

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR-ANNABA
BADJI MOKHTAR- ANNABA UNIVERSITY



جامعة بادجي مختار - عنابة

Faculté : Technologie

Département : Génie des procédés

Domaine : Sciences et technologie

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie des Chimique

Mémoire

Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Thème:

ETUDE DE LA REACTION DE TRANSESTERIFICATION ALCOOLIQUE PAR CATALYSE HETEROGENE

Présenté par :

- Chakroun Chifa
- Teghri Malak

Encadrante : MOUMENI Ouarda Garde : MCA Université : Badji Mokhtar - Annaba

Jury de Soutenance :

LOUNIS Manel	MAB	UBM-Annaba	Président
MOUMENI Ouarda	MCA	UBM-Annaba	Encadrant
LAGUEL Selma	MAB	UBM-Annaba	Examineur

Année Universitaire :

2023/2024

Remerciements

Nous voudrions remercier en premier lieu Dieu le tout puissant de nous avoir donné la connaissance, la volonté, la patience, la force, la chance et surtout le courage de faire ce travail.

Deuxièmement, nous tenons à remercier notre directeur de recherche Mme O.Moumeni. Ses qualités humaines, ses conseils et ses commentaires rigoureux ainsi que sa confiance en nous nous ont permis de mener à bien ce travail.

Nous aimerions également remercier les membres du jury d'avoir accepté de bien lire et juger ce travail.

Nous adressons également notre gratitude à nos familles qui nous ont donné du courage depuis nos premières années d'études jusqu'aujourd'hui.

Nous aimerons aussi adresser nos remerciements l'une à l'autre de s'être soutenues pendant toutes ces années et surtout d'avoir été le meilleur des binômes à la fin de ce parcours.

Finalement, nos remerciements vont à tous nos amis, nos collègues et tous ceux qui nous ont aidé de près ou de loin à réaliser ce travail.

Dédicaces

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soit les termes embrassés, je ne saurais point leur exprimer mon amour sincère :

A mes chers parents ; vous avez su porter pour moi les soins et fournir les efforts pour mon éducation. Aucune dédicace ne saurait exprimer tout le respect et l'amour que je vous porte, vous m'avez toujours fait confiance. Veuillez trouver en ce travail consolation, et puisse ce travail diminuer souffrances et vous apporter bonheur.

A mon très cher frère Chakib; mon pilier et mon deuxième père qui n'a cessé de me conseiller, encourager, soutenir et qui s'est toujours montré présent tout au long de mon parcours.

A ma très chère sœur Chourouk ; ma source d'inspiration, mon idole, mon exemple qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse, qui a cru en moi et qui m'a toujours poussé à évoluer et aller de l'avant.

A mes sources de joie et de bonheur ; ma petite sœur Eline qui a toujours su dessiner le sourire sur mon visage, mes neveux Elyane, Iyad et Enzo mes petits champions.

A ma sœur du cœur Lilia ; ma jumelle et mon double et ma meilleure amie qui a toujours été là pour moi dans le meilleur comme dans le pire, celle avec laquelle j'ai partagé les moments les plus intenses, celle qui me comprend sans même que je sorte un mot et celle à laquelle je peux confier ma vie sans réfléchir.

A mes chers cousins et cousines; Nazim, Yanis, Chacha, Nessou, Silya et Aymen avec lesquels j'ai grandi, vécu les meilleurs moments et créé les meilleurs souvenirs de ma vie.

A la meilleure des binômes Malek ; ma meilleure copine, ma confidente, ma meilleure rencontre et découverte depuis mes années de lycée, celle qui a transformé mon parcours en souvenirs joyeux et inoubliables, celle avec laquelle je ne passe pas une seule journée sans rigoler, l'épaule qui m'a toujours soutenu, qui m'a toujours aidé et qui a toujours été présente en temps voulu quels que soit les circonstances.

A ma copine Meryem, qui m'a apporté son soutien moral et physique tout au long de ce travail et ces années d'études.

A mon adorable encadrante Dr. O.Moumeni ; qui m'a honoré avec ses précieux conseils et suivis.

A Tata Hassiba ; la femme qui m'a élevé depuis toute petite, qui m'a toujours défendu, pris soins et veillé sur moi.

A mes précieux et précieuses ; ma tante Lotfia, mon oncle Bader, sa femme Radia, mon beau-frère Chouaib et ma belle-sœur Delel. A la mémoire de mes grands parents, et ma très chère tante Nissa qui nous manquent plus que tout. Et à tous les membres de la famille CHAKROUN/MEKDADE en général.

A ma fille Pixy, ma source de joie et ma fierté.

Chifa

Dédicaces

Mon voyage universitaire a pris fin après la fatigue et les difficultés et je suis là ; terminant ma recherche de graduation avec toute fierté.

Je dédie ce modeste travail en tout premier lieu à mes modèles dans la vie mes parents

A celui qui a trempé la coupe vide pour m'abreuver une goutte d'amour à celui qui a perdu le bout des doigts pour nous offrir un moment de bonheur à celui qui a récolté les épines de mon chemin pour m'ouvrir le chemin de la connaissance au grand cœur (Mon cher père).

A qui m'as-tu renseigné et lutté pour me rendre là où je suis....à qui était sa prière le secret de ma réussite et sa tendresse un baume chirurgical (Maman).

A mes deux Anges qui sont mon inspiration ; ma force et le plus grand amour de ma vie ; qui ont toujours été ma source de motivation (mes princesses sœurs Chahrazed et Dania Rahaf).

Au doux cœur pur et l'âme innocente mon soutien qui ne penche pas (Mon frère Hichem).

A la personne la plus chère que je fais confiance qui a partagé mes joies ; mes rires ; mes larmes et qui dû supporter mes humeurs avec son encouragement sans limite ; son présence et ses conseils (Fafi).

A ma chère amie qui m'a aidée tout au long du chemin (Meryem).

A l'Honorable Dr O.Moumeni que je suis fière de m'avoir encadré dans ce travail.

Malak

ملخص

أدى تناقص احتياطات النفط والتقلبات المستمرة في أسعار النفط والحاجة إلى تنويع مصادر الطاقة إلى دفع الباحثين العلميين للتوجه إلى مصادر أخرى للطاقة، مثل الوقود الحيوي.

في هذه الدراسة، وبهدف الاستفادة من النفايات الغذائية الزراعية أنتجنا وقود الديزل الحيوي من زيت القلي المستعمل عن طريق الأسترة التحويلية، باستخدام كحول ومحفزات مختلفة لتحسين إنتاجيته وجودته. وتظهر نتائج الأسترة التحويلية بوضوح أن جودة الديزل الحيوي المنتج ترتبط ارتباطاً مباشراً بتأثير درجة الحرارة والوقت وطبيعة وكمية الكحول والمحفزات، وكذلك نسب الكتلة (الزيت/الكحول-المحفزات-الكحول-الزيت).

تم الحصول على أفضل إنتاجية (98.3%) باستخدام 100 غرام من زيت القلي المستعمل مع 30 غرام من الميثانول (30%) و1 غرام من أكسيد المنغنيز (1%) المستخدم كمحفز غير متجانس، عند درجة حرارة 60 درجة مئوية لمدة 60 دقيقة من التفاعل .

كما تم إجراء العديد من الخصائص الفيزيائية الكيميائية من حيث الكثافة واللزوجة ومعامل الانكسار وتحليل فوربييه للتحويل بالأشعة تحت الحمراء ودرجة الحموضة ومعامل التصبن. وقد تبين أن وقود الديزل الحيوي الذي تم الحصول عليه له خصائص مماثلة لخصائص الديزل البترولي وفقاً لمعايير نافثال والمعايير الدولية.

الكلمات المفتاحية: الوقود الحيوي، الديزل الحيوي، الأسترة التحويلية، زيت القلي المستعمل، المحفز غير المتجانس، الديزل البترولي.

Résumé

La diminution des réserves de pétrole, les fluctuations constantes des prix de ce dernier et la nécessité de diversifier les sources d'énergie ont conduit les chercheurs scientifiques à s'intéresser à d'autres sources d'énergies comme le biocarburant. Dans cette étude nous avons produit du biodiesel à partir d'huile de friture usagée (HFU) par transestérification, visant à valoriser ce déchet agroalimentaire en utilisant différents alcools et catalyseurs pour optimiser le rendement et la qualité du biodiesel.

Les résultats de transestérification montrent de façon claire que la qualité de biodiesel produit est directement liée à l'influence de la température, le temps, la nature et la quantité d'alcool et du catalyseur ainsi que les rapports massiques (huile/alcool-catalyseur/huile).

Le meilleur rendement (98,3%) a été obtenu en utilisant 100 g d'HFU avec 30 g de méthanol (30 %) et 1g de MnO (1%) utilisé comme catalyseur hétérogène et ce à température de 60°C pendant 60 min de réaction.

