

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA – BEJAIA

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

MEMOIRE DE FIN DE CYCLE

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

En Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

Thème



**Optimisation de la production du biodiesel par la
transestérification des huiles végétales usagées**

Réalisé par :

Mr. SEKAI Mohamed

Mr. OUFELLA Racim

Membre du jury :

Présidente : Mme N.BELHADJ

Examinatrice : Mme H.BELKACEMI

Promotrice : Mme Z.BOUARICHE

Année universitaire : 2020/2021

Remerciements

Nous remercions tout d'abord ALLAH le tout puissant pour nous avoir donné la force, la santé et la patience pour arriver là où nous sommes à l'issue de ce travail, il est agréable d'adresser nos remerciements à tous ceux qui ont contribué, à ce qu'il prenne forme, et s'achève en ayant atteint les objectifs tracés et ces quelques phrases ne sont pas suffisantes pour exprimer notre gratitude et reconnaissance.

*Ainsi, c'est à **Madame Bouariche Zakia** que nous devons en tout premier lieu notre reconnaissance. Elle a dirigé magistralement la mise en œuvre des différentes étapes du travail, nous avons bénéficié de sa très grande expérience, de ses remarques avisées et toujours pertinentes.*

Nous remercions les membres du jury qui ont bien voulu accepter d'examiner ce mémoire et à cet égard nous présentons nos profonds respects, et notre grande gratitude.

Nous rendons grâce à tous les enseignants du département de génie des procédés qui nous a suivis durant notre cursus.

Ainsi qu'à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la Réalisation de ce mémoire.

Merci à tout le monde pour tout.

Racim et Mohamed

Dédicaces

A ma chère mère et A mon cher père

Je ne saurai jamais comment vous remercier pour vos encouragements et conseils durant la période de mes études, ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours pour vous. Ce travail et le fruit de vos sacrifices que vous avez consenti pour mon éducation et ma formation le long de ces années. Je suis fier de vous.

Mes très chères soeurs : Noudjoud, Amel, Samiha, Sabrina, Abla, Khalissa et Nesrine.

Pour le soutien moral, les encouragements, la compréhension et l'aide que vous m'avez toujours apporté trouvent dans ce travail ma gratitude et mon grand amour.

Mohamed

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail aux êtres les plus chers à mon cœur :

A mon chère père Laarbi qui a sacrifié sa vie afin de me voir grandir et réussir dans le parcours de l'enseignement. Celui qui a toujours resté à mes côtés dans les moments rudes de ma vie.

A La meilleure de toute les mères ma chère mère Louiza qui m'a soutenu durant tout mon parcours d'études, qui m'a appris à aimer le travail et le bon comportement, pour son amour infini et sa bienveillance jour et nuit.

A mes chers frères

A mes chères sœurs

A toutes ma famille

A mes plus chère amis et frères Mohamed, Ghilas, Toufik, Racim, Nadjim, Redouane et Thafsouth qui m'ont encouragé à ne jamais baisser les bras.

A madame Bouariche Zakia qui nous a bien orientés par ses précieux conseils pour faire ce modeste travail.

Enfin tous ceux qui sont présents dans mon cœur, ceux qui j'aime et ceux qui m'aiment.

Racim

Liste des symboles et abréviations

Liste des abréviations

Abréviation	Signification
ASTM	American society for testing and material
CARE	Centre d'analyse et de recherche environnementale
EMHV	Ester méthylique de l'huile végétale
EN	European norm
Eq	Équation
HVU	Huiles végétales usagées
ISO	International standard organization
MPA	Méthode physique d'analyse
MG	Matières grasses
Max	Maximum
Min	Minimum
NAFTAL	Entreprise nationale de commercialisation et de distribution des produits pétroliers
NA	Norme algérienne
PME	Petites moyennes entreprises
PET	Polyéthylène téréphtalate
pH	Potentiel d'hydrogène
STEP	Station d'épuration des eaux usées
STM	Société de transport montréal

Liste des symboles

Symbole	Unité	Signification
D	/	Densité
I _A	[mg de KOH/g MG]	Indice d'acide
I _S	[mg de KOH/g MG]	Indice de saponification
K	-	Valeur de correction des densités
M	[g/mol]	Masse molaire
N	[N]	Normalité
n	-	Indice de réfraction
P	[g]	Poids
PE	[°C]	Point d'éclair
PC	[°C]	Point de congélation
R	[%]	Rendement
T	[°C]	Température
T _I	[%]	Taux d'impureté
V	[ml]	Volume
v	[cSt]	Viscosité cinématique

Liste des figures

Figure I.1 : Structure générale d'une huile végétale.....	3
Figure I.2 : Filières de production des biocarburants de 1 ^{ère} génération.....	12
Figure I.3 : Principales étapes de production du bioéthanol.....	14
Figure I.4 : Filières de production des biocarburants de 2 ^{ème} génération.....	15
Figure I.5 : Schéma de production des biocarburants de 3 ^{ème} génération.....	16
Figure I.6 : Transestérification des triglycérides avec un alcool pour obtenir un biodiesel.....	16
Figure I.7 : Étapes principales du procédé de la transestérification.....	18
Figure II.1 : Filtration de l'huile usagée.....	23
Figure II.2 : Montage de la réaction de transesterification.....	25
Figure II.3 : Séparation des phases glycérol et biodiesel.....	26
Figure II.4 : Lavage du biodiesel avec l'eau distillée.....	26
Figure II.5 : Mesure de densité avec densimètre.....	28
Figure II.6 : Mesure de l'indice de réfraction avec réfractomètre d'Abbé.....	30
Figure II.7 : Mesure de la couleur avec le colorimètre.....	31
Figure II.8 : Échelle de la couleur démonstrative.....	32
Figure II.9 : Mesure du pH avec le papier pH.....	33
Figure II.10 : Appareil de mesure de point d'éclair.....	34
Figure III.1 : Effet de la durée de la réaction sur le rendement.....	37
Figure III.2 : Évolution de la densité de biodiesel en fonction de la durée de la réaction...	38
Figure III.3 : Effet de la vitesse d'agitation sur le rendement.....	39
Figure III.4 : Évolution de la densité de biodiesel en fonction du la vitesse d'agitation...	40
Figure III.5 : Effet de la température du milieu réactionnel sur le rendement.....	41
Figure III.6 : Évolution de la densité de biodiesel en fonction de la température du milieu réactionnel.....	42
Figure III. 7 : Effet de la quantité du catalyseur sur le rendement	43
Figure III.8 : Évolution de la densité de biodiesel en fonction de la quantité du catalyseur.....	44
Figure III.9 : Effet du rapport massique [HVU : méthanol] sur le rendement.....	45
Figure III.10 : Évolution de la densité de biodiesel en fonction du rapport massique [HVU : méthanol].....	46

Figure III.11 : Densité de l'huile usagée comparée à la norme.....	47
Figure III.12 : Indice de réfraction de l'huile usagée comparé à la norme.....	48
Figure III.13 : Point d'éclair de l'huile usagée comparé à la norme.....	49
Figure III.14 : Indice d'acide de l'huile usagée comparé à la norme.	50
Figure III.15 : Acidité de l'huile usagée comparée à la norme.....	51
Figure III.16 : Indice de saponification de l'huile usagée comparé à la norme.....	52
Figure III.17 : Taux d'impureté de l'huile usagée comparé à la norme.	53
Figure III.18 : Histogramme des différentes densités du biodiesel et du diesel conventionnel.....	54
Figure III.19 : Histogramme des différents indices de réfraction du biodiesel et du diesel conventionnel.....	55
Figure III.20 : Histogramme des différentes couleurs du biodiesel et du diesel conventionnel.....	56
Figure III.21 : Histogramme des différents pH du biodiesel et du diesel conventionnel...	57
Figure III.22 : Histogramme des différents points d'éclair du biodiesel et du diesel conventionnel.....	58
Figure III.23 : Histogramme des différentes viscosités cinématiques du biodiesel et du diesel conventionnel.....	59
Figure III.24 : Histogramme des différents points de congélation du biodiesel et du diesel conventionnel.....	60
Figure III.25 : Histogramme des différents indices d'acide du biodiesel et du diesel conventionnel.....	61

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Etapes de préparation des graines et leurs buts.....	4
Tableau I.2 : Principales voies de formation d'espèces chimiques nouvelles.....	7
Le tableau II.1 : Produits utilisés.....	24
Tableau II.2 : Variations des paramètres appropriés pour optimiser la réaction de transestérification méthanoïque catalysée.....	27
Tableau II.3 : Valeurs de correction des densités.....	29
Tableau II.4 : Séries des couleurs.....	32
Tableau III.1 : Résultats d'analyse de densité de l'huile usagée comparée à la norme.....	47
Tableau III.2 : Résultats d'analyse de l'indice de réfraction de l'huile usagée comparé à la norme.....	48
Tableau III.3 : Résultats d'analyse du point d'éclair de l'huile usagée comparé à la norme.....	49
Tableau III.4 : Résultats d'analyse de l'indice d'acide de l'échantillon d'huile usagée comparé à la norme.....	50
Tableau III.5 : Résultats d'analyse d'acidité de l'huile usagée comparée à la norme.....	50
Tableau III.6 : Résultats d'analyse de l'indice de saponification de l'huile usagée comparé à la norme.....	52
Tableau III.7 : Résultats d'analyse de taux d'impureté de l'huile usagée comparé à la norme.....	53
Tableau III.8 : Résultats d'analyse de la densité.....	54
Tableau III.9 : Résultats d'analyse de l'indice de réfraction	55
Tableau III.10 : Résultats d'analyse de la couleur.....	56
Tableau III.11 : Résultats d'analyse de pH.....	57
Tableau III.12 : Résultats d'analyse de point d'éclair	58
Tableau III.13 : Résultats d'analyse de Viscosité cinématique.....	59
Tableau III.14 : Résultats d'analyse de point de congélation.....	60
Tableau III.15 : résultats d'analyse de l'indice d'acide.	61
Tableau III.16 : Tableau récapitulatif des résultats.....	63

Sommaire

Remerciements.....	ix
Dédicaces.....	ixi
Dédicaces.....	x
Dédicaces.....	ixi
Dédicaces.....	xix
Liste des symboles et abréviations.....	ixv
Liste des figures.....	vi
Liste des tableaux.....	vii
Sommaire.....	i
Sommaire.....	ix
Introduction.....	1

Chapitre I : synthèse bibliographique

I.1 Introduction.....	3
I.2 Les huiles végétales.....	3
I.3 Les procédés adoptés pour l'obtention des huiles.....	4
I.3.1 Préparation des matières premières.....	4
I.3.2 Extraction.....	5
I.3.3 Raffinage.....	5
I.4 Les différentes utilisations des huiles végétales.....	6
I.5 Les huiles végétales usagées.....	6
I.6 l'huile de friture.....	6
I.6.1 Composition des huiles de friture.....	7
I.6.2 Devenir des huiles de friture.....	7
I.7 L'impact des huiles de friture usagées.....	8
I.7.1 Sur l'environnement.....	8
I.7.2 Sur l'économie.....	8
I.8 valorisation des huiles végétales usagées.....	9
I.8.1 Valorisation de la matière.....	9

I.8.2 Valorisation énergétique.....	9
I.8.3 Valorisation chimique.....	10
I.8.4 Valorisation biologique.....	10
I.9 Méthodes de valorisation des huiles végétales usagées(HVU).....	10
I.9.1 Domaine lipochimiques (savon et détergents).....	10
I.9.2 Production d'énergie.....	11
I.9.3 Biocarburants ou biodiesel.....	11
I.10 Généralités sur les biocarburants.....	11
I.10.1 Définition des biocarburants.....	11
I.10.2 Type des biocarburants.....	12
I.10.2.1 Biocarburants de 1 ^{ère} génération.....	12
I.10.2.2 Biocarburants de 2 ^{ème} génération.....	12
I.10.2.3 Biocarburants de 3 ^{ème} génération.....	13
I.10.3 Procédés de fabrication.....	13
I.10.3.1 Procèdes de fabrication des biocarburants 1 ^{ère} génération.....	13
I.10.3.2 Procédés de fabrication des biocarburants de 2 ^{ème} génération.....	14
I.10.3.3 Procédés de fabrication des biocarburants 3 ^{ème} génération.....	15
I.11 Transformation de HVU (transestérification).....	16
I.11.1 La transestérification.....	16
I.11.2 Équation chimique de la réaction de transestérification.....	16
I.12 Valorisation du glycérol.....	19
I.13 Etude de l'effet des paramètres réactionnels sur la réaction de transestérificaton...	19
I.14 L'utilisation de biodiesel.....	19
I.14.1 Le biodiesel dans les véhicules.....	20
I.15 Les avantages et les inconvénients des biocarburants.....	21
I.15.1 Les avantages.....	21
I.15.2 Les inconvénients.....	21

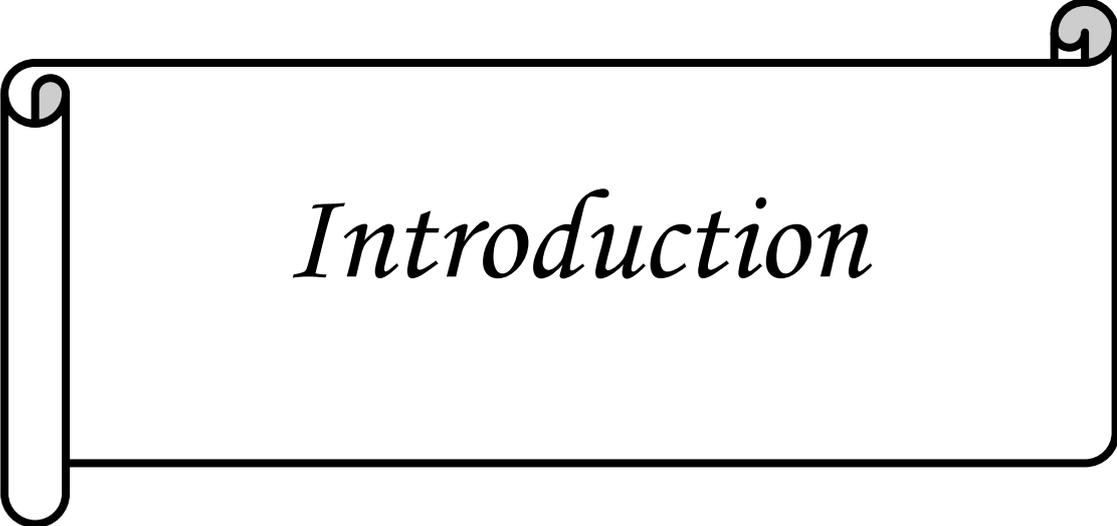
CHAPITRE II : Partie expérimentale

II.1 Introduction	22
II.2 Traitement préalable des huiles des fritures usagées.....	22
II.2.1 Décantation.....	22
II.2.2 Filtration	23
II.3 Protocole expérimentale	24
II.3.1 Matériels utilisés.....	24
II.3.2 Réactifs utilisés.....	24
II.3.3 Mode opératoire adopté pour optimiser la réaction de la transestérification de HVU.....	25
II.4 Caractéristiques physico-chimiques de l'huile végétale usagée et celles du biodiesel.....	27
II.4.1 Analyses physiques.....	27
II.4.1.1 Densité	27
II.4.1.2 Indice de réfraction.....	29
II.4.1.3 Couleur.....	30
II.4.1.4 Potentiel d'hydrogène (pH).....	32
II.4.1.5 Point d'éclair.....	33
II.4.2 Caractères chimiques.....	34
II.4.2.1 Indice d'acide.....	34
II.4.2.2 Indice de saponification.....	35
II.4.2.3 Taux d'impuretés.....	36

CHAPITRE III : Résultats et discussion

III.1 Optimisation de la réaction de la transestérification.....	37
III.1.1 Effet de la durée de la réaction de transestérification.....	37
III.1.1.1 Sur le rendement.....	37
III.1.1.2 Sur la densité.....	38
III.1.2 Effet de la vitesse d'agitation.....	39
III.1.2.1 Sur le rendement.....	39
III.1.2.2 Sur la densité.....	40
III.1.3 Effet de la température du milieu réactionnel.....	40
III.1.3.1 Sur le rendement.....	41

III.1.3.2 Sur la densité.....	42
III.1.4 Effet de la quantité du catalyseur.....	42
III.1.4.1 Sur le rendement.....	43
III.1.4.2 Sur la densité.....	44
III.1.5 Effet du rapport massique HVU : méthanol.....	44
III.1.5.1 Sur le rendement.....	45
III.1.5.2 Sur la densité.....	45
III.2 Propriétés physico-chimiques de l'huile usagée.....	46
III.2.1 Analyses physiques.....	46
III.2.1.1 Densité.....	46
III.2.1.2 Indice de réfraction.....	47
III.2.1.3 Point d'éclair.....	48
III.2.2 Analyses chimiques.....	49
III.2.2.1 Indice d'acide.....	49
III.2.2.2 Indice de saponification.....	52
III.2.2.3 Taux d'impureté.....	53
III.3 Propriétés physico-chimiques de biodiesel.....	54
III.3.1 Analyses physiques.....	54
III.3.1.1 Densité.....	54
III.3.1.2 Indice de réfraction.....	55
III.3.1.3 Couleur	55
III.3.1.4 Potentiel d'hydrogène pH.....	56
III.3.1.5 Point d'éclair.....	57
III.3.1.6 Viscosité cinématique.....	58
III.1.1.7 Point de congélation.....	59
III.3.2 Analyses chimiques.....	61
III.3.2.1 Indice d'acide.....	61
III.4 Tableau récapitulatif des résultats.....	63
Conclusion.....	64
Références bibliographiques	
Annexe	
Résumé	
Abstract	



Introduction

Introduction

L'accroissement des populations et de l'urbanisation mondiale a entraîné un développement accru des industries agro-alimentaires. Celles-ci génèrent des quantités énormes de déchets. Aujourd'hui, la gestion de ces déchets représente de véritables enjeux sociaux, économiques et environnementaux. La plupart des gouvernements ont bien saisi l'importance de cette thématique et ont fait évoluer leur législation pour intégrer un système de valorisation de leurs déchets. Dès lors, en Algérie, plusieurs méthodologies ont été mises en place par les décrets du journal officiel, issus de la loi n°01-19 du 12 décembre 2001 qui a pour objet de fixer les modalités et procédures d'élaboration de publication et de révision du schéma communal de gestion des déchets ménagers et assimilés portant sur la prévention, le réemploi, le recyclage, la valorisation et enfin l'élimination, tout en encourageant les activités des Petites et Moyennes Entreprises (PME) dans l'économie circulaire [1].

La priorité écologique officielle est la gestion des déchets, car c'est la seule problématique de ce type à gérer de toute urgence. Cependant, ce secteur influence sur tous les domaines, les plus essentiels, de notre environnement. Il est donc légitime de le considérer comme une prérogative de premier ordre. Selon une étude récente réalisée pour le Centre d'Analyse et de Recherche Environnementale (CARE), le chiffre total des déchets municipaux risque d'atteindre les 30 Millions de tonnes en 2025. Actuellement nous accusons une moyenne de 0,8kg par habitant /jour. Il est nécessaire de collecter et traiter ces déchets car ils peuvent non, seulement représenter un risque sanitaire, mais ils contribuent aussi à la pollution de l'eau et de l'air à cause des gaz à effet de serre (carbone, méthane...) qu'ils génèrent lorsqu'ils entrent en décomposition [2].

Il faut aussi distinguer parmi les différents types de déchets, les huiles végétales usagées (huiles de friture) qui peuvent être triées à la source. Ces huiles et graisses rejetées à l'égout entraîne des nuisances non négligeables tant d'un point de vue environnemental (pollution des eaux de surface, dysfonctionnement des STEP ...etc.) que du point de vue économique ; car le coût de l'enlèvement des huiles et des graisses augmente au fur et à mesure qu'elles s'écoulent dans le système d'assainissement.

Dans cette optique s'inscrit notre travail qui fait l'objet de ce mémoire dont l'objectif principale étant la valorisation des huiles végétales usagées en biodiesel, car elles sont très riches en triglycérides et en acides gras libres. Ceci résoudrait le problème de la destruction de ces déchets car les huiles végétales usagées représentent un grave problème écologique.

Ce mémoire est subdivisé en trois chapitres, comme suit :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les huiles, les huiles végétales usagées et les biocarburants.

Le deuxième chapitre est un aperçu détaillé sur les techniques expérimentales et les matériels utilisés.

Le troisième chapitre est consacré à la discussion des résultats obtenus.

Ce manuscrit est terminé par une conclusion générale.



Chapitre I

Synthèse bibliographique

I.1 Introduction

Avant d'entamer tout détail pratique concernant cette étude, une synthèse bibliographique est présentée dans ce premier chapitre. A savoir quelques généralités sur les huiles végétales, les huiles végétales usagées qui constituent la matière première utilisée dans ce travail. Ainsi que quelques généralités sur les biocarburants, spécialement le biodiesel sont décrites.

I.2 Les huiles végétales

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 pour leur huile. Parmi les plantes cultivées pour ce but : l'arachide, l'olivier, le colza, le ricin, le soja et le tournesol, en général, toutes les graines contiennent de l'huile [3].

Les huiles végétales sont des substances insolubles dans l'eau, constituées, en majeure partie, des esters de glycérol et des acides gras appelées un triglycéride. Un triglycéride est une molécule de glycérol constituée de trois molécules des acides monocarboxyliques, à longue chaîne hydrocarbonée appelée acides gras dont la structure chimique est représentée par la **Figure I.1** [3].

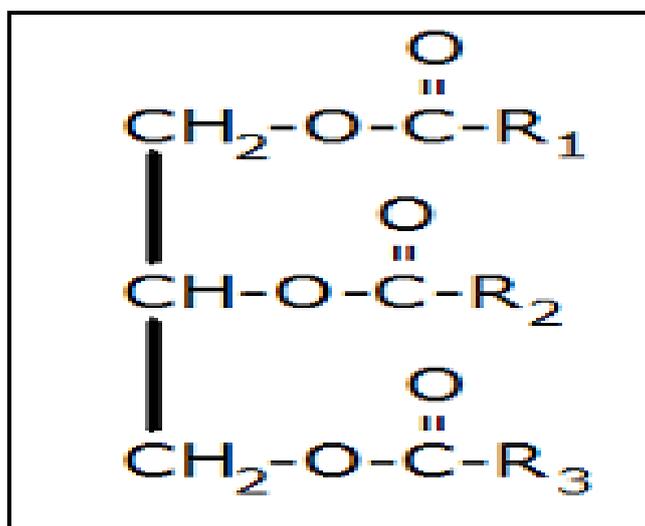


Figure I.1 : Structure générale d'une huile végétale, R1, R2, R3 désignent des chaînes des acides gras [3].

I.3 Les procédés adoptés pour l'obtention des huiles

Les procédés d'obtention des huiles sont différents selon les matières premières, Pour obtenir ces huiles on suit les étapes suivantes :

I.3.1 Préparation des matières premières

Les graines ou les fruits subissent d'abord un dépoussiérage par un courant d'air puis nettoyage par tamisage. Avant le broyage, les graines sont préalablement décortiquées. Le broyage s'effectue sur des broyeurs lumineux à cylindres lisses ou cannelés [4].

Les différentes étapes de la préparation des graines sont résumées dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Etapes de préparation des graines et leurs buts [5].

Opérations	Buts
Dépoussiérage	<ul style="list-style-type: none"> • Eliminer les poussières à l'aide d'un courant d'air
Lavage	<ul style="list-style-type: none"> • Eliminer les additions mécaniques adhérentes à la matière première (terre, sable) • Débarbouiller les micro-organismes
Séchage	<ul style="list-style-type: none"> • Faciliter le décortilage • Régler l'humidité des graines
Tamisage	<ul style="list-style-type: none"> • Séparer ainsi les impuretés de grosse dimension, des poussières • Obtention des lots homogènes
Décortilage	<ul style="list-style-type: none"> • Eliminer les matières sans valeurs pour l'alimentation animale • Faciliter les traitements ultérieurs
Broyage	<ul style="list-style-type: none"> • Prévenir les processus d'oxydation • Accélérer le processus de traitement • Eviter les pauses durant le travail
Cuisson	<ul style="list-style-type: none"> • Régler l'humidité des graines • Accroître la plasticité des graines • Augmenter la fluidité de l'huile • Coaguler les fractions protéiques • Désactiver les enzymes • Détruire les micro-organismes

I.3.2 L'extraction✓ **Extraction chimique**

Les huiles sont extraites des graines et fruits oléagineux par pression (extraction physique) ou par solvataion [6].

✓ **Par Pression (extraction physique)**

Elle s'effectue avec une pression relativement élevée de 400 à 500 bars dans des presses continues [7]. L'huile s'écoule ; le tourteau obtenu est constitué des fibres, des protéines, d'amidon mais aussi d'huile ; la proportion d'huile restante dans le résidu est variable selon le produit, elle est de 5 à 15%. Sur le tourteau, on procède à une extraction de l'huile par solvant [8].

✓ **Par solvataion (l'extraction chimique)**

Elle consiste à laver les écaillés issues de la presse ou les graines pauvres en huile (flocons) par un solvant organique, ce qui épuise ces tourteaux en huile. Le solvant le plus utilisé est l'hexane car il dissout peu de mucilage, de gommages ou de pigments. Peu toxique, son point d'ébullition reste bas [9].

Les flocons sont chargés dans l'extracteur pour constituer des lits à travers lesquels le solvant circule. Les flocons entièrement extraits sont en contact avec l'hexane pur qui entre dans l'extracteur et les flocons encore pleins d'acide gras sont en contact avec la micelle grasse (solution d'huile brute dans l'hexane) juste avant qu'elle ne quitte l'extracteur. La température d'extraction est maintenue à 60°C pour accélérer la diffusion du solvant et abaisser la viscosité de la micelle. Ces deux paramètres améliorent l'extraction tout en réduisant l'huile résiduelle dans le flocon à moins de 1% [10].

Les huiles extraites par pression et celles extraites par solvant sont généralement mélangées et désignées sous le terme général « huiles brutes » [11].

I.3.3 Raffinage

Le raffinage est un ensemble de traitements effectués sur l'huile brute, il a pour but de séparer de la matière noble, différentes « impuretés » ou composé « indésirables » afin d'obtenir une huile de la qualité requise pour un bon usage et une bonne conservation et permettre sa transformation ultérieure éventuelle dans l'industrie agroalimentaire. Il s'agit de

fournir au consommateur une huile raffinée répondant à ses attentes (huiles limpide, peu colorée, plate de goût et stable) [5].

I.4 Les différentes utilisations des huiles végétales

Les huiles végétales peuvent être de multiples usages : alimentaires, cosmétiques, pharmaceutiques et énergétique [12].

Exemple :

1. l'alimentation (friture et assaisonnement)
2. cosmétique (savon et détergent)
3. pharmaceutique (produit de beauté et de crème)
4. énergétique (production d'électricité et biocarburant)

I.5 Les huiles végétales usagées

Les huiles végétales utilisées en cuisine pour l'assaisonnement, la cuisson ou la friture sont appelées huiles alimentaires [13].

L'une des méthodes de préparation des aliments est la friture. Elle a probablement été inventée et développée autour du bassin méditerranéen [15]. Elle consiste à mettre en contact une matière généralement humide avec une fine couche de graisse (friture plate) ou dans un grand volume d'huile (friture profonde) [15].

La friture plate est le processus de cuisson de certains aliments dans une poêle à frire en présence d'une petite quantité de graisse. Elle se caractérise par le fait que la graisse n'est utilisée qu'une seule fois, alors que dans la friture, les aliments sont cuits dans un bain d'huile préalablement chauffé à des températures optimales comprises entre 160°C et 180°C.

Au cours des dernières décennies, l'évolution de nos modes de vie (éloignement du lieu de travail, restauration hors domicile...) a contribué à la diversification des produits frits tels que : les pommes de terre frites, le poisson ou le poulet frits, les frites, les produits feuilletés etc [16].

I.6 l'huile de friture

On entend par les huiles végétales usagées, les résidus de matières grasses, majoritairement d'origine végétale, utilisées lors des opérations de friture destinées à l'alimentation humaine, en industrie agroalimentaire et en restauration commerciale et collective, mais également par les particuliers [17].

Plusieurs facteurs influencent le vieillissement de l'huile, ce qui rend difficile de déterminer le moment précis pour changer l'huile. Une huile usée est de couleur foncée, épaisse ou visqueuse, peut contenir des dépôts et une odeur forte [18]. Environ 0,3 litre d'huile usagée est produit pour chaque litre d'huile neuve consommé [17].

I.6.1 Composition des huiles de friture

Lorsque les huiles sont utilisées pour la friture, l'huile chaude subit des transformations chimiques qui entraînent la formation de composés polaires et la diminution des composés nutritionnellement importants, ainsi que l'apparition des composés volatils qui provoquent des odeurs désagréables et des composés non volatils qui sont toxiques à fortes doses. L'ensemble des réactions se résumant en trois grandes familles : oxydation, polymérisation et hydrolyse [19].

Le tableau I.2 donne la composition d'huile après utilisation :

Tableau I.2 : Principales voies de formation d'espèces chimiques nouvelles [20].

Type d'altération	Origine	Composés formés
Oxydation	Oxygène de l'air	- Monomères oxydés - Dimères - Composés volatiles
Thermique	Température du bain	- Monomères cycliques - Dimères non polaires
Hydrolyse	Eau des aliments	- Acides gras libres - Di glycérides

I.6.2 Devenir des huiles de friture

Une fois que l'huile de friture est devenue usée ce qui veut dire impropre à la consommation.

Elle est considérée comme un déchet spécial et la plupart de temps elle est déversée dans le levier de cuisine ou dans la nature.

I.7 L'impact des huiles de friture usagées

I.7.1 Sur l'environnement

✓ L'air

Les huiles de friture usagées ont peu d'impact sur l'air sauf lorsque ces huiles sont mélangées ou jetées avec les déchets ménagers et incinérés à l'air libre, ce qu'il peut engendrer des rejets atmosphériques polluants.

✓ Le Sol

Lorsqu'elles sont jetées dans la nature, elles influencent la composition chimique du sol, le rendant moins fructueux à long terme [21].

✓ L'eau

L'huile est de nature non nuisible et provoque :

- L'huile est moins dense par rapport à l'eau donc elle va flotter et rester à la surface en formant une sorte de couche ou pellicule imperméable qui empêche l'oxygène de pénétrer, asphyxier alors la flore et la faune aquatique.

- Une partie de cette huile adhère aux branchies et à la peau des poissons ce qui perturbe leur mode de vie [21].

-Réseaux d'assainissements et station d'épuration (STEP), le déversement des huiles usagées dans les égouts n'est pas aussi une solution puisque ces dernières causent une multitude d'inconvénients, on distingue :

Le fait que l'huile se mélange avec d'autres éléments chimiques comme les adoucissants ou les détergents engendre une couche gélatineuse qui bouche les canalisations ce qui provoque des inondations par la suite, et engendre l'apparition des mauvaises odeurs et le risque d'apparition des cafards ou rongeurs dans la cuisine. D'autre part, il perturbe le fonctionnement des stations d'épuration qui se fait avec un traitement bactérien aérobie donc ces dernières vont s'asphyxier [22].

I.7.2 Sur l'économie

Les impacts causés par ces huiles ne se limitent pas à l'environnement seulement, puisque tous les inconvénients vont se refléter sur l'économie exemple :

- La réparation des canaux bouchés ou ruptures nécessitent des investissements.

- Le processus de déshuilage dans les STEP consomme de l'énergie.
- La décontamination d'un sol ou rivière touchée par ces huiles nécessite des coûts élevés [22].

I.8 valorisation des huiles végétales usagées

La valorisation est un mot large qui englobe la conversion des matériaux organiques et non organiques en produits énergétiques, ainsi que leur réutilisation dans une variété d'applications [23]. Il existe différents types de valorisation, parmi ces types on cite :

I.8.1 Valorisation de la matière

De nombreux déchets peuvent être valorisés, c'est-à-dire récupérés et réutilisés dans de nombreux matériaux que l'on trouve dans les déchets pour fabriquer de nouveaux produits du même type ou d'autres types [24].

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour donner une deuxième vie aux déchets dans ce type de valorisation.

Voici un résumé de ces procédés :

- ✓ **Recyclage** : le ou l'un des matériaux du déchet, après transformation, devient la matière première d'un nouveau produit.
- ✓ **Réemploi** : le produit usagé, après réparation ou remise à l'état neuf, est à nouveau utilisé pour le même usage ou un usage différent.
- ✓ **Régénération** : Après transformation, les déchets ont les mêmes propriétés physico-chimiques que les matériaux vierges et peuvent être utilisés comme tels. La valorisation permet de réduire les coûts en termes de matières premières et d'énergie tout en diminuant les frais de traitement des déchets [25].

I.8.2 Valorisation énergétique

La valorisation énergétique est l'utilisation des déchets combustibles comme source d'énergie, que ce soit par incinération directe ou par tout autre procédé incluant la récupération de chaleur. La valorisation énergétique consiste à utiliser le pouvoir calorifique des déchets en les brûlant et en récupérant l'énergie sous forme de chaleur ou d'électricité [23].

I.8.3 Valorisation chimique

Pour certains déchets, la recherche se concentre de plus en plus sur la récupération chimique, ou "recyclage des matières premières", en plus de la récupération de l'énergie et des matériaux. Cette méthode consiste à restituer les éléments de base, comme les monomères initiaux ou même le produit pétrochimique de base, en utilisant les procédés nécessaires (naphte ou pétrole raffiné et distillé). Les produits obtenus peuvent être utilisés de la même manière que les matières premières vierges et dans les mêmes conditions. La dépolymérisation, qui permet la séparation de deux éléments fondamentaux du PET, est la principale voie explorée pour les matières plastiques (le seul plastique pouvant être traité aujourd'hui par dépolymérisation) [23].

I.8.4 Valorisation biologique

Ce type de traitement concerne les déchets organiques ou fermentescibles qui ont la propriété d'être des substances biodégradables, c'est-à-dire qu'ils se décomposent assez rapidement en molécules simples sous l'action des bactéries, naturelles ou artificielles. Cette dégradation peut se faire dans un milieu aérobie (riche en oxygène), comme le compostage, ou dans un milieu anaérobie (pauvre en oxygène), comme la méthanisation [26].

Après transformation, une tonne de fermentescible produit 100m³ de biogaz et 250kg de compost [25].

I.9 Méthodes de valorisation des huiles végétales usagées(HVU)

Depuis que les huiles végétales usagées ne peuvent plus être utilisées en alimentation animale, leur mode de valorisation privilégié est la lipochimie ou leur transformation en un produit à usage énergétique : biodiesel, combustible pour chaufferie, voire biogaz. Dans ce cas, on constate que les HVU sont touchées seulement par deux types de valorisation : matière et énergétique. À titre d'exemple, nous citons quelque valorisation de ces huiles :

I.9.1 Domaine lipochimiques (savon et détergents)

Les huiles et les graisses qui ont été filtrées peuvent être utilisées pour fabriquer des détergents et des lubrifiants. Bien que cette filière de valorisation n'ait pas encore été complètement utilisée [27], certaines entreprises, comme l'Hôtel Méridien au Cameroun,

transforment les huiles usagées en détergents et en savon domestique. La fabrication de savon au Brésil peut dépasser les 5000 savonnettes par semaine [23].

I.9.2 Production d'énergie

Les huiles végétales usagées ou (huiles de friture) peuvent également être utilisées pour produire de l'énergie par combustion. Le pouvoir calorifique des huiles et graisses de friture usagées est utilisé en les brûlant et en récupérant l'énergie sous forme de chaleur ou d'électricité [23].

Pour souligner l'importance de l'huile de friture comme source d'énergie, en juin 2016, la ville de Saint-Étienne, en France, a choisi d'alimenter le stade la nuit avec l'énergie générée par la combustion d'huiles de friture, collectées dans des lieux où l'huile végétale est utilisée pour la friture et la cuisson.

I.9.3 Biocarburants ou biodiesel

Les huiles végétales usagées étant riches en triglycérides et en acides gras libres, elles peuvent être utilisées pour fabriquer des biocarburants ou du biodiesel [27]. Après filtrage et transformation chimique, les huiles et graisses de friture usagées peuvent être utilisées comme carburant pour faire tourner les moteurs de voitures voire même d'avions.

Cette valorisation présente un double avantage :

- Le premier avantage est qu'il réduit la pollution de l'atmosphère, puisqu'une tonne de biodiesel peut permettre d'économiser l'équivalent de 2,5 tonnes de CO₂ émises [19].
- Le deuxième avantage est qu'il préserve les ressources naturelles en diminuant le coût de production des biocarburants traditionnels (1ère génération).

I.10 Généralités sur les biocarburants

Les biocarburants représentent une source alternative d'énergie renouvelable et durable appelée énergie verte.

I.10.1 Définition des biocarburants

Ce sont des carburants renouvelables issus de la transformation des matières organiques non fossiles provenant de la biomasse. On distingue différents types de biocarburants qui peuvent être de 1ère, de 2ème ou de 3ème génération ; cette distinction se fait par rapport à la matière première utilisée [28].

I.10.2 Type des biocarburants

I.10.2.1 Biocarburants de 1^{ère} génération

Selon le mode de production, cette filière regroupe deux grands types de produits

Figure I.2, la filière biodiesel et celle des alcools dont la plus connue est l'éthanol [29].

Le biodiesel appelé aussi le biogazole est fabriqué par une transestérification des huiles végétales issues des organes de réserve des cultures comme les graines de céréales ou des oléagineuses (colza et tournesol). Il est doté d'une capacité beaucoup plus importante que l'éthanol [30].

L'éthanol est obtenu à partir des plantes sucrières (betterave, canne à sucre) et de l'amidon des céréales (blé, maïs, orge) [31].

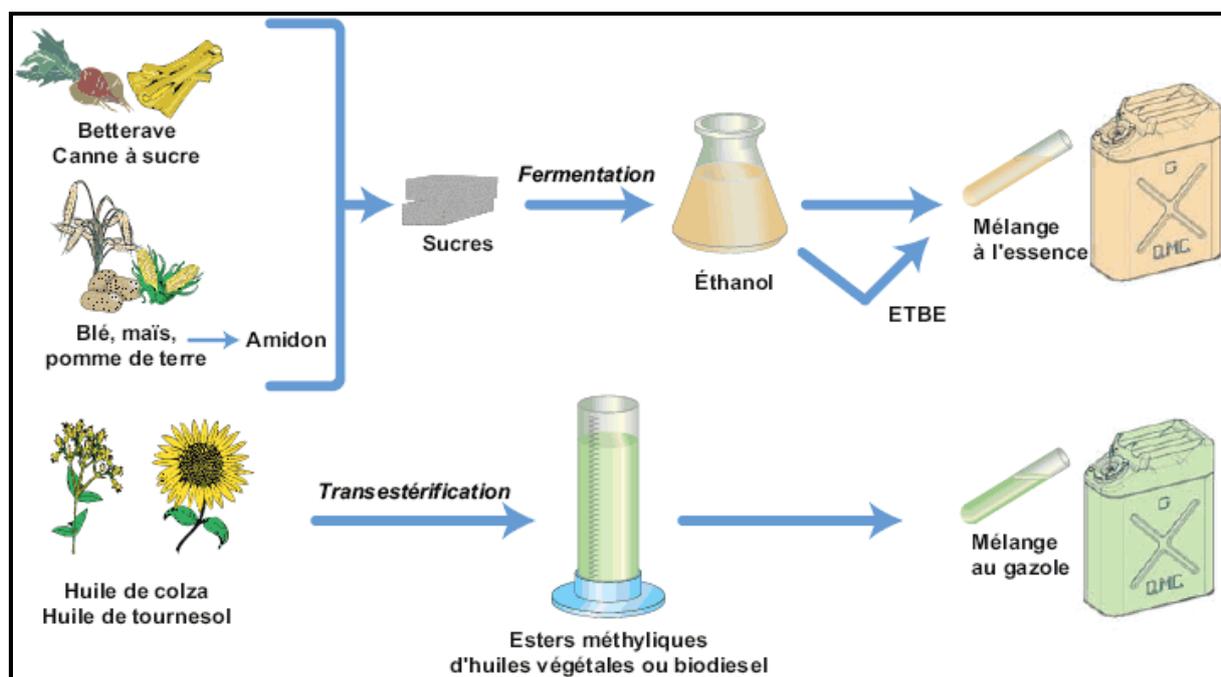


Figure I.2 : Filières de production des biocarburants de 1^{ère} génération.

I.10.2.2 Biocarburants de 2^{ème} génération

La filière biocarburant dite de deuxième génération utilise une biomasse lignocellulosique comme matière première. Cette dernière présente l'avantage d'être non alimentaire, abondante et renouvelable [30].

La fabrication de ces biocarburants comporte une phase de gazéification de la biomasse et une synthèse de carburants à partir de ce gaz. La production de l'éthanol implique la conversion de cellulose en glucose [30].

I.10.2.3 Biocarburants de 3^{ème} génération

Ils sont obtenus à partir de l'utilisation des microorganismes tels que les micro-algues. Celles-ci peuvent accumuler des acides gras qui permettent de donner un meilleur rendement. A partir de ces acides gras on obtient un biodiesel [32].

Enfin, certaines de ses micro-algues contiennent des sucres qui peuvent être fermentés en bioéthanol [32].

I.10.3 Procédés de fabrication

I.10.3.1 Procèdes de fabrication des biocarburants 1^{ère} génération

Les biocarburants de première génération reposent sur l'utilisation des organes de réserve de culture qui stockent le sucre et l'amidon ou l'huile [33].

✓ Biodiesel

L'ester méthylique de l'huile végétale (EMHV) est obtenu par une transestérification de l'huile issue des plantes avec du méthanol. Ce procédé consiste à éliminer l'eau et les polluants par une filtration, puis mélanger le produit avec du méthanol et un catalyseur (hydroxyde de sodium ou de potassium). Dans les huiles, les triglycérides se recombinent en ester et en glycérol qui sont ensuite séparés et purifiés [28].

✓ Ethanol

Sa production passe par une fermentation d'un substrat riche en sucre par des levures. Il est produit à partir de plantes sucrières ; son processus de fabrication comporte une transformation des matières cellulosiques [28].

La fabrication de ce dernier à partir de plantes amylacées nécessite un broyage de la graine pour faciliter la liquéfaction de l'amidon. Cette technique est réalisée sous condition de haute températures et forte pression pour faire éclater la graine. Une saccharification est nécessaire pour la transformation de l'amidon en sucre simple fermentescible. A l'aide des levures une fermentation est réalisée dans des conditions anaérobiques, à une température de 35°C et une concentration de 8-12% tout en suivant la quantité de glucose [28].

Enfin une distillation et déshydratation sont réalisées pour la séparation de l'éthanol et des autres liqueurs afin d'obtenir un alcool pur [34]. Cela est résumé dans la **figure I.3**.

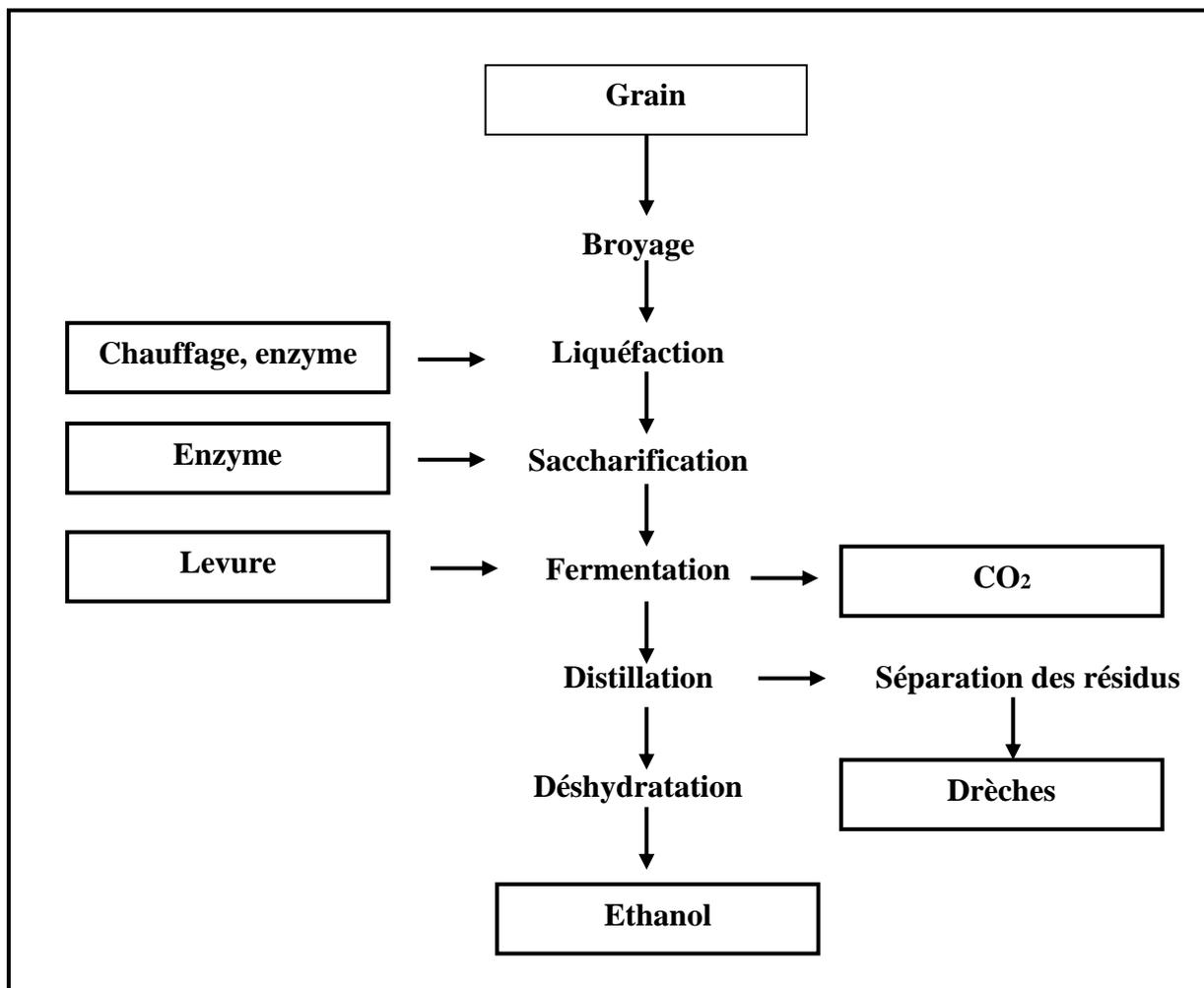


Figure I.3 : Principales étapes de production du bioéthanol [28].

I.10.3.2 Procédés de fabrication des biocarburants de 2^{ème} génération

L'intérêt principal des biocarburants de 2^{ème} génération est d'exploiter la totalité de la plante et résidus agricoles et forestiers [35]. Il existe deux voies de productions **Figure I.4**.

✓ La voie biochimique

C'est la transformation des composants de la biomasse à savoir la cellulose et l'hémicellulose en éthanol [31].

- **Prétraitement** : C'est un traitement qui permet de modifier les propriétés physiques et physico-chimiques de la lignocellulose afin de la rendre accessible à l'hydrolyse [35].

- **Hydrolyse** : C'est une étape qui permet d'hydrolyser la cellulose en monomères fermentescibles (glucose). Elle est réalisée soit par une hydrolyse chimique catalysée par un acide ou bien par une hydrolyse enzymatique pour transformer les chaînes cellulosiques en sucres fermentescibles (glucose, cellulose) [35].
- **Fermentation alcoolique** : C'est l'utilisation des levures généralement la levure *Saccharomyces cerevisiae* pour la fermentation du glucose en éthanol [36].
- ✓ **La voie thermochimique** :
Il s'agit de transformer la biomasse soit en huile par pyrolyse ou bien en un mélange riche en CO et H₂ (gaz de synthèse) par gazéification ; ce mélange sera ensuite transformé en carburant liquide [31].
- **Pyrolyse** : C'est la conversion thermique des matières carbonées en absence de gaz de réaction pour obtenir trois phases valorisables sous forme solide (charbon), composé organique (huile de pyrolyse) et des produits gazeux [37].
- **gazéification** : Consiste à transformer la biomasse par l'action de la chaleur et en présence des réactifs oxydants (O₂, vapeur d'eau) [37].

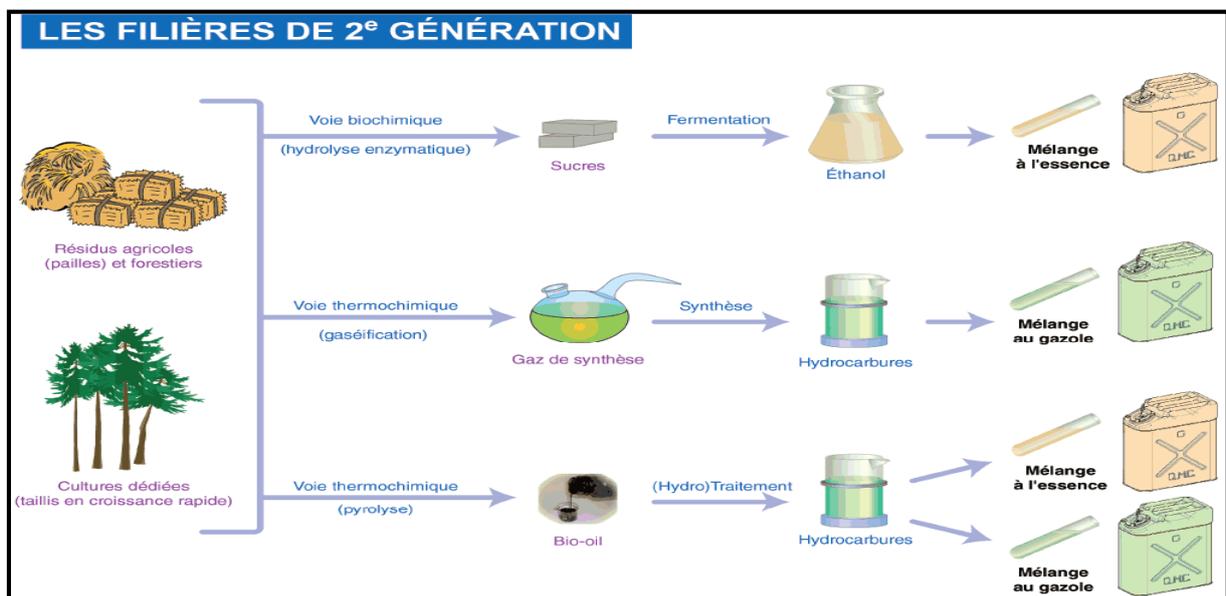


Figure I.4 : Filières de production des biocarburants de 2^{ème} génération [38].

I.10.3.3 Procédés de fabrication des biocarburants 3^{ème} génération

La production de ces biocarburants consiste en une transestérification pour le biodiesel ou en une fermentation en bioéthanol pour les micro- algues qui contiennent des sucres Figure I.5. Les micro- algues peuvent aussi être méthanisées pour produire de biogaz.

Les biocarburants de troisième génération ne sont encore qu'au stade de la recherche et de projets pilotes [35].

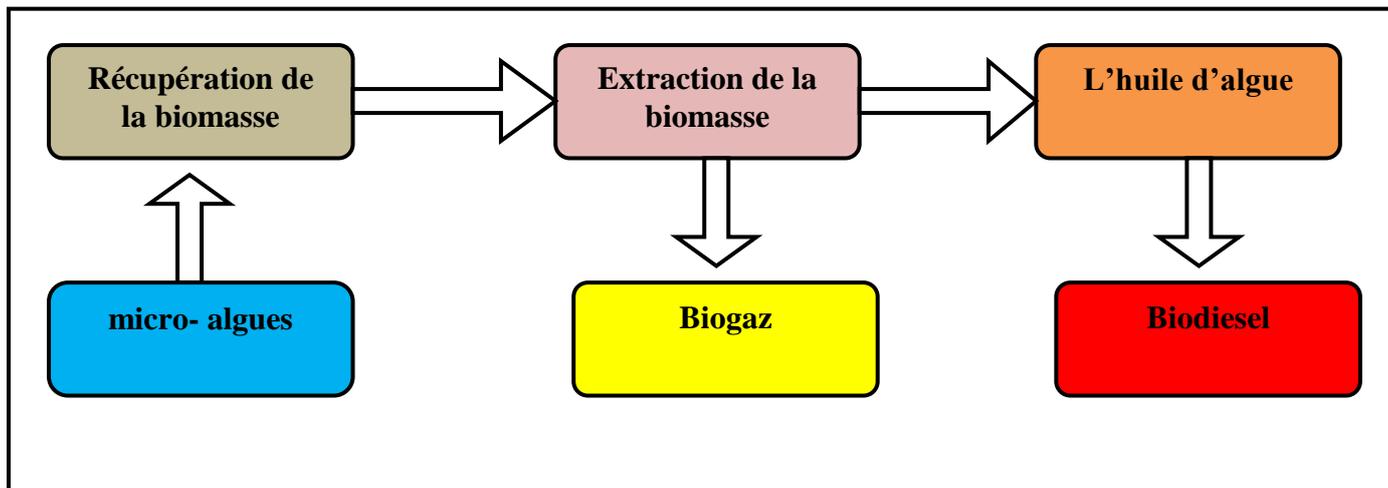


Figure I.5 : Schéma de production des biocarburants de 3^{ème} génération [35].

I.11 Transformation de HVU (transestérification)

I.11.1 La transestérification

La transestérification est un procédé classique de production de biodiesel. Il s'agit d'un procédé dans lequel les huiles végétales, les graisses animales ou les huiles de base micro algues sont mélangées à un alcool (éthanol ou méthanol) en présence d'un catalyseur (hydroxyde de sodium ou potassium) [39].

I.11.2 Équation chimique de la réaction de transestérification

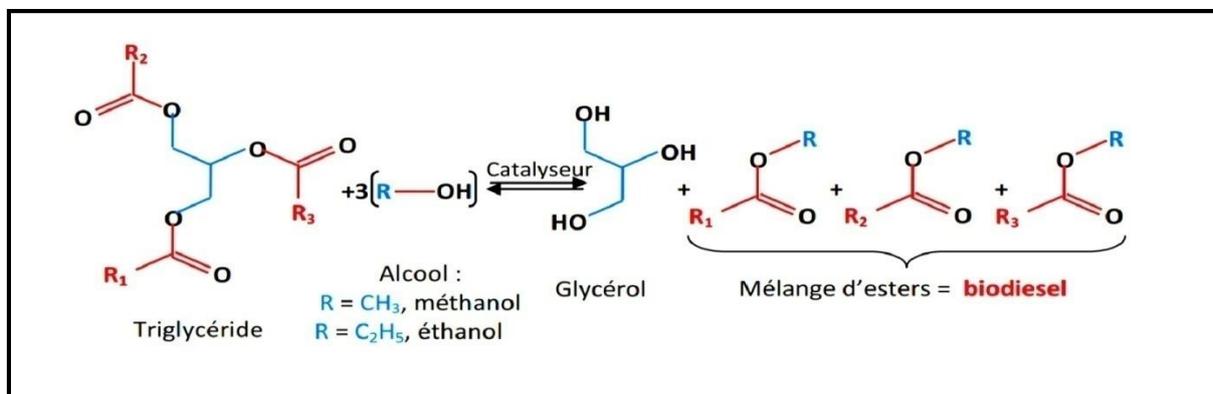


Figure I.6 : Transestérification des triglycérides avec un alcool pour obtenir un biodiesel [40].

La transformation des huiles ou des graisses en esters éthylique ou méthylique permet de réduire la masse moléculaire à un tiers de celle de l'huile, de réduire la viscosité d'un facteur huit, de réduire la densité et d'augmenter la volatilité [39].

Le biodiesel est produit à partir de l'huile par transestérification. Ce procédé modifie chimiquement la structure du corps gras (huile) à l'aide d'un alcool afin de former des composés de type ester, composante principale du biodiesel. Ce procédé comprend les étapes suivantes :

✓ **Réaction**

La production de biodiesel nécessite un réactif de type alcool (méthanol ou éthanol) ainsi qu'un catalyseur (hydroxyde de potassium ou hydroxyde de sodium) pour accélérer la réaction. Le catalyseur est dissous dans l'alcool à l'aide d'un agitateur. Le mélange alcool/ catalyseur est ensuite placé dans un réacteur fermé dans lequel on ajoute l'huile. La réaction s'effectue à une température légèrement supérieure au point d'ébullition de l'alcool (environ 80°C) afin d'accélérer la vitesse. Le temps de réaction peut atteindre 2 heures [39].

✓ **Séparation**

La réaction génère deux nouveaux produits, le glycérol et le biodiesel (ester) mélangés à l'alcool en excès utilisé lors de la réaction. Le glycérol étant plus dense que le biodiesel, les deux phases peuvent être séparées de façon gravitaire en soutirant le glycérol par le bas du réservoir de décantation. Un décanteur centrifuge peut aussi être utilisé pour accélérer cette séparation.

✓ **Lavage du biodiesel (ester)**

Selon le procédé et l'utilisation finale du biodiesel, il peut être purifié par lavage à l'eau chaude afin d'éliminer les résidus de catalyseur et les autres impuretés. Le biodiesel ainsi produit est un liquide ambre-jaune d'une viscosité similaire au pétrole diesel.

✓ **Récupération de l'alcool**

La dernière étape c'est la récupération de l'alcool, l'excès d'alcool est enlevé par évaporation ou par distillation. L'alcool ainsi recueilli est par la suite réutilisé dans le procédé.

Les étapes principales du procédé sont représentées dans la figure suivante :

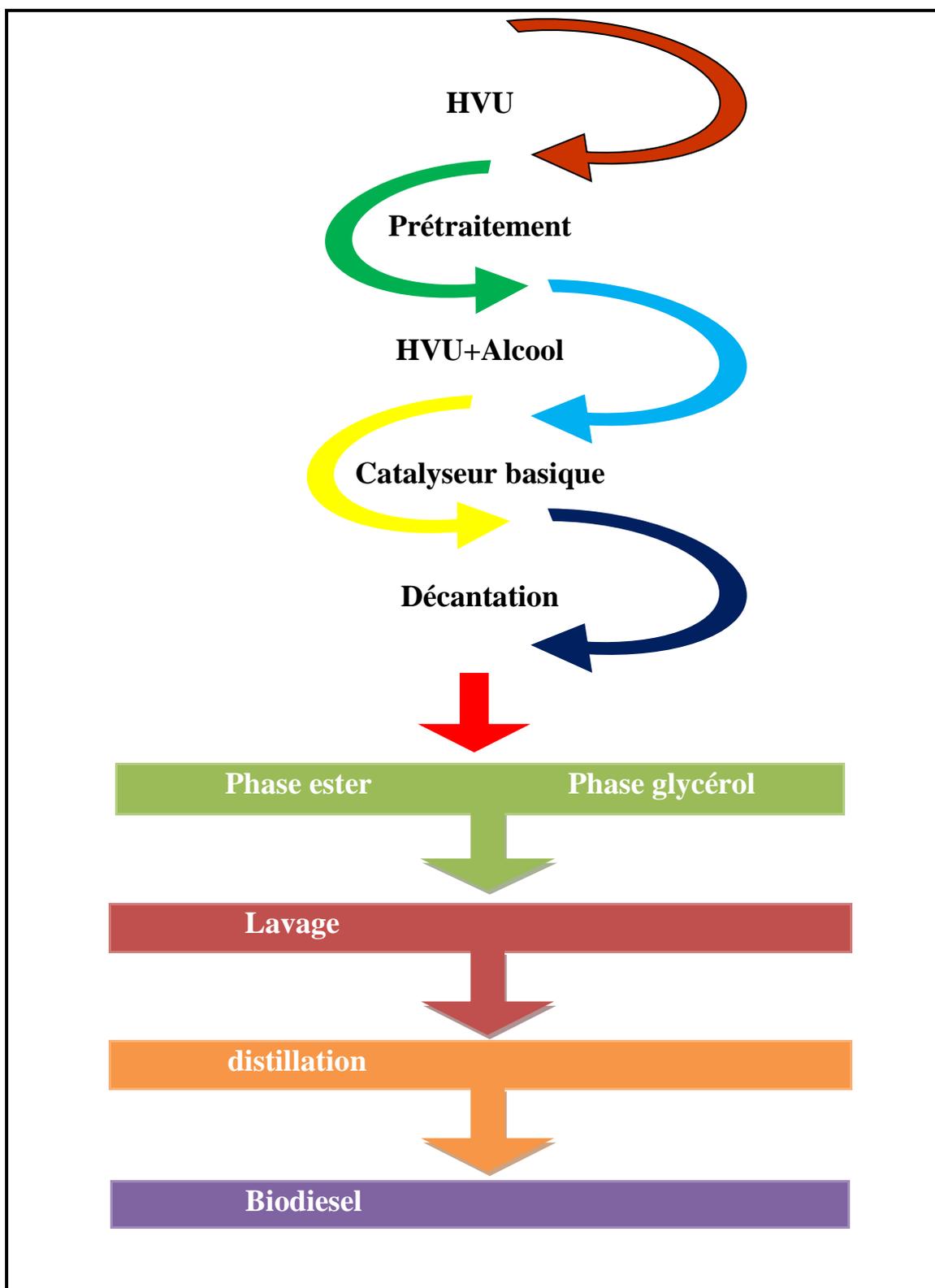


Figure I.7 : Étapes principales du procédé de la transestérification.

I.12 Valorisation du glycérol

La synthèse du biodiesel par transestérification a pour avantage de produire du glycérol en plus des esters. Ce glycérol est valorisable dans de nombreux domaines et peut, après traitement, être revendu à diverses entreprises. Il peut ainsi être utilisé dans l'industrie cosmétique, la médecine, l'industrie papetière ou encore agroalimentaire. Il est utilisable dans les crèmes hydratantes, les savons, les super absorbants ou encore comme dégraissant dans les produits d'entretien [41].

I.13 Etude de l'effet des paramètres réactionnels sur la réaction de transestérification

Dans le procédé de transestérification, un mélange de catalyseur et d'alcool est ajouté à l'huile à transformer.

La réaction réduit ainsi le poids moléculaire, la viscosité et augmente la volatilité des lipides. Toutefois différents paramètres peuvent influencer le rendement de transestérification comme le type d'alcool, le ratio alcool-huile, le type de catalyseur et sa concentration, la température de la réaction, la vitesse d'agitation et le temps de réaction [42].

I.14 L'utilisation de biodiesel

Bien qu'il puisse être employé à l'état pur, le biodiesel est généralement mélangé avec le diesel dérivé de pétrole (pétrodiesel). Les mélanges de biodiesel—pétrodiesel sont identifiés par l'abréviation « Bxx », ou « xx » indique le pourcentage de biodiesel dans le mélange. Ainsi, un carburant B20 contient 20% de biodiesel et 80% de pétrodiesel alors qu'un carburant B100 correspond au biodiesel pur. Plusieurs types de mélange sont commercialisés dont les plus fréquents sont le B2, B5, B20 et B100.

La complexité et la diversité chimique du biodiesel (mélange d'esters) font en sorte qu'il doit être homologué selon plusieurs critères de qualité (par exemple, les normes ASTM D6751 en Amérique du Nord [43] ou EN 14214 en Europe avant d'être commercialisé. Tout biodiesel homologué à ces standards comporte une garantie de qualité minimale, entre autres pour l'indice de cétane, la viscosité et les teneurs en phosphore et en soufre. En Amérique du Nord, il existe également un programme de certification volontaire pour les producteurs et distributeurs de

biodiesel. Ce programme, similaire aux programmes ISO, vise à assurer que le biodiesel produit respecte des normes de qualité préétablies au niveau de tous les maillons de la chaîne (pratique d'entreposage, d'échantillonnage, d'évaluation, de mélange, de distribution et de gestion du biodiesel) et donc, jusqu'à ce qu'il soit rendu dans le réservoir du consommateur [44].

I.14.1 Le biodiesel dans les véhicules

L'utilisation du B5 dans les véhicules diesel n'occasionne en principe aucun dommage au moteur ni au système de carburation [45]. Par conséquent, la majorité des manufacturiers permettent l'usage du biodiesel dans les moteurs, du moins pour les moteurs récents. Le biodiesel utilisé doit toutefois être homologué selon les normes ASTM ou EN sans quoi la garantie du manufacturier peut être invalidée. L'usage de biodiesel dans les modèles de moteurs plus anciens, particulièrement ceux datant d'avant 1990, va généralement nécessiter le changement du système de carburation et des élastomères (remplacer le caoutchouc naturel par du caoutchouc synthétique). L'utilisation du B5 dans les véhicules permet par ailleurs de conserver le niveau de lubricité nécessaire pour maintenir la durée de vie des moteurs. À ce titre, le biodiesel peut jouer le rôle autrement assumé par le soufre 8 et par le fait même, faciliter le respect du règlement mis en place par le gouvernement canadien en 2006 visant à réduire le taux de soufre dans le diesel. À l'heure actuelle, quelques flottes de véhicules s'alimentent en biodiesel, principalement en B5 et en B20. Parmi celles-ci, on compte les autobus urbains de la Société de transport de Montréal (STM).

Depuis 2007, plusieurs manufacturiers de tracteurs 9 garantissent la performance de leurs nouveaux modèles avec du B20. New Holland garantit même certains moteurs pour le B100, le biodiesel pur, si l'équipement adapté est acheté et si un programme d'entretien spécifique est suivi. Cependant, l'usage de B100 en hiver pose problème dans les équipements traditionnels (encore plus que le pétrodiesel) et doit être utilisé avec précaution en raison de sa viscosité élevée. Sous les conditions climatiques du Québec et du Canada, son usage est ainsi limité à l'été. En saison hivernale, il est plutôt recommandé d'utiliser un mélange de B2 à B5 pour éviter que le carburant ne gèle dans le réservoir. La concentration maximale hivernale de biodiesel dépend du type de matière grasse utilisée pour la

fabrication du biodiesel, les sources végétales résistant plus au froid que les sources animales. La présence d'un système de préchauffage du réservoir de carburant et un démarrage du moteur au pétrodiesel peuvent permettre l'usage d'un mélange plus concentré en biodiesel en hiver [46].

I.15 Les avantages et les inconvénients des biocarburants

I.15.1 Les avantages

- ✓ **Renouvelables** : Il faut des milliers d'années pour produire des combustibles fossiles tandis que la matière première des biocarburants est renouvelable beaucoup plus rapidement.
- ✓ **Sécurité** : En réduisant la dépendance sur les sources d'énergies étrangères, les pays peuvent protéger l'intégrité de leurs ressources énergétiques et se libérer des influences extérieures.
- ✓ **Biodégradabilité** : Les biocarburants sont facilement biodégradables et beaucoup moins dangereux à manipuler que les carburants traditionnels.
- ✓ **Faible émission de carbone** : Lorsque les biocarburants sont brûlés, ils produisent significativement moins de carbone et beaucoup moins de toxine. C'est une alternative plus sûre pour préserver la qualité atmosphérique [47].

I.15.2 Les inconvénients

- ❖ **Production d'énergie** : Les biocarburants ont un rendement énergétique plus faible que les carburants traditionnels et nécessitent donc une plus grande quantité pour produire le même niveau d'énergie.
- ❖ **Coût élevé** : Raffiner les biocarburants pour produire de l'énergie plus efficace et construire des usines de fabrication nécessaires pour augmenter les quantités des biocarburants nécessitera un investissement initial important.
- ❖ **Les prix d'alimentation** : Certaines cultures vivrières pourraient être utilisées pour l'alimentation et pour les biocarburants (exemple du maïs). La demande augmentant, les prix risquent de s'accroître également.
- ❖ **Disponibilité** : Les biocarburants ne sont pas encore disponibles facilement pour les consommateurs et la plupart des véhicules ne sont pas équipés pour fonctionner avec des biocarburants [48].



Chapitre II

Partie expérimentale

II.1 Introduction

La partie expérimentale de ce travail a été réalisée au niveau de laboratoire méthodes d'analyses physiques MPA de l'université Abderrahmane Mira Bejaia, et quelques caractérisations ont été faites au niveau du laboratoire de la direction régionale NAFTAL – Bejaia. Ce chapitre est consacré à la présentation des outils et techniques utilisés, il comporte trois parties, dans la première on expose les différentes opérations de prétraitement de notre matière première telle que la décantation et la filtration, la seconde partie, on a donné le protocole expérimental de la synthèse de transestérification et la troisième partie, on a entamé les diverses caractérisations physico-chimiques de l'huile végétale usagée et le biodiesel à savoir : la densité, l'indice de réfraction, la couleur, le pH, le point d'éclair, la viscosité, l'indice d'acide, l'indice de saponification et le taux d'impureté, selon la norme internationale.

II.2 Traitement préalable des huiles des fritures usagées

Après avoir collecté une quantité de l'huile de friture (10 litres) aux niveaux des restaurants et des fast-foods à côté de l'université Tharga Ouzemour, on a fait subir à cette huile un prétraitement afin d'éviter les effets négatifs des composés indésirables présents dans cette huile, parmi ces prétraitements on cite :

II.2.1 Décantation

✓ Définition

La décantation est une opération de séparation mécanique, sous l'effet de la gravitation, de plusieurs phases non-miscibles dont l'une au moins est liquide. On peut séparer des phases liquides, soit des solides insolubles en suspension dans une phase liquide ou un gaz.

✓ Objectif de la décantation

L'objectif de la décantation est de séparer les diverses phases en vue d'un traitement spécifique. Par exemple, des boues humides ainsi traitées donneront une phase liquide et des boues sèches qui iront chacune sur une chaîne de traitement particulière (épuration pour la phase aqueuse et valorisation pour les boues).

✓ Principe de la decantation

On laisse l'huile reposer dans un flacon de 10 litre, on observe que les particules, sous l'action des poids et de la poussée d'Archimède, tendent à tomber vers le fond ou à remonter à la surface selon leur densité et leur taille.

II.2.2 Filtration**✓ Définition**

La filtration est une technique de séparation qui permet de séparer un constituant solide mélangé à un constituant liquide. Elle n'est donc utile que pour les mélanges hétérogènes liquide/solide. On peut utiliser la filtration pour récupérer un solide et se débarrasser du liquide.

✓ But de la filtration

Le but de ce procédé est de filtrer les huiles usagées afin d'éliminer la matière solide et les impuretés, tel que les copeaux de fritte, sable, poussière, particules et micro-impuretés.

✓ Principe de la filtration

L'huile usagée subit une filtration pour éliminer les impuretés telles que les copeaux métalliques, sable, poussière, particules et micro-impuretés, ceci est réalisé à l'aide d'un entonnoir contenant d'un papier filtre.

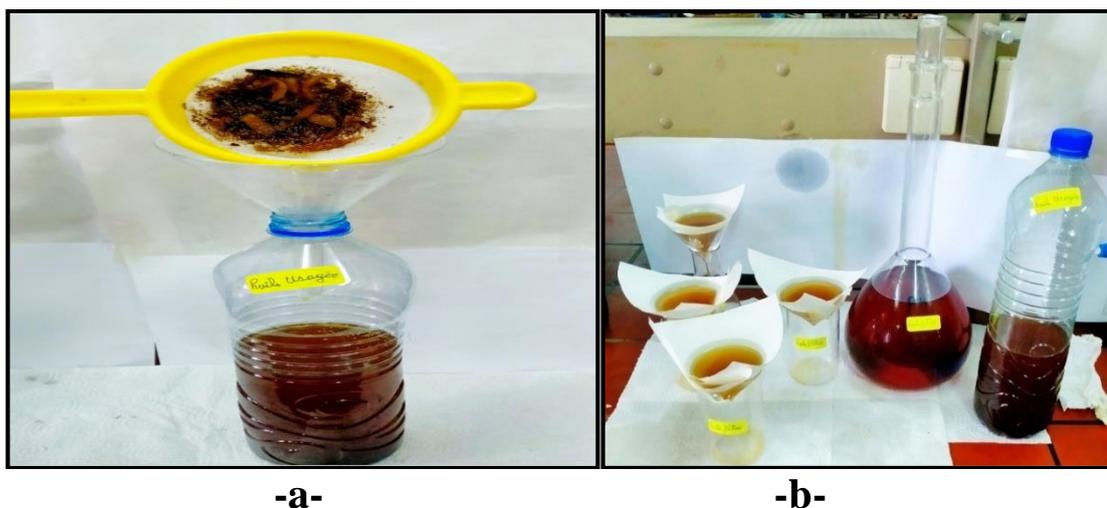


Figure II.1: Filtration de l'huile usagée. a) pré-filtration, b) filtration

II.3 Protocole expérimentale

II.3.1 Matériels utilisés

Le matériel utilisé pour la manipulation

- Un système de refroidissement
- Ballon Bicol de 250 ml.
- Système de chauffage au bain-marie.
- Agitateur de type VELP SCIENTIFICA avec un barreau magnétique.
- Condenseur (Réfrigérant).
- Entonnoir et Papier filtre.
- Des ampoules à décanter.
- Balance analytique de type RADWAG 2007.
- Epruvette graduée.
- Burette +support.
- Thermomètre.
- Béchers.
- Pissette.
- Spatule.

II.3.2 Réactifs utilisés

Tableau II.1: Produits utilisés.

Produit	Formule Brute	Masse molaire (g/mol)	Densité (g/cm ³)	Pureté (%)	Firme
Méthanol	CH ₄ OH	32	0,792	99,9	OSI
Ethanol	C ₂ H ₂ O	46.07	0,789	99,8	BIOCHEM chemopharma
Hydroxyde de Potassium	KOH	56.1	56,11	85	PRS Panreac
Acide Chlorhydrique	HCl	36.46	1,18	36	ORGANICS
Phénolphtaléine	C ₂₀ H ₁₄ O ₄	318.32	1,28	99	ORGANICS

II.3.3 Mode opératoire adopté pour optimiser la réaction de la transestérification de HVU

Tout les essais ont été réalisés dans un ballon de verre à bi cols de 250ml relié à un condenseur à reflux, utilisant de l'eau du robinet pour condenser la vapeur de méthanol et un thermomètre.

Le mélange a été agité à l'aide d'un agitateur de type VELP SCIENTIFICA en acier inoxydable comprenant une turbine. Le réacteur a été placé dans un bain-marie. Des pastilles de KOH ont été dissoutes dans du méthanol avant d'ajouter HVU, le mélange doit être chauffé pendant 10min, 20min, 40min, 90min et 120min, avec une vitesse d'agitation de 100 à 600tr/min à une température de 30°C à 80°C, en présence une quantité de catalyseur KOH comprise entre 0,4% à 1,6% en poids de HVU, avec variation du rapport massique HVU:méthanol de [130:20] à [80:70] en gramme.

Le montage de l'installation est présenté dans la Figure II.2:

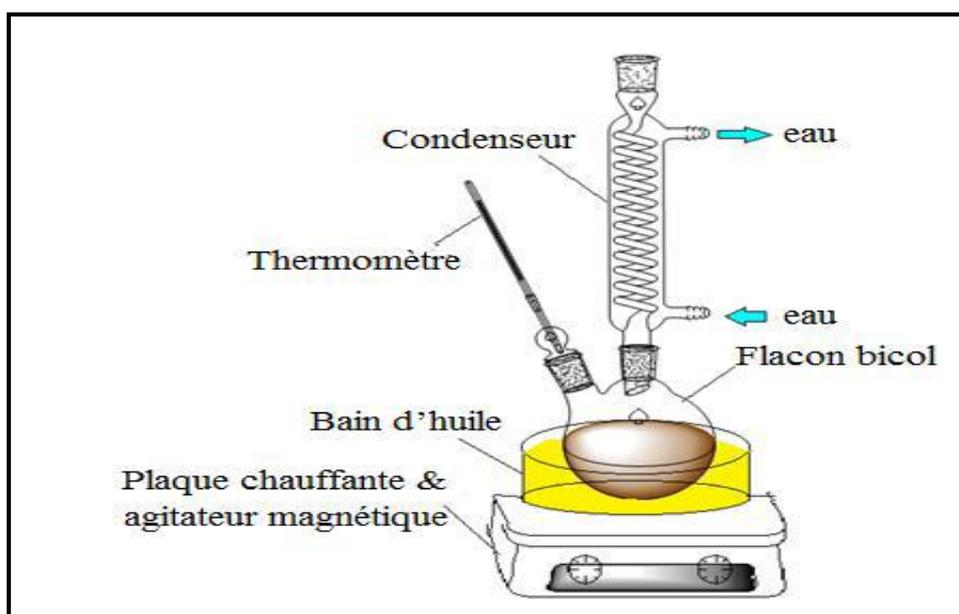


Figure II.2: Montage de la réaction de transesterification.

Après chaque essai, on verse le mélange dans une ampoule à décanter, on laisse la glycérol et le biodiesel se séparé en deux phases pendant 24h. La couche de biodiesel a été séparée par décantation et cette dernière se trouvait dans la couche supérieure. On verse la glycérol dans un flacon et on garde le biodiesel dans l'ampoule à décanter.

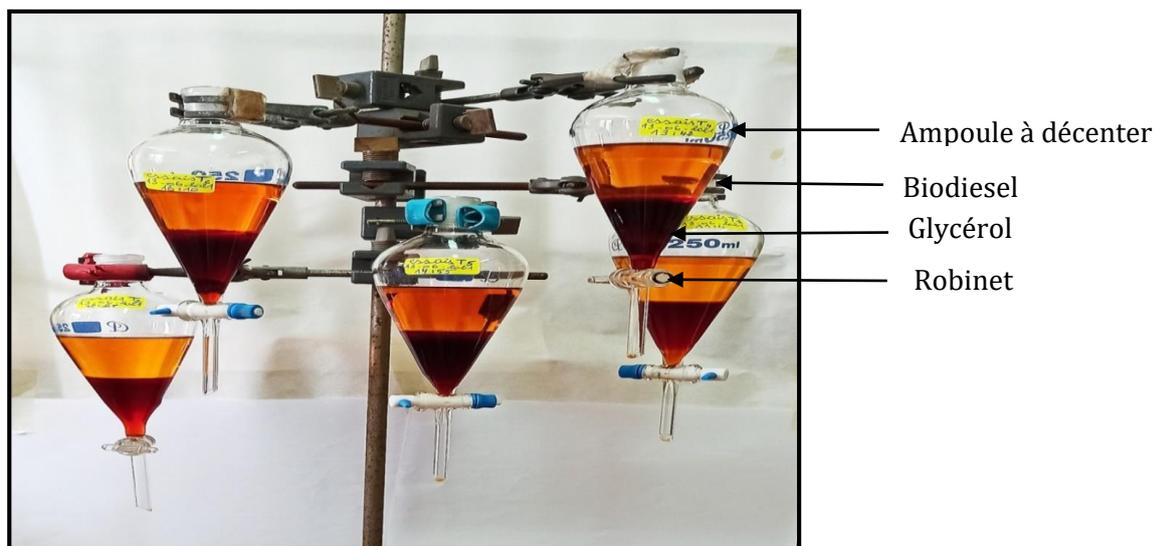


Figure II.3: Séparation des phases glycérol et biodiesel.

Ensuite on lave la couche de biodiesel avec une quantité d'eau (100ml) et on laisse le mélange dans l'ampoule pendant une durée de 24 à 48h pour se débarrasser de l'excès d'alcool et de catalyseur (KOH). Cette étape est très délicate car il faut ajouter l'eau délicatement pour éviter la formation d'émulsion ce qui diminue le rendement du biodiesel.

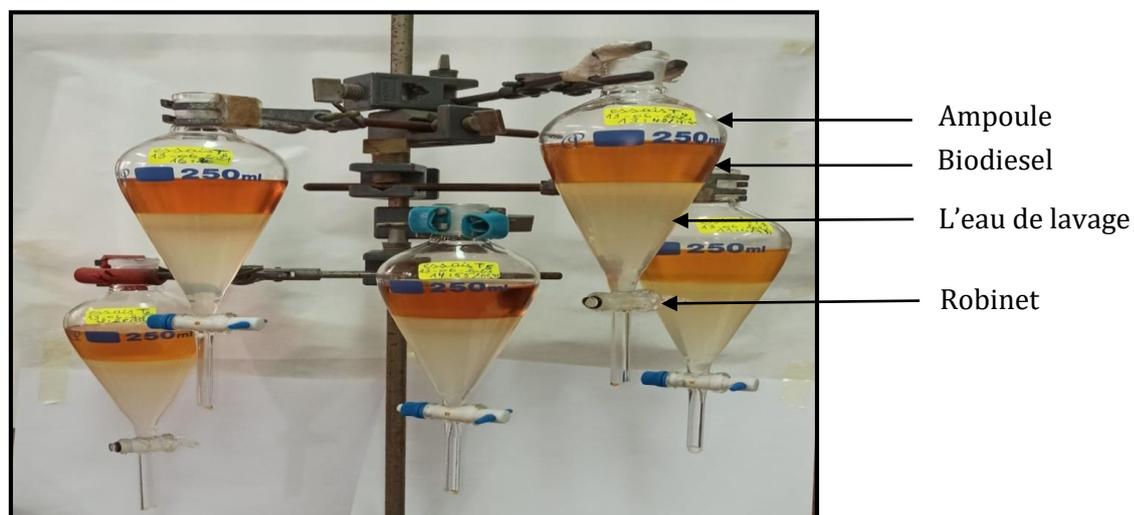


Figure II.4: Lavage du biodiesel avec l'eau distillée.

Finalement on fait distiller le biodiesel à une température de 70°C pour évaporer l'excès d'alcool.

Le rendement du biodiesel a été déterminé comme suit:

$$R (\%) = \frac{\text{masse de biodiesel}}{\text{masse initiale de l'huile}} \times 100 \quad \dots \text{Eq (II.1)}$$

Le tableau suivant représente les variations des paramètres appropriés pour optimiser la réaction de transestérification méthanoïque catalysée.

Tableau II.2: les variations des paramètres appropriés pour optimiser la réaction de transestérification méthanoïque catalysée.

Paramètre à étudier	Variations du paramètre
Temps de la réaction (min)	10, 20, 40, 60, 90, 120
Vitesse d'agitation (tr/min)	200, 300, 400, 500, 600
Température du milieu réactionnel (°C)	30, 40, 50, 60, 70, 80
Concentration du catalyseur (%)	(0,4), (0,6), (0,8), (1), (1,2), (1,4), (1,6)
Ratio massique [HVV:méhanol] (g)	[130:20], [120:30], [110:40], [100:50], [90:60], [80 :70]

II.4 Caractéristiques physico-chimiques de l'huile végétale usagée et celles de biodiesel

II.4.1 Analyses physiques

II.4.1.1 Densité

✓ Définition

La densité est le rapport de masse volumique de l'huile usagée ou bien du biodiesel et la masse volumique d'un corps de référence (eau) dans des conditions qui doivent être spécifiées pour les deux corps, 15°C et 20°C pour le biodiesel et l'huile usagée respectivement et 4°C pour l'eau.

✓ **Principe**

Mesure de la densité de l'huile végétale usagée et celle du biodiesel, a été réalisée au niveau du laboratoire de la direction régionale NAFTAL de Bejaia.

✓ **Mode opératoire**

On agite l'échantillon à mesurer pour homogénéiser sa compositions, ensuite on le verse dans une éprouvette de 500 ml propre. Puis on introduit le densimètre c'est à dire et le thermomètre dans le liquide et on laisse le densimètre remonter, tout en veillant à ce que le densimètre ne colle pas à la paroi interne de l'éprouvette sous l'influence des forces de tension superficielle.

On Attend que le densimètre soit complètement au repos et que toute les bulles d'air arrivent à la surface, ensuite on note la température et la densité de l'échantillon, on répète la lecture plusieurs fois [49].

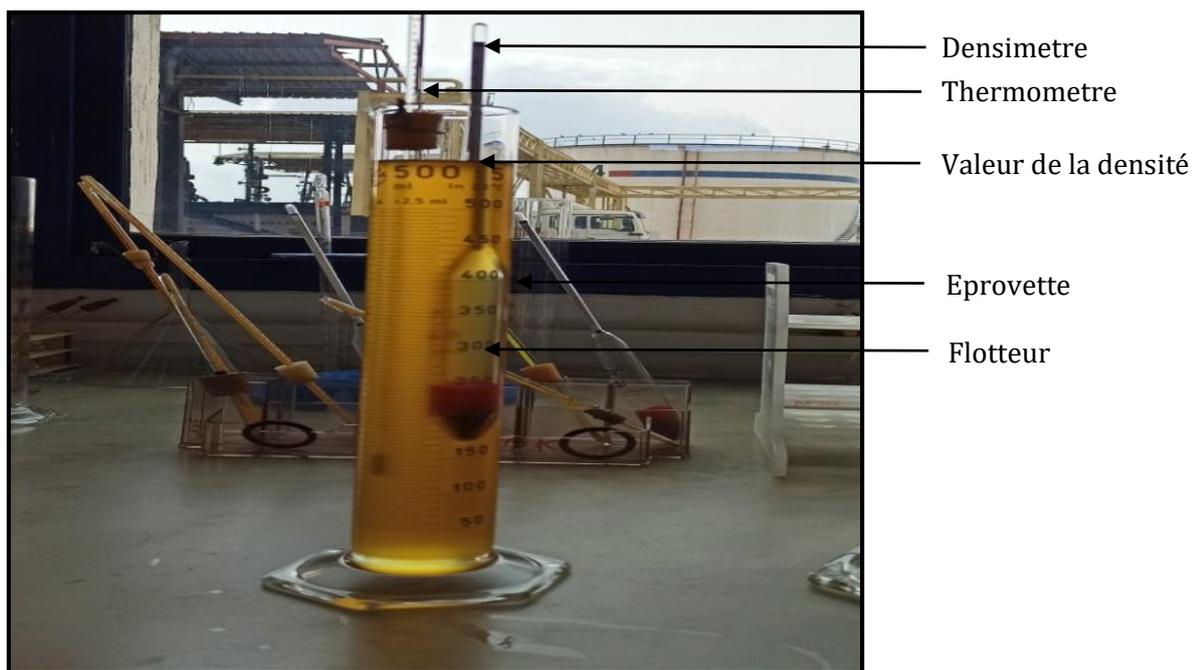


Figure II.5: Mesure de densité avec densimètre.

✓ **Méthode de calcul**

La densité relative est donnée par les formules ci-dessous

$$d^{15}_4 = d^{T_4} + K(T_1 - 15) \dots \dots \dots \text{Eq (II.2)}$$

$$d^{20}_4 = d^{T_4} + K(T_2 - 20) \dots \dots \dots \text{Eq (II.3)}$$

Ou:

d^{15}_4 : La densité à la température 15°C.

d^{20}_4 : La densité à la température 20°C.

d^{T_4} : La densité à la température d'analyse.

K : Valeurs de corrections des densités.

T1, T2 : 15°C et 20°C pour le biodiesel et l'huile usagée respectivement.

Tableau II.3: Valeurs de correction des densités.

D	0,60-0,70	0,70-0,76	0,76-0,80	0,80-0,85	0,85-0,88	0,88-0,90	0,90-0,93
K	0,0009	0,00085	0,0008	0,00075	0,00065	0,00062	0,0006

II.4.1.2 Indice de réfraction

✓ Définition

C'est un nombre (n) sans dimension, qui permet d'identifier un produit ou une espèce chimique, de contrôler leurs puretés, et déterminer leurs fractions molaires. Sa définition repose sur le résultat du rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide, avec la vitesse de la lumière dans le milieu transparent considéré, qui dépend de la longueur d'onde et de la température.

✓ Principe

L'indice de réfraction a été mesuré à l'aide d'un réfractomètre d'Abbé au niveau du laboratoire MPA de l'université Abderrahmane Mira Bejaia.

✓ Mode opératoire

On commence par le nettoyage de la lame du réfractomètre en utilisant du papier absorbant. En suite, on a étalonné l'appareil par l'eau distillée dont l'indice de réfraction est égal à 1,33.

Par la suite, on dépose quelques gouttes d'huile à analyser dans la lame de réfractomètre et on règle le cercle de chambre sombre et claire dans la moitié, enfin on fait la lecture des résultats en prenant compte de la température.

✓ Expression de calcul

$$n^d_{20} = n^d_T + 0,00035 (T-20) \dots\dots\dots \text{Eq (II.4)}$$

Ou:

n^d_{20} : L'indice de réfraction à 20°C.

n^d_T : L'indice de réfraction à la température de l'analyse.

T : La température de l'échantillon pendant l'analyse.

$0,00035$: La variation de l'indice de réfraction des triglycérides par degré au voisinage de 20°C.



Figure II.6: Mesure de l'indice de refraction avec réfractomètre d'Abbé.

II.4.1.3 Couleur

✓ Définition

Couleurs ASTM D1500 présente une norme internationale prescrit une méthode de détermination visuelle de la couleur de certains produits pétroliers, tels que les huiles lubrifiantes, les combustibles de chauffage, les combustibles pour moteurs diesels et les cires de pétroles. Elle est limitée aux produits qui ne contiennent pas de colorants artificiels.

La détermination de la couleur des produits pétroliers s'effectue à l'aide d'un colorimètre comparative. On compare par transparence un échantillon du liquide à des étalons de verre coloré. L'échelle varie de 0.5 à 8 par pas de 0.5 allant du plus clair au plus foncé.

La couleur d'huile change progressivement au cours de son utilisation. La couleur foncée d'une HVU usagée est un très bon moyen d'apprécier son altération.

✓ Principe

La couleur est une caractéristique qui s'applique aux produits dits blancs mais, en réalité, plus ou moins colorés depuis le transparent au rouge foncé en passant par le jaune citron et jaune orange.

On détermine la couleur des huiles à l'aide d'un colorimètre **Lovibond** par comparaison avec une échelle de couleur.

✓ Mode opératoire

On agite l'échantillon de l'huile usage, ensuite on fait remplir à moitié une des éprouvettes du colorimètre avec l'une des l'huile. Puis on place l'éprouvette dans le compartiment central du calorimètre, sous le couvercle à charnier. Ensuite on doit remplir les deux autres avec de l'eau distillée et les placer dans les compartiments côté gauche et côté droite.

On ferme le couvercle et les met à l'abri de toute lumière extérieure. On allume la lampe et on tourne les disques en tournant les molettes et comparer la couleur de la prise d'essai avec celle des verres étalons de l'échelle qui varie de 0,5 à 8 par pas de 0,5 allant du plus clair au plus foncé comme le montre la **figure II.7**.

On déterminé celui dont la couleur s'harmonise le mieux avec l'échantillon d'huile analysé. Et si la couleur de l'échantillon se situe entre celle de deux verres. On note le numéro du verre le plus foncé.

Finalement, on fait comparer les valeurs trouvées avec les couleurs correspondantes suivant le **tableau II.4**.



Figure II.7: Mesure de la couleur avec le colorimètre.

Tableau II.4: Series des couleurs.

La valeur	La couleur
0,0	Transparent
0,5	Blanc eau
1,0	Blanc crème
2,0	Crème
2,5	Citron clair
3,0	Couleur citron
3,5	Orange
4,0	Orange marron
5,0	Couleur whisky
6,0	Rouge léger
6,5	Rouge
7,0	Rouge peu foncé
8,0	Rouge foncé

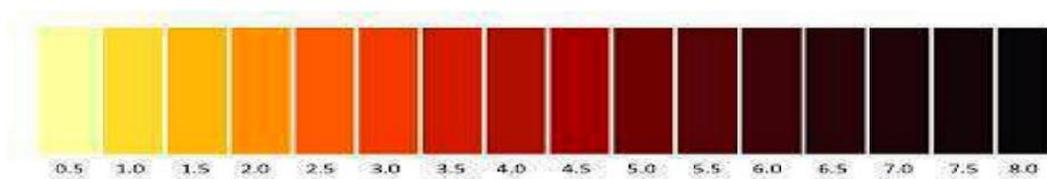


Figure II.8 : Échelle de la couleur démonstrative.

II.4.1.4 Potentiel d'hydrogène (pH)

✓ Définition

La principale préoccupation à propos du savon à l'heure actuelle est celle du pH, ce dernier sert à mesurer la concentration d'une solution aqueuse en ions H^+ . Il permet de mesurer le degré d'acidité ou de basicité d'une solution et varie de 0 à 14.

Si le pH est:

Supérieur à 7 la solution est dite basique

Egal à 7 la solution est dite neutre.

Inférieur à 7 la solution est dite acide.

La peau humaine à un pH de 5,5 en moyenne et la majorité des savons sont basique <7 .

✓ **Principe**

Le pH a été mesuré à l'aide d'un papier pH au niveau de laboratoire MPA de l'université Abderrahmane Mira Bejaia.

✓ **Mode opératoire**

On prend un petit volume de l'huile usagée ou bien biodiesel en suite on prend un peu de papier pH et on le plonge dans le bicher.

Le papier ce colore, on regarde sur la boîte papier pH la couleur qui correspond à celle du papier pour déterminer ca valeur.

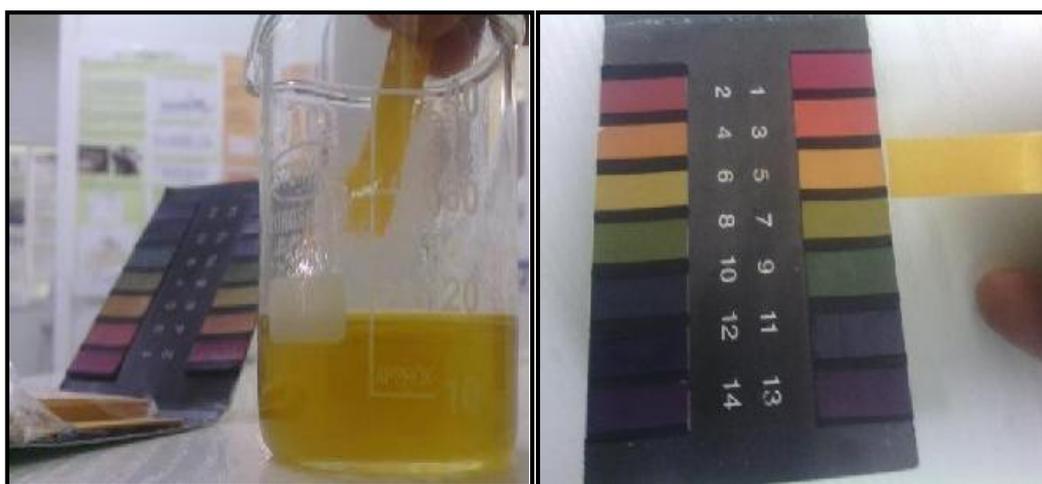


Figure II.9 Mesure du pH avec le papier pH.

II.4.1.5 Point d'éclair

✓ **Définition**

Une définition beaucoup plus simple serait la température à laquelle il faut porter l'échantillon pour que les vapeurs émises brûlent spontanément en présence d'une flamme. Cette température critique est appelée le point d'éclair. Le point d'éclair constitue un critère de sécurité lors des opérations de stockage, Il existe plusieurs appareils qui ont été mis au point par les industriels du pétrole pour mesurer le point d'éclair.

✓ **Principe**

La mesure du point d'éclair de notre huile et biodiesel est réalisée au niveau du laboratoire de la direction régionale NAFTAL de Bejaia. l'appareil que nous avons utilisé est présenté sur la **figure III.10**.

✓ **Mode operatorie**

On verse le produit dans le vase jusqu'au repère circulaire, on fixe le thermomètre dans un tube et on place le vase dans le bain de chauffage. On enflamme le dispositif d'allumage et on règle la hauteur de flamme (de 3-4mm), On place l'appareil dans un endroit de laboratoire où on peut voir l'éclair et où il n'y a pas de mouvement d'air. On chauffe le bain électrique, de façon que la température des produits de point d'éclair inférieur à 50°C s'élève de 1°C par minute et de façon que la température des produits avec le point d'éclair supérieur à 50°C s'élève à la vitesse de 5 à 6°C par minute.

On prend pour le point d'éclair la température marquée par le thermomètre à l'apparition de première la flamme bleue sur la surface du produit essayé.



Figure II.10: Appareil de mesure de point d'éclair.

II.4.2 Caractères chimiques

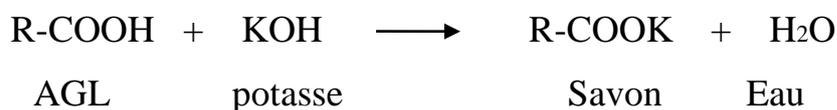
II.4.2.1 Indice d'acide

✓ **Définition**

L'acidité est le pourcentage d'acide gras libre dans la matière grasse (huile), elle est exprimée en pourcentage d'acide oléique. Il nous renseigne sur le degré d'hydrolyse [49].

✓ **Principe**

Consiste à la neutralisation uniquement des acides gras libres par une solution de KOH à chaud, en présence de phénolphtaléine, ces derniers se caractérisent par le virage de la couleur rose vers transparente.

✓ **Mode opératoire**

Dans un erlenmeyer, on pèse 10g de l'huile à analyser puis on rajoute 75ml de solution d'alcool neutralisée (éthanol); On ajoute quelques gouttes d'un indicateur coloré phénolphtaléine. On titre la solution avec le KOH à 0.1N jusqu'à l'apparition d'une coloration rose persistante (10 secondes) et on note le volume de KOH pour neutralisation.

✓ **Expression de calcul**

$$I_A = (M \times N \times V) (p \times 10) \dots\dots\dots \text{Eq (II.5)}$$

$$\text{Acidité \%} = I_A / 2 \dots\dots\dots \text{Eq (II.6)}$$

Ou:

M: masse molaire d'acide oléique = 282g/mol.

N: normalité de KOH à 0.1N.

V: volume de KOH nécessaire au titrage en ml.

P: poids de la prise d'essai en g.

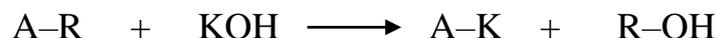
I_A: indice d'acide en mg de KOH/g MG.

II.4.2.2 Indice de saponification✓ **Définition**

L'indice de saponification correspond au nombre de milligrammes de potasse nécessaires pour saponifier les acides gras contenus dans un gramme de matière grasse. Cette valeur est d'autant plus élevée que les acides gras sont de faible poids moléculaire.

✓ **Principe**

Si l'on traite un ester par de la potasse suffisamment concentrée et chaude, on régénère suivant une réaction totale d'alcool, le sel de potassium de l'acide puis on forme un ester.

✓ **Mode opératoire**

On pese 2g d'huile à analyser que l'on introduit dans un ballon à fond rond puis on ajoute 25ml de solution KOH dans l'éthanol à 0.5N avec trois pierres pences; On porte le mélange à l'ébullition dans un chauffe ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux pendant une heure.

Après refroidissement, on récupère le mélange sans les pierres pences dans un bécher, on ajoute quelques gouttes de l'indicateur coloré (phénolphaléine) on titre la solution avec l'acide chlorhydrique HCl à 0.5 N jusqu'à la disparition de la couleur rose et réapparition de la couleur initiale du mélange (transparente), on note la chute de volume de HCl.

✓ **Expression de calcul**

L'indice de saponification est donné par la formule ci-dessous :

$$I_s = ((V_0 - V) \times N \times M) / P \dots \dots \dots \text{Eq (II.7)}$$

Ou:

V₀: volume de HCl utilisé pour l'essai à blanc en ml.

V: volume de HCl utilisé pour l'échantillon à analyser en ml.

P: prise d'essai en grammes.

N: la normalité de l'acide chlorhydrique HCl 0.5N.

I_s: Indice de saponification en mg de KOH/g MG

II.4.2.3 Taux d'impuretés

L'altération des corps gras peut être estimée par le calcul du pourcentage d'impuretés [50]. Le taux d'impuretés est donné par la relation suivante:

$$T_I = (I_A / I_s) \times 100 \dots \dots \dots \text{Eq (II.8)}$$

Ou:

I_A: Indice d'acide en mg de KOH/g MG.

I_s: Indice de saponification en mg de KOH/g MG.

T_I: Taux d'impuretés en %.



Chapitre III

Résultats et discussion

III.1 Optimisation de la réaction de la transestérification

Pour la détermination du rendement optimal de la réaction de transestérification méthanoïque, nous avons au préalable étudié les cinq paramètres d'où la durée de la réaction, la vitesse d'agitation, la température du milieu réactionnel, la quantité de catalyseur et le rapport massique en gramme [HVU : méthanol].

III.1.1 Effet de la durée de la réaction de transestérification

Pour la détermination du rendement optimal de la transestérification méthanoïque, nous avons étudié la durée de la réaction, en utilisant 1% du catalyseur basique (KOH), avec un rapport massique en gramme HVU : méthanol de [100:50], à 50°C et sous une agitation de 300tr /min avec une durée de réaction allant de 10 jusqu'à 120min.

III.1.1.1 Sur le rendement

L'évolution du rendement en biodiesel en fonction du temps de réaction est représentée sur la **Figure III.1**.

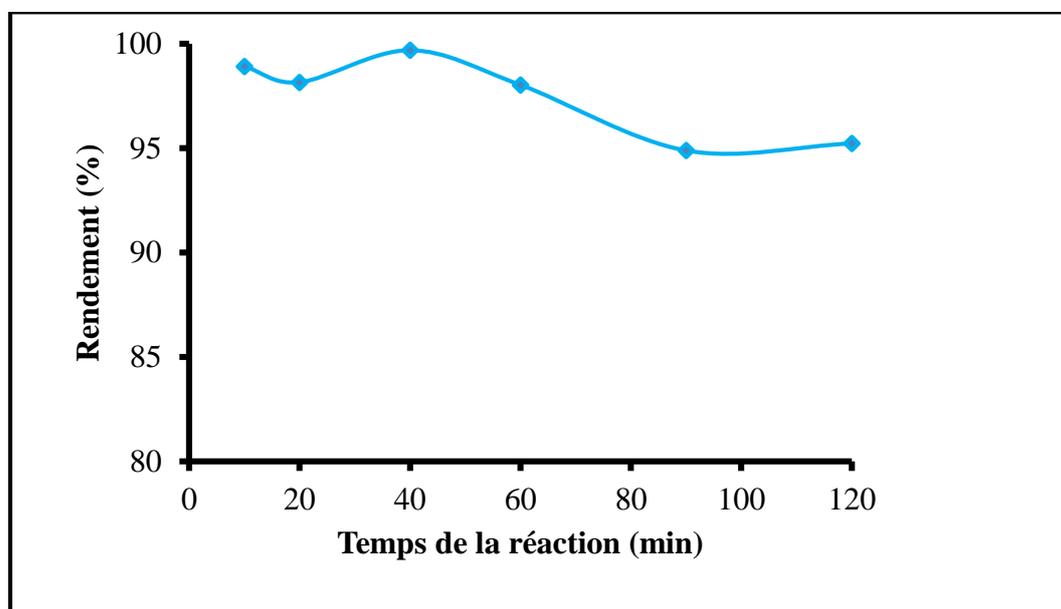


Figure III.1 : Effet de la durée de la réaction sur le rendement.

La **Figure III.1** montre que **98%** des esters méthyliques sont produits après 10min de réaction. En effet, dans un premier temps, la réaction se déroule lentement à cause de la forte

viscosité du mélange, la faible solubilité des réactifs et de la dispersion de l'alcool dans l'huile. Une fois la réaction est déclenchée, les produits sont plus miscibles avec le méthanol et moins visqueux, ce qui favorise manifestement une réaction rapide. Après un certain temps, (supérieur à 40min), quasiment toute l'huile sera transformée en esters méthyliques, pour un rendement maximal de **99,69%**. Par contre, la durée de réaction est très longue (supérieure à 60min) et entraîne une baisse du rendement à cause de la réaction inverse de la transestérification (estérification), avec une perte d'esters et la formation de savons. Ainsi, toutes les réactions ont été conduites pour une durée de 60min.

On constate que ces résultats sont en concordance avec les résultats trouvés par chamoumi. M dans une étude sur l'optimisation de la production du biodiesel à partir d'huiles de micro-algues et des huiles usagées [51].

III.1.1.2 Sur la densité

La figure suivante représente l'évolution de la densité en fonction de la durée de réaction.

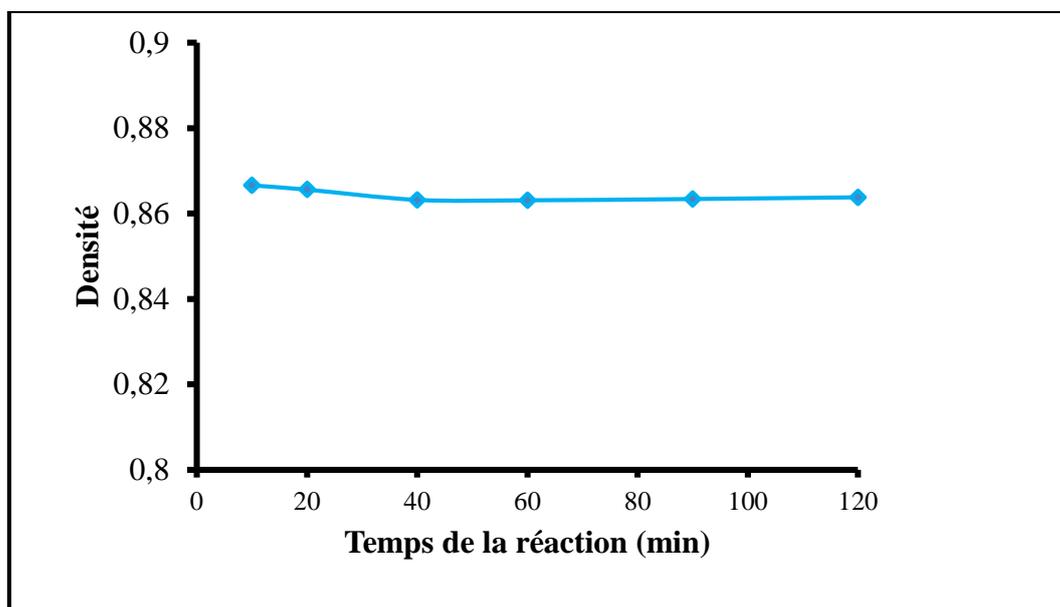


Figure III.2 : Évolution de la densité de biodiesel en fonction de la durée de la réaction.

La **Figure III.2** montre que la réaction de transestérification est effectuée à des divers temps, la densité du biodiesel a diminué légèrement au cours du temps progressivement. Après un certain temps $t=40$ min la densité commence à se stabiliser **$d=0,8631$** .

III.1.2 Effet de la vitesse d'agitation

L'effet de la vitesse d'agitation a été étudié à une température de 50°C ; un rapport massique en gramme HVU : méthanol de [100:50], une quantité de KOH à 1% de la masse de l'huile usagée et un temps de réaction d'une heure ont été retenus en termes des conditions opératoires.

III.1.2.1 Sur le rendement

La **Figure III.3** représente l'évolution du rendement de la réaction en fonction de la vitesse d'agitation.

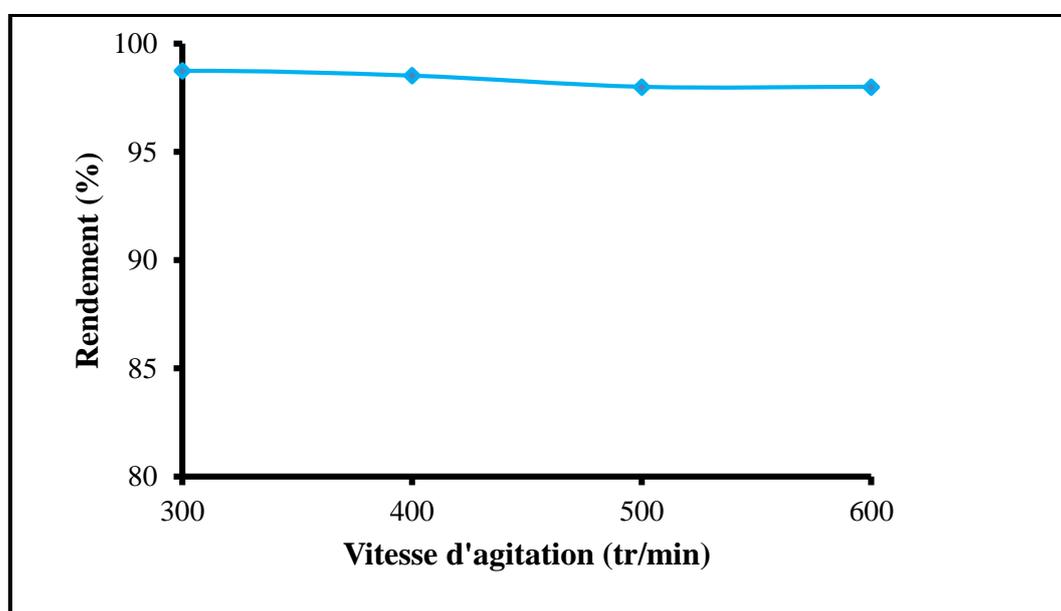


Figure III.3 : Effet de la vitesse d'agitation sur le rendement.

Tout d'abord, on a manipulé avec 100 et 200tr/min, puis on a obtenu un mélange hétérogène à cause de la forte viscosité de l'huile (deux phases immiscibles), c'est-à-dire, y'a pas d'échange total entre les réactifs.

D'après la **Figure III.3**, Au-delà 200tr/min le rendement de la transestérification méthanoïque est stable avec la vitesse d'agitation alors, on a travaillé avec 300tr/min pour économiser l'énergie. Cette vitesse correspond à un rendement **98,74%** et est considérée comme vitesse optimale utilisée pour toutes les manipulations réalisées en suite.

III.1.2.2 Sur la densité

La **Figure III.4**, représente l'évolution de la densité en biodiesel en fonction de la vitesse d'agitation.

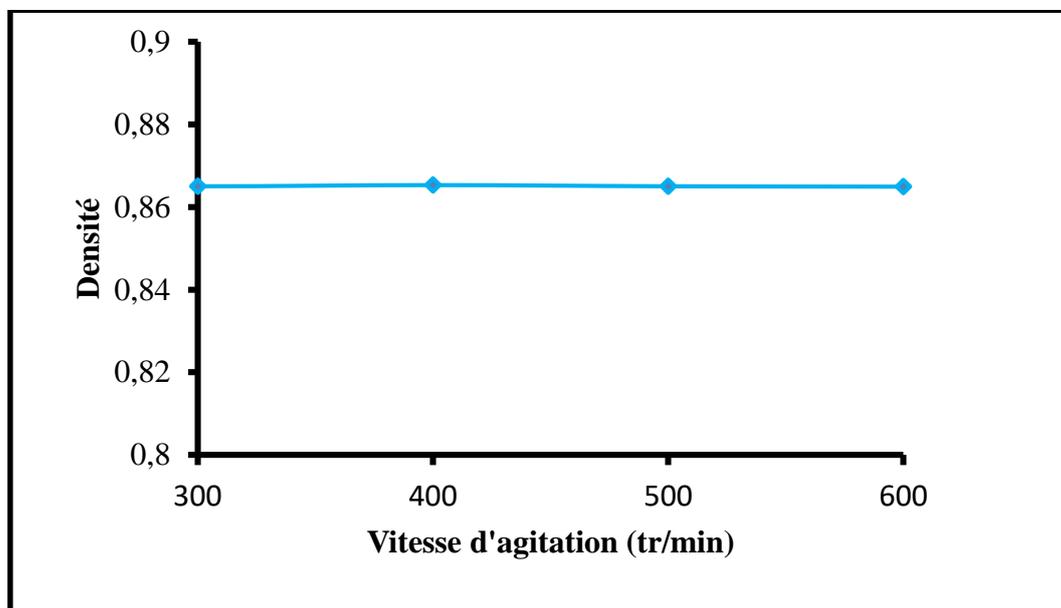


Figure III.4 : Évolution de la densité de biodiesel en fonction de la vitesse d'agitation.

D'après la **Figure III.4**, on remarque qu'il y a une stabilité de la densité, donc on peut constater que la vitesse d'agitation n'influence pas sur la densité de biodiesel.

III.1.3 Effet de la température du milieu réactionnel

La température est un paramètre très important dans le rendement et la modulation de la vitesse de la réaction de transestérification, réaction pouvant avoir lieu même à température ambiante. La plupart des réactions de transestérification sont conduites au voisinage de la température d'ébullition de l'alcool utilisé lorsque la catalyse est basique. Dans notre cas, la température d'ébullition du méthanol étant de 65°C, les réactions sont réalisées généralement entre 40 et 70°C,

L'évolution de la transformation de l'HVU en esters méthyliques s'est effectuée dans les conditions opératoires suivantes : une vitesse d'agitation de 300tr/min, un rapport massique en gramme HVU : méthanol de [100:50] en gramme, avec 1% du catalyseur (KOH) et un temps réactionnel de 60min.

Cette transformation a été étudiée à différentes températures : 30, 40, 50, 60, 70 et 80°C.

III.1.3.1 Sur le rendement

La **Figure III.5**, montre l'influence de la température sur le rendement des esters méthyliques au cours de la réaction de transestérification de l'huile usagée.

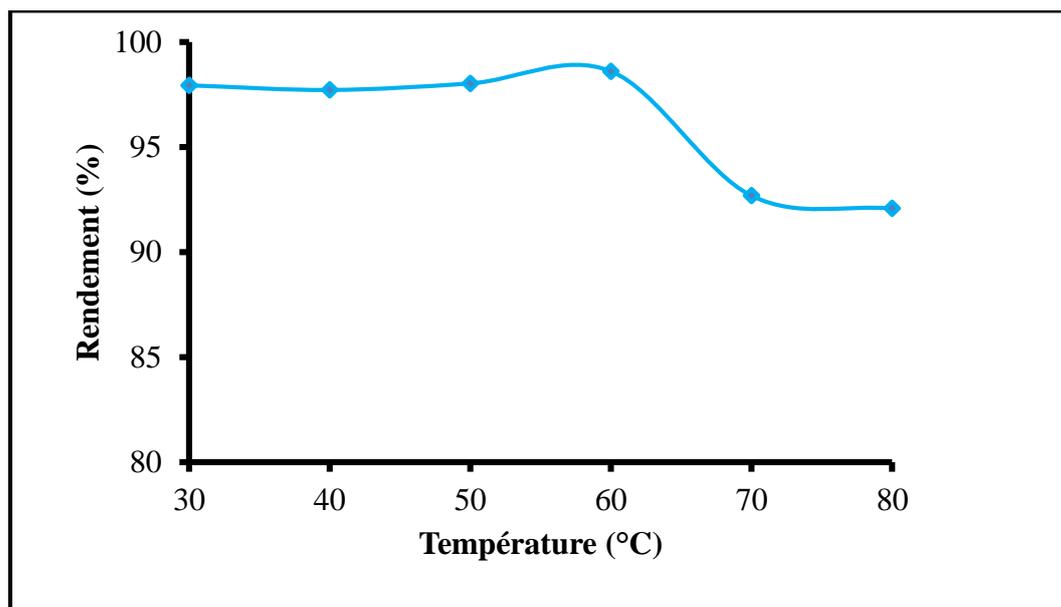


Figure III.5 : Effet de la température du milieu réactionnel sur le rendement.

Ces résultats expérimentaux montrent que le taux de transformation de l'huile végétale usagée en esters méthyliques est stable à basses températures (inférieures à 50°C) pour un rendement de **99,69%**. Au-delà de 50°C, la quantité de méthanol présente dans le milieu réactionnel liquide est légèrement plus faible, en raison de son évaporation (les pertes) ; Ce qui explique la baisse du rendement à des températures hautes.

On constate que ces résultats sont en concordance avec les résultats trouvés par Chamoumi. M, dans une étude sur l'optimisation de la production du biodiesel à partir d'huiles de micro-algues et des huiles usées [51].

III.1.3.2 Sur la densité

La **Figure III.6** représente l'évolution de la densité en biodiesel en fonction de la température de milieu réactionnel.

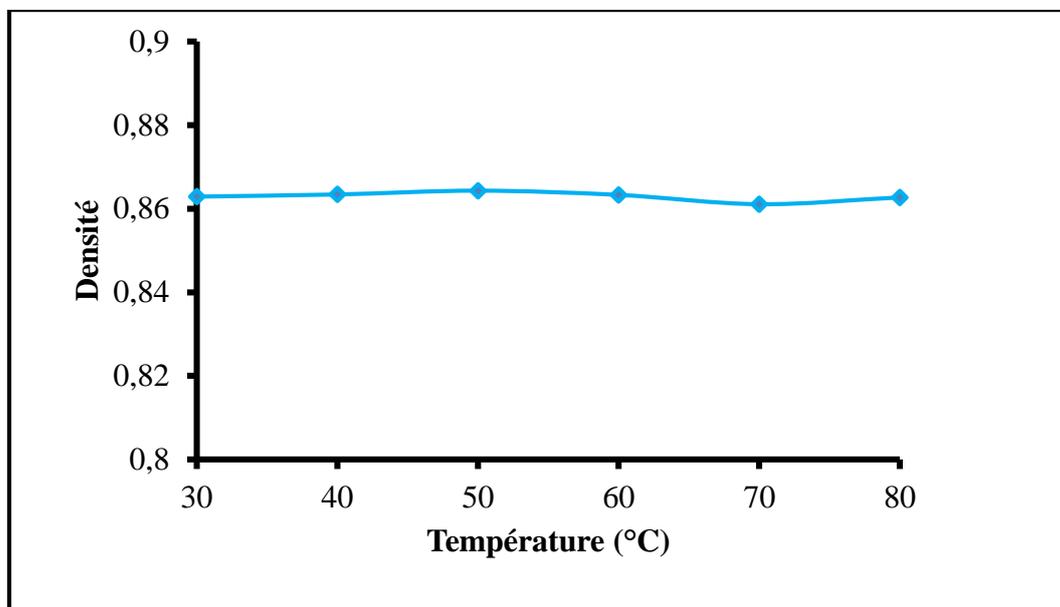


Figure III.6 : Évolution de la densité de biodiesel en fonction de température du milieu réactionnel.

D'après la **Figure III.6**, on remarque qu'il y a une stabilité de la densité, pour cela on déduit que la température n'influence pas sur la densité du biodiesel.

III.1.4 Effet de la quantité du catalyseur

Le catalyseur est un paramètre important dans la réaction de transestérification, on a utilisé l'hydroxyde de potassium (KOH) comme catalyseur, en raison de sa réactivité, sa disponibilité et son utilisation fréquente même à l'échelle industrielle.

Il est important d'optimiser la quantité du catalyseur utilisé afin de contrôler, après avoir étudié les autres paramètres. Par contre, si cette quantité est insuffisante, cela entraînerait une réaction incomplète de transestérification et de plus, une quantité trop grande de catalyseur provoquerait une baisse du rendement et favoriserait la réaction de saponification.

Pour étudier l'effet de la quantité de catalyseur sur le rendement du biodiesel, on a effectué une série de réactions de transestérification de l'HVU, on a utilisé les différentes quantités de catalyseur, allant de 0,4 jusqu'à 1,4%, pour un temps de réaction de 60 min, à une température de 50°C, un rapport massique HVU : méthanol [100 : 50] en gramme et sous une agitation de 300tr /min.

III.1.4.1 Sur le rendement

La **Figure III.7** montre l'évolution du rendement en biodiesel en fonction du pourcentage massique du catalyseur.

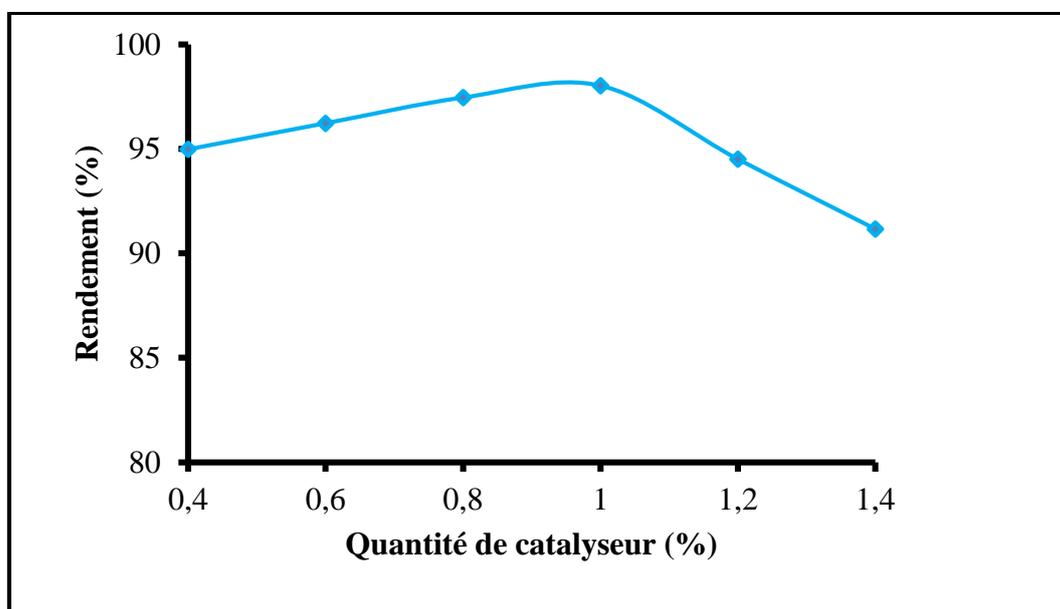


Figure III. 7 : Effet de la quantité du catalyseur sur le rendement.

La **Figure III.7**, montre l'effet de la concentration du catalyseur sur la réaction à 50°C, en utilisant un rapport massique HVU : méthanol [100 : 50] en gramme et une vitesse d'agitation de 300tr/min, pendant 60min de réaction.

Nous constatons que l'augmentation du taux du catalyseur dans la réaction permet d'obtenir de bons rendements de conversion. Le meilleur rendement est de **98,03%**, obtenu pour une réaction avec **1%** en masse de catalyseur par rapport à l'huile usagée (100g). Nous constatons aussi qu'une augmentation du taux du catalyseur au-delà de cette valeur entraîne une diminution du rendement et l'ester méthyliques devient un peu trouble à cause de la réaction de saponification.

En effet, une grande quantité du catalyseur dans la réaction entraîne la formation du savon. Une partie des acides gras de l'huile usagée réagit avec le catalyseur KOH pour former du savon, ce qui signifie que cette fraction du catalyseur n'est donc plus disponible pour la transestérification.

On constate que ces résultats sont en concordance avec les résultats trouvés par Chamoumi. M dans une étude sur l'optimisation de la production du biodiesel à partir d'huiles de micro-algues et d'huiles usées [51].

III.1.4.2 Sur la densité

Les résultats de l'évolution de la densité est reportés dans la **Figure III.8** suivante :

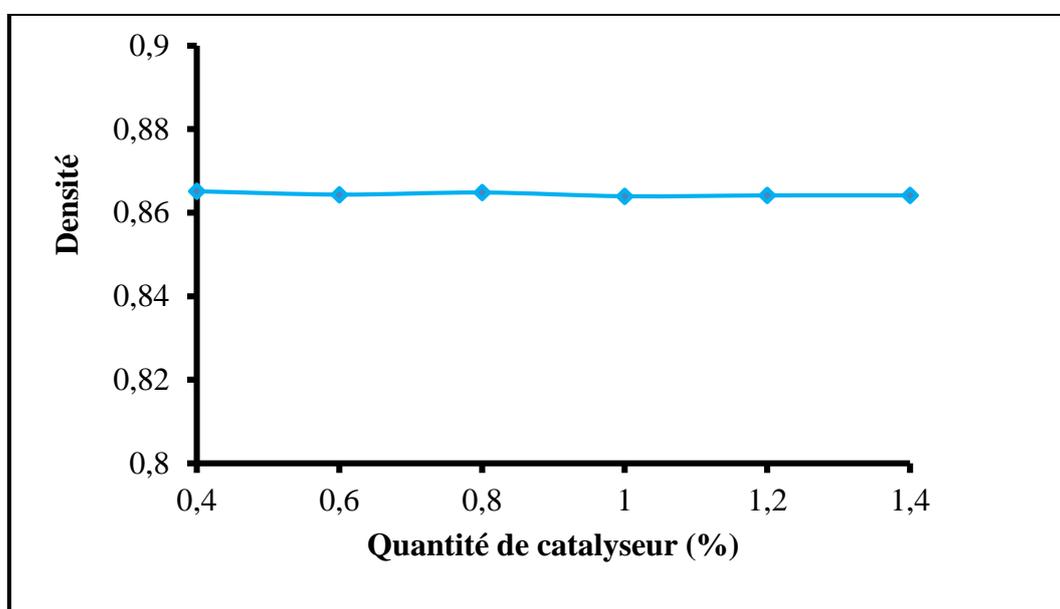


Figure III.8 : Évolution de la densité de biodiesel en fonction de la quantité du catalyseur.

La **figure III.8**, montre qu'il y a une stabilité de la densité $d = 0,8646$ donc la quantité de catalyseur n'influence pas sur la densité de biodiesel.

III.1.5 Effet du rapport massique HVU : méthanol

Divers rapports massique en gramme HVU : méthanol d'où [130:20], [120:30], [110:40], [100:50] et [90:60] ont été testés, les autres conditions opératoires restant inchangées

et maintenues à leur optimum, pour un temps de réaction de 60 min, à une température de 50°C, 1% de la masse d'huile en catalyseur basique KOH et sous une agitation de 300tr /min.

III.1.5.1 Sur le rendement

La **Figure III.9** présente l'évolution du rendement de la transestérification en fonction du rapport massique [HVU : méthanol].

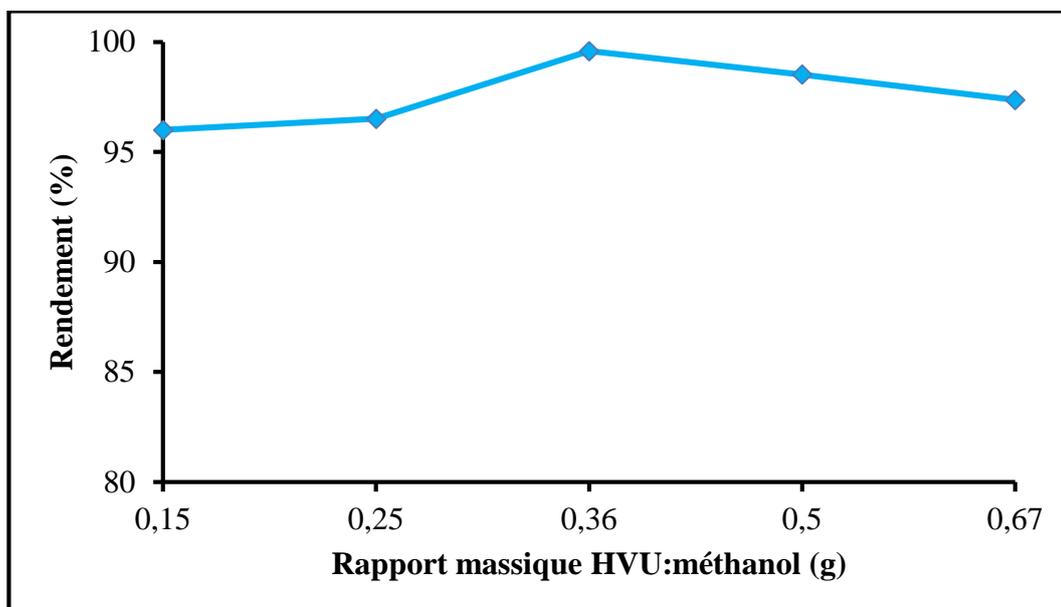


Figure III.9 : Effet du rapport massique [HVU : méthanol] sur le rendement.

Le rendement du biodiesel augmente lorsque le ratio molaire est supérieur à [130:20] en gramme et atteint un rendement supérieur à 99,59% pour un rapport massique HVU : méthanol de [110:40] en gramme. Cependant, l'augmentation du ratio au-delà de [90:60] en gramme rend la séparation post-réactionnelle des phases (glycérol/phase riche en esters méthyliques) plus difficile, car la miscibilité du glycérol, dans la phase enrichie en esters, augmente en raison d'une quantité plus élevée en alcool (le prix de revient de la réaction augmente).

III.1.5.2 Sur la densité

La **Figure III.10** représente l'évolution de la densité en fonction du rapport massique en gramme [HVU : méthanol].

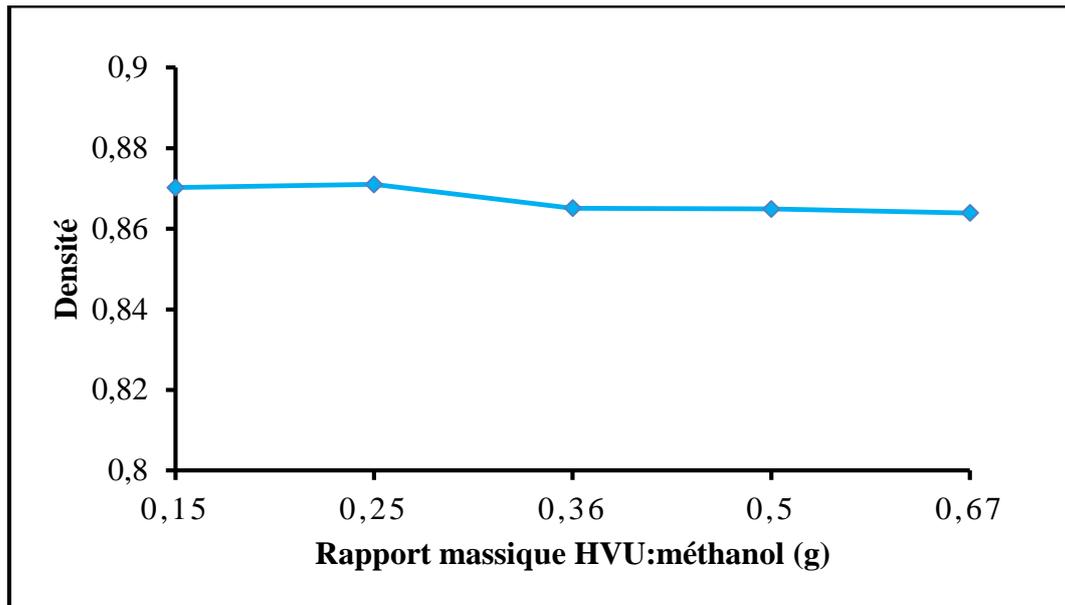


Figure III.10 : Évolution de la densité de biodiesel en fonction du rapport massique [HVU : méthanol].

La densité du biodiesel est stable lorsque le rapport massique est inférieur à [120:30] en gramme ($d=0,8714$) pour un rapport molaire HVU : méthanol de [120:30] en gramme.

Au-delà de [120:30] en (g), la **Figure III.10** montre une diminution de la densité. En effet, une grande quantité d'alcool dans la réaction entraîne une formation de biodiesel plus léger.

III.2 Propriétés physico-chimiques de l'huile usagée

III.2.1 Analyses physiques

III.2.1.1 Densité

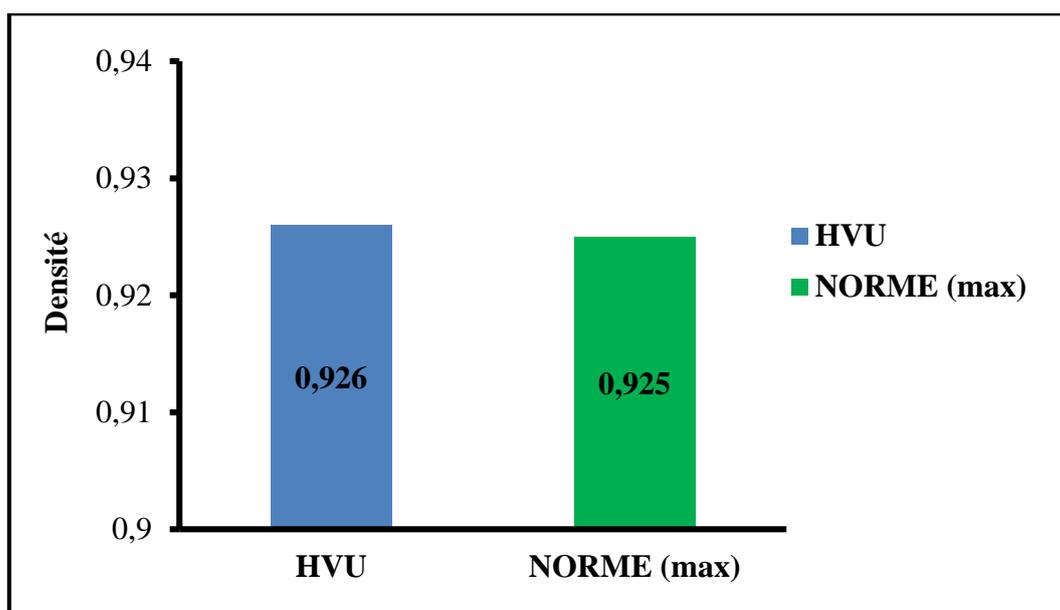
La densité de l'huile végétale usagée, mesurée selon la norme ASTM 1298, a été réalisée au niveau du laboratoire de la direction régionale NAFTAL de Bejaïa. Elle est mesurée à l'aide d'un densimètre.

Les densités à 20°C sont calculées d'après l'**Eq (II.3)**, mentionnée dans le chapitre II.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau III.1 : Résultats d'analyse de densité de l'huile usagée comparée à la norme.

Type d'huile	HVU	Huile raffinée fraîche (la norme)
Densité à 20°C	0,926	[0,909 - 0,925]

**Figure III.11** : Densité de l'huile usagée comparée à la norme.

D'après les résultats affichés sur la **Figure III.11**, on peut remarquer que la densité est élevée par rapport à la norme établie par le "codex STAN 210-1999" pour les huiles raffinées [0,918 – 0,925] [52].

La différence enregistrée entre la densité de l'huile pure et celle de l'huile usagée est peut être due à l'utilisation des températures élevées entre 160°C et 180°C lors de la friture et en présence d'eau et d'oxygène. Les triglycérides subissent un grand nombre de réactions complexes qui peuvent être classées en trois grandes familles : oxydation, polymérisation et hydrolyse.

III.2.1.2 Indice de réfraction

C'est une grandeur sans dimension caractéristique d'un milieu, décrivant le comportement de la lumière dans celui-ci ; Elle dépend de la longueur d'onde de la lumière

incidente, de la température à laquelle la mesure est réalisée et de la composition exacte du matériau (présence d'impuretés). Elle est mesurée à l'aide d'un réfractomètre d'Abbé.

Les indices de réfractons à 20°C sont calculés d'après l'Eq (II.4), mentionnée dans le chapitre II.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.2 : Résultats d'analyse de l'indice de réfraction de l'huile usagée comparé à la norme.

Type d'huile	HVU	Huile raffinée fraîche (la norme)
Indice de réfraction à 20°C	1,4771	[1,4661 – 1,470]

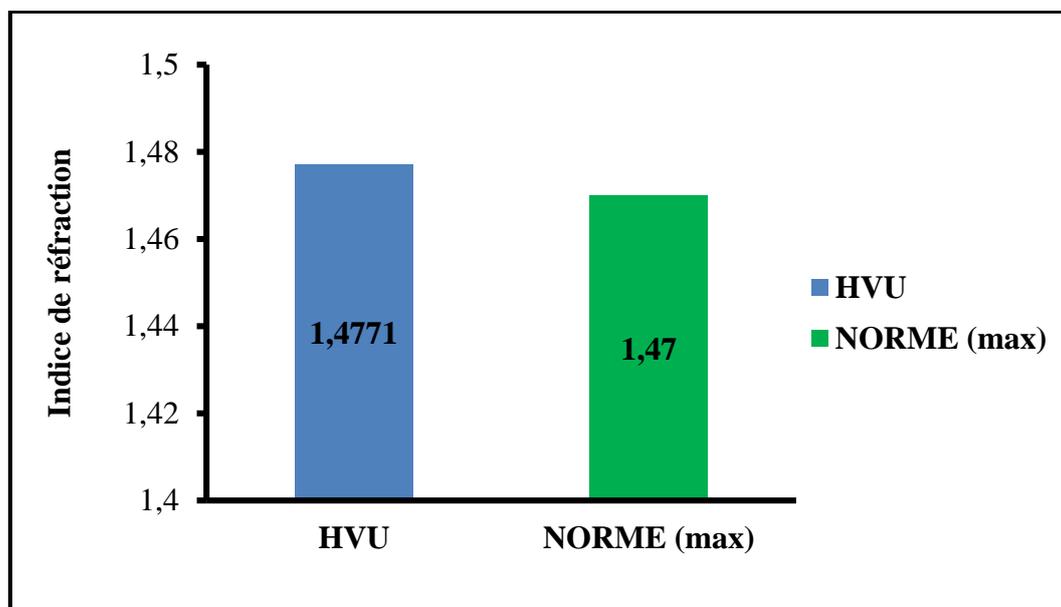


Figure III.12 : Indice de réfraction de l'huile usagée comparé à la norme.

L'indice de réfraction des huiles a été mesuré à une température de 20°C. D'après les résultats expérimentaux, on peut remarquer que l'indice de réfraction de l'huile usagée est élevé par rapport à la norme établie par le "codex STAN 210-1999" pour les huiles raffinées 1,4717max, et cela à cause de la présence des impuretés dans l'huile usagée [52].

III.2.1.3 Point d'éclair

La mesure de point d'éclair de l'huile usagée, selon la norme PNA004/064, a été réalisée au niveau du laboratoire de la direction régionale NAFTAL de Bejaïa,

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.3 : Résultats d'analyse du point d'éclair de l'huile usagée comparé à la norme.

Type d'huile	HVU	Huile raffinée fraîche (la norme)
Point d'éclair (°C)	113	[220 – 350]

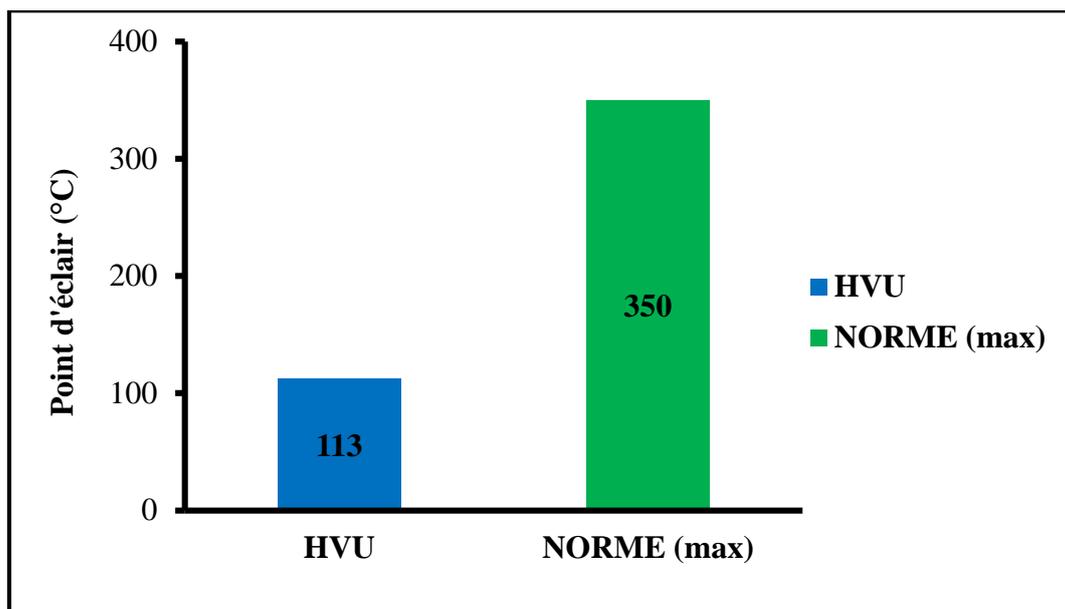


Figure III.13 : Point d'éclair de l'huile usagée comparé à la norme.

La température du point d'éclair de l'huile usagée a été estimée à 177,5°C, valeur inférieure à celle du point d'éclair usuel des huiles végétales, généralement comprise entre 220 à 350°C [53]. Cependant, ce résultat permet l'utilisation de cette huile en tant que matière première pour la synthèse du biodiesel.

III.2.2 Analyses chimiques

Les caractéristiques chimiques de l'huile usagée sont réalisées au niveau de laboratoire MPA de l'université Abderrahmane Mira Bejaia.

III.2.2.1 Indice d'acide

L'indice d'acide caractérise l'état d'altération de l'huile par hydrolyse.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

L'indice d'acide est calculé d'après l'Eq (II.5), mentionnée dans le chapitre II.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.4 : Résultats d'analyse de l'indice d'acide de l'huile usagée comparé à la norme.

Type d'huile	HVU	Huile raffinée fraîche (la norme)
Indice d'acide (mg de KOH/g MG)	1,34	0,6 max

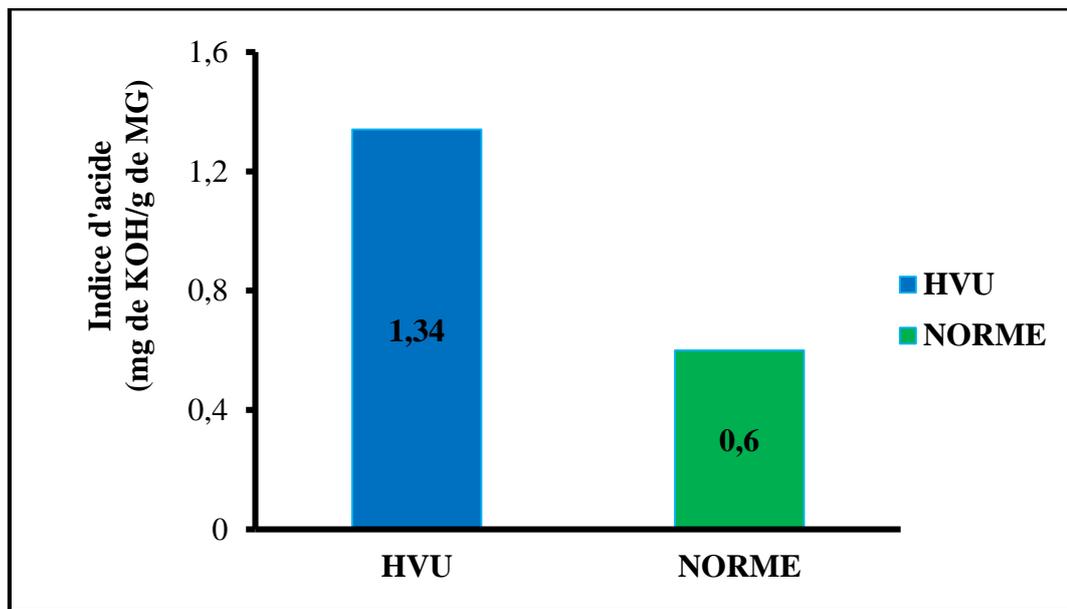


Figure III.14 : Indice d'acide de l'huile usagée comparé à la norme.

A partir de l'indice d'acide, on déduit l'acidité de notre huile usagée on appliquant l'Eq (II.6), citée au chapitre II.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.5 : Résultats d'analyse d'acidité de l'huile usagée comparée à la norme.

Type d'huile	HVU	Huile raffinée fraîche (la norme)
Acidité (%)	0,67	0,3 max

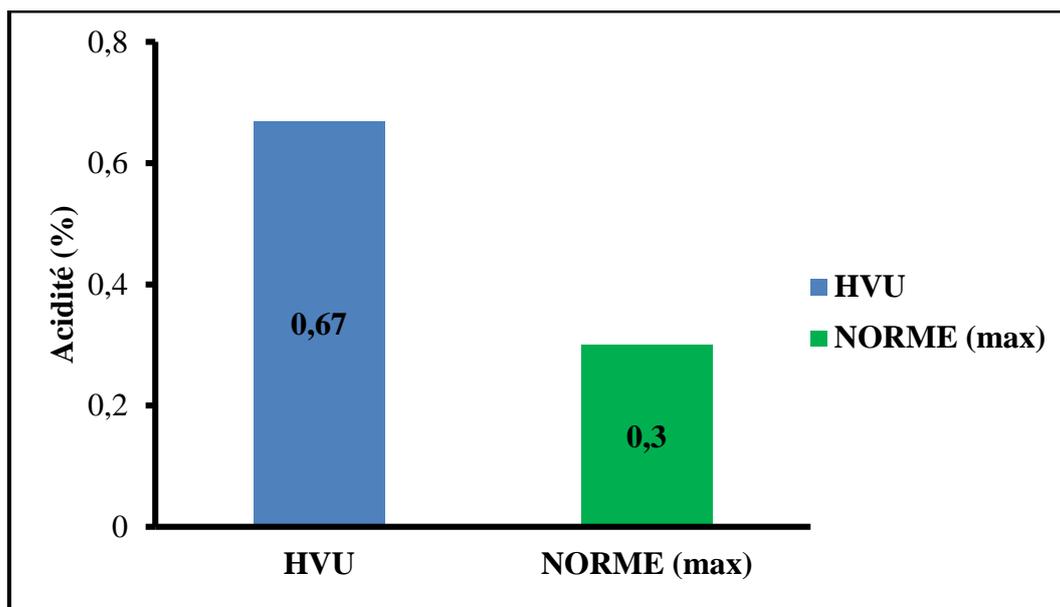


Figure III.15 : Acidité de l'huile usagée comparée à la norme.

D'après les résultats consignés dans les figures III.14 et III.15, l'indice d'acide de l'huile usagée est de 1.34mg de KOH/g MG .On remarque qu'il est très élevé par rapport aux normes du "Codex STAN 210-1999" qui fixe une valeur inférieure à 0.6mg de KOH/g MG pour les huiles raffinées [52].

L'indice d'acide est fonction d'acides gras libres et caractérise l'état d'altération de l'huile par hydrolyse. La figure III.15, montre que l'huile pure présente une acidité assez faible par rapport aux huiles végétales usagées qui sont des huiles oxydés et contiennent des acides gras libres, formés durant la cuisson ou le stockage, alors qu'une huile de bonne qualité a un faible taux d'acidité.

La valeur d'indice d'acide mesurée montre qu'il y a formation de peroxydes. Cette valeur confirme la différence de teneur en acide gras et l'état d'altération avancé de cet échantillon. Ceci pourrait être expliqué par le fait qu'une partie de l'eau dissoute, qui apparaît peu à peu dans l'huile, réagit avec les produits d'oxydation, en particulier les acides, en formant des liaisons hydrogènes [54-56].

L'acidité de notre huile est de (0,67%), elle est très élevée par rapport aux normes du "Codex STAN 210-1999" qui fixe une valeur inférieure à 0,3% pour les huiles raffinées [52].

Nous avons obtenu un indice d'acide relativement élevé, ce résultat permet d'orienter nos travaux vers la catalyse basique afin de transestérifier l'huile usagée, dans le but de diminuer l'acidité du mélange réactionnel.

III.2.2.2 Indice de saponification

L'indice de saponification d'un corps gras est d'autant plus élevé que la chaîne carbonée des acides gras est courte.

L'indice de saponification est calculé d'après l'Eq (II.7), mentionnée dans le chapitre II.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.6 : Résultats d'analyse de l'indice de saponification de l'huile usagée comparé à la norme.

Type d'huile	HVU	Huile raffinée fraîche (la norme)
Indice de saponification (mg de KOH/g MG)	219,81	[188 – 195]

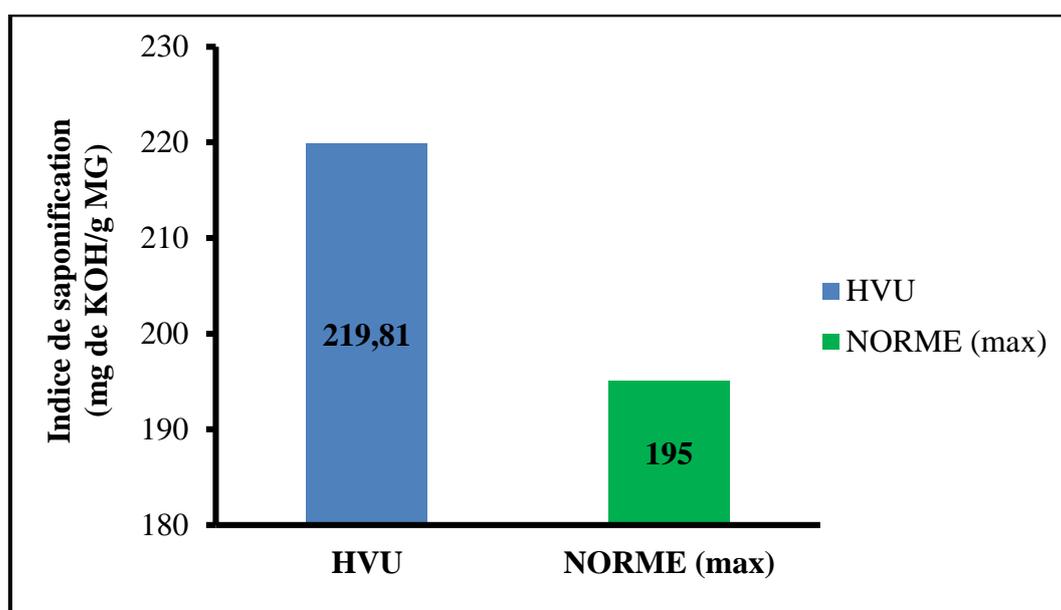


Figure III.16 : Indice de saponification de l'huile usagée comparé à la norme.

On constate que le résultat trouvé, 219,81 mg de KOH / g MG, est élevé par rapport à la norme établie par le “codex STAN 210-1999” pour les huiles raffinées (188– 195 mg KOH / g MG) [52].

Nous remarquons que l'indice de saponification de l'huile pure est inférieur aux huiles usagées, cela est dû au raffinage et au traitement de l'huile pure par rapport aux autres huiles.

En effet, un indice de saponification faible correspond donc à des acides gras comportant une chaîne de carbone plus longue. Un indice de saponification élevé se traduit par un taux élevé d'acides gras à courte chaîne et une teneur en glycérol plus importante [57].

III.2.2.3 Taux d'impureté

À partir de l'indice de saponification et d'acide, on peut déduire le taux d'impuretés d'huile usagée en appliquant l'Eq (II.8), citée au chapitre II.

Le résultat du taux d'impureté est présenté dans la figure ci-dessous :

Tableau III.7 : Résultats d'analyse de taux d'impureté de l'huile usagée comparé à la norme.

Type d'huile	HVU	Huile raffinée fraîche (la norme)
Taux d'impureté (%)	0,61	[0,176 – 0,238]

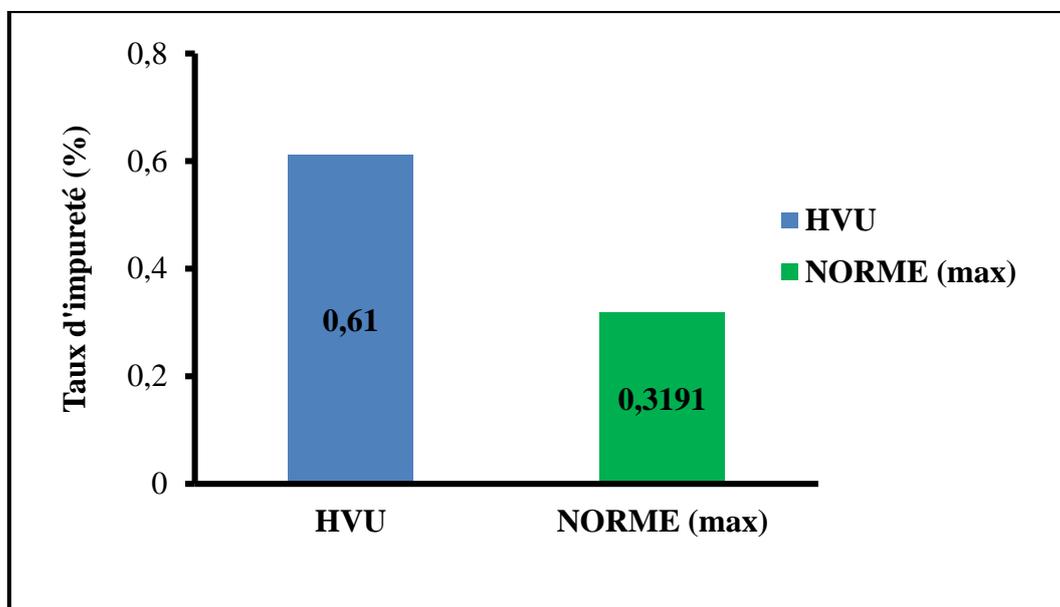


Figure III.17 : Taux d'impureté de l'huile usagée comparé à la norme.

D'après le résultat obtenu (0,61%), on déduit que le taux d'impureté est élevé par rapport aux résultats obtenus par Bourachouche. K et Boudei. A, dans une étude sur la caractérisation des huiles végétales usagées [58].

Donc cette huile est dégradée et considérée comme un déchet.

III.3 Propriétés physico-chimiques du biodiesel

III.3.1 Analyses physiques

III.3.1.1 Densité

La densité du diesel conventionnel, mesurée selon la norme ASTM 1298, a été réalisée au niveau du laboratoire de la direction régionale NAFTAL de Bejaïa. Elle est mesurée à l'aide d'un densimètre.

Les densités à 15°C sont calculées d'après l'Eq (II.2), mentionnée dans le chapitre II.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau III.8 : Résultats d'analyse de la densité.

Échantillon	Biodiesel	Diesel conventionnel
Densité à 15°C	0,8739	[0,810-0,860]

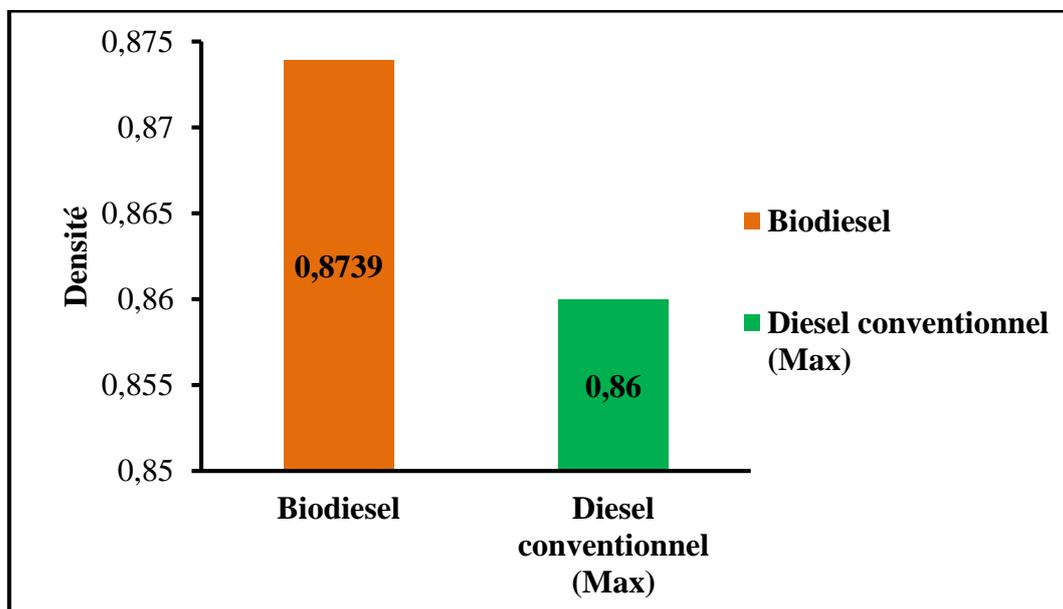


Figure III.18 : Histogramme des différentes densités du biodiesel et du diesel conventionnel.

La valeur de la densité du biodiesel produit est de 0,8739 à 15°C selon la norme ASTM 1298. Cette valeur est presque identique à celles du bulletin d'analyse établi par NAFTAL pour le gasoil, dont la valeur varie entre 0,810 et 0,860 selon la norme NA 417.

III.3.1.2 Indice de réfraction

L'indice de réfraction est l'une des déterminations les plus précises qui peut servir à la différenciation de deux produits très proches.

L'indice de réfraction à 20°C est calculé d'après l'Eq (II.4), mentionnée dans le chapitre II.

Le résultat de l'indice de réfraction obtenu est représenté dans le tableau suivant :

Tableau III.9 : Résultats d'analyse de l'indice de réfraction.

Échantillon	Biodiesel	Diesel conventionnel
Indice de réfraction à 20°C	1,4585	1,4668

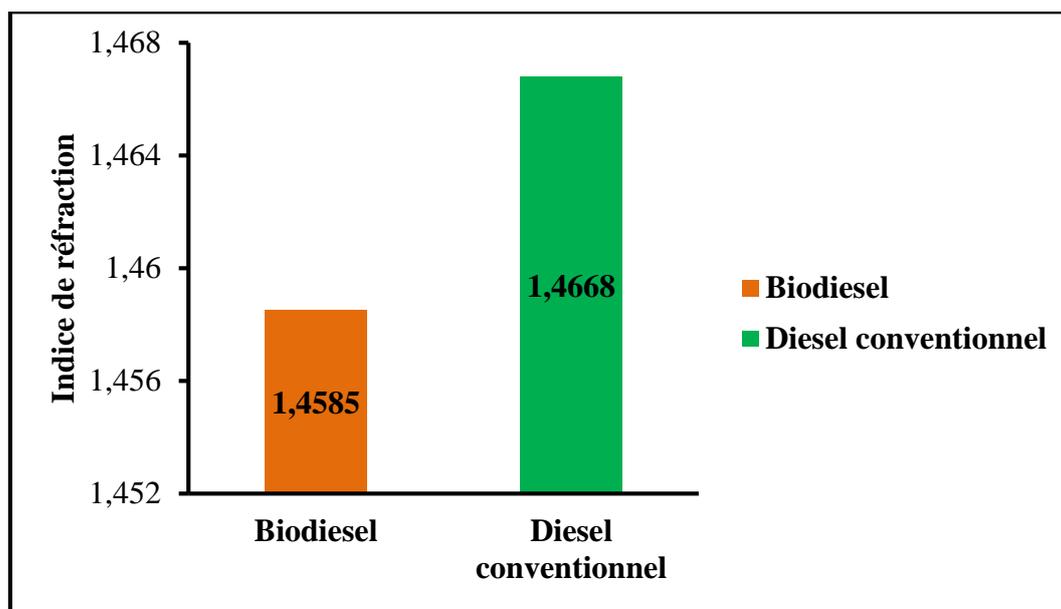


Figure III.19 : Histogramme des différents indices de réfraction du biodiesel et du diesel conventionnel.

D'après la figure ci-dessus, on constate que l'indice de réfraction du biodiesel est proche de celui du diesel conventionnel, trouvé par Irina N et al dans une étude sur l'estimation de l'indice de réfraction du diesel et du biodiesel [59].

III.3.1.3 Couleur

Le tableau suivant présentée les couleurs des trois échantillons mesurées à l'aide du colorimètre selon la norme NA 1145. Les résultats sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau III.10 : Résultats d'analyse de la couleur.

Échantillon	Biodiesel	Diesel conventionnel
Numéro de la Couleur	2	2,5 Max
Couleur		

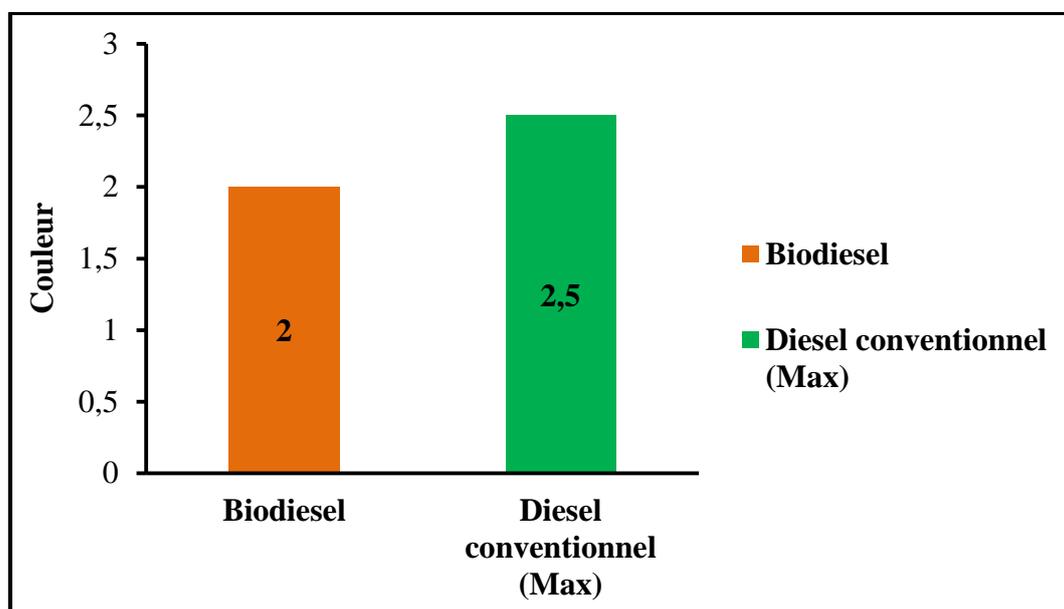


Figure III.20 : Histogramme des différentes couleurs du biodiesel et du diesel conventionnel.

D'après les résultats obtenus, on constate que la couleur du biodiesel produit ne dépasse pas la norme établie par NAFTAL pour le gasoil, dont la valeur maximal est de 2,5 selon la norme NA 1145.

III.3.1.4 Potentiel d'hydrogène pH

Le pH est un paramètre qui permet de mesurer l'acidité ou la basicité du biodiesel.

Nous avons mesuré le pH de Biodiesel en utilisant le papier pH, les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau III.11 : Résultats d'analyse de pH.

Échantillon	Biodiesel	Diesel conventionnel
pH	[6-7]	6,5

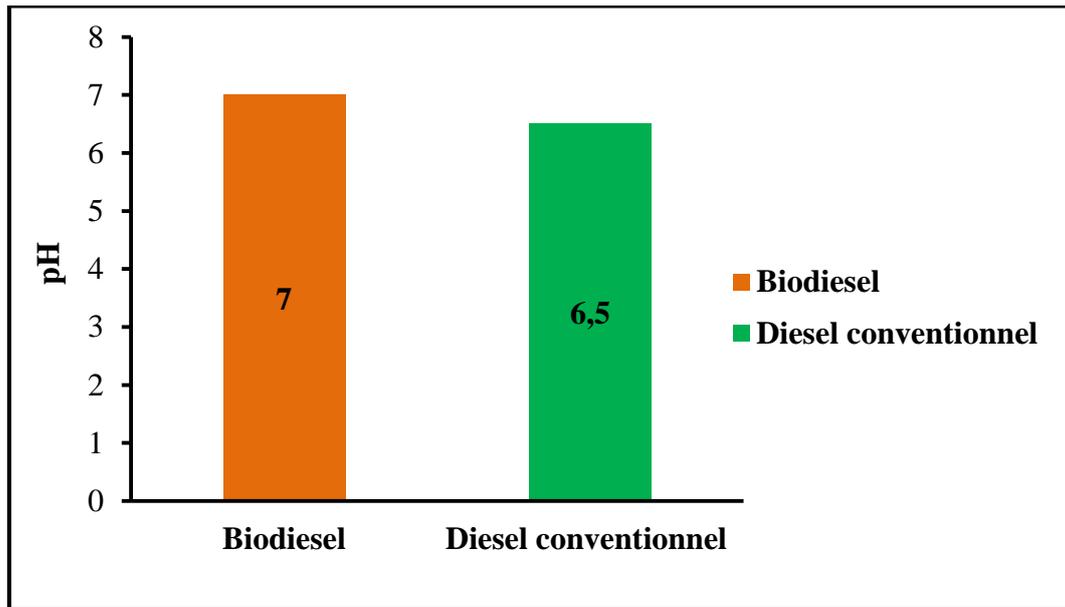


Figure III.21 : Histogramme des différents pH du biodiesel et du diesel conventionnel.

D'après la **Figure III.21** on constate que le pH du biodiesel est très proche de celui du diesel conventionnel, trouvé par **Irina N et al** dans une étude sur l'estimation de l'indice de réfraction du diesel et du biodiesel [59].

En Effet, notre biodiesel n'influence pas sur le fonctionnement du moteur (évite la corrosion du métal).

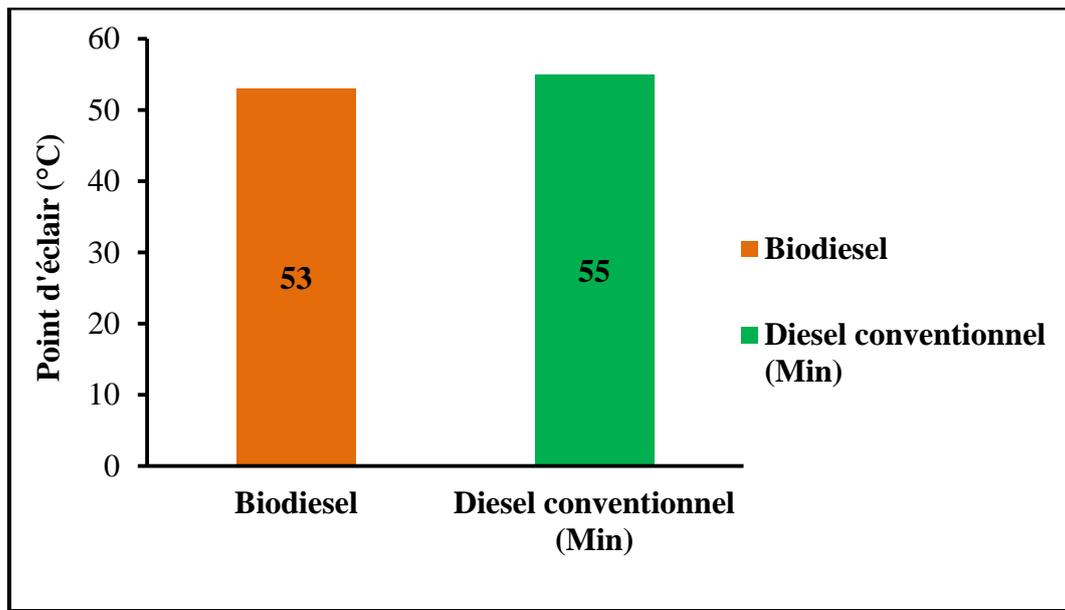
III.3.1.5 Point d'éclair

Le point éclair est la température la plus basse à laquelle l'application d'une flamme d'essai provoque l'allumage d'une portion de vapeur dans des conditions d'essai spécifiées.

Les valeurs des points éclair sont données dans le Tableau ci-dessous :

Tableau III.12 : Résultats d'analyse de point d'éclair.

Échantillon	Biodiesel	Diesel conventionnel
Point d'éclair (°C)	53	55 Min

**Figure III.22** : Histogramme des différents points d'éclair du biodiesel et du diesel conventionnel.

D'après ces résultats, la valeur du point d'éclair du biodiesel produit est de 53°C selon la norme NA 2658. Cette valeur est presque identique à celles du bulletin d'analyse établi par NAFTAL pour le gasoil, avec une valeur minimale de 55°C, selon la même norme.

III.3.1.6 Viscosité cinématique

La viscosité cinématique est une propriété très importante pour la caractérisation du biodiesel puisqu'elle influe sur le fonctionnement du système d'injection.

La mesure de la viscosité cinématique du biodiesel a été réalisée au niveau du laboratoire de la direction régionale de NAFTAL Bejaïa, selon la norme ASTM D1298.

La viscosité cinématique à 20°C de notre biodiesel est donnée dans le tableau suivant :

Tableau III.13 : Résultats d'analyse de viscosité cinématique.

Échantillon	Biodiesel	Diesel conventionnel
Viscosité cinématique à 20°C (cSt)	7.04	[2-9]

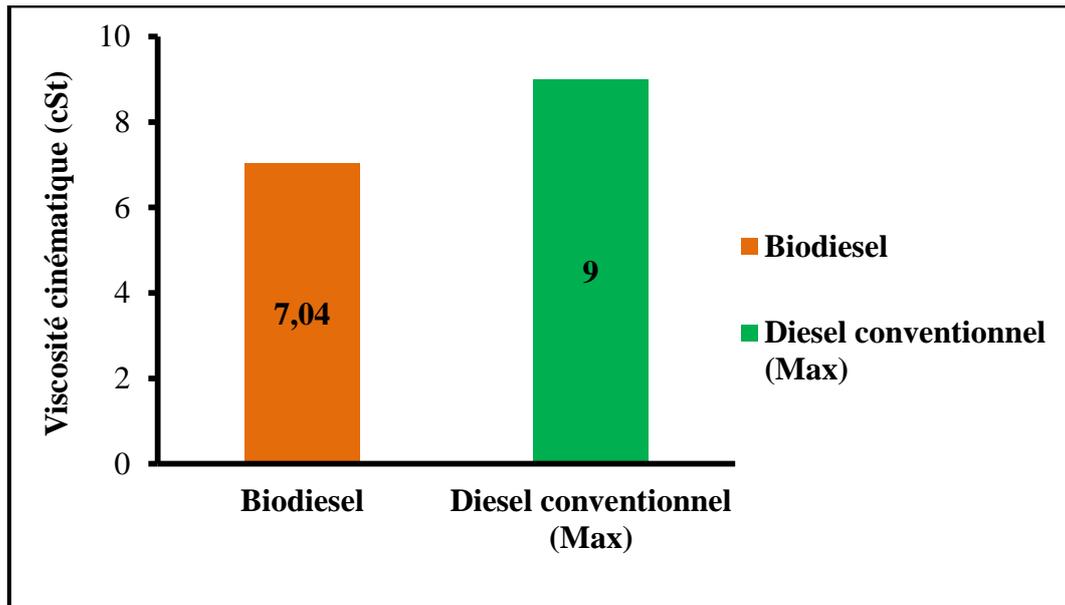


Figure III.23 : Histogramme des différentes viscosités cinématiques du biodiesel et du diesel conventionnel.

D'après les résultats obtenus, on constate que la viscosité du biodiesel produit ne dépasse pas la norme établie par NAFTAL pour le gasoil, dont une valeur maximale de 9cSt selon la norme NA 1443.

En effet, une viscosité cinématique élevée ne favorise pas la pulvérisation ou atomisation lors de l'injection du biodiesel. A cet effet, la pression nécessaire pour l'injection du biodiesel devra augmenter, ce qui conduira à une combustion incomplète, provoquant ainsi des imbrûlés qui s'encrasseront sur les nez des injecteurs, les cylindres et les pistons. Ce fait conduira aussi à l'obstruction des organes d'alimentation du moteur [60].

III.1.1.7 Point de congélation

Le point de congélation correspond à la température nécessaire pour qu'une substance passe de l'état liquide à l'état solide. Il s'agit alors de la température de transition inverse de

point de fusion. Le point de congélation nous permet de prévoir le comportement de biodiesel à basse température.

La mesure du point de congélation du biodiesel a été réalisée au niveau du laboratoire de la direction régionale de NAFTAL Bejaïa, selon la norme ASTM D86.

Le point de congélation de notre biodiesel et notre huile usagée sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau III.14 : Résultats d’analyse de point de congélation.

Échantillon	Biodiesel	Diesel conventionnel
Point de congélation (°C)	0	[-15 – 0]

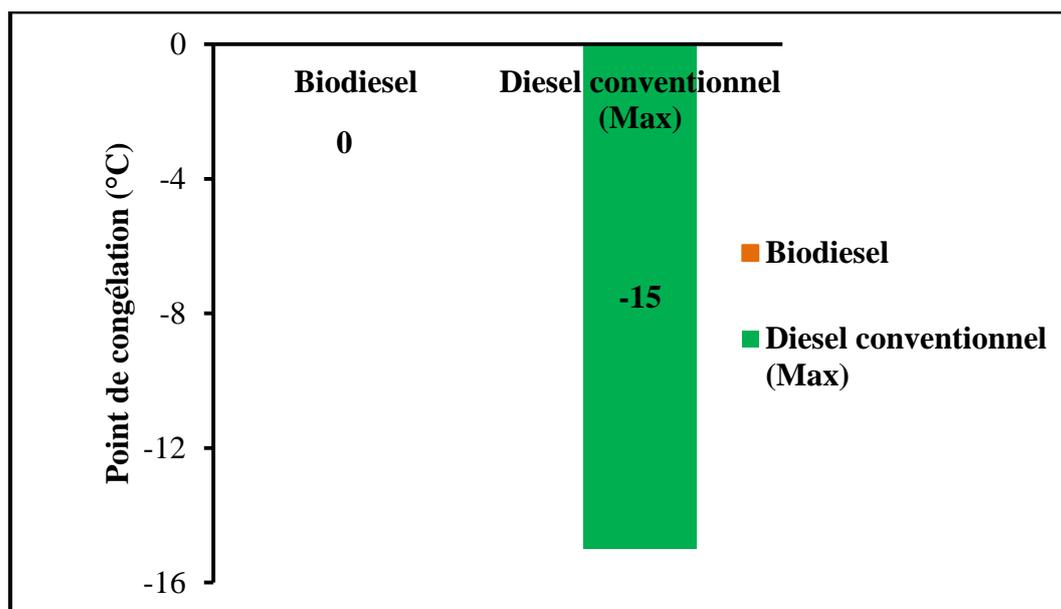


Figure III.24 : Histogramme des différents points de congélation du biodiesel et du diesel conventionnel.

D’après la **Figure III.24**, on constate que la valeur du point de congélation de notre biodiesel est de 0°C, elle ne dépasse pas la norme du diesel conventionnelle trouvée par **Malainine C M**, dans une étude sur la désulfuration du gasoil algérien, selon les nouvelles normes européennes, dont une valeur entre [-15 – 0] (°C) selon la norme ASTM D5972 [61].

On constate aussi que le point de congélation de notre biodiesel est supérieur à celui de l'huile usagée, ce qui confirme que la réaction de transestérification a eu lieu.

III.3.2 Analyses chimiques

La caractérisation chimique du biodiesel est réalisée au niveau du laboratoire MPA de l'université Abderrahmane Mira Bejaia.

III.3.2.1 Indice d'acide

En utilisant le même protocole opératoire de l'indice d'acide pour huile usagée pour déterminer celle de biodiesel, le résultat est présenté dans le tableau suivant :

L'indice d'acide à 15 °C est calculé d'après l'Eq (II.5), mentionnée dans le chapitre II.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.15 : résultats d'analyse de l'indice d'acide.

Échantillon	Biodiesel	Diesel conventionnel
l'indice d'acide (mg de KOH/g MG)	0,5049	1,5 Max

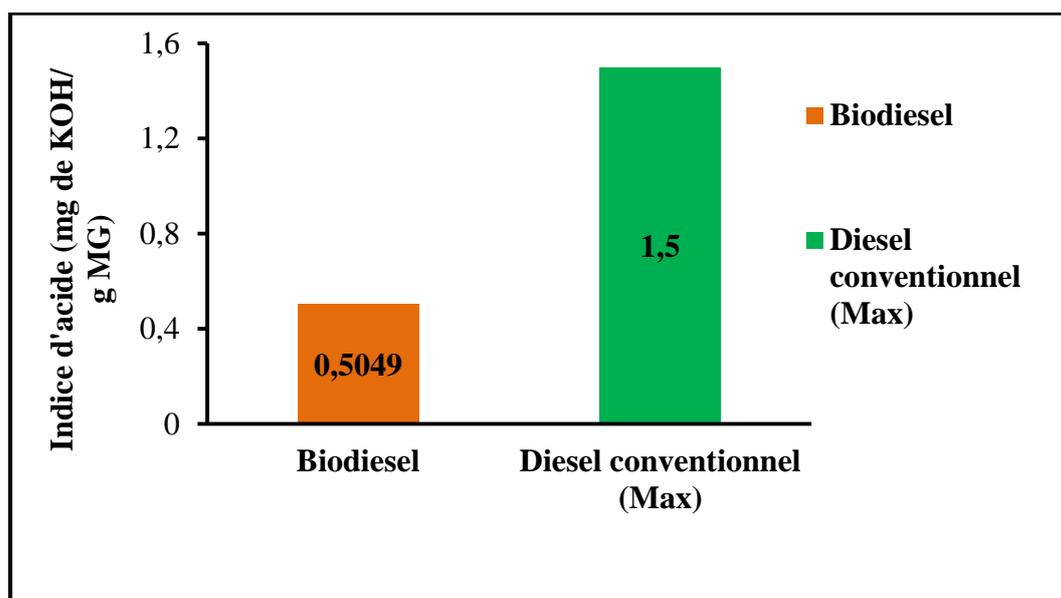


Figure III.25 : Histogramme des différents indices d'acide du biodiesel et du diesel conventionnel.

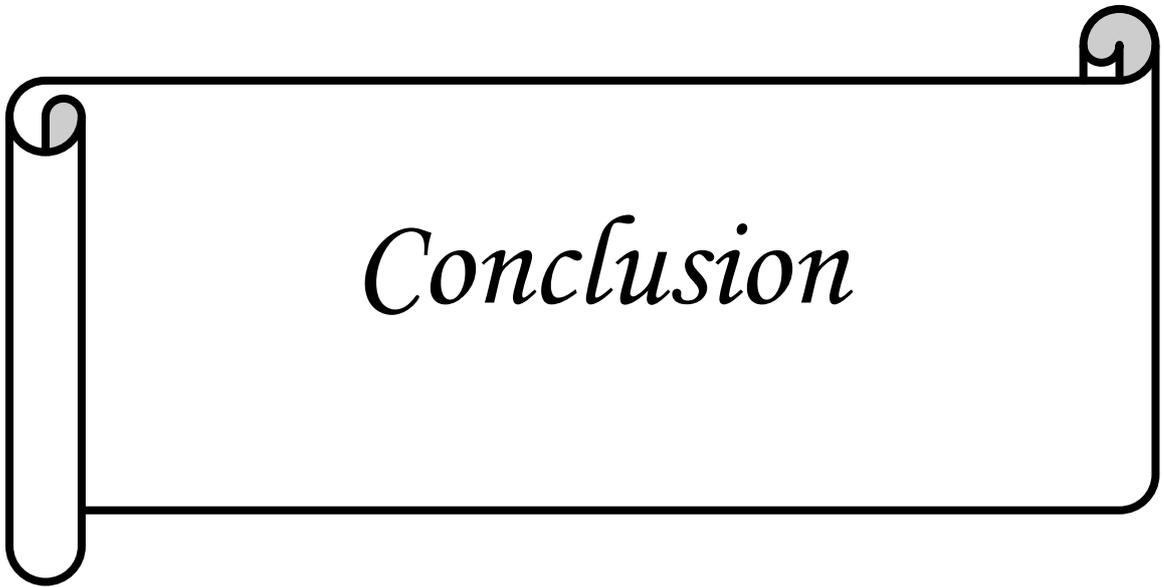
D'après la **Figure III.25**, on constate que la valeur d'indice d'acide de notre biodiesel est de 0,5049mg de KOH/g MG, elle ne dépasse pas celle du diesel conventionnelle trouvé par **Malainine C M**, dans une étude sur la désulfuration du gasoil algérien selon les nouvelles normes européennes, avec une valeur maximale de 1,5mg de KOH/g MG selon la norme ASTM D664 [61].

III.4 Tableau récapitulatif des résultats

Tous les résultats obtenus que ce soit pour l'huile usagée ou ceux du biodiesel obtenu sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau III.16 : Tableau récapitulatif des résultats.

Paramètre	Symbole	HVU	Biodiesel	Diesel conventionnel
Densité	d_4^{15} et d_4^{20}	0,9300	0,8739	[0,810-0,860]
Indice de réfraction	n_d^{20}	1,4771	1,4585	1,4668
Couleur	/	3	2	2,5 Max
Potentiel Hydrogéné	pH	5	[6-7]	6,5
Point d'éclair (°C)	PE	113	53	55 Min
Viscosité cinématique à 20°C (cSt)	ν	/	7,04	[2-9]
Point de congélation (°C)	Pc	-4	0	[-15 - 0]
Indice d'acide (mg de KOH/g MG)	I _A	1,3400	0.5049	1,5 Max
Acidité (%)	Acidité	0,67	0,2625	/
Indice de saponification (mg KOH/g MG)	I _S	219,81	/	/
Taux d'impuretés (%)	T _I	0.61	/	/



Conclusion

Conclusion

Les huiles végétales usagées sont considérées comme des déchets non dangereux, mais ils provoquent des nuisances s'ils sont rejetés dans l'environnement. Ils vont arriver jusqu'au réseau d'assainissement et créent un dépôt graisseux qui favorise la prolifération des micro-organismes, générateurs de deux types de composés toxiques, tels que l'hydrogène sulfuré et l'acide sulfurique. Ces déchets graisseux finiront par arriver à la station d'épuration, où ils causent des problèmes de colmatage des canalisations, ainsi que l'apparition d'un film graisseux qui empêche les échanges entre l'effluent et l'air.

Dans notre étude, un sujet très sensible est abordé, l'objectif visait à développer une nouvelle voie de valorisation des huiles végétales usagées, en tant que biocarburant biodégradable. Nous avons synthétisé le biodiesel par transestérification des huiles végétales usagées avec une catalyse basique, qui est la technique la plus utilisée pour la synthèse de biodiesel, afin de préserver l'environnement et répondre aux besoins énergétiques dans le monde.

Dans le but d'augmenter les rendements et la qualité du biodiesel, les conditions opératoires telles que la durée de la réaction, la vitesse d'agitation, la température du milieu réactionnel, la quantité du catalyseur et le rapport massique [HVV : méthanol], ont été optimisés. Le biodiesel obtenu présente un rendement de 99,59% dans les conditions opératoires optimales telles que la durée de la réaction 60min, vitesse d'agitation 300tr/min, température de milieu réactionnel 50°C, et la quantité du catalyseur 1% en poids de HVU et un rapport massique en gramme HVU : méthanol correspondant à [110 :40].

Les différentes caractéristiques physico-chimiques à savoir : l'indice d'acide, l'acidité, le taux d'impureté, l'indice de saponification, l'indice de réfraction, le point de congélation, le point d'éclair, la viscosité, le pH et la densité, ont été vérifiées pour l'huile végétale usagée et le biodiesel.

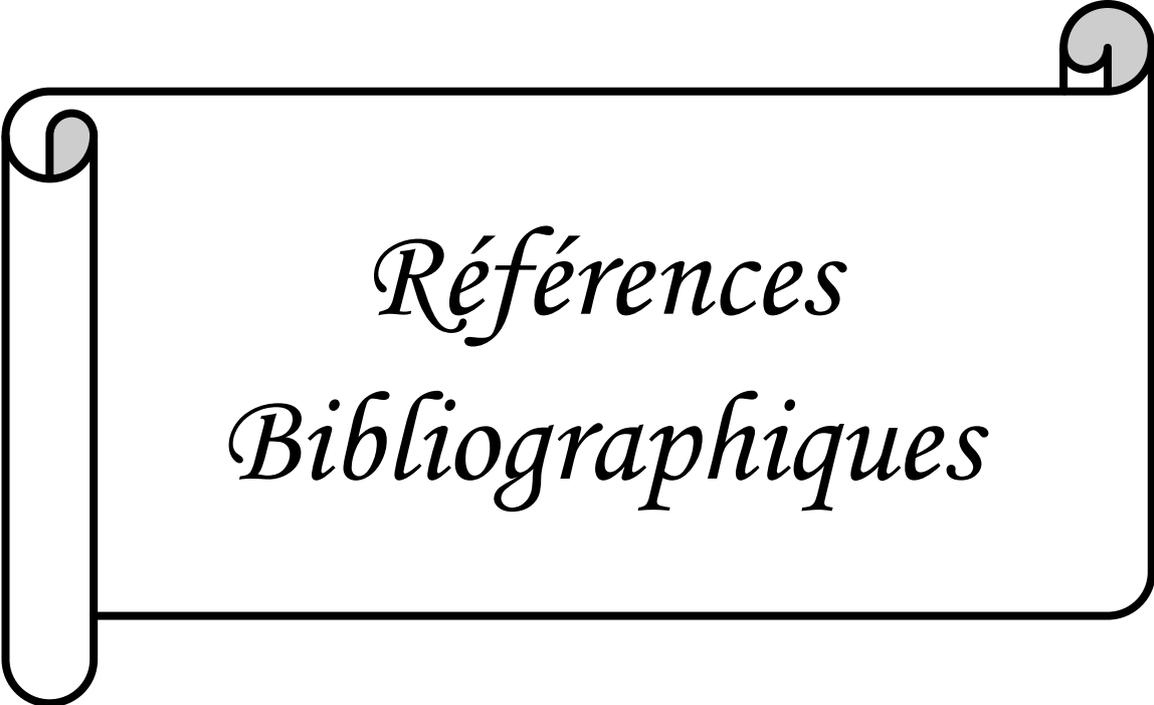
D'après les caractéristiques physico-chimiques de l'huile végétale usagée on conclut que cette huile est dégradée et considérée comme un déchet.

Les caractéristiques physico-chimiques du biodiesel sont comparables à celles du diesel conventionnel, selon les normes de NAFTAL et les normes internationales.

Il sera judicieux d'élargir ce travail à l'échelle industrielle pour satisfaire le besoin de production du biodiesel au niveau local et mondial.

A travers notre étude, nous recommandons de :

- ❖ Recourir au biodiesel dans les moteurs diesel.
- ❖ Étudier la possibilité d'utiliser la glycérine produite dans la fabrication du savon.
- ❖ Étudier le recyclage des huiles dans d'autres domaines tels que : les cosmétiques, les produits médicaux et les pesticides...etc.
- ❖ Valoriser le glycérol et l'utiliser dans le domaine pharmaceutique.
- ❖ Améliorer la qualité du biodiesel et le rendre plus léger.



*Références
Bibliographiques*

Références

- [1] : Joran, 2001. Loi n°01-19 relative à la gestion, au contrôle et à l'élimination des déchets, Journal officielle de la république algérienne, N°27, p20.
- [2] : Ducasse V, 2015. La valorisation des déchets organiques de la métropole de Lyon par la technique du lombricompostage, Mémoire de licence en géographie et aménagement, Université de Lyon III, p6.
- [3] : Chaib F et Khenfer A, 2013. Synthèse de biodiesel par la transestérification des huiles commercialisées, Mémoire de master académique, Université Kasdi Merbah Ouargla, p40.
- [4] : Mohtaji C, 1989. Les aliments, Édition LAVOISIER, Paris, 116-121.
- [5] : Atmani S et Zermani K, 2007. Analyses physico-chimiques de l'huile de tournesol à l'état brut et au cours du raffinage au niveau de CO.G.B «Labelle», Mémoire de master académique, Université Bejaia, p38.
- [6] : Cheftel J C et Cheftel H, 1977. Introduction à la biochimie et à la technologie des aliments, Édition technique et documentation LAVOISIER, Paris, 252-253.
- [7] : Linden G et Lorient D, 1994. Biochimie agro-industrielle, Édition MASSON, Paris, 90-100.
- [8] : Leggof. A(2003), <<Aliments dénaturés, raffinage des céréales, sucre, sels et huiles>>, <www.biogassendi.com>, (Mai 2014).
- [9] : Boyeldieu J, 1991. Produire des graines oléagineuses et protéagineuses, Édition technique et documentation LAVOISIER, Paris, 106-119.
- [10] : Allain E, Comeaux L, Gorlier P, Lemarchand S, Strat P, Merlot M et Nejman R, 1999. Soja, Ecole nationale supérieure de chimie, Rennes, 1-20.
- [11] : Denise J, 1983. Le raffinage des corps gras, Édition BEFFOIS, Dunkerque, 53-55.
- [12] : Girard Ph et Blin J, 2011. Guide technique pour une utilisation énergétique des huiles végétales dans les pays de la CEDEAO, Édition HARMATTAN, Paris, p144.
- [13] : Chekroun N, 2013. Détermination de la capacité antioxydant des huiles végétales : Huile Afia, Mémoire de master en chimie, Université Abou Bakr Belkaid Tlemcen, p72.
- [14] : Varela G, 1998. Les graisses chauffées : contribution à l'étude de processus de la friture des aliments, Nut Diet, N°25, 121-124.
- [15] : Graille J, 2003. Lipides et corps gras alimentaires, Édition technique et documentation LAVOISIER, Paris, p469.

Références Bibliographiques

- [16] : Vitrac O, Raoult-Wack A L et Trystram C, 2003. Procédés de friture et Produits frits, lipides et corps gras alimentaires, Édition technique et documentation LAVOISIER, Paris, 231-269.
- [17] : Charles S, 2007. Délégation régionale Franche-Comté et Association des Collectivités Comtoises pour la Maîtrise des Déchets et de l'Environnement, Édition ASCOMADE, France, 1104-1129.
- [18] : Rossel. J B, 2001. Woodhead Publishing Limited, Édition FRYIG, England,p369.
- [19] : Gornay J, 2006. Transformation par voie thermique de triglycérides et d'acides gras, application à la valorisation chimique des déchets lipidiques, Thèse de doctorat, Institut national Polytechnique de lorraine école doctorale, p186.
- [20] : Dobarganes C, 1998. Formation and analysis of high molecular-weight compounds in frying fats and oil,Food Chem, N°88, 41-47.
- [21] : Benkadi A et Medjoudj S, 2016. Mise en valeur des huiles de cuisson (huiles de fritures), Mémoire de master académique, Université Kasdi Merbah Ouragla, p14.
- [22] : Van De Voorde A, 2008. Mise au point d'une technique de dosage des graisses dans les effluents de restauration, Thèse de doctorat, Université Paris, 10-11.
- [23] : Blibek A et Khider S, 2016. Impact des huiles alimentaires usagées sur l'environnement et essai de leur valorisation, Mémoire de master académique en biologie, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 14-16.
- [24] : Berg L R, Raven P H et Hassenzahl D M, 2009. Environnement, Édition DE BOECK, Bruxelles, 605-619.
- [25] : Faurie C, Ferra C, Medori P, Dereaux J et Hemptinne J L, 2006. Ecologie : Approche scientifique et pratique, 6ème édition, Paris, 343-356.
- [26] : Lopez J, 2002. Les composts de courrier de l'environnement INRA, Édition INRAMELS, France, p18.
- [27] : Saidi A et Salmi N I, 2019. Approche d'étude sur les perspectives de la valorisation des huiles alimentaires usagées, Mémoire de master académique, Université Des Frères Mentouri Constantine 1, p12.
- [28] : Debiton C, 2010. Identification des critères des grains de blé favorable à la production de bioéthanol par l'étude d'un ensemble des cultures et par l'analyse protonique de lignées iso

Références Bibliographiques

génique wax, Thèse de doctorat en physiologie et génétique moléculaire, Université de Palaise Pascal, p274.

[29] : Nait Messaoud T et Samer Z, 2015. Essai de phytoremédiation d'un sol pollué aux carburants et valorisation des plantes par production de biocarburants, Mémoire de master académique, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, p9.

[30] : Anonyme, 2007. Les biocarburants : les Etats-Unis misent sur l'éthanol, BIOFUTUR, N°279, 72-73.

[31] : Togbe C, 2010. Etude cinétique de l'oxydation de constituants de biocarburants et composés modèles- formation de polluants, Thèse de doctorat en chimie-physique, Université Orléans, p414.

[32] : Demirbas A, 2009. Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical ethanol transesterification, Energy conversion and management, N°50, 923-927.

[33] : Tognane Mbendou E P, 2013. Production de bioéthanol à partir des résidus de bois : Cas de MOIBI, Mémoire de licence en physique, Université de Grenoble, p76.

[34] : Boudershem A, 2011. Utilisation des souches bactériennes telluriques autochtones dans la bio détection et la bioremédiation des sols pollués par les hydrocarbures, Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de magister, Université Kasdi Merbah Ouargla, p49.

[35] : Derbali M E A, 2012. Conception d'une bio raffinerie de seconde génération, Mémoire de master académique en raffinage et technologie des hydrocarbures, Université Kasdi Merbah Ouargla, p46.

[36] : Grammont V, 2006. Les biocarburants à partir des ressources lignocellulosiques : présentation des filières et identification des risques, Laboratoire d'évaluation des matières dangereuses, INERIS direction de la certification, p12-20.

[37] : Wiggers V, Meier H et Wisniewski A, 2009. Biofuels from continuous fast pyrolysis of soybean oil : a pilot plant study, Bioresource technology, N°24, 76-83.

[38] : Berthier C et Deloule V, <<Micro algues pour les biocarburants de 3^{ème} génération>>, <http://cerig.pagora.grenobleinp.fr/mémoire/2013/biocarburants_microalgue.htm>, (13 mars 2013).

[39] : Anonyme, 2007. Rendement moyen selon les données de La Financière agricole, Mémoire de licence en chimie, Québec, 29-37.

Références Bibliographiques

- [40] : Huang G H, Chen F, Wei D, Zhang X W et Chen G, 2010. Biodiesel production by microalgal biotechnology, *Applied energy*, N°87, 38-46.
- [41] : Lu Y, Dixon A G, Moser W R et Ma Y H, 1997. Analysis and optimization of cross-low reactors with staged feed policies-isothermal operation with parallel-series irreversible reaction systems, *Chemical engineering science*, N°8, 1349–1363.
- [42] : Djerifili A et Gsassi A, 2020. Production du biodiesel : modélisation et optimisation, Mémoire de master académique, Université Ahmed Draïa Adrar, p32.
- [43] : Anonyme (2007), <<National Biodiesel Board. Specification for biodiesel(B100)—ASTMD675107b>>, <www.biodiesel.org/pdf/files/fuelfactsheets/BDSpec.PDF>, (décembre 2017).
- [44] : Anonyme (2003), <<Registre de la qualité des biocombustibles>>, <www.fr.biofuels.arc.ab.ca/Biocombustibles/Caracteristiques/EN+14214+2003/Default.ki>, (27 février 2008).
- [45] : Anonyme (2005), <<Gouvernement de l'Alberta. Biodiesel overview>>, <www1.agric.gov.ab>, (26 mai 2010).
- [46] : Naylor R L et Higgins M M, 2017. The political economy of biodiesel in an era of low oil prices, *Renew Sustain Energy Rev*, N°77, 695–705.
- [47] : Bouhaf N E et Hadjaidji A, 2017. Extraction d'huile des plantes oléagineuses locales (plant de ricin) pour la production du biocarburant en Algérie, Mémoire de master Académique, Université Echahid Hamma Lakhdar El Oued, p22.
- [48] : Annou H et Chibani A, 2016. Synthèse de biodiesel d'une algue vert, Mémoire de master académique, Université Kasdi Merbah Ouargla, p8.
- [49] : Mode opératoire utilisé par CEVITAL avec la norme (ISO 660 Deuxième édition 15-05-1996).
- [50] : Barka A, 2016. Évaluation des indices de nature physico-chimiques de quelques huiles alimentaires de friture et son impact sur la santé du consommateur, Mémoire de master académique, Université Tlemcen.
- [51] : Chamoumi M, 2013. Optimisation de la production du biodiesel à partir des huiles de micro algues et des huiles usées, Mémoire de maîtrise en environnement, Université de Sherbrooke, 56-60.

Références Bibliographiques

- [52] : Codex Stan 210, 1999, Révision 2001, Normes pour les huiles végétales portant un nom spécifique.
- [53] : Blin J, 2014. Guide technique pour l'utilisation d'huile végétale carburant dans les moteurs diesel stationnaires, Édition Sud sciences et technologies, Ouagadougou Burkina Faso, 11-22.
- [54] : Courtois F, Mohammad Z A, Trezzani I et Trystram G, 2012. Friture profonde : les interactions huile-produit, Oil seeds crops lipids, N°19, 89–95.
- [55] : Maria D G et Patricia S U, 2012. Aldehydes contained in edible oils of a very different nature after prolonged heating at frying temperature: presence of toxic oxygenated α et β unsaturated aldehydes, Food chemistry, N°131, 915-926.
- [56] : Van den Berg G B et Smolers C A, 1988. Flux decline in membrane processes, Filtration and Separation, N°29, 115-121.
- [57] : Ferhat R, Laroui S et Abdeddaim M, 2014. Huile et profil en acides gras des amandes du crataegus azarolus, Libanaise science journal, N° 2, 73-79.
- [58] : Bourachouche K et Boudei A, 2016. Caractérisation physico-chimiques des huiles végétales alimentaire, Mémoire de master académique, Université Bejaia, p46.
- [59] : Irina N, Sibel G, Anisoara N et Elis G, 2013. Estimation of the réfractive index of diesel fuel and biodiesel blends, VERSITA, N°24, 24-26.
- [60] : Kouassi E D, Abolle A, Yao B et Boa D, 2015. Les essais des transestérifications comparées par méthanolyse et ethanolyse de l'huile de palme : mesure de la densité et de la viscosité en relation avec la structure moléculaire, International journal of innovation and applied studies, N°4, 918-930.
- [61] : Malainine C M, 2011. Désulfuration du gasoil algérien selon les nouvelles normes européennes, Mémoire présenté pour obtenir le diplôme de magister en génie chimique, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, p28.



ANNEXES

Annexe

Annexe A : CODEX STAN 210-1999 Normes pour les huiles végétales portant un nom spécifique (page 8 - 13).

	Oléine de palme ¹	Stéarine de palme ²	Superoléine de palme ²	Huile de colza	Huile de colza (à faible teneur en acide érucique)	Huile de son de riz	Huile de carthame	Huile de carthame (à forte teneur en acide oléique)	Huile de sésame	Huile de soja	Huile de tournesol
Densité relative (x °C/eau à 20 °C)	0.899-0.920 x=40°C	0.881-0.891 x=60°C	0.900-0.925 x=40°C	0.910-0.920 x=20°C	0.914-0.920 x=20°C	0.910-0.929	0.922-0.927 x=20°C	0.913-0.919 x=20°C; 0.910-0.916 x=25°C	0.915- 0.924 x=20°C	0.919-0.925 x=20°C	0.918-0.923 x=20°C
Densité apparente (g/ml)	0.896-0.898 à 40°C	0.881-0.885 à 60°C	0.897-0.920					0.912-0.914 à 20°C			
Indice de réfraction (ND 40 °C)	1.458-1.460	1.447-1.452 à 60°C	1.463-1.465	1.465-1.469	1.465-1.467	1.460 - 1.473	1.467-1.470	1.460-1.464 à 40°C; 1.466-1.470 à 25°C	1.465-1.469	1.466-1.470	1.461- 1.468
Indice de saponification (mg KOH/g d'huile)	194-202	193-205	180-205	168-181	182-193	180-199	186-198	186-194	186-195	189-195	188-194
(i) Indice d'iode	≥ 56	≤ 48	≥ 60	94-120	105-126	90-115	136-148	80-100	104-120	124-139	118-141
Insaponifiable (g/kg)	≤ 13	≤ 9	≤ 13	≤ 20	≤ 20	≤ 65	≤ 15	≤ 10	≤ 20	≤ 15	≤ 15

AUTRES FACTEURS DE COMPOSITION ET DE QUALITÉ

Ce texte est destiné à être appliqué par les partenaires commerciaux à titre facultatif et ne concerne pas les gouvernements.

1. FACTEURS DE QUALITÉ

1.1 La couleur, l'odeur et la saveur de chaque produit doivent être caractéristiques du produit désigné. Celui-ci doit être exempt de saveur et d'odeur étrangères et de toute rancidité.

	<u>Concentration maximale</u>
1.2 Matières volatiles à 105 °C	0,2 % m/m
1.3 Impuretés insolubles	0,05 % m/m
1.4 Teneur en savon	0,005 % m/m
1.5 Fer (Fe) :	
Huiles raffinées	1,5 mg/kg
Huiles vierges	5,0 mg/kg
Oléine de palme brute	5,0 mg/kg
Stéarine de palme brute	7,0 mg/kg
1.6 Cuivre (Cu) :	
Huiles raffinées	0,1 mg/kg
Huiles vierges	0,4 mg/kg
1.7 Indice d'acide :	
Huiles raffinées	0,6 mg KOH/g d'huile
Huiles obtenues par pression à froid et huiles vierges	4,0 mg KOH/g d'huile
Huiles de palme vierges	10,0 mg KOH/g d'huile
1.8 Indice de peroxyde :	
Huiles raffinées	jusqu'à 10 milliéquivalents d'oxygène actif/kg d'huile
Huiles vierges et huiles pressées à froid	jusqu'à 15 milliéquivalents d'oxygène actif/kg d'huile

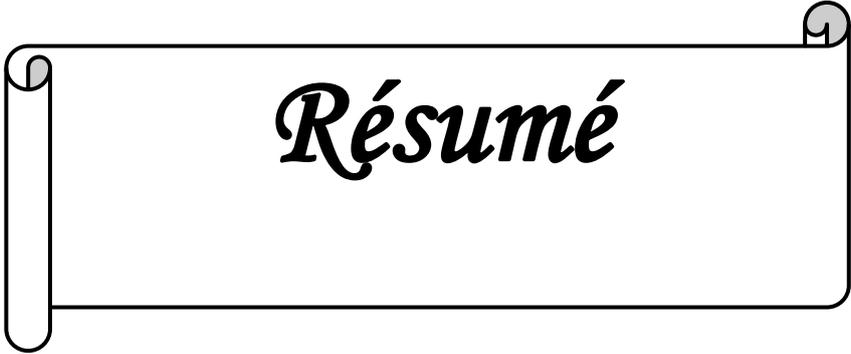
Annexe

Annexe B : Bulletin d'analyse gasoil de NAFTAL.

 BC	كشف تحليلي BULLETIN D'ANALYSE GAS OIL	ERQ LB 04 10
--	---	---------------------

Provenance :	Date d'échantillonnage :
Echantillon :	Date de réception :
Lot N° :	Date d'analyse :
Source de transfert :	Bulletin Gas-Oil N°: Année :

CARACTERISTIQUES	UNITES	NORMES	LIMITES		RESULTATS
			MIN	MAX	
Couleur	-	NA 1145	-	2.5	
Densité à 15°C	-	NA 417	0.810	0.860	
Point d'éclair Pensky Martens (V.F)	°C	NA 2658	55	-	
Point d'écoulement					
Hiver du 01/11 au 30/03	°C	NA 2660	-	- 12	
Eté du 01/04 au 30/10			-	-7	
Viscosité à 20°C	cSt	NA 1443		9.0	
Teneur en cendres	% poids	NA 1660	TND		
Teneur en Eau	% Vol	NA 421	TND		
Soufre Total	% poids	NA 2810	-	0.25	
Distillation 65%			250	-	
90%	°C	NA 1445	-	350	
Point finale			-	390	
Indice de cétane	-	NA 8117	48	-	



Résumé

Résumé

Ce modeste travail a pour objectif de valoriser un déchet agroalimentaire pour la synthèse et la caractérisation physico-chimique de biodiesel. La méthode utilisée est basée sur la réaction de transestérification d'un mélange des huiles végétales usagée (huile de friture) en utilisant le méthanol avec une catalyse homogène basique (KOH). L'étude des conditions opératoires optimales a permis de tirer une température du milieu réactionnel de 50°C, une durée de réaction de 60min, une vitesse d'agitation de 300tr/min, rapport massique HVU : méthanol de [110 : 40] en gramme et une quantité de catalyseur 1% en masse de catalyseur par rapport à la masse d'huile végétale usagée (100g), pour l'obtention d'un biodiesel de bonne qualité avec un rendement important. Les différentes caractéristiques physico-chimiques en termes de l'indice d'acide, acidité, taux d'impureté, l'indice de saponification, l'indice de réfraction, viscosité, pH, point de congélation, point d'éclair et la densité, montrent que les caractéristiques physico-chimiques du biodiesel obtenu, sont comparables à celles du diesel conventionnel, selon la norme établie par NAFTAL et la norme internationale.

Mots clés : Biodiesel – Transestérification – Huile végétale usagée –Valorisation.

Abstract

This modest work aims to recover food waste for the synthesis and physicochemical characterization of biodiesel. The method used is based on the transesterification reaction of a mixture of used vegetable oils (frying oil) using methanol with homogeneous basic catalysis (KOH). The study of the optimal operating conditions made it possible to obtain a reaction medium temperature of 50°C, a reaction time of 60min, a stirring speed of 300tr/min, HVU: methanol mass ratio of [110:40] in gram and a quantity of catalyst 1% by mass of catalyst relative to the mass of used vegetable oil (100g), for obtaining a good quality biodiesel with high yield. The different physicochemical characteristics in terms of acid number, acidity, impurity rate, saponification index, refractive index, viscosity, pH, freezing point, flash point and density , show that the physicochemical characteristics of biodiesel obtained, comparable to those of petro-diesel according to the standard established by NAFTAL and the international standard.

Keywords: Biodiesel - Transesterification - Used vegetable oil - Recovery.