle et les effets hydrophobes, dus à la liaison hydrogène entre les molécules d'eau, formant une grappe autour de la surface non polaire d'une molécule d'alcool. En conséquence, les courbes ont une forme asymétrique dans la région diluée de composé hydroxyle.

Le même comportement a été observé pour les mélanges d'alcools en présence du 1,3-propanediol. Les valeurs négatives de V_m^E sont expliquées par la présence de la liaison hydrogène. L'association des composés du groupement hydroxyle produit une tendance à la contraction importante, en raison de l'association ultérieure des deux groupements hydroxyle exposés. L'influence de la température fournit une plus grande contraction à des températures plus élevées.

L'addition d'un groupe alkyle dans la chaîne de l'alcool augmente l'effet de contraction, ce qui représente une diminution des valeurs de volume molaire d'excès. L'ordre d'augmentation de l'effet de la contraction pour tous les mélanges est la suivante: H- < -CH₂- < CH₃-CH₂.

En ce qui concerne les trois mélanges contenant le glycérol, les valeurs du volume molaire d'excès, sont négatives et deviennent plus négative avec l'augmentation de la température pour toute la gamme de composition pour les deux systèmes contenant du glycérol dans le méthanol ou l'éthanol. Ceci indique une diminution du volume total du mélange. La contraction du volume peut être attribuée à la forte liaison hydrogène due aux interactions dipôle-dipôle entre l'eau et l'alcool ou le glycérol, que l'on trouve dans d'autres alcools.

En général, les facteurs qui causent la contraction dans les mélanges sont dus aux interactions spécifiques très fortes : Des interactions chimiques et des interactions physiques fortes (ex : interactions dipôle-dipôle ou interactions dipôle induit-dipôle, ajustement géométrique favorable des molécules. L'augmentation de la température cause la rupture des interactions les plus faibles et la formation d'une nouvelle forte contrairement interactions.

II.3.2.2 Compressibilité isentropique et la déviation de la compressibilité isentropique

La compressibilité isentropique, κ_s , a été calculée en utilisant l'équation de Newton-Laplace:

$$\kappa_s = \frac{1}{\rho u^2} \quad (\text{II.6})$$

Où ρ est la masse volumique et u est la vitesse du son dans les mélanges binaires.

Les écarts de compressibilité isentropique, $\Delta\kappa_s(x)$, ont été calculés en utilisant l'équation (II.7):

$$\Delta\kappa_s(x) = \kappa_s - \sum_i^2 x_i \kappa_{s,i} \quad (\text{II.7})$$

Où $\kappa_{s,i}$ et x_i sont la compressibilité isentropique et la fraction molaire du composé pur i , respectivement.

Les valeurs de la compressibilité isentropique, κ_s , et de la déviation de la compressibilité isentropique, $\Delta\kappa_s$, pour tous les systèmes binaires à 283.15 K, 293.15 K, 303.15 K et 313.15 K sont présentées dans les Tableaux II.3 à II.8.

Les valeurs la compressibilité isentropique, κ_s , augmentent avec une augmentation de la température à une composition fixe pour tous les systèmes binaires. La valeur de κ_s augmente avec la concentration du composé 1 à une température fixe pour les systèmes du 1,3-propanediol en présence

d'alcool, alors que pour la solution aqueuse du 1,3-propanediol, la valeur de κ_s diminue avec la concentration de l'eau à température donnée puis augmente à partir de $x_1 = 0.5997$.

Il est bien connu que les interactions entre les deux composés dans les mélanges liquides conduisent à la diminution de l'espace libre, ce qui contribue à une déviation négative dans la compressibilité isentropique.

Les valeurs calculées de $\Delta\kappa_s$ pour les mélanges eau (1) + 1,3-propanediol (2), méthanol (1) + 1,3-propanediol (2), et éthanol (1) + 1,3-propanediol (2) à (283,15, 293,15, 303,15 et 313,15)K mélanges de K sont rapportés dans les Figures II.20 à II.25 respectivement .Elles montrent des valeurs négatives pour $\Delta\kappa_s$ sur toute la gamme de composition, qui deviennent plus négatives pour les températures plus élevées dans les cas des mélanges d'alcool en présence du 1,3-propanediol ou du glycérol. Ce comportement signifie que les mélanges sont moins compressibles que les composés purs; Il en résulte une forte interaction intermoléculaire entre les molécules différentes. Ainsi, une plus grande résistance à la compression (rigidité améliorée) est observée. Tous les systèmes montrent à la fois une rigidité renforcée ($\Delta\kappa_s < 0$) et la contraction ($V_m^E < 0$) sur toute la gamme de composition et pour tout l'intervalle de température.

II.3. 3.Corrélation des propriétés dérivées

Les propriétés expérimentales excès/déviations, telles que V^E et $\Delta\kappa_s$, ont été corrélés, pour tous les systèmes étudiés, par l'équation de lissage de Redlich-Kister (Redlich et *al.*, 1948) suivante:

$$X = x_1 x_2 \sum_{i=1}^k A_i (1 - 2x_i)^{i-1} \quad (\text{II.8})$$

Où X est le volume molaire d'excès, V_m^E ; $\Delta\kappa_s$, est la déviation de la compressibilité isentropique. Les valeurs des paramètres d'ajustement A_i ont été déterminées en utilisant la méthode des moindres carrés. Ces résultats sont résumés dans le tableau II.9. Les déviations standard, σ , de la corrélation a été déterminée en utilisant l'équation (II.9):

$$\sigma(X) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{(X_{\text{expt}} - X_{\text{calc}})^2}{(N-k)} \right]^{1/2} \quad (\text{II.9})$$

Où N est le nombre de points expérimentaux et k est le nombre de coefficients utilisés dans l'équation de Redlich-Kister. Les valeurs de V_m^E et de $\Delta\kappa_s$, ainsi que le tracé du modèle de Redlich-Kister sont présentés dans les Figures. II.14 à II.25, respectivement en fonction de la fraction molaire. Les déviations standards entre les données expérimentales et les données calculées à partir de l'équation de Redlich-Kister sont également présentées dans le tableau II.9 et indiquent des déviations standard très faibles à la fois pour le volume molaire d'excès et pour la déviation de la compressibilité isentropique, à des températures étudiées.

Tableau II.3 : Densité, ρ , vitesse du son, u , et compressibilité isentropique, κ_s , pour le système binaire Méthanol (1) + 1,3-Propanediol (2) à 283.15 K, 293.15 K, 303.15 K et 313.15 K.

x_1	$\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$u (\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	$\kappa_s (10^{12}\times\text{Pa}^{-1})$
$T = 283.15 \text{ K}$			
0.0000	1058.85	1659.5	343
0.0500	1052.58	1645.8	351
0.0996	1045.92	1629.2	361
0.1503	1038.75	1613.8	370
0.2000	1031.38	1596.8	380
0.2502	1023.44	1578.8	392
0.2998	1015.08	1560.7	404
0.3491	1006.18	1540.2	419
0.3998	996.52	1519.5	435
0.4497	986.31	1497.0	452
0.5000	975.38	1474.0	472
0.5501	963.77	1450.2	493
0.5994	951.07	1423.3	519
0.6501	936.86	1394.9	549
0.6998	922.43	1366.9	580
0.7499	906.27	1336.0	618
0.8000	889.44	1305.0	660
0.8501	869.90	1269.1	714
0.9000	849.27	1233.7	774
0.9501	826.76	1196.0	846
1.0000	800.67	1153.3	939
$T = 293.15 \text{ K}$			
0.0000	1052.61	1636.3	355
0.0500	1046.29	1622.5	363
0.0996	1039.56	1605.8	373
0.1503	1032.32	1590.1	383

0.2000	1024.87	1572.8	394
0.2502	1016.87	1554.7	407
0.2998	1008.41	1536.1	420
0.3491	999.42	1515.4	436
0.3998	989.65	1494.2	453
0.4497	979.34	1471.6	472
0.5000	968.29	1448.0	493
0.5501	956.54	1423.8	516
0.5994	943.69	1396.4	543
0.6501	929.32	1367.3	576
0.6998	914.70	1338.6	610
0.7499	898.33	1307.1	652
0.8000	881.29	1275.3	698
0.8501	861.50	1238.8	756
0.9000	840.58	1202.3	823
0.9501	817.77	1164.0	903
1.0000	791.29	1119.6	1008

$T = 303.15 \text{ K}$

0.0000	1046.36	1613.6	367
0.0500	1039.98	1599.5	376
0.0996	1033.18	1582.6	386
0.1503	1025.88	1566.8	397
0.2000	1018.34	1549.2	409
0.2502	1010.26	1530.8	422
0.2998	1001.72	1511.9	437
0.3491	992.64	1490.9	453
0.3998	982.76	1469.3	471
0.4497	972.34	1446.3	492
0.5000	961.17	1422.3	514
0.5501	949.29	1397.7	539
0.5994	936.28	1369.7	569

0.6501	921.74	1340.1	604
0.6998	906.94	1310.7	642
0.7499	890.37	1278.5	687
0.8000	873.11	1246.1	738
0.8501	853.06	1208.7	802
0.9000	831.86	1171.3	876
0.9501	808.72	1132.1	965
1.0000	781.84	1086.6	1083

$T = 313.15 \text{ K}$

0.0000	1040.07	1591.1	380
0.0500	1033.62	1576.8	389
0.0996	1026.76	1559.7	400
0.1503	1019.37	1543.7	412
0.2000	1011.73	1525.8	425
0.2502	1003.55	1507.1	439
0.2998	994.98	1487.9	454
0.3491	985.81	1466.6	472
0.3998	975.82	1444.7	491
0.4497	965.29	1421.4	513
0.5000	953.99	1397.0	537
0.5501	941.97	1371.9	564
0.5994	928.82	1343.4	597
0.6501	914.15	1313.3	634
0.6998	899.12	1283.3	675
0.7499	882.34	1250.5	725
0.8000	864.86	1217.4	780
0.8501	844.55	1179.2	852
0.9000	823.05	1140.9	933
0.9501	799.59	1100.8	1032
1.0000	772.30	1054.2	1165

Tableau II.4 : Densité, ρ , vitesse du son, u , et compressibilité isentropique, κ_s , pour le système binaire **Ethanol (1) + 1,3-Propanediol (2)** à 283.15 K, 293.15 K, 303.15 K et 313.15 K.

x_1	$\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$u (\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	$\kappa_s (10^{12}\times\text{Pa}^{-1})$
$T = 283.15 \text{ K}$			
0.0000	1058.85	1659.5	343
0.0500	1049.70	1642.4	353
0.1000	1040.25	1623.9	365
0.1500	1030.34	1605.2	377
0.2000	1020.03	1585.7	390
0.2499	1009.63	1565.3	404
0.3004	998.62	1544.3	420
0.3502	987.34	1523.0	437
0.4000	975.76	1501.0	455
0.4501	963.57	1478.2	475
0.5004	950.95	1454.4	497
0.5501	938.39	1431.2	520
0.6001	924.91	1406.4	547
0.6500	911.17	1382.1	575
0.7000	896.69	1356.6	606
0.7503	881.71	1331.1	640
0.8001	866.31	1304.9	678
0.8502	850.07	1278.5	720
0.9000	833.71	1252.1	765
0.9500	816.56	1225.1	816
1.0000	789.51	1197.3	874
$T = 293.15 \text{ K}$			
0.0000	1052.61	1636.3	355
0.0500	1043.39	1618.9	366

0.1000	1033.87	1600.1	378
0.1500	1023.87	1580.9	391
0.2000	1013.44	1560.9	405
0.2499	1003.00	1540.2	420
0.3004	991.91	1518.7	437
0.3502	980.54	1496.8	455
0.4000	968.84	1474.2	475
0.4501	956.56	1450.8	497
0.5004	943.82	1426.5	521
0.5501	931.16	1402.8	546
0.6001	917.56	1377.6	574
0.6500	903.69	1352.5	605
0.7000	889.09	1326.3	639
0.7503	873.96	1300.1	677
0.8001	858.42	1273.3	719
0.8502	842.04	1246.2	765
0.9000	825.51	1219.0	815
0.9500	808.22	1191.3	872
1.0000	789.99	1162.5	937

$T = 303.15 \text{ K}$

0.0000	1046.36	1613.6	367
0.0500	1037.07	1595.7	379
0.1000	1027.48	1576.5	392
0.1500	1017.39	1556.8	406
0.2000	1006.78	1536.5	421
0.2499	996.35	1515.3	437
0.3004	985.17	1493.3	455
0.3502	973.69	1470.9	475

0.4000	961.90	1447.8	496
0.4501	949.50	1423.8	520
0.5004	936.66	1399.0	545
0.5501	923.88	1374.6	573
0.6001	910.16	1348.8	604
0.6500	896.16	1323.2	637
0.7000	881.42	1296.4	675
0.7503	866.15	1269.4	716
0.8001	850.47	1242.0	762
0.8502	833.92	1214.2	813
0.9000	817.24	1186.3	870
0.9500	799.79	1157.9	933
1.0000	781.38	1128.3	1052

***T* = 313.15 K**

0.0000	1040.07	1591.1	380
0.0500	1030.71	1572.9	392
0.1000	1021.03	1553.2	406
0.1500	1010.85	1533.1	421
0.2000	999.86	1511.0	438
0.2499	989.64	1490.6	455
0.3004	978.36	1468.1	474
0.3502	966.78	1445.3	495
0.4000	954.88	1421.7	518
0.4501	942.36	1397.1	544
0.5004	929.42	1371.7	572
0.5501	916.52	1346.8	601
0.6001	902.67	1320.4	635
0.6500	888.54	1294.2	672

0.7000	873.66	1266.8	713
0.7503	858.23	1239.1	759
0.8001	842.41	1211.1	809
0.8502	825.70	1182.7	866
0.9000	808.85	1154.0	928
0.9500	791.23	1125.0	999
1.0000	772.64	1094.6	1080

Tableau II.5 : Densité, ρ , vitesse du son, u , et compressibilité isentropique, κ_s , pour le système binaire Eau (1) + 1,3-Propanediol (2) à 283.15 K, 293.15 K, 303.15 K et 313.15 K.

x_1	$\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$u (\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	$\kappa_s (10^{12}\times\text{Pa}^{-1})$
$T = 283.15 \text{ K}$			
0.0000	1058.96	1660.8	342
0.1022	1059.27	1672.9	337
0.2010	1059.47	1686.6	332
0.2987	1059.49	1702.0	326
0.3998	1059.07	1717.3	320
0.4997	1057.91	1732.0	315
0.5997	1055.48	1742.7	312
0.6999	1050.47	1742.0	314
0.7999	1041.86	1718.2	325
0.8997	1025.27	1637.8	364
1.0000	999.68	1448.1	477
$T = 293.15 \text{ K}$			
0.000	1052.72	1637.6	354
0.1022	1053.04	1650.1	349
0.2010	1053.26	1664.0	343
0.2987	1053.30	1679.4	337
0.3998	1052.91	1695.2	330
0.4997	1051.82	1710.5	325
0.5997	1049.54	1722.7	321
0.6999	1044.85	1725.1	322
0.7999	1036.89	1707.4	331
0.8997	1021.75	1641.2	363
1.0000	998.19	1482.7	456
$T = 303.15 \text{ K}$			

0.0000	1046.47	1614.8	366
0.1022	1046.79	1627.2	361
0.2010	1047.01	1641.4	355
0.2987	1047.05	1656.8	348
0.3998	1046.67	1672.8	341
0.4997	1045.61	1688.7	335
0.5997	1043.42	1701.9	331
0.6999	1039.01	1707.1	330
0.7999	1031.59	1695.0	337
0.8997	1017.64	1641.6	365
1.0000	995.64	1509.4	441
<i>T = 313.15 K</i>			
0.0000	1040.17	1592.3	379
0.1022	1040.48	1605.0	373
0.2010	1040.68	1618.9	367
0.2987	1040.70	1634.1	360
0.3998	1040.30	1650.2	353
0.4997	1039.25	1666.4	347
0.5997	1037.10	1680.5	341
0.6999	1032.92	1688.1	340
0.7999	1025.94	1680.9	345
0.8997	1012.95	1639.0	367
1.0000	992.17	1529.2	431

Tableau II.6 : Densité, ρ , vitesse du son, u , et compressibilité isentropique, κ_s , pour le système binaire Méthanol (1) + Glycérol (2) à 283.15 K, 293.15 K, 303.15 K et 313.15 K.

x_1	ρ (kg·m ⁻³)	u (m·s ⁻¹)	κ_s (1012×Pa ⁻¹)
<i>T = 283.15 K</i>			
0.0000	1266.79	1965.1	204
0.1003	1244.25	1901.8	222
0.1997	1219.82	1841.5	242
0.3002	1192.20	1779.2	265
0.4011	1158.37	17089	296
0.4999	1119.45	1628.4	337
0.5998	1075.32	1546.5	389
0.7000	1024.14	1457.7	460
0,8002	963,920	1364.5	557
0.8999	891,51	1265.5	700
1.0000	800,66	1153.1	939
<i>T = 293.15 K</i>			
0.0000	1260.69	1928.9	213
0.1003	1238.00	1873.0	230
0.1997	1213.45	1816.1	250
0.3002	1185.67	1755.3	274
0.4011	1151.54	1684.6	306
0.4999	1112.36	1604.0	349
0.5998	1067.94	1521.1	405
0.7000	1016.39	1430.9	481
0,8002	955.73	1336.1	586
0.8999	882.79	1234.9	743
1.0000	791.28	1119.8	1008
<i>T = 303.15 K</i>			
0.0000	1254.60	1901.9	220
0.1003	1231.72	1848.8	238
0.1997	1206.99	1792.7	258
0.3002	1178.96	1732.3	283
0.4011	1144.61	1660.7	317
0.4999	1105.20	1579.6	363

0.5998	1060.47	1495.6	422
0.7000	1008.56	1404.2	503
0,8002	947.45	1307.8	617
0.8999	873.99	1204.5	789
1.0000	781.84	1086.7	1083

T = 313.15 K

0.0000	1248.37	1856.3	232
0.1003	1225.30	1826.1	245
0.1997	1200.38	1770.0	266
0.3002	1172.12	1709.5	292
0.4011	1137.57	1637.1	328
0.4999	1097.94	1555.3	377
0.5998	1052.89	1470.4	439
0.7000	1000.62	1377.6	527
0,8002	939.08	1279.7	650
0.8999	865.09	1174.5	838
1.0000	772.31	1054.4	1165

Tableau II.7 : Densité, ρ , vitesse du son, u , et compressibilité isentropique, κ_s , pour le système binaire Ethanol (1) + Glycérol (2) à 283.15 K, 293.15 K, 303.15 K et 313.15 K.

x_1	ρ (kg·m ⁻³)	u (m·s ⁻¹)	κ_s (10 ¹² ×Pa ⁻¹)
$T = 283.15$ K			
0.0000	1266.79	1965.1	204
0.0999	1233.04	1882.1	229
0.2002	1199.12	1804.3	256
0.2998	1161.38	1721.8	290
0.4001	1120.29	1639.2	332
0.4993	1076.67	1557.7	383
0.6004	1028.52	1476.1	446
0.6990	978.08	1401.7	520
0.7997	923.28	1332.6	610
0.9002	861.94	1263.5	727
1.0000	798.22	1196.8	875
$T = 293.15$ K			
0.0000	1260.69	1928.9	213
0.0999	1226.75	1852.5	238
0.2002	1192.67	1778.9	265
0.2998	1154.66	1696.1	301
0.4001	1113.32	1613.3	345
0.4993	1069.48	1530.9	399
0.6004	1021.07	1448.4	467
0.6990	970.37	1372.8	547
0.7997	915.27	1302.4	644
0.9002	853.63	1231.4	773
1.0000	789.70	1162.3	937
$T = 303.15$ K			
0.0000	1254.60	1901.9	220
0.0999	1220.42	1827.9	245
0.2002	1186.11	1753.4	274
0.2998	1147.72	1671.4	312
0.4001	1106.23	1587.9	359
0.4993	1062.21	1504.6	416

0.6004	1013.52	1421.1	489
0.6990	962.55	1344.2	575
0.7997	907.14	1272.2	681
0.9002	845.22	1199.4	822
1.0000	781.09	1128.2	1006
<i>T</i> = 313.15			
0.0000	1248.37	1856.3	232
0.0999	1213.95	1804.6	253
0.2002	1179.35	1729.7	283
0.2998	1140.49	1647.2	323
0.4001	1098.94	1562.8	373
0.4993	1054.82	1478.5	434
0.6004	1005.86	1394.0	512
0.6990	954.60	1315.8	605
0.7997	898.89	1242.3	721
0.9002	836.68	1167.7	877
1.0000	772.34	1094.5	1081

Tableau II.8 : Densité, ρ , vitesse du son, u , et compressibilité isentropique, κ_s , pour le système binaire Eau (1) + Glycérol (2) à 283.15 K, 293.15 K, 303.15 K et 313.15 K.

x_1	$\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$u (\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	$\kappa_s (10^{12}\times\text{Pa}^{-1})$
$T = 283.15 \text{ K}$			
0.0000	1266.79	1965.1	204
0.1003	1261.13	1951.7	208
0.1998	1254.31	1940.9	212
0.3014	1246.50	1931.5	215
0.4042	1236.34	1919.2	220
0.5011	1223.78	1903.7	225
0.6011	1206.48	1879.7	235
0.7003	1183.00	1841.6	249
0.7999	1147.70	1772.9	277
0.9024	1091.22	1648.7	337
1.0000	999.68	1448.1	477
$T = 293.15 \text{ K}$			
0.0000	1260.69	1928.9	213
0.1003	1255.02	1922.0	216
0.1998	1248.19	1915.6	218
0.3014	1240.44	1909.0	221
0.4042	1230.28	1899.3	225
0.5011	1217.70	1886.0	231
0.6011	1200.55	1864.7	240
0.7003	1177.43	1830.6	253
0.7999	1142.56	1769.3	280
0.9024	1087.29	1659.3	334
1.0000	998.19	1482.7	456
$T = 303.15 \text{ K}$			
0.0000	1254.60	1901.9	220
0.1003	1248.84	1897.9	222
0.1998	1242.04	1893.3	225
0.3014	1234.24	1888.0	227
0.4042	1224.05	1879.7	231
0.5011	1211.51	1867.9	237

0.6011	1194.49	1848.8	245
0.7003	1171.57	1818.2	258
0.7999	1137.14	1763.5	283
0.9024	1082.85	1665.8	333
1.0000	995.64	1509.4	441

***T* = 313.15 K**

0.0000	1248.37	1856.3	232
0.1003	1242.57	1875.7	229
0.1998	1235.71	1871.9	231
0.3014	1227.88	1867.3	234
0.4042	1217.71	1859.8	237
0.5011	1205.20	1849.3	243
0.6011	1188.27	1832.0	251
0.7003	1165.51	1804.5	264
0.7999	1131.43	1755.4	287
0.9024	1077.94	1668.4	333
1.0000	992.17	1529.2	431

Tableau II.9 : Coefficients, A_i et déviations standard, σ , obtenus pour les six systèmes étudiés à différentes température par l'utilisation de l'équation de Rédlich-Kister.

T (K)	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	σ	
Méthanol (1) + 1,3-Propanediol (2)							
V_m^E ($10^3 \times m^3 \cdot mol^{-1}$)	283.15	-2.031	-0.750	-0.050	-0.561	-0.866	0.019
	293.15	-2.213	-0.820	-0.051	-0.626	-0.949	0.018
	303.15	-2.396	-0.919	-0.082	-0.652	-1.008	0.017
	313.15	-2.596	-1.025	-0.099	-0.692	-1.075	0.015
$\Delta\kappa_S$ ($10^{12} \times Pa^{-1}$)	283.15	-676.8	349.1	-161.5	144.4	-118.7	0.8
	293.15	-756.3	396.7	-183.5	173.2	-149.0	0.9
	303.15	-844.4	451.2	-213.8	204.0	-173.4	1.0
	313.15	-942.4	513.0	-248.0	239.6	-203.5	1.2
Ethanol (1) + 1,3-Propanediol (2)							
V_m^E ($10^3 \times m^3 \cdot mol^{-1}$)	283.15	-2.257	-0.539	-0.136	0.107	-0.107	0.010
	293.15	-2.418	-0.586	-0.131	0.101	-0.144	0.010
	303.15	-2.587	-0.651	-0.112	0.117	-0.178	0.012
	313.15	-2.779	-0.717	0.008	0.088	-0.356	0.014
$\Delta\kappa_S$ ($10^{12} \times Pa^{-1}$)	283.15	-446.6	151.7	-46.3	22.4	-18.4	0.2
	293.15	-502.5	177.1	-56.0	26.5	-22.3	0.2
	303.15	-565.0	205.0	-67.0	33.1	-24.9	0.2
	313.15	-635.6	238.0	-74.7	41.9	-36.4	0.3
Eau (1) + 1,3-Propanediol (2)							
V_m^E ($10^3 \times m^3 \cdot mol^{-1}$)	283.15	-1.835	-0.758	-0.150	0.590	0.792	0.010
	293.15	-1.712	-0.649	-0.085	0.509	0.654	0.010
	303.15	-1.605	-0.556	-0.044	0.416	0.536	0.008
	313.15	-1.151	-0.481	-0.024	0.333	0.437	0.008
$\Delta\kappa_S$ ($10^{12} \times Pa^{-1}$)	283.15	-379.1	338.2	-263.6	344.4	-264.0	0.6
	293.15	-320.5	289.1	-222.8	263.5	-190.2	0.4
	303.15	-273.3	249.0	-192.5	209.4	-138.1	0.3
	313.15	-234.4	216.0	-162.7	169.6	-113.9	0.2
Méthanol (1) + Glycérol (2)							
V_m^E ($10^3 \times m^3 \cdot mol^{-1}$)	283.15	-3.711	-0.657	-2.078	-3.018	0.893	0.012
	293.15	-3.950	-0.762	-2.233	-3.115	0.978	0.011
	303.15	-4.189	-0.907	-2.318	-3.187	0.955	0.010
	313.15	-4.447	-1.064	-2.357	-3.259	0.849	0.010
$\Delta\kappa_S$ ($10^{12} \times Pa^{-1}$)	283.15	-943.2	534.7	-303.1	347.2	-216.7	0.6
	293.15	-1047.0	597.2	-351.6	394.5	-250.5	0.7
	303.15	-1160.0	671.2	-404.5	447.7	-290.5	0.8
	313.15	-1292.0	746.2	-464.0	478.7	-375.8	0.8
Ethanol (1) + Glycérol (2)							
V_m^E ($10^3 \times m^3 \cdot mol^{-1}$)	283.15	-3.825	0.257	-0.211	-2.034	0.730	0.032

	293.15	-4.076	0.207	0.055	-2.025	0.350	0.029
	303.15	-4.276	0.124	0.081	-1.998	0.292	0.030
	313.15	-4.518	-0.107	0.324	-1.700	-0.063	0.030
$\Delta\kappa_s$ ($10^{12}\times\text{Pa}^{-1}$)	283.15	-623.2	209.3	-101.9	100.1	-4.4	0.7
	293.15	-701.0	241.6	-132.6	112.0	1.2	0.8
	303.15	-784.8	283.0	-153.1	124.2	-8.0	0.8
	313.15	-887.7	323.4	-178.0	106.6	-61.2	0.9
Eau (1) + Glycérol (2)							
V_m^E ($10^3\times\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)	283.15	-1.520	-0.940	-0.149	-0.156	-0.167	0.013
	293.15	-1.383	-0.833	-0.138	-0.138	-0.052	0.018
	303.15	-1.261	-0.770	-0.135	-0.120	0.043	0.019
	313.15	-1.171	-0.734	-0.053	-0.096	-0.449	0.021
$\Delta\kappa_s$ ($10^{12}\times\text{Pa}^{-1}$)	283.15	-462.3	383.4	-285.4	378.7	-298.2	0.8
	293.15	-415.2	334.3	-252.7	309.9	-232.1	0.6
	303.15	-377.0	298.3	-222.0	259.0	-193.2	0.5
	313.15	-357.3	263.0	-202.8	191.3	-204.2	0.3

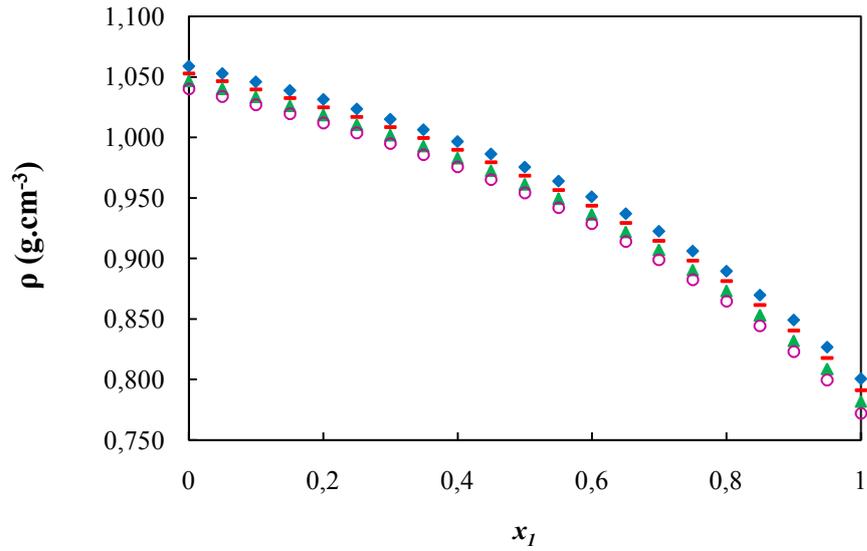


Figure II.2 : Densité, ρ , pour le mélange binaire Méthanol (1) + 1,3-Propanediol (2) en fonction de la composition exprimée en fraction molaire x_1 à 283.15K (●), 293.15K (●), 303.15K (●) et 313.15K (●).

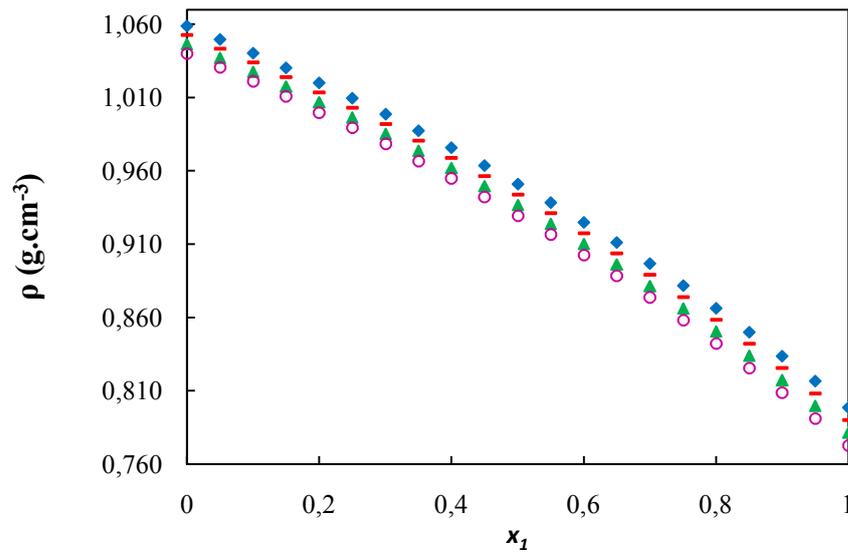


Figure II.3 : Densité, ρ , pour le mélange binaire Ethanol (1) + 1,3-Propanediol (2) en fonction de la composition exprimée en fraction molaire x_1 à 283.15K (●), 293.15K (●), 303.15K (●) et 313.15K (●).

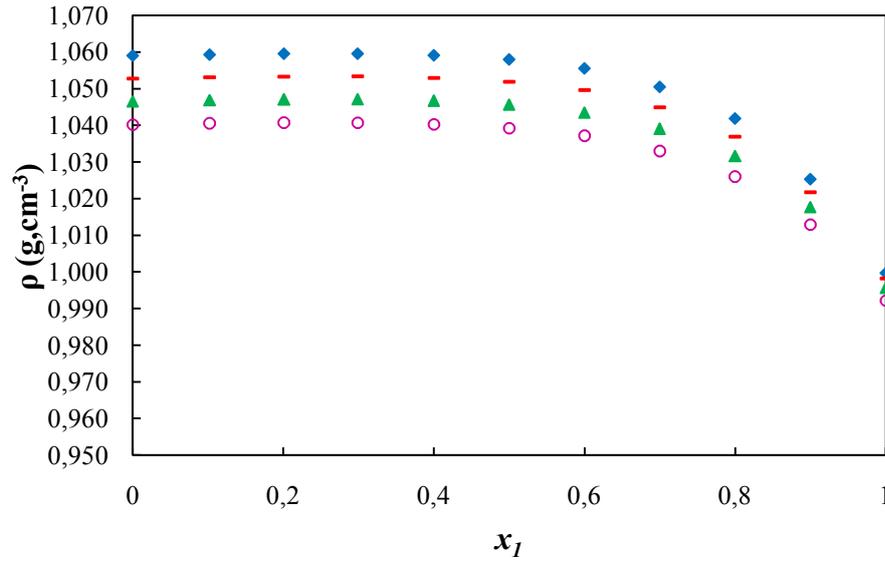


Figure II.4 : Densité, ρ , pour les mélanges binaires Eau (1) + 1,3-Propanediol (2) en fonction de la composition exprimée en fraction molaire x_1 à 283.15K (●), 293.15K (●), 303.15K (●) et 313.15K (●).

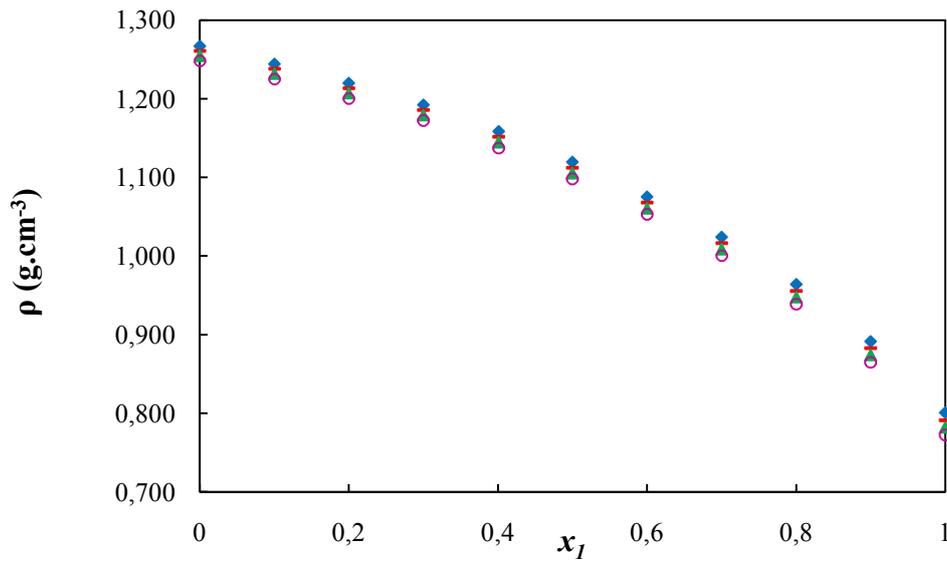


Figure II.5 : Densité, ρ , pour les mélanges binaires Méthanol (1) + Glycérol (2) en fonction de la composition exprimée en fraction molaire x_1 à 283.15K (●), 293.15K (●), 303.15K (●) et 313.15K (●).

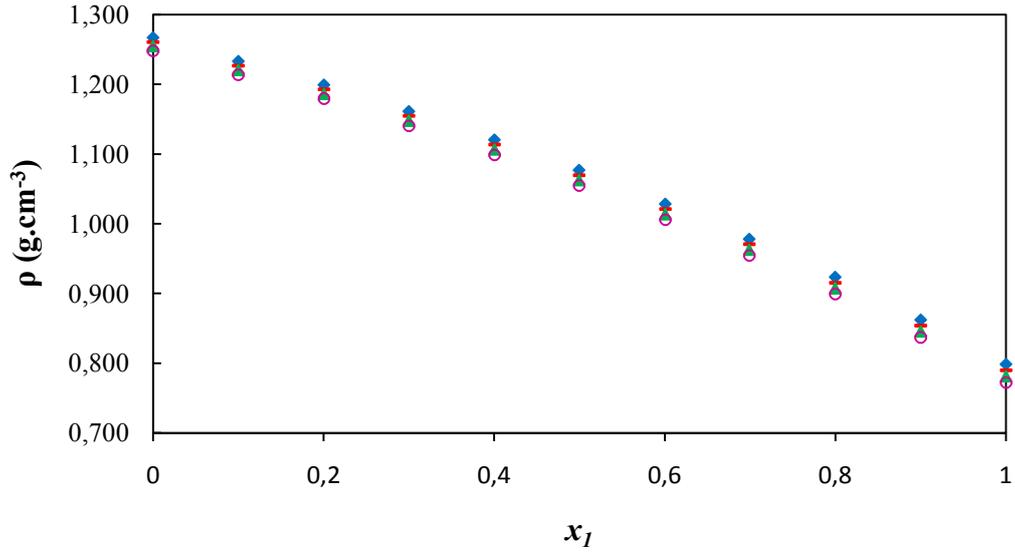


Figure II.6 : Densité, ρ , pour le mélange binaire Ethanol (1) + Glycérol (2) en fonction de la composition exprimée en fraction molaire x_1 à 283.15K (●), 293.15K (●), 303.15K (●) et 313.15K (●).

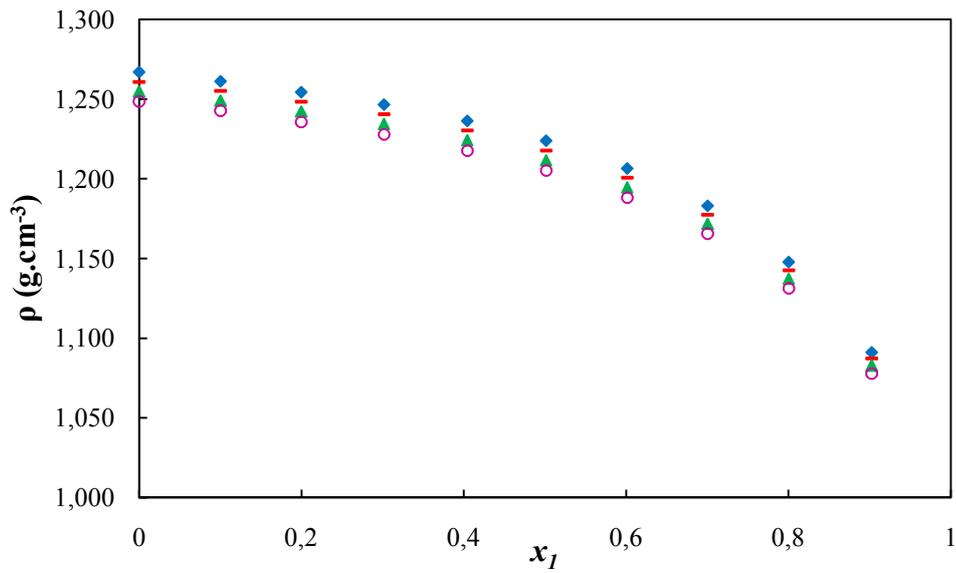


Figure II.7 : Densité, ρ , pour le mélange binaire Eau (1) + Glycérol (2) en fonction de la composition exprimée en fraction molaire x_1 à 283.15K (●), 293.15K (●), 303.15K (●) et 313.15K (●).

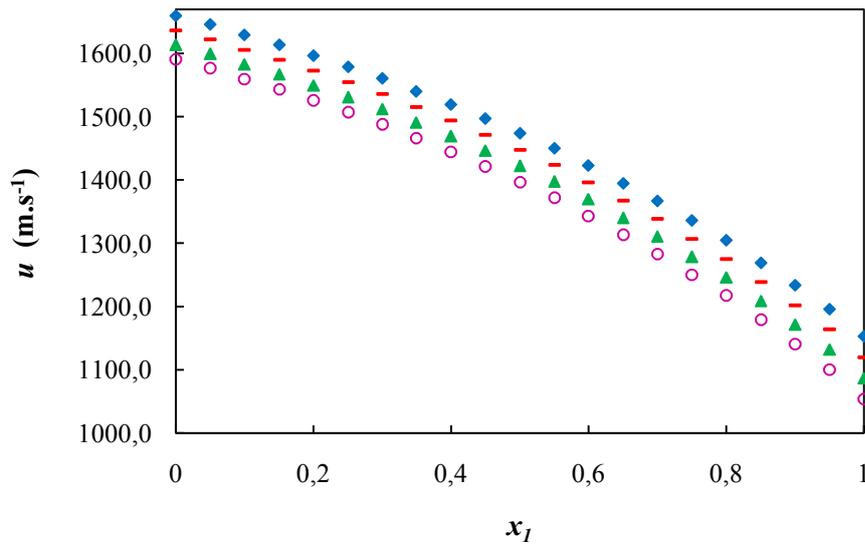


Figure II.8 : Vitesse du son, u , pour le mélange binaire Méthanol (1) + 1,3-Propanediol (2) en fonction de la composition exprimée en fraction molaire x_1 à 283.15K (●), 293.15K (●), 303.15K(●) et 313.15K (●).

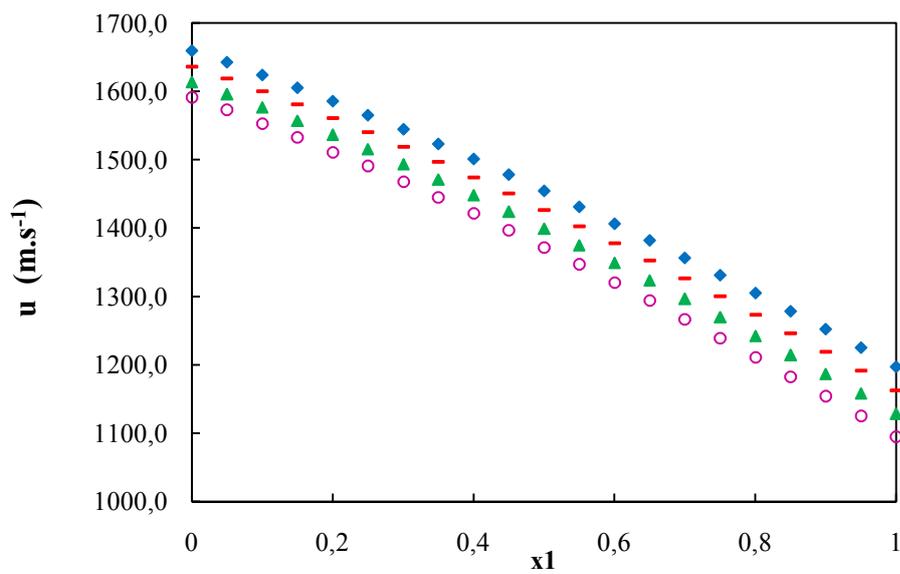


Figure II.9 : Vitesse du son, u , pour le mélange binaire Ethanol (1) + 1,3-Propanediol (2) en fonction de la composition exprimée en fraction molaire x_1 à 283.15K (●), 293.15K (●), 303.15K(●) et 313.15K (●).

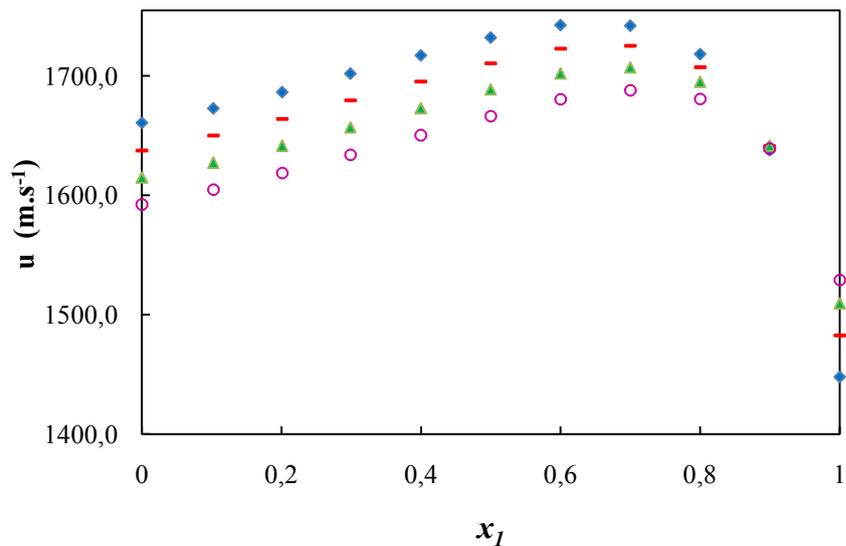


Figure II.10 : Vitesse du son, u , pour le mélange binaire Eau (1) + 1,3-Propanediol (2) en fonction de la composition exprimée en fraction molaire x_1 à 283.15K (●), 293.15K (●), 303.15K (●) et 313.15K (●).

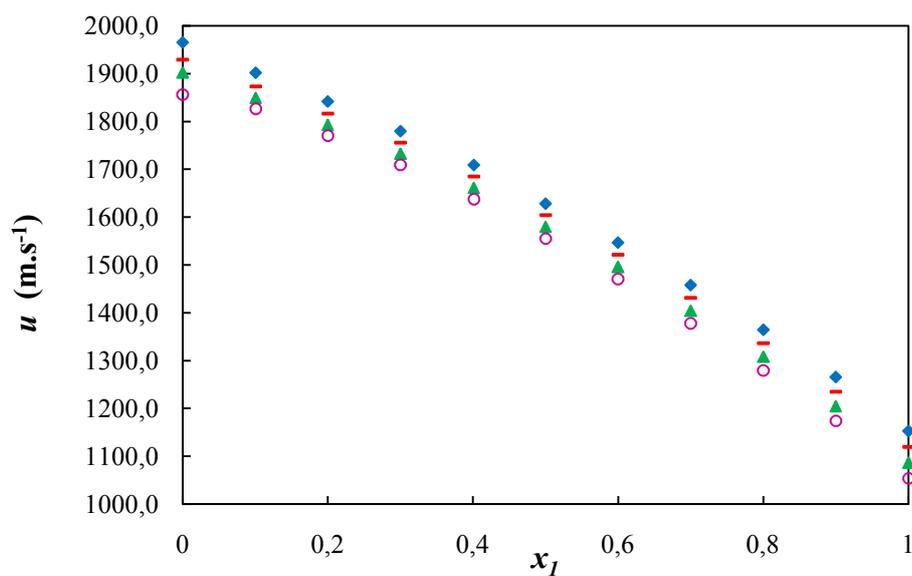


Figure II.111 : Vitesse du son, u , pour le mélange binaire Méthanol (1) + Glycérol (2) en fonction de la composition exprimée en fraction molaire x_1 à 283.15K (●), 293.15K (●), 303.15K (●) et 313.15K (●).

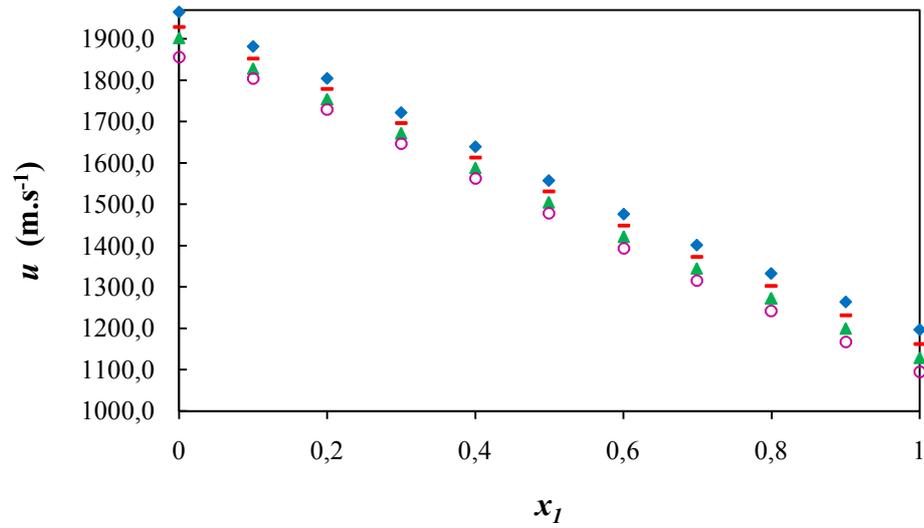


Figure II.12 : Vitesse du son, u , pour le mélange binaire Ethanol (1) + Glycérol (2) en fonction de la composition exprimée en fraction molaire x_1 à 283.15K (●), 293.15K (●), 303.15K (●) et 313.15K (●).

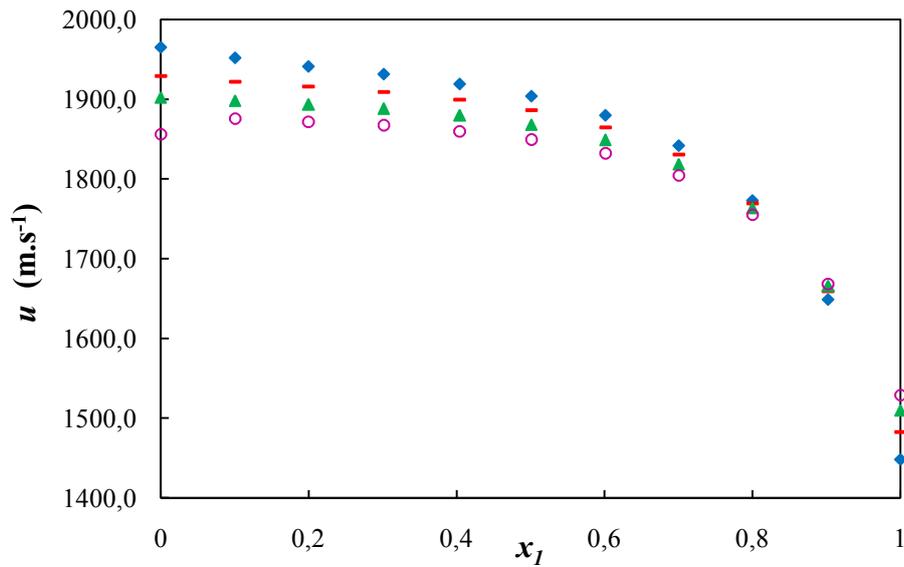


Figure II.13 : Vitesse du son, u , pour le mélange binaire Eau (1) + Glycérol (2) en fonction de la composition exprimée en fraction molaire x_1 à 283.15K (●), 293.15K (●), 303.15K (●) et 313.15K (●).

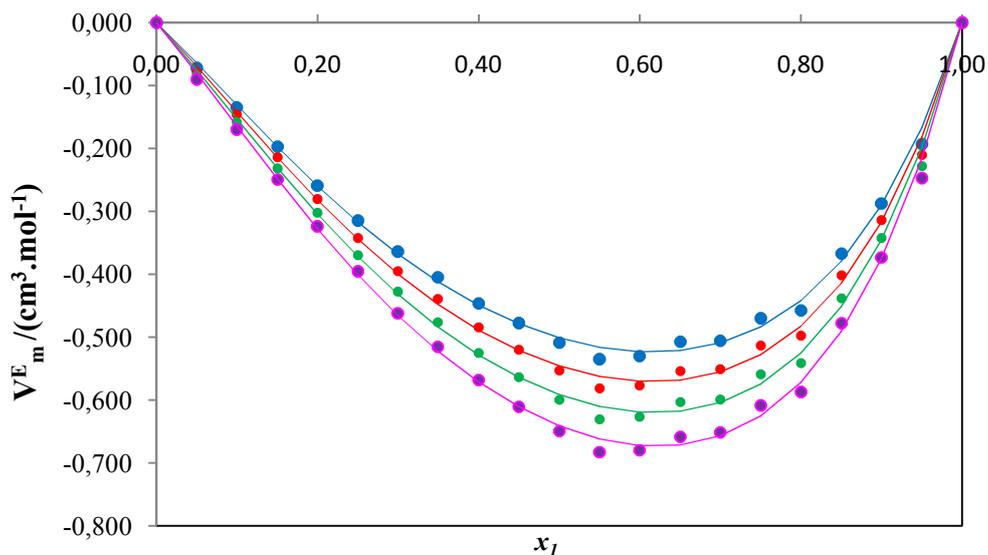


Figure II.14 : Volume molaire d'excès, V_m^E , pour le mélange binaire Méthanol (1) + 1,3-Propanediol (2) en fonction de la composition exprimée en fraction molaire x_1 à 283.15K (●), 293.15K (●), 303.15K (●) et 313.15K (●).

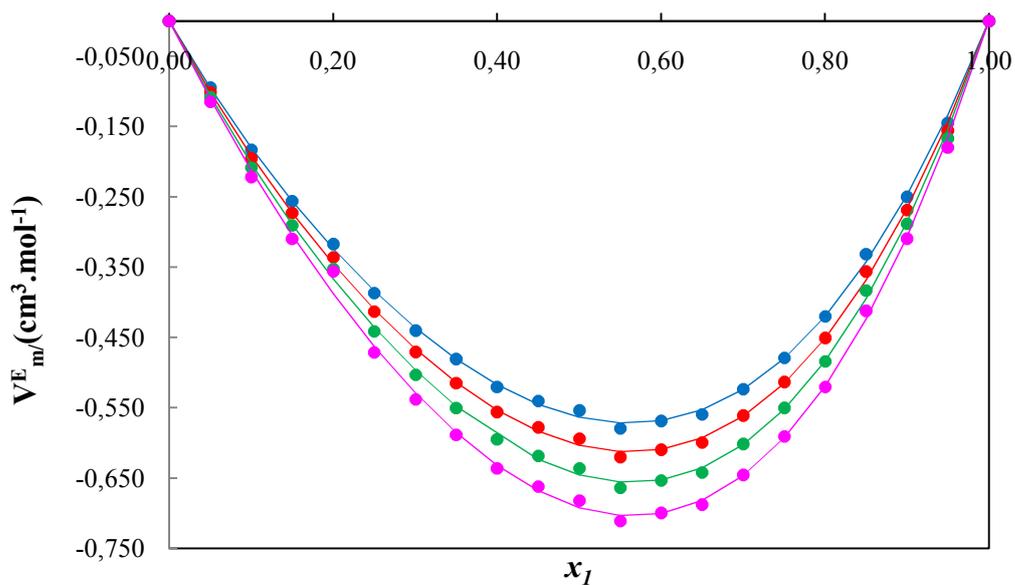


Figure II.15 : Volume molaire d'excès, V_m^E , pour le mélange binaire Ethanol (1) + 1,3-Propanediol (2) en fonction de la composition exprimée en fraction molaire x_1 à 283.15K (●), 293.15K (●), 303.15K (●) et 313.15K (●). Les lignes représentent les courbes d'ajustement en utilisant l'équation de Redlich-Kister.

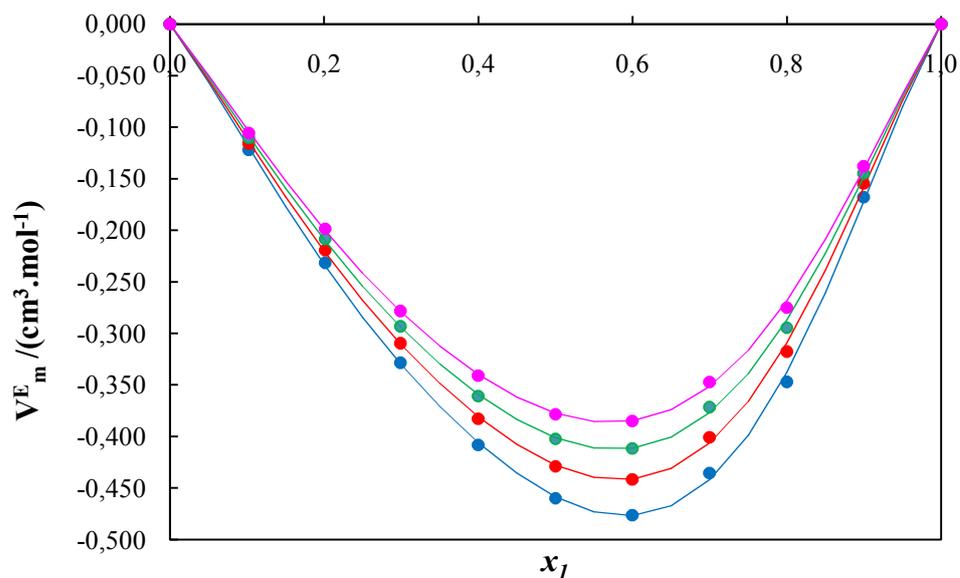


Figure II.16 : Volume molaire d'excès, V_m^E , pour le mélange binaire Eau (1) + 1,3-Propanediol (2) en fonction de la composition exprimée en fraction molaire x_1 à 283.15K (●), 293.15K (●), 303.15K (●) et 313.15K (●). Les lignes représentent les courbes d'ajustement en utilisant l'équation de Redlich-Kister.

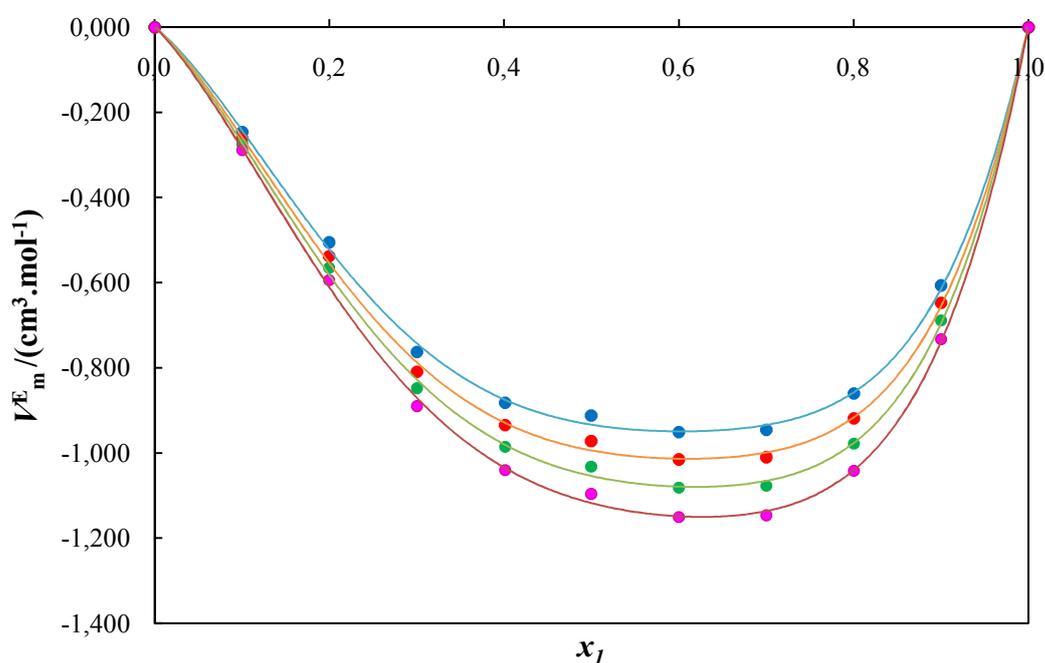


Figure II.17 : Volume molaire d'excès, V_m^E , pour le mélange binaire Méthanol (1) + Glycérol (2) en fonction de la composition exprimée en fraction molaire x_1 à 283.15K (●), 293.15K (●), 303.15K (●) et 313.15K (●). Les lignes représentent les courbes d'ajustement en utilisant l'équation de Redlich-Kister.

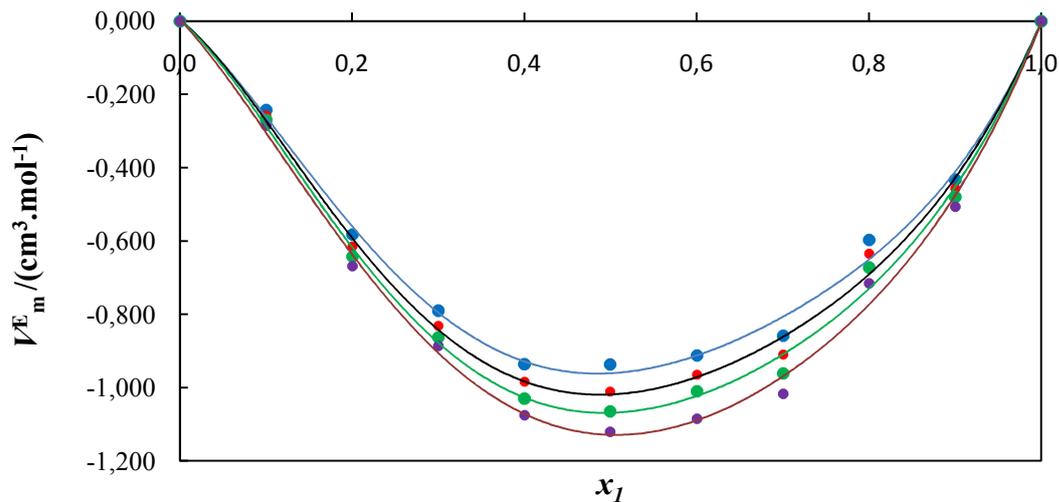


Figure II.18 : Volume molaire d'excès, V_m^E , pour le mélange binaire Ethanol (1) + Glycérol (2) en fonction de la composition exprimée en fraction molaire x_1 à 283.15K (●), 293.15K (●), 303.15K (●) et 313.15K (●). Les lignes représentent les courbes d'ajustement en utilisant l'équation de Redlich-Kister.

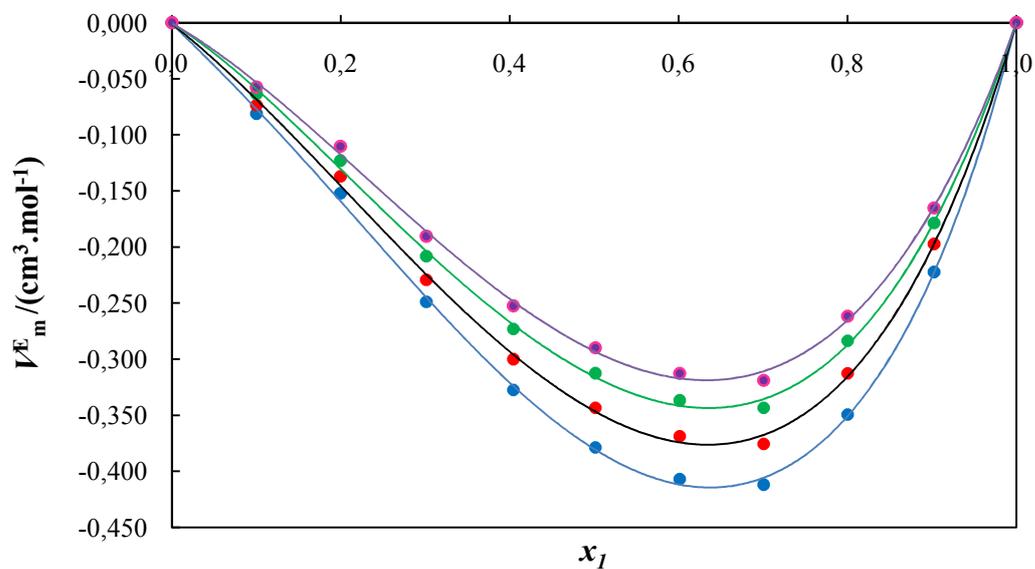


Figure II.19 : Volume molaire d'excès, V_m^E , pour le mélange binaire Eau (1) + Glycérol (2) en fonction de la composition exprimée en fraction molaire x_1 à 283.15K (●), 293.15K (●), 303.15K (●) et 313.15K (●). Les lignes représentent les courbes d'ajustement en utilisant l'équation de Redlich-Kister.

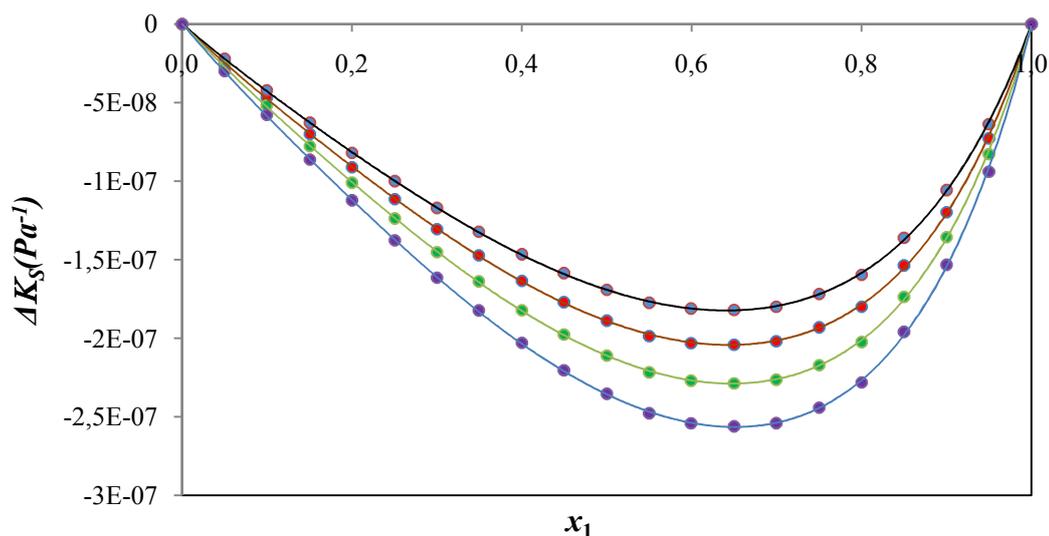


Figure II.20 : Déviation de compressibilité isentropique, Δk_s , pour le mélange binaire Méthanol (1) + 1,3-Propanediol (2) en fonction de la composition exprimée en fraction molaire x_1 à 283.15K (●), 293.15K (●), 303.15K (●) et 313.15K (●). Les lignes représentent les courbes d'ajustement en utilisant l'équation de Redlich-Kister.

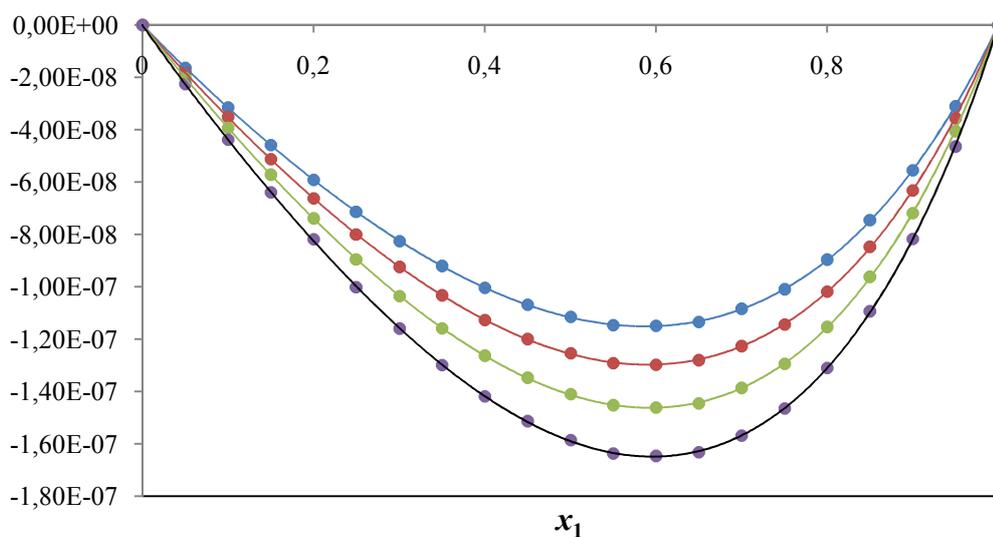


Figure II.21 : Déviation de compressibilité isentropique, Δk_s , pour le mélange binaire Ethanol (1) + 1,3-Propanediol (2) en fonction de la composition exprimée en fraction molaire x_1 à 283.15K (●), 293.15K (●), 303.15K (●) et 313.15K (●). Les lignes représentent les courbes d'ajustement en utilisant l'équation de Redlich-Kister.

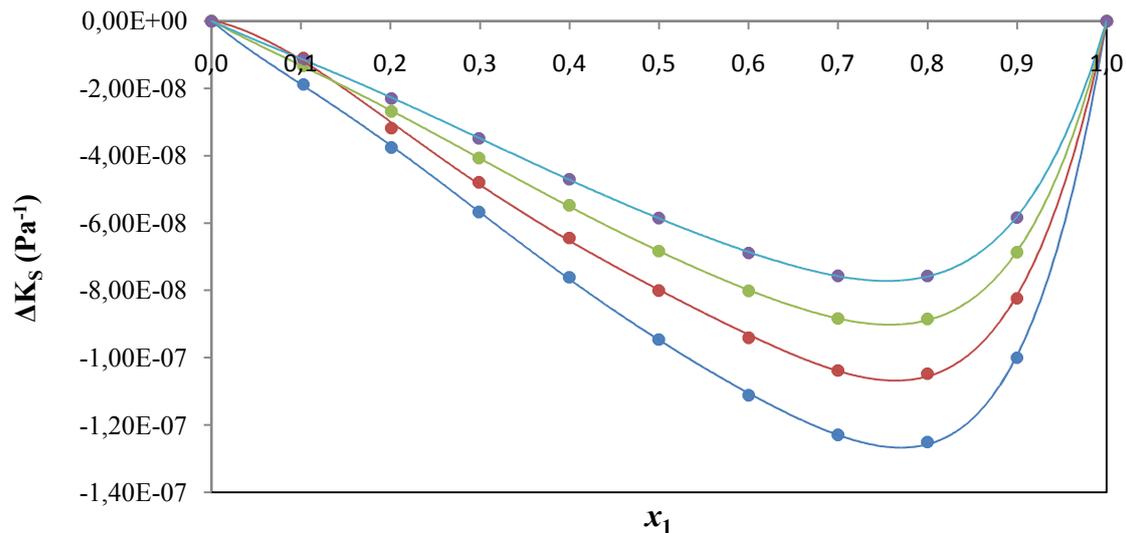


Figure II.22 : Déviation de compressibilité isentropique, Δk_s , pour le mélange binaire Eau (1) + 1,3-Propanediol (2) en fonction de la composition exprimée en fraction molaire x_1 à 283.15K (●), 293.15K (●), 303.15K (●) et 313.15K (●). Les représentent les courbes d'ajustement en utilisant l'équation de Redlich-Kister.

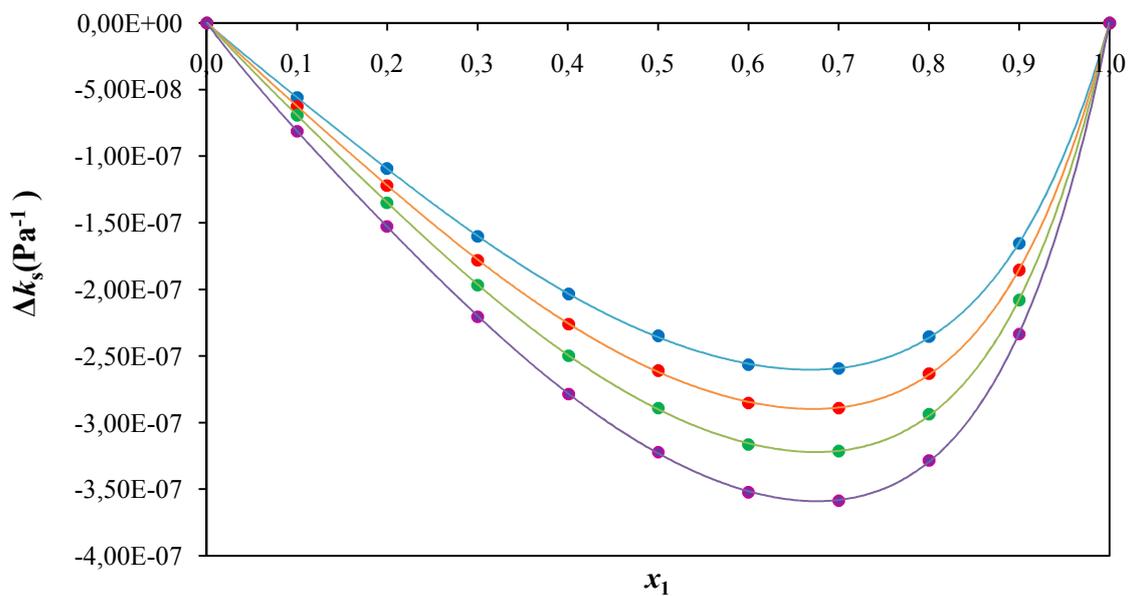


Figure II.23 : Déviation de compressibilité isentropique, Δk_s , pour le mélange binaire Méthanol (1) + Glycérol (2) en fonction de la composition exprimée en fraction molaire x_1 à 283.15K (●), 293.15K (●), 303.15K (●) et 313.15K (●). Les lignes représentent les courbes d'ajustement en utilisant l'équation de Redlich-Kister.

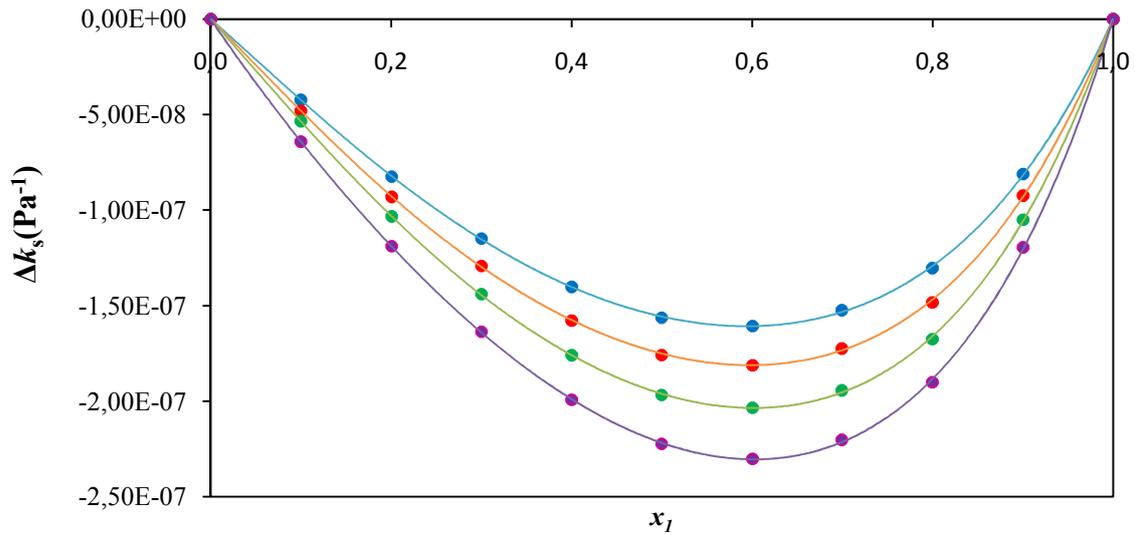


Figure II.24 : Déviation de compressibilité isentropique, Δk_s , pour le mélange binaire Ethanol (1) + Glycérol (2) en fonction de la composition exprimée en fraction molaire x_1 à 283.15K (●), 293.15K (●), 303.15K (●) et 313.15K (●). Les lignes représentent les courbes d'ajustement en utilisant l'équation de Redlich-Kister.

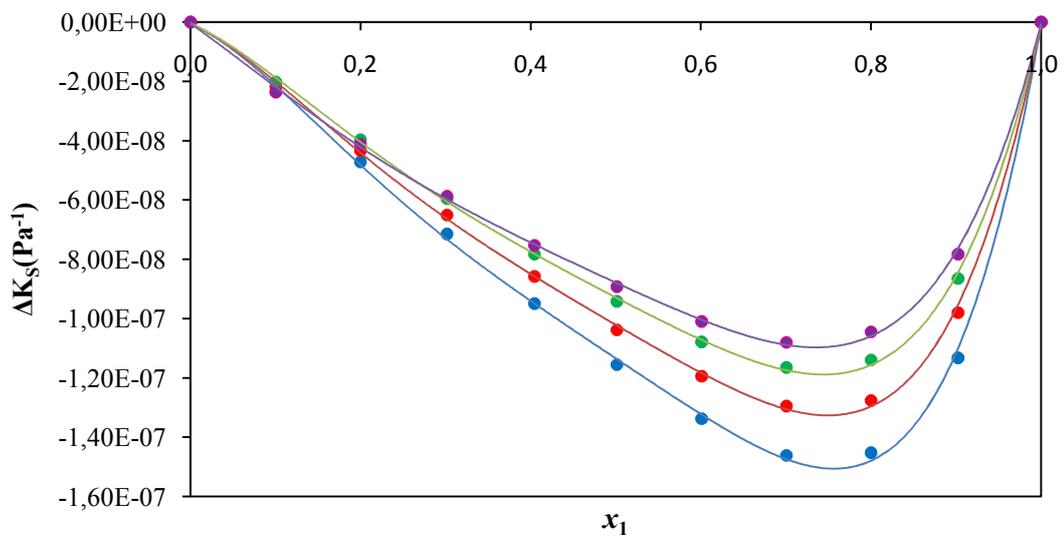


Figure II.25 : Déviation de compressibilité isentropique, Δk_s , pour le mélange binaire Eau (1) + Glycérol (2) en fonction de la composition exprimée en fraction molaire x_1 à 283.15K (●), 293.15K (●), 303.15K (●) et 313.15K (●). Les lignes représentent les courbes d'ajustement en utilisant l'équation de Redlich-Kister.

Références bibliographiques

- A. Rodriguez, J. Canosa, J. Tojo, *J. Chem. Eng. Data* 46 (6) (2001) 1506–1515.
- T.J. Fortin, A. Laesecke, M. Freund, S. Outcalt, Advanced calibration adjustment, and operation of a density and sound speed analyser, *J. Chem. Thermodyn.* 57 (2013) 372 276–285.
- A. Pal, R. Gaba. Densities, excess molar volumes, speeds of sound and isothermal compressibilities for {2-(2-hexyloxyethoxy)ethanol + n-alkanol} systems at temperatures between (288.15 and 308.15) K. *J. Chem. Thermodynamics* 40 (2008) 750–758.
- G. I. Egorov, D. M. Makarov, A. M. Kolker. Volume properties of liquid mixture of water + glycerol over the temperature range from 278.15 to 348.15 K at atmospheric pressure. *Thermochimica Acta* 570 (2013) 16– 26.
- J.G. Berryman, Analysis of ultrasonic velocities in hydrocarbon mixtures, *J. Acoust. Soc. Am.* 93 (1993) 2666–2668. [45] V.G. Kulnevich, Y.-M. Shapiro, *Khim. Geterots.*
- K. Zemánková, J. Troncoso, L. Romani. Excess volumes and excess heat capacities for alkanediol + watersystems in the temperature interval (283.15–313.15) K. *Fluid Phase Equilibria* 356 (2013) 1– 10.
- M. Zaoui-Djelloul-Daouadji , L. Bendiaf , I. Bahadur , A. Negadi, D. Ramjugernath, E.E. Ebenso, L. Negadi. Volumetric and acoustic properties of binary systems (furfural or furfuryl alcohol + toluene) and (furfuryl alcohol + ethanol) at different temperatures. *Thermochimica Acta* xxx (2015) xxx–xxx.
- M.R. Rao, Velocity of sound in liquids and chemical constitution, *J. Chem. Phys.* 9 (1941) 682–686.
- Y. Wada, On the relation between compressibility and molal volume of organic liquids, *J. Phys. Soc. Jpn.* 4 (1949) 280–283.
- O. Redlich, A. T. Kister, Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions, *Ind. Eng. Chem.* 40 (1948) 345–348.
- O. Nomoto, Empirical formula for sound velocity in liquid mixtures, *J. Phys. Soc. Jpn.* 13 (1958) 1528–1532.
- S. Serbanovic, M. L. Kijevcanin, I. R. Radovi'c, B. D. Djordjevi'c. Effect of temperature on the excess molar volumes of some alcohol + aromatic mixtures and modelling by cubic EOS mixing rules. *Fluid Phase Equilibria* 239 (2006) 69–82.
- R. B. Leron, A. N. Soriano, M. Li. Densities and refractive indices of the deep eutectic solvents (choline chloride + ethylene glycol or glycerol) and their aqueous mixtures at the temperature ranging from 298.15 to 333.15 K. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 43 (2012) 551–557.
- R. F. Checoni, A. Z. Francesconi. Experimental Study of the Excess Molar Enthalpy of Ternary Mixtures Containing Water+(1,2-Propanediol, or 1,3-Propanediol, or 1,2-Butanediol, or 1,3-

Butanediol, or 1,4-Butanediol, or 2,3-Butanediol)+Electrolytes at 298.15 K and Atmospheric Pressure.
J Solution Chem (2009) 38: 1055–1070.

Conclusion Générale

Le présent travail a permis de déterminer les propriétés thermophysiques de mélanges binaires contenant le 1,3-propanediol ou le glycérol en présence du méthanol, de l'éthanol et de l'eau.

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire entrent dans le cadre d'un projet de recherche développé au sein du Laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire (LATA2M) de l'Université Abou-BekrBelkaid de Tlemcen relatif à l'investigation des propriétés thermodynamiques et thermophysiques des composés dérivés de la biomasse.

Dans un premier temps, une revue bibliographique relative à la biomasse a été présentée.

La seconde partie de ce travail a été consacrée à la détermination expérimentale des densités et vitesses du son pour six systèmes binaires: à $T = (283.15, 293.15, 303.15 \text{ et } 313.15) \text{ K}$ et à $P = 0,1 \text{ MPa}$.

Les résultats obtenus ont été utilisés pour calculer les volumes molaires d'excès, la compressibilité isentropique, et la déviation de la compressibilité isentropique, respectivement, sur toute la gamme de composition et pour chaque température étudiée. L'équation polynomiale Redlich-Kister a été utilisée pour corrélérer le volume molaire d'excès et la déviation de la compressibilité isentropique. Quatre règles de mélange de la vitesse du son ont été appliquées aux données expérimentales (Wada, Rao, Nomoto et Berryman).

Une bonne description pour tous les systèmes étudiés a été observée. Le signe et la grandeur de ces propriétés ont été interprétés en termes d'interactions moléculaires entre les molécules de ces mélanges.

Ces travaux de recherches seront complétés, à l'avenir, par la détermination, d'une part, des propriétés calorimétriques (enthalpie d'excès de mélange, capacité calorifique,...) et thermophysiques (indice de réfraction, viscosité,..), et d'autre part, par la modélisation des propriétés thermodynamiques et thermophysiques à l'aide des équations d'état (PC-SAFT,) et du modèle COSMO-RS qui nécessitent plusieurs types de paramètres afin de modéliser les propriétés thermodynamiques et thermophysiques de ces systèmes qui ont un intérêt dans le domaine industriel et environnemental.