Différentes caractéristiques physico-chimiques en terme de densité, viscosité, indice de réfraction, analyse infrarouge à transformée de Fourier, indice d'acide, indice de saponification et le pH ont été réalisées. Il a été constaté que le biodiesel obtenu a des caractéristiques similaires à ceux du pétro-diesel selon les normes de NAFTAL et les normes internationales.

Mots clés : Biocarburant, biodiesel, transestérification, Huile de friture usagée, catalyseur hétérogène, pétro-diesel.

Abstract

Declining petroleum reserves, constantly fluctuating oil prices and the need to diversify energy sources have led scientific researchers to turn their attention to alternative energy sources such as biofuels. In this study, we produced biodiesel from used frying oil (UFO) by transesterification, aiming to valorize this agro-food waste by using different alcohols and catalysts to optimize biodiesel yield and quality.

The transesterification results clearly show that the quality of the biodiesel produced is directly related to the influence of temperature, time, the nature and quantity of alcohol and catalyst, and the mass ratios (oil/alcohol-catalyst/oil).

The best yield (98.3%) was obtained using 100g UFO with 30g methanol (30%) and 1g MnO (1%) used as a heterogeneous catalyst, at a temperature of 60°C for 60 min of reaction.

Various physico-chemical characteristics in terms of density, viscosity, refractive index, Fourier transform infrared analysis, acid number; saponification number and pH were carried out. The biodiesel obtained was found to have characteristics similar to those of petro-diesel according to NAFTAL and international standards.

Key words: Biofuel, biodiesel, transesterification, used frying oil, heterogeneous catalyst, and petro-diesel.

LISTE DES FIGURES

	Page
Figure I.1 : Les Esters Méthyliques d'Huile Végétale (EMHV) ou biodiesel.	4
Figure I.2 : La composition de l'huile végétale.	8
Figure I.3 : Procédé de collecte et de traitement des huiles végétales usagées.	11
Figure I.4 : Réaction d'estérification.	13
Figure I.5 : Réaction de transestérification.	13
Figure I.6 : Trois étapes successives et réversibles de la réaction de transestérification.	14
Figure I.7 : Densimètre.	16
Figure I.8 : Réfractomètre.	17
Figure I.9 : Spectrophotomètre.	18
Figure I.10 : Mesure de l'indice d'acide.	19
Figure I.11 : Appareil de mesure du point d'éclair.	21
Figure I.12 : Papier pH.	22
Figure I.13 : Unité de Recherche en Energies Renouvelables en Milieu Saharien.	24
Figure II.1 : Composition des acides gras des huiles.	31
Figure II.2 : Réactifs utilisés pour la préparation du biodiesel.	32
Figure II.3 : Echantillon représentatif du mélange après centrifugation.	33
Figure II.4 : Remonté du biodiesel après lavage à l'eau.	33
Figure II.5 : Mesure de la quantité en ester alkylique obtenu.	34
Figure II.6 : Effet de la nature du catalyseur sur le rendement de la réaction de transestérification en milieu hétérogène.	35
Figure II.7 : Effet de la nature de l'alcool sur le rendement de la réaction de transestérification en milieu hétérogène.	36
Figure II.8 : Effet du temps de la conversion sur le rendement de la réaction de transestérification en milieu hétérogène.	37
Figure II.9 : Effet de la température sur le rendement de la réaction de transestérification en milieu hétérogène.	38
Figure II.10 : Effet de la masse du catalyseur sur le rendement de la réaction de transestérification en milieu hétérogène.	39
Figure II.11 : Effet du rapport massique huile/alcool sur le rendement de la réaction de transestérification en milieu hétérogène.	40
Figure II.12 : Effet du rapport massique catalyseur/huile sur le rendement de la réaction de transestérification en milieu hétérogène.	41

Figure II.13 : Effet de la désactivation du catalyseur sur le rendement de la réaction de transestérification en milieu hétérogène.	43
Figure II.14 : Mesure de la densité.	44
Figure II.15 : Comparaison entre les spectres IRTF du biodiesel et du pétro-diesel.	45
Figure II.16 : Comparaison entre les spectres IRTF du biodiesel/MnO et biodiesel/KOH.	47
Figure II.17 : Comparaison entre les spectres IRTF de la glycérine produite et pure.	49

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau I.1: Caractéristiques physiques et chimiques de quelques huiles végétales.	8
Tableau I.2 : Les différentes huiles commercialisées en Algérie et leur composition.	10
Tableau I.3 : Comparaison entre la catalyse homogène et hétérogène.	12
Tableau I.4 : Prix moyens du biodiesel à l'importation et à l'exportation en euros par tep.	3
Tableau II.1 : Produits chimiques utilisés.	30
Tableau II.2 : Caractéristiques physiques du biodiesel des carburants.	43
Tableau II.3 : Identification des pics du spectre IRTF du biodiesel MnO.	45
Tableau II.4 : Identification des pics du spectre IRTF du petro-diesel.	45
Tableau II.5 : Caractéristiques chimiques des carburants.	46
Tableau II.6 : Les vibrations moléculaires caractéristiques des biocarburants.	48
Tableau II.7 : Les différents domaines et applications de la glycérine.	49

TABLE DES MATIERES

	Page
Remerciements	I
Dédicaces	Ii
ملخص	Iv
Résumé	V
Abstract	Vi
Liste de figures	vii
Liste de tableaux	Ix
Table des matières	X
INTRODUCTION GENERALE	1
Références bibliographiques	3
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
I.1.INTRODUCTION	4
I.2. Généralités sur les bioénergies (biocarburant et biodiesel)	4
I.3. Biodiesel	4
I.3.1. Définition du biodiesel	4
I.3.2. Développement du biodiesel	5
I.3.3. Avantage du biodiesel	5
I.4. Les matières premières utilisées dans la production du biodiesel	5
I.4.1. Généralités sur les huiles végétales	6
I.4.2. Différentes familles des huiles végétales	6
I.4.3. Classification des huiles végétales	6
I.4.4. Les caractéristiques physicochimique des huiles végétales et leur qualité	7
I.4.5. Huiles de fritures usagées comme source de biodiesel	9
I.4.6. Les critères de choix de l'huile	9
I.4.7. Composition des huiles alimentaires de friture usagées	10
I.4.8. Valorisation des huiles de friture usagées	10
I.5. Catalyseurs	11
I.5.1. Catalyse homogène	12

I.5.2. Catalyse hétérogène	12
I.5.3. Comparaison entre la catalyse hétérogène et homogène	12
I.5.4. Catalyse enzymatique	12
I.6. Alcools	13
I.7.Synthèse de production du biodiesel par réaction de transestérification	13
I.7.1. Définition de la réaction d'estérification	13
I.7.2. Définition de la réaction de transestérification	13
I.7.3. But de la réaction de transestérification	13
I.7.4. Mécanisme de la réaction de transestérification	14
I.7.5. Cinétique de la réaction de transestérification	14
I.7.6. Thermodynamique de la réaction de transestérification	15
I.8.Paramètres importants de la réaction de transestérification des huiles	15
I.9. Caractéristiques étudiées dans la production du biodiesel	16
I.10. Prix du biodiesel importé et exporté	22
I.11. Situation du biodiesel en Algérie	23
I.12.CONCLUSION	24
I.13. Références bibliographiques	26

CHAPITRE II : LA TRANSESTERIFICATION HETEROGENE DE L'HUILE DE FRITURE USAGEE

II.1. INTRODUCTION	30
II.2.Matériel et méthodes	30
II.2.1. Réactifs	30
II.2.2. Méthodes utilisées	31
II. 3. Différentes étapes de production de biodiesel	32
II.3.1. Préparation de la solution	32
II.3.2. Réaction de transestérification	32
II.3.3. Séparation des phases par centrifugation	33
II.3.4. Lavage	33
II.3.5. Séchage	33
II.3.6. Récupération du biodiesel final et calcul du rendement	34
II.4. Influence de différents paramètres opératoires sur le rendement en biodiesel	34

II.4.1. Effet de la nature du catalyseur	34
II.4.2. Effet de la nature de l'alcool	36
II.4.3. Effet du temps de réaction	37
II.4.4. Effet de la température	37
II.4.5. Effet de la masse du catalyseur	38
II.4.6. Effet du rapport massique huile/alcool	39
II.4.7. Effet du rapport massique catalyseur/huile	40
II.4.8. Désactivation du catalyseur	41
II.5. Etude comparative des caractéristiques physico-chimiques des carburants	43
II.5.1. Caractéristiques physiques	43
II.5.2. Caractéristiques chimiques	46
II.5.3. Comparaison entre la catalyse hétérogène et homogène	47
II.6. Valorisation de sous-produit de synthèse	48
II.7. CONCLUSION	50
II.8. Références bibliographiques	52
CONCLUSION GENERALE	55

INTRODUCTION GENERALE

Dans notre monde, et avec le développement continu de l'industrie et des transports, la demande en énergie est en accroissement jour après jour [1]. Aujourd'hui et dans le contexte actuel d'épuisement des énergies fossiles et l'augmentation des besoins globale en énergie le développement de procédés innovants et l'exploitation de nouvelles énergies dites renouvelables et propres constituant donc une réponse adéquate pour enclencher une transition énergétique durable afin d'assurer l'autosuffisance et la sécurité énergétique tout en préservant l'environnement [2].

Le pétrole, voire tous les combustibles fossiles (charbon et gaz naturel), fournissent actuellement la quasi-totalité d'énergie [3]. Or ces ressources ne sont pas renouvelables et leur consommation au rythme actuel mènera à la disparition des réserves dans quelques dizaines d'années ; étant donné que le biocarburant s'est avéré être une alternative plus propre que le pétrole [4]. En effet le biodiesel présente un des exemples des biocarburants destinés non seulement à combiner ou remplacer les carburants conventionnels mais aussi à réduire la pollution produite par ceux d'origine pétrolier.

Le biodiesel est un carburant alternatif qui possède des propriétés comparables au diesel obtenu à partir du traitement du pétrole. Ce biocarburant est biodégradable ; non toxique et renouvelable et crée des émissions moins dangereuses lorsqu'il est brûlé par rapport à celles du diesel pétrolier, l'utilisation de ce carburant est un changement vers une «énergie durable» [5] ; il peut être produit à partir d'une gamme de matières premières organiques ; notamment des huiles végétales fraîches ou usées ; des graisses animales ; des plantes oléagineuses ; ou d'organismes tels que les algues par une réaction chimique appelée transestérification par catalyse (homogène, hétérogène ou enzymatique) avec des alcools à chaîne courte. Dans le processus de production commerciale du biodiesel, les huiles végétales sont actuellement la principale source.

Notre démarche s'inscrit dans ce cadre général, nos efforts s'étant plus particulièrement concentrés sur les biodiesels. Cependant, le but ultime de ce travail est de synthétiser un biodiesel à partir des huiles végétales usagées par transesterification par catalyse hétérogène.

Dans le cadre de cette étude qui est composé de deux principaux chapitres, dont chacun est muni d'une introduction et conclusion partielle, où le premier est consacré à une synthèse bibliographique dans laquelle nous présentons des généralités concernant les bioénergies (biocarburant et biodiesel), par la suite nous avons parlé des matières premières et

les huiles végétales ainsi que leur utilisation dans la production du biodiesel. Et finalement nous avons fait l'étude sur la synthèse du biodiesel et les paramètres qui l'influencent suivis par les caractéristiques physico-chimiques qui permettent de définir la qualité du produit obtenu.

Tandis que dans le second chapitre nous avons décrit notre méthodologie d'expérimentation en expliquant le déroulement de la réaction, les outils et les méthodes utilisées dans le but de collecter et analyser les données, puis nous avons présenté les résultats des conditions opératoires étudiées dans des graphes avec leurs interprétations. Par la suite nous avons analysé les caractéristiques physico-chimiques du biodiesel synthétisé afin de les comparer avec celles du biodiesel produit par transestérification homogène et avec les normes du pétro-diesel pour garantir la validité et la fiabilité de notre recherche. Finalement nous avons étudié les bénéfices industriels de la transestérification hétérogène qui concernent la réutilisation du catalyseur et la récupération de la glycérine suivie par la discussion des résultats obtenus des spectres infra-rouge.

Et enfin le mémoire est clôturé par une conclusion générale.

Références bibliographiques

- [1] Missemmer, A., Garnier, C., Chassonnery-Zaïgouche, C., & Noblet, G. (2017). Les économistes et la fin des énergies fossiles. *Thought*, 26(4), 801-804.
- [2] Bisulandu, B. J. R. M., & Pongo, P. (2014). Les énergies renouvelables face à l'épuisement des énergies fossiles: Utilisation et Valorisation des déchets dans les fours de cimenterie. In Septième édition du COLloque FRancophone en Energie, Environnement, Economie et Thermodynamique-COFRET'14.
- [3] Rousselot, G. (2003). *Le pétrole (Vol. 58)*. Le Cavalier Bleu.
- [4] Ballerini, D. (2011). *Les biocarburants: répondre aux défis énergétiques et environnementaux des transports*. Editions Technip. ISO 690
- [5] Pinto, A. C., Guarieiro, L. L., Rezende, M. J., Ribeiro, N. M., Torres, E. A., Lopes, W. A., ... & Andrade, J. B. D. (2005). Biodiesel: an overview. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 16, 1313-1330.

I.1. INTRODUCTION :

Les bioénergies sont une source d'énergie renouvelable produite à partir de matières organiques. De nos jours, elles représentent une alternative plus durable et respectueuse de l'environnement aux carburants fossiles traditionnels.

Parmi les principaux sujets de bioénergie actuelle on trouve le biodiesel qui est un biocarburant fabriqué à partir d'huiles végétales ou de graisses animales et qui présente plusieurs caractéristiques et avantages intéressants.

Le but de l'étude que nous avons adoptée est de découvrir et mieux comprendre ce sujet captivant et surtout bien maîtriser sa production.

I.2. Généralités sur les bioénergies (biocarburants et biodiesels) :

La bioénergie est l'énergie renouvelable qui est générée à partir de matériaux issus de sources biologiques ou biomasse, cette dernière comprend toute matière organique qui a stocké la lumière du soleil (par photosynthèse) sous la forme d'énergie chimique, telles que le bois, les résidus agricoles, les cultures énergétiques, les déchets organiques et les résidus forestiers qui sont utilisés en tant que carburant [1].



Figure I.1 : Les Esters Méthyliques d'Huile Végétale (EMHV) ou biodiesel [2].

Parmi les bioénergies les plus connues on cite les biocarburants (Figure I.1), également connus sous le nom de carburants renouvelables, conçus pour compléter les carburants fossiles tels que l'essence et le diesel. Ce sont des combustibles liquides ou gazeux produits à partir de la biomasse, c'est-à-dire des matières premières d'origine biologique, telles que les plantes, les résidus agricoles ou les déchets alimentaires [3]. Ils sont utilisés comme alternatives aux carburants traditionnels et donnent l'avantage de réduire les émissions de gaz à effet de serre et de diminuer la dépendance aux combustibles non renouvelables.

I.3. Biodiesel :

I.3.1. Définition du biodiesel:

Le biodiesel est un type de biocarburant qui est biodégradable et considéré comme une alternative plus écologique au diesel traditionnel. Il est fabriqué en transformant des huiles végétales, animales ou usées en esters alkyliques. L'utilisation du biodiesel permet de réduire les émissions de CO₂, car les plantes utilisées pour produire le biodiesel absorbent naturellement le CO₂ de l'atmosphère lors de leur croissance. De plus, il peut également

contribuer à réduire les émissions de dioxyde d'azote (NO₂) dans les moteurs [4]. C'est une excellente option pour une mobilité plus respectueuse de l'environnement.

I.3.2. Développement du biodiesel :

Au fil des années, le biodiesel a connu un développement important. De nombreuses recherches ont été menées pour améliorer sa production et sa performance et grâce aux avancées technologiques, les chercheurs ont trouvés des façons plus efficaces de transformer les huiles végétales, animales ou usées en biodiesel. De plus, des efforts ont été faits pour diversifier les sources de matières premières utilisées, ce qui permet de réduire la dépendance aux cultures alimentaires [5]. De nouvelles techniques de production ont également été mises au point pour maximiser le rendement et réduire les coûts. Tout ceci pourra aider à long terme à passer à une mobilité plus durable et civilisée de l'environnement.

I.3.3. Avantages du biodiesel :

Certains avantages de l'utilisation du biodiesel en remplacement du diesel sont résumés comme suit [6] :

- Combustible renouvelable, obtenu à partir d'huiles végétales ou de graisses animales.
- Faible toxicité, par rapport au carburant diesel.
- Se dégrade plus rapidement que le carburant diesel, minimisant les conséquences environnementales de déversements de biocarburants.
- Réduction des émissions de contaminants: monoxyde de carbone, particules, aromatique polycyclique hydrocarbures, aldéhydes.
- Risque moindre pour la santé, en raison de la réduction des émissions de substances cancérigènes.
- Aucune émission de dioxyde de soufre (SO).
- Point d'éclair supérieur (100 ° C minimum).
- Peut-être mélangé avec du carburant diesel à n'importe quelle proportion, les deux carburants peuvent être mélangés pendant le carburant l'approvisionnement des véhicules.
- Excellentes propriétés en tant que lubrifiant.
- C'est le seul carburant alternatif pouvant être utilisé dans un moteur diesel conventionnel.
- Les huiles de cuisson utilisées et les résidus de graisse provenant de la transformation de la viande peuvent être utilisés comme matières premières.

I.4. Matières premières utilisées dans la production du biodiesel :

Les pays producteurs de biodiesel au niveau mondial utilisent diverses matières premières en fonction de leur prix et de leur disponibilité. Les principales matières premières utilisées pour la production de biodiesel sont les huiles végétales usées et les graisses animales [7].

I.4.1. Généralités sur les huiles végétales :

Les huiles végétales représentent un vaste ensemble très varié de corps gras d'origine, de compositions, de qualité et de goûts différents. Ce sont des substances organiques insolubles dans les solvants minéraux qui forment des sources des lipides essentiels [8]. Ce sont des liquides à température ambiante de haute importance en raison qu'ils jouent de façon directe ou indirecte, immédiatement ou retardée, un rôle énergétique, structural et fonctionnel.

Elles sont produites à base de plantes oléagineuses (tournesol, colza, soja, ect.) ou de sous-produits agricole (graine de coton, lin...etc.), constituées en majeure partie d'esters, de glycérol, d'acides gras appelés triglycérides [9].

I.4.2. Différentes familles des huiles végétales :

Il existe trois grandes familles :

- Famille oléique :

Ce sont les acides gras mono-insaturés, ils interviennent dans le métabolisme du cholestérol et protègent contre les maladies cardiovasculaires. L'huile d'olive reste la meilleure source d'acide oléique, mais contient peu d'acides gras polyinsaturés dont certains sont nécessaires à l'organisme [10].

- Famille linoléique :

Parmi les acides gras polyinsaturés, certains sont essentiels à notre organisme, mais que ce dernier ne se produit pas. C'est le cas de l'acide linoléique qui fait partie des omégas 6. L'huile de tournesol est la plus riche en vitamine E, antioxydant des vaisseaux et du cœur. L'huile de maïs est riche en acides oléique et linoléique, les huiles de pépins de raisin et de maïs sont pourvues en omégas 3 [11].

- Famille alpha-linoléique :

C'est un acide gras essentiel qui fait partie des omégas 3. Il joue un rôle dans la protection contre les maladies cardiovasculaires. L'huile de colza et l'huile de soja sont riches en oméga 3. L'huile de germe de blé est riche en vitamine E. L'huile de noix est la plus riche en omégas 3 [12].

I.4.3. Classification des huiles végétales :

☞ Selon le mode de trituration, on distingue deux grands types d'huile végétale :

- Les huiles végétales concrètes :

Les huiles concrètes sont issues de la trituration des fruits : le coprah issu de la noix de coco, la palme issue du palmier à huile et le palmiste issu de son amande. Ces produits se trouvent dans les trois types d'utilisation suivants : alimentation humaine (biscuit, margarine...), alimentation animale (les poudres de lait pour les jeunes animaux...), usages industriels (cosmétique, savonnerie...) [13].

- Les huiles végétales fluides :

Les huiles végétales fluides sont issues de la trituration des graines issues des plantes saisonnières, on trouve principalement des huiles de soja, colza, tournesol et maïs et elles sont très utilisées dans les domaines suivants : alimentaire (mayonnaise et assaisonnement), alimentation animale ou pour des usages industriels notamment pour la fabrication des peintures et des vernis [14].

☞ Selon la saturation, elles peuvent être classées en 3 grandes catégories :

- **Les huiles végétales saturées** : Parmi ces huiles, on trouve les huiles de Coprah, de Palme et de Palmiste. Ces huiles sont résistantes à l'oxydation, présentent un bon indice de cétane, mais sont souvent très visqueuses, voire pâteuses à température ambiante [15].

- **Les huiles végétales siccatives** : La siccativité d'une huile est son aptitude à "sécher" à l'air, il se forme parfois, plus ou moins rapidement, un film correspondant à une réticulation de cette huile. On parle d'huiles siccatives si l'indice d'iode est supérieur à 150, semi-siccatives s'il est compris entre 110 et 150. Ces huiles possèdent les chaînes carbonées les plus longues comme l'huile de lin et les huiles de poisson qui présentent une mauvaise combustion dans le moteur [16].

- **Les huiles végétales semi-siccatives** : Ce sont les plus nombreuses, avec les huiles d'olive, d'arachide, et de colza. Elles sont moyennement visqueuses tandis que les huiles de tournesol, soja, maïs, coton, carthame, sont plus fluides [17].

I.4.4. Caractéristiques physicochimiques des huiles végétales et leur qualité :

L'intérêt de connaître la composition d'une huile est évident, puisque celle-ci va avoir une influence sur les caractéristiques physiques essentielles pour évaluer la qualité du biodiesel qui en résulte comme la viscosité, le point de fusion et la stabilité thermique. De point de vue chimique, la composition des huiles est en fonction des variations de conditions

de culture (sol, amendement, climat, hygrométrie...) [18]. Les huiles végétales sont constituées essentiellement de triglycérides, d'acide gras libres et de produits secondaires.

La figure suivante représente un diagramme qui résume la composition des huiles végétales :

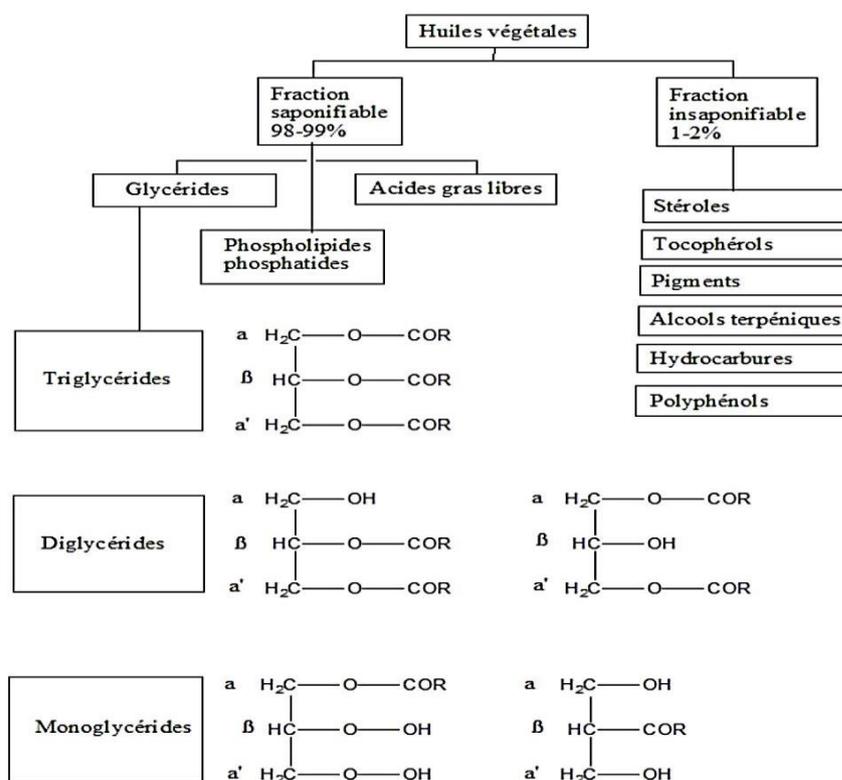


Figure I.2 : La composition de l'huile végétale [19].

Les principales caractéristiques physico-chimiques des huiles végétales sont la masse volumique (ou densité spécifique), le pouvoir calorifique inférieur (PCI), la viscosité cinématique (généralement déterminée à 40°C), l'indice de cétane (IC), l'indice d'iode (II), le point d'éclair (PE), l'indice d'octane (IO), l'indice d'acidité (IA), l'indice de saponification (IS) [19]. Le tableau suivant montre les caractéristiques physico-chimiques des huiles végétales :

Tableau I.1: Caractéristiques physiques et chimiques de quelques huiles végétales [20].

Les huiles végétales	Point de fusion (°C)	Densité	Viscosité	Indice d'acidité	Indice d'iode	Indice de peroxyde	Masse molaire (g/mol)
Huile de tournesol	-15	0,94	66	0.15-0.6	118-141	2.9-10.7	883
Huile de lin	-24	0,93	45-50	/	170-211	/	/

huile de colza	<2	0,91	98	0.25-0.45	/	/	/
Huile de son de riz	-5à10	0,91	/	/	/	/	/
Huile de maïs	-18 à 10	0,90	65 – 72	0.11	109-140	18.4	871
Huile d'olive	0	0,91	84	0.5-0.8	78-94	53	868
Huile de ricin	-10	0,96	625 -1041	<2	82-88	/	921
Huile de soja	-15	0,91	57-76	0.1	121-143	44.5	/
huile de palme	37 à40	0,92	/				
Huile d'arachide	2 à13	0,94	84	0.20	73-107	82.7	/
huile de palmiste	26 à28	0,92	/	0.28	12-19.7	/	/
Huile de coco	21 à25	0,92	/	0.3	6.17	/	638

I.4.5. Huiles de friture usagées comme source de biodiesel :

Les huiles végétales alimentaires, comme le mélange d'huile de soja et de tournesol, sont utilisées dans l'industrie agroalimentaire sans contenir d'eau pour faciliter leur utilisation dans diverses préparations culinaires. Les huiles usagées, provenant des cuisines commerciales et industrielles, sont collectées et recyclées pour réduire les coûts des matières premières [21]. Bien que le traitement des huiles usagées implique des coûts supplémentaires, cela contribue à une gestion responsable des déchets et à une utilisation plus durable des ressources.

Toutes les études ont montrées que l'utilisation des huiles de cuisson usagées est plus avantageuse sur le plan économique que l'utilisation d'huiles vierges. Le coût de production du biodiesel à partir des huiles usagées est non seulement inférieur au biodiesel à partir d'huiles vierges, mais il est aussi moins cher que le diesel commercial.

Et comme toutes les activités économiques, le secteur de la restauration est un producteur de déchets et plus particulièrement des huiles de friture. La valorisation de ces huiles usées en biodiesel évite leur déversement dans le réseau d'assainissement et par conséquent la protection des installations des traitements des eaux et l'environnement [22].

I.4.6. Critères de choix de l'huile :

La source de biodiesel doit répondre le plus possible à deux critères très importants :

- Le moindre coût de production.
- La plus large échelle de production.

Le prix des huiles consommables, comme l'huile de soja, est souvent plus élevé que celui du diesel. C'est pourquoi on préfère utiliser les déchets d'huiles végétales et les huiles végétales non consommables pour produire du diesel. On peut même utiliser des huiles de friture usagées, des huiles animales variées comme le poisson, et même des graisses. En utilisant ces huiles on peut obtenir des esters qui ont un point d'écoulement inférieur à 10°C. En effet, lors du choix de la source de biodiesel, il est important de prendre en compte le pourcentage d'huile contenu dans la plante ainsi que le rendement d'huile par hectare. Ces facteurs sont essentiels pour évaluer l'efficacité et la viabilité de la production de biodiesel à partir d'une source spécifique [23].

I.4.7. Composition des huiles alimentaires de friture usagées :

Ce sont des huiles stables à la chaleur, riches en acides gras saturés et mono insaturés. Les huiles recommandées pour la friture sont celles des frites, des beignets, des nuggets... etc. L'usage fréquent des huiles de friture à haute température peut produire des constituants qui compromettent la composition nutritionnelle des aliments qui contiennent environ 100% de l'huile [24]. Plus l'huile est fluide plus elle contient des acides gras polyinsaturés, mais moins d'acides gras trans et qui sont inférieurs à 1% pour la grande majorité des huiles.

Dans le tableau suivant on trouve les principales marques algériennes des huiles de graines ainsi que les entreprises qui les produisent et leur composition :

Tableau I.2 : Les différentes huiles commercialisées en Algérie et leur composition [19].

Marque	Enterprise de production	Nature de l'huile
Huile ELIO	CEVITAL SPA BEJAIA	80% Soja, 20% Tournesol
Huile FLEURIAL	CEVITAL SPA BEJAIA	100% Tournesol
Huile FRIDOR	CEVITAL SPA BEJAIA	25% Tournesol, 25% Soja et 50% ODF
Huile AFIA	AFIA SPA ORAN	95% Soja, 5% Mais
Huile LYNOR	PROLIPOS Sarl AIN M'LILA	90% Soja, 10% Palme
Huile SAFIA	Groupe COGRAL ALGERIE ALGER	100% Soja
Huile LABELLE	CO GB LA BELLE BEJAIA	100% Soja
Huile OLEOR	AFIA SPA ORAN	100% Soja

I.4.8. Valorisation des huiles de friture usagées :

La revalorisation des huiles alimentaires usagées permet de réduire les importations d'hydrocarbures fossiles. Les huiles usagées (HU) sont collectées dans de nombreux pays par des organismes indépendants afin de protéger l'environnement. Après collecte, les huiles usagées issues de diverses sources sont mélangées entre elles et présentent suivant les approvisionnements, une composition chimique ainsi que des qualités nutritionnelles et sanitaires extrêmement variables [25]. Elles comprennent souvent des fractions solides et liquides aux températures d'entreposage courantes, elles contiennent fréquemment de l'eau et sont parfois contaminées par d'autres produits. Après collecte, ces matières grasses sont débarrassées de l'eau et des éléments solides. Le produit ainsi obtenu est appelé Matière Première Secondaire (MPS). Elles peuvent ensuite être fractionnées selon leur point de fusion et éventuellement désodorisées. Lorsque la législation le permet, les matières grasses sont incorporées dans l'alimentation animale [26]. Dans le cas contraire, cette matière première secondaire sert de combustible, par exemple en cimenterie, voire de biocarburant pour les moteurs diesel (après transestérification). La Figure (I.3) montre un exemple de collecte et de traitement des huiles végétales usagées :



Figure I.3 : Procédé de collecte et de traitement des huiles végétales usagées [27].

La récupération des huiles alimentaires usagées dans de nombreux pays provient des industries agro-alimentaires, restaurations commerciales et collectives. Beaucoup de sociétés ont été créées et s'occupent de la récupération des huiles alimentaires usagées. Généralement, ces huiles sont collectées pour la production des biocarburants [28].

I.5. Catalyseurs :

Le catalyseur est une substance qui peut augmenter la vitesse d'une réaction sans y participer ni en modifier la composition chimique ou la quantité, ils peuvent être classés en trois catégories ; les catalyseurs hétérogènes, homogènes et les enzymes [29].

I.5.1. Catalyse homogène :

Les catalyseurs homogènes sont une méthode couramment utilisée pour la transestérification des triglycérides en biodiesel, les catalyseurs basiques homogènes sont les plus populaires dans les procédés industriels car ils sont efficaces à des températures modérées et moins coûteux que les catalyseurs hétérogènes et enzymatiques [30]. Cependant, les catalyseurs acides homogènes sont moins utilisés en raison des problèmes potentiels de corrosion qu'ils peuvent causer. Il est important de choisir le bon catalyseur en fonction des besoins spécifiques du processus de production de biodiesel.

I.5.2. Catalyse hétérogène :

Les catalyseurs hétérogènes (solides) sont également utilisés pour la transestérification des huiles végétales en biodiesel. Ce qui est bénéfique avec ces catalyseurs, c'est qu'ils peuvent être facilement séparés du mélange réactionnel par simple filtration [31]. De plus, ils ont une durée de vie plus longue par rapport aux catalyseurs homogènes, la possibilité de réutiliser ces catalyseurs dans plusieurs cycles de réaction est un avantage majeur pour la production de biodiesel à grande échelle.

I.5.3. Comparaison entre la catalyse hétérogène et homogène :

Le tableau qui suit résume la comparaison entre la catalyse hétérogène et homogène :

Tableau I.3 : Comparaison entre la catalyse homogène et hétérogène [32].

Homogène	Hétérogène
<ul style="list-style-type: none"> • Catalyseurs souvent plus actifs et plus sélectifs. • Difficultés de séparation et recyclage de solvants et du catalyseur. • Réacteurs plus simples et échanges thermiques plus favorables. • Problème de corrosion et de transport de matière. 	<ul style="list-style-type: none"> • Catalyseurs plus stables mais moins actifs et moins sélectifs. • Séparation plus aisée des produits de réaction et du catalyseur. • Réacteurs plus complexes avec problème important d'échange thermique. • Chaleur de réaction récupérable à un niveau thermique plus élevé.

1.5.4. Catalyse enzymatique :

Cette réaction consiste à utiliser des lits d'enzymes. La lipase extracellulaire est la plus utilisée. Cette méthode respecte bien les principes de la chimie verte, et elle a le profil écologique le plus intéressant : Produits purs, sans déchets, s'effectue à des basses températures et pressions (on ne dépense pas d'énergie). Mais, jusqu'à présent, il n'y a pas d'installations prêtes à l'échelle de production industrielle [33].

1.6. Alcools :

Un alcool est une classe de composés chimiques qui contient un groupe hydroxyle (-OH) attaché. Parmi les alcools que l'on peut utiliser dans la production de biodiesel, on trouve le méthanol, l'éthanol, le propanol, le butanol et l'alcool amylique. Les alcools les plus fréquemment utilisés sont le méthanol et l'éthanol [34]. Ce produit joue un rôle crucial dans le processus de transestérification pour convertir les huiles végétales en biodiesel.

1.7. Synthèse de production du biodiesel par réaction de transestérification :

1.7.1. Définition de la réaction d'estérification :

L'estérification est une réaction lente qui est définie par le processus chimique où un ester est formé à partir de l'interaction entre un acide carboxylique et un alcool créant une nouvelle substance avec des propriétés différentes [35]. La Figure (I.4) représente la réaction d'estérification :

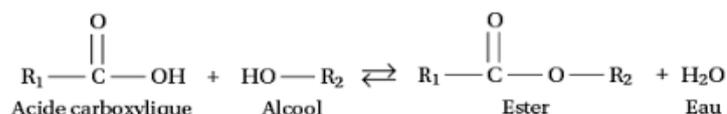


Figure I.4 : Réaction d'estérification.

1.7.2. Définition de la réaction de transestérification :

La transestérification est un processus chimique où une huile végétale ou animale est combinée avec un alcool en présence d'un catalyseur, aboutissant à la formation d'ester alkylique d'huile végétale ou animale, plus communément connu sous le nom de biodiesel [36]. Ce changement d'état de l'huile vers celui de l'ester réduit la masse moléculaire à un tiers de celle de l'huile, diminue la viscosité de huit fois, réduit la densité et augmente la volatilité du produit final.

La figure suivante représente la réaction de transestérification :



Figure I.5 : Réaction de transestérification.

I.7.3. But de la réaction de transestérification :

L'objectif d'une telle étude est l'utilisation des esters obtenus comme carburant diesel [37]. Ce processus conduit en même temps à :

- L'élimination totale de la glycérine.
- La diminution du point d'ébullition de l'huile.
- La diminution du point éclair de l'huile.
- L'utilisation de la glycérine dans l'industrie chimique.
- L'utilisation des sous-produits dans l'industrie du savon et des détergents.

I.7.4. Mécanisme de la réaction de transestérification :

La figure suivante résume les trois étapes successives dans lesquelles se fait la réaction de transestérification:

La réaction de transestérification est chimiquement équilibrée. Les étapes (1) et (2) sont rapides, car les fonctions esters primaires sont transestérifiées en premier, l'étape (3) est plus lente.

La transestérification des huiles végétales et des graisses animales est une réaction d'équilibre consistant en un certain nombre de réactions réversibles et consécutives dans lesquelles un triglycéride est converti par étapes en diglycéride (DG), monoglycéride (MG) et enfin le glycérol (GL) [36]. A chaque étape, une molécule d'esters d'acide gras est formée.

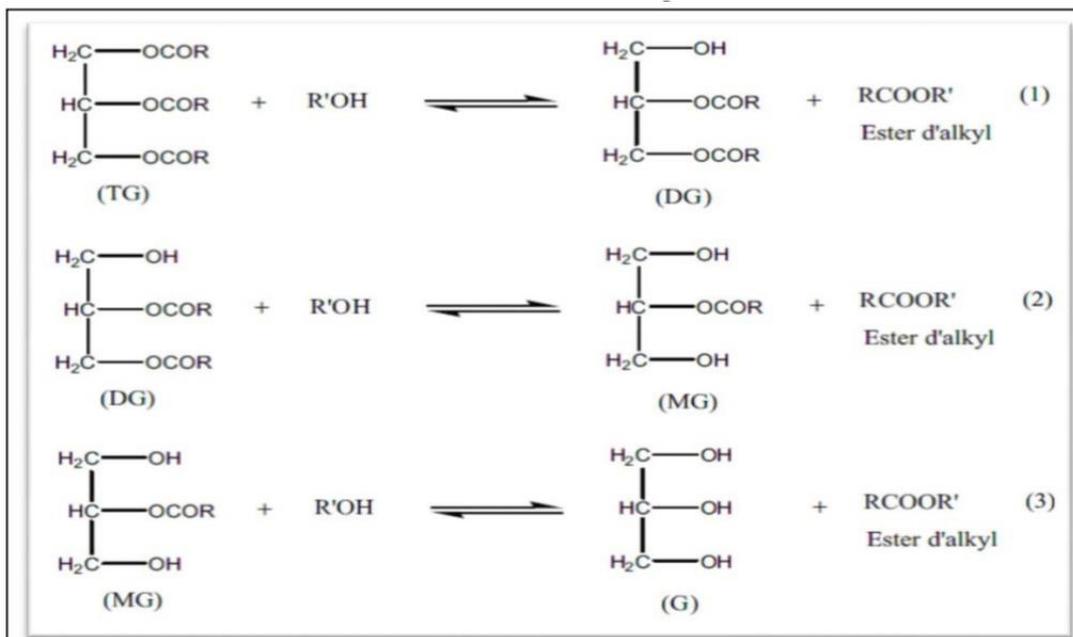


Figure I.6 : Trois étapes successives et réversibles de la réaction de transestérification [36].

I.7.5. Cinétique de la réaction de transestérification :

La transestérification des huiles végétales consiste, comme on l'a déjà vu plus haut, en trois réactions successives (TG-DG-MG) [38]. La cinétique de la réaction de transestérification est complexe, car ces trois réactions successives sont chacune équilibrée.

Certaines études cinétiques ont été faites afin de trouver les ordres et les constantes cinétiques de différentes réactions de transestérification d'huiles végétales avec le méthanol [39] : pour l'huile de soja, l'huile de palme ou encore l'huile d'olive les cinétiques sont du second ordre.

Dans le cas de l'huile de tournesol en présence d'éthanol en milieu basique (NaOH comme catalyseur), la cinétique de la transestérification est du pseudo-second ordre suivant les conditions opératoires [40].

I.7.6. Thermodynamique de la réaction de transestérification :

La transestérification est une réaction thermique, réversible et lente. Elle est catalysée par des acides ou des bases pour l'accélération de la réaction. Une modification de température ne peut déplacer l'équilibre de la réaction [41]. Pour déplacer l'équilibre, il faut ajouter un excès de réactif. C'est ainsi que l'on emploie généralement une quantité d'alcool supérieure à celle qui est nécessaire.

Dans le cas de la transestérification des huiles végétales, la réaction se produit dans un milieu biphasique où les triglycérides et l'alcool ne se mélangent pas complètement [42]. À différentes températures, la formation initiale d'esters alkyliques peut conduire à l'homogénéisation du milieu réactionnel. Par la suite, à mesure que la réaction progresse, deux nouvelles phases se forment : l'une principalement composée d'ester d'acide gras et l'autre de glycérol [43].

I.8. Paramètres importants de la réaction de transestérification des huiles :

Les facteurs clés qui affectent la réaction de transestérification sont :

☞ La température de la réaction :

Les études de transestérification catalytique des huiles végétales sont réalisées sous température qui varie de 40°C à 300°C selon la nature et le type de catalyseur utilisé [44].

☞ La durée de la réaction :

La réaction nécessite un certain temps pour transformer toute la graisse en biodiesel, ce temps dépend des matières premières utilisées [45].

☞ Effet du catalyseur :

La transestérification est souvent réalisée avec une certaine quantité étudiée de catalyseur qui peut être une substance chimique (catalyse homogène et hétérogène) ou une enzyme (catalyse enzymatique) [46].

✍ **Le rapport massique alcool/huile et la nature de l'alcool :**

La réaction étant dans les deux sens (transestérification et condensation), donc pour déplacer l'équilibre dans le sens de la formation des esters il faut un excès de l'un des deux réactifs, et ce rapport est très variable selon la nature de l'huile et du catalyseur utilisé [47].

✍ **Le rapport massique catalyseur/huile :**

L'un des facteurs les plus importants qui influent sur le rendement en ester est le rapport massique alcool/huile. La quantité d'huile utilisée doit être étudiée afin qu'elle soit entièrement transformée en ester [48].

I.9. Caractéristiques étudiées dans la production du biodiesel :

✍ **La viscosité :**

La viscosité est définie comme étant la résistance à l'écoulement uniforme et sa turbulence se produisant dans la masse d'une matière [49].

✍ **La densité :**

La densité est le rapport de la masse volumique d'un liquide à celle de l'eau [50], cependant la mesure des densités du biodiesel a été effectuée par le moyen du densimètre présenté sur la figure suivante :



Figure I.7 : Densimètre.

✍ **La turbidité :**

La turbidité du biodiesel fait référence à la mesure de la clarté de ce carburant renouvelable, elle indique la présence de particules ou d'impureté qui pourraient affecter sa qualité [51]. Une faible turbidité est généralement préférée pour assurer un bon fonctionnement du biodiesel dans les moteurs.

✍ **L'indice de réfraction :**

C'est le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide et la vitesse de propagation dans la substance à une longueur d'onde définie [49]. La longueur d'onde choisie est celle de la moyenne des raies D du sodium.

L'indice de réfraction est mesuré à l'aide de l'appareil illustré sur la figure suivante :



Figure I.8 : Réfractomètre.

✍ **Spectroscopie infrarouge (FTIR) :**

La spectroscopie infrarouge est l'une des méthodes de spectroscopies la plus importante et la plus utilisée en catalyse car elle permet de détecter les espèces adsorbées et d'étudier leur chimisorption sur la surface du catalyseur [52].

Lorsqu'une molécule absorbe un rayonnement infrarouge c'est parce que la partie électrique des ondes électromagnétiques interagit avec les dipôles électriques des liaisons asymétriques ; pour que cela se produise les mouvements de vibration et de rotation de la molécule doivent modifier son moment dipolaire ; c'est seulement dans ces conditions que le champ électrique alternatif peut interagir avec la molécule et entraîner une modification de l'amplitude de l'un de ces mouvement.

Le spectre d'adsorption est représenté par un graphique qui montre la transition T en fonction de la langue d'onde ; exprimée en μm ou du nombre d'onde noté Y et exprimé en cm^{-1} . La transmission est souvent exprimée en pourcentage ; et elle est calculée en comparant

l'intensité transmise I à l'intensité incidente I_0 . Elle est également liée à l'absorbance A (densité optique) par cette relation :

$$A = \text{Log} \left(\frac{1}{T} \right) = \epsilon \times L \times C \text{ [13]}$$

Où :

I_0 : Intensité de la radiation incidente.

I : Intensité de la radiation après absorption.

ϵ : Coefficient d'absorbance (coefficient d'extinction molaire).

L : La longueur du trajet optique au travers du milieu absorbant exprimé en cm.

C : Concentration de la substance analysée en mol.cm^{-1} .

L'analyse de spectrophotométrie se fait avec l'appareil représenté sur la figure suivante :



Figure I.9 : Spectrophotomètre IRTF.

A l'aide du spectrophotomètre IR on peut réaliser les spectres infrarouges et les enregistrer quel que soit le corps ; solide, gaz ou liquide [53].

-Si le corps est à l'état liquide ; un film est disposé entre deux pastilles de **KBr** ou de **NaCl** balayant le domaine de fréquence entre 4000 et 600 cm^{-1} .

-Si le corps est à l'état solide ; il est broyé une pincée avec du bromure de potassium **KBr** et comprimé en pastille par une presse. Balayant le domaine de fréquence entre 4000 et 400 cm^{-1} .

✍ **L'indice d'acide :**

C'est le nombre de milligrammes de potasse qu'il faut pour neutraliser l'acidité d'un gramme de l'échantillon ; la détermination de l'acidité du biodiesel produit est une mesure qui a souvent une très grande importance commerciale.

On dissout une prise d'essai dans l'éthanol portée au voisinage de l'ébullition et préalablement neutralisée par une solution d'hydroxyde de potassium KOH (0.1N) en présence de phénolphtaléine, on titre les acides gras libres à l'aide de la même solution [54].

- Peser 1g du biodiesel dans un bécher de 100 mL.
- Dissoudre la prise d'essai dans 10 mL environ de l'éthanol.
- Titrer en agitant bien avec une solution d'hydroxyde de potassium 0.1N jusqu'à coloration rose de phénolphtaléine.
- Lire le volume nécessaire du KOH (hydroxyde de potassium).

La figure suivante montre une mesure de l'indice d'acide :



Figure I.10 : Mesure de l'indice d'acide.

L'expression des résultats se fait comme suivant:

$$IA = \frac{(V \times 56.1 \times N)}{P}$$

V : désigne le volume de potasse employé.

N : la normalité de la solution.

P : la masse de la prise d'essai.

✍ **L'indice de saponification :**

Est en fait la quantité d'hydroxyde de potassium (KOH) exprimée en milligrammes nécessaire pour neutraliser les acides gras libres et saponifier les acides gras estérifiés présent dans un gramme de matière grasse. C'est une mesure importante pour évaluer les propriétés et la composition des lipides.

On procède à une ébullition à reflux de la prise d'essai avec une solution d'hydroxyde de potassium puis on réalise une titration en ajoutant de l'acide chlorhydrique (HCL) en présence de phénolphtaléine qui sert d'indicateur coloré [55].

- On pèse environ 2 g d'échantillon de biodiesel pour essai dans un bécher.
- On ajoute à la prise d'essai 25ml d'hydroxyde de potassium.
- On fait bouillir doucement à 60°C en agitant pendant 60 mn.
- On ajoute à la solution chaude 1ml de phénolphtaléine.
- Titrer avec la solution d'acide chlorhydrique (HCL) 0.5N jusqu'à ce que la couleur rose de l'indicateur disparaisse.
- Un essai à blanc est effectué parallèlement en suivant le même mode opératoire.

L'indice de saponification I_s est donné par la formule [17]:

$$I_s = \frac{(V_0 - V_1) \times C \times 56.1}{M}$$

Où :

V_0 : est le volume en ml de la solution titrée d'acide chlorhydrique utilisée pour l'essai à blanc.

V_1 : est le volume en ml de la solution titrée d'acide chlorhydrique utilisée pour la détermination.

C : est la concentration exacte en moles par litre de la solution titrée d'acide chlorhydrique utilisée.

M : est la masse en gramme de la prise d'essai.

✍ **Le point éclair :**

Le point éclair d'un carburant est la température à laquelle il s'enflamme lorsqu'il est exposé à une flamme où étincelle ; pour le biodiesel il dépasse les 150°C et il est supérieur à la limite prescrite de carburant fossile diesel. Son mode opératoire est le suivant :

-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 [56].

-On enflamme le dispositif d'allumage et on règle la hauteur de flamme (de 3-4 mm).

-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 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.

La figure suivante représente l'appareil de mesure du point éclair :



Figure I.11 : Appareil de mesure du point d'éclair.

La couleur :

La colorimétrie est la science de la mesure des couleurs. Son application est très importante dans l'industrie où elle est principalement utilisée dans le contrôle de qualité ; cette analyse chimique est dérivée de la technique d'absorbance. Pour une molécule donnée, une longueur d'onde donnée peut interagir avec la molécule et diminuer le pourcentage de la lumière partant de la source d'émission jusqu'au capteur.

En colorimétrie, c'est la teinte du composé qui crée cet effet. Cette technique est utilisée afin de créer une courbe d'absorbance, définie comme le pourcentage de lumière transmise en fonction de la concentration, et qui pourra être utilisée comme étalon pour des concentrations inconnues [57].

Plusieurs méthodes permettant de déterminer la couleur des corps gras. Les méthodes les plus utilisées comparent visuellement la couleur de l'échantillon à des étalons conventionnels:

- **Méthode Lovibond (NF ISO 15-305 et NFT 60-224)** : qui consiste à comparer avec un jeu de verres colorés jaunes et rouges.
- **Méthode FAC** : qui consiste à encadrer la couleur entre deux des 18 verres proposés.

Mais la méthode la plus simple reste l'utilisation du colorimètre qui est un appareillage qui permet de mesurer la couleur de la surface d'un objet en la définissant par des coordonnées dans un espace colorimétrique.

✍ **Le pH :**

Il traduit ainsi la balance entre acide et base sur une échelle de 0 à 14. La solution est acide si son pH est inférieur à 7, neutre s'il est égal à 7, basique s'il est supérieur à 7. On fait la mesure du PH à l'aide de papier pH qui est une bande de papier imbibée d'un indicateur universel.

L'indicateur universel est constitué d'un mélange d'indicateurs colorés dont les teintes varient graduellement en fonction du pH [59]. Le papier pH a donc une teinte qui varie en fonction de la valeur du pH.

En déposant une goutte de solution (de pH inconnu) sur un morceau de papier pH, on détermine une valeur approximative de la valeur du pH en comparant la couleur obtenue avec celle de l'échelle.

Le papier pH se présente sous la forme de bandes étroites de papier. L'échelle des teintes de l'indicateur en fonction du pH est imprimée sur le boîtier, comme il est présenté sur la figure (I.12):

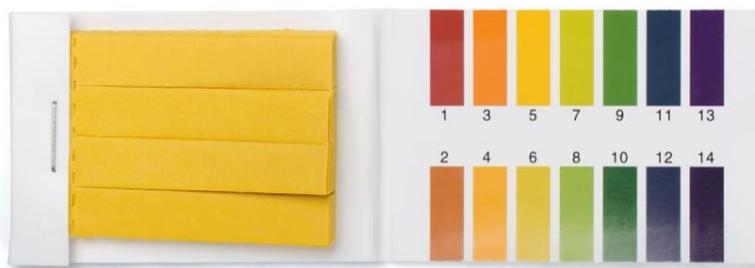


Figure I.12 : Papier pH.

I.10. Prix du biodiesel importé et exporté :

En 2021, les prix à l'importation et à l'exportation du biodiesel s'élèvent respectivement à 1 190 €/tep et 1 452 €/tep. Dans un contexte de forte croissance des prix de marché des carburants fossiles, les prix à l'importation des deux produits augmentent par rapport à 2020 [60]. Les prix à l'exportation augmentent également, atteignant des niveaux historiquement élevés.

Le tableau qui suit montre les prix d'importation et d'exportation du biodiesel en €/tep des années [2012-2021] :

Tableau I.4 : Prix moyens du biodiesel à l'importation et à l'exportation en euros par tep [61].

	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021
Importations	1 235	1 110	946	822	844	862	934	866	788	1 169
Biodiesel	1194	1096	926	798	842	857	930	854	792	1190
Exportations	1 347	1 194	1 129	1 026	877	1 002	948	956	952	1 546
Biodiesel	1170	1116	1016	895	968	1042	940	944	1011	1452

À moyen terme, des facteurs tels que la demande croissante de carburants respectueux de l'environnement réduisant les émissions de gaz à effet de serre et le soutien gouvernemental à la production de biodiesel par l'octroi de subventions devraient stimuler le marché du biodiesel au cours des années.

I.11. Situation du biodiesel en Algérie :

L'Algérie est située dans une zone vulnérable aux effets néfastes des changements climatiques dus à la pollution et aux déséquilibres environnementaux. Aujourd'hui, consciente de l'intérêt grandissant des énergies renouvelables et de leurs enjeux. L'Algérie a intégré le développement de ce type d'énergies dans sa politique énergétique. L'adoption d'un cadre juridique favorable au développement de ces énergies, la réalisation d'importantes infrastructures dans ce domaine et la planification de projets en sont la parfaite illustration malgré un développement de la bioénergie encore à l'échelle expérimentale dans les laboratoires de recherche [62]. Dans le cadre du développement des travaux de biotechnologie. L'Unité de Recherche en Energies Renouvelables en Milieu Saharien (URER/MS) a été créée par Arrêté interministériel du 15 janvier 2013 au sein de l'EPST CDER.

Les activités de recherche scientifique et de développement technologique menées à l'URER.MS s'inscrivent dans le cadre du programme national de recherche en énergies renouvelables, considéré par les pouvoirs publics comme prioritaire et mobilisateur.

La vocation essentielle de l'Unité est la recherche scientifique appliquée et le développement technologique [63]. L'unité est composée de deux Divisions:

- Division photovoltaïque
- Division conversion thermique et thermodynamique

Chaque division comporte plusieurs équipes de recherche.



Figure I.13 : Unité de Recherche en Energies Renouvelables en Milieu Saharien [64].

La réglementation sur les biocarburants en Algérie s'inscrit dans le cadre du programme national pour la promotion des énergies renouvelables qui a pour objectifs [65]:

- De protéger l'environnement, en favorisant le recours à des sources d'énergie non polluantes, de contribuer à la lutte contre le réchauffement climatique en limitant les émissions de gaz à effet de serre.
- De participer à un développement durable par la préservation et la conservation des énergies fossiles.
- De contribuer à la politique nationale d'aménagement du territoire par la valorisation des gisements d'énergies renouvelables, en généralisant leurs utilisations. L'énergie de la biomasse est une des filières de conversion relevant de cette loi.

I.12. CONCLUSION :

A partir de ce chapitre nous pouvons conclure que la production du biodiesel à partir d'huiles alimentaires usagées présente de nombreux avantages. Non seulement cela permet de réutiliser des ressources précieuses et de réduire les déchets, mais cela contribue également à la réduction des émissions de gaz à effet de serre.

De plus, le biodiesel produit à partir d'huiles usagées est une alternative sur laquelle on peut compter à l'avenir, et c'est aussi une solution prometteuse pour lutter contre le changement climatique et promouvoir la durabilité énergétique.

I.13. Références bibliographiques

- [1] Tritz, Y. (2012). Le Système énergétique agri-territorial: les bioénergies comme outil de développement local. *Géographie, économie, société*, 14(1), 31-52.
- [2] <https://www.ecologie.gouv.fr/biocarburants>
- [3] Tari, T. (2009). A la recherche du biocarburant, entre promesses et controverses. Etude de la forme projet dans les dynamiques de recherche sur les bioénergies en France, Mémoire de Master en Sciences Sociales de l'EHESS, Centre Alexandre Koyré, 84.
- [4] Nikiema, J., & Heitz, M. (2008). Le biodiesel. II. Production—une synthèse. *Canadian Journal of Civil Engineering*, 35(1), 107-117.
- [5] Sahoo, P. K., Das, L. M., Babu, M. K. G., & Naik, S. N. (2007). Biodiesel development from high acid value polanga seed oil and performance evaluation in a CI engine. *Fuel*, 86(3), 448-454..
- [6] Patil, K. D., & Topare, N. Synthesis of Biodiesel from different feed Stocks using Ultrasonic Process.
- [7] Awad, S. (2011). Contribution à l'étude de la valorisation énergétique des résidus graisseux et de leur combustion dans les moteurs à combustion interne (Thèse de doctorat, Nantes).
- [8] Lecerf, J. M. (2011). Les huiles végétales: particularités et utilités: Vegetable oils: Particularities and usefulness. *Médecine des maladies Métaboliques*, 5(3), 257-262.
- [9] Francois, R. (1974). Les industries des corps gras. *Technique et Documentation*.
- [10] Frénot, M., & Vierling, E. (2001). Biochimie des aliments, diététique du sujet bien portant. 2ème éd. Aquitaine, France: doin éditeurs.
- [11] Frenot, M., & Vierling, J. (2001). Besoins et apports nutritionnels recommandés durant la grossesse in: Biochimie des aliments, diététique du sujet bien portant; 2eme Edition Editeur Doin.
- [12] Centre Régional de Documentation Pédagogique d'Aquitaine, 253-260. Cahuzac-Picaud, M. (2010). Les huiles végétales, intérêt diététique et gastronomique. *Phytothérapie*, 8(2), 113-117.
- [13] Dronne, Y. (1989). Le marché mondial des huiles végétales: structure et évolution (Thèse de doctorat, INRA Station d'Economie et Sociologie rurales).
- [14] Abaga, A. G. E. (2013). Valorisation non alimentaire des huiles de friture usagées en tant que biolubrifiants (Thèse de doctorat, Université de Lorraine).

- [15] Lyon, F. (2007). Amélioration de la durée de vie d'essences de bois peu durables à l'aide d'un traitement combiné boates/huiles végétales (Thèse de doctorat, Université Montpellier II-Sciences et Techniques du Languedoc).
- [16] Kouidri, M. (2008). Extraction et caractérisation physico-chimique de l'huile d'argan provenant d'arbres cultivés dans deux régions de l'Algérie (Tindouf et Mostaganem) (Thèse de doctorat, SAADI Abdelkader).
- [17] Zovi, O. (2009). Fonctionnalisation et photopolymérisation de l'huile de lin en vue de l'élaboration de nouveaux matériaux sans émissions de composés organiques volatiles (COV) (Thèse de doctorat, INSA de Rouen).
- [18] Aïssi, V. M., Soumanou, M. M., Tchobo, F. P., & Kiki, D. (2009). Etude comparative de la qualité des huiles végétales alimentaires raffinées en usage au Bénin. Bulletin d'Informations de la Société Ouest Africaine de Chimie, 6, 25-37.
- [19] Kone, K. D., Konan, K. M., Katou, S. Y., Mamyrbekova-Bekro, J. A., & Yves-Alain, B. (2022). Caractérisation nutritionnelle des graines et de la matière grasse liquide de *Pentaclethra macrophylla* Benth. et *Tieghemella heckelii* de Côte d'Ivoire. International Journal of Innovation and Applied Studies, 36(1), 31-
- [20] Bart, J. C., Palmeri, N., & Cavallaro, S. (2010). Biodiesel science and technology: from soil to oil. Elsevier.
- [21] Fetni, S., Youssef, H. E. H., & Lassoued, I. (2019). L'effet de couplage entre l'avance à l'injection et la pression d'injection sur les performances des moteurs alimentés par le biodiesel issu des huiles de friture.
- [22] Senoussaoui, Z., & Berrekbia, D. Caractérisation de biodiesel à partir des huiles de friture (Doctoral dissertation, Université Kasdi Marbah Ouargla).
- [23] Faiza, C. H. A. I. B., & Afaf, K. H. E. N. F. E. R. (2013). Synthèse de biodiesel par la transestérification des huiles commercialisées (Thèse de doctorat).
- [24] Touahria, I. Etude des caractéristiques de l'huile de Colza (*Brassica napus* L.) et ces utilisations (Thèse de doctorat, Université Kasdi Merbah Ouargla).
- [25] Avellan, A. V., & Alfos, C. (2005). Valorisation non alimentaire des huiles de friture usagées en tant que lubrifiants biodégradables. Oléagineux, Corps gras, Lipides, 12(4), 290-294.
- [26] Benaïssa, K., Benkout, M. B., & Pr Outili, N. (2020). Etude technico-économique comparative de procédés de valorisation des huiles usagées.
- [27] Boudchicha I., Souadi Y., 'Synthèse de biodiesel par catalyse homogène et hétérogène', Skikda, Algérie, pages 16-59, 2016.

- [28] Abaga, A. G. E. (2013). Valorisation non alimentaire des huiles de friture usagées en tant que biolubrifiants (Thèse de doctorat, Université de Lorraine).
- [29] Néel, M. (2011). Synthèse et utilisation de nouveaux catalyseurs phosphorés à noyau ferrocénophane (Thèse de doctorat, Paris 11).
- [30] Gosselain, P. A., Hardy, J. C., Simoens, G., Slegers, J., & Verbelen, R. (1972). Catalyse Homogène et Hétérogène Comparaison des Deux Processus Lors de L'Hydrogénation de L'éthylène en Présence D'Une Même Espèce Catalytique. Bulletin des Sociétés Chimiques Belges, 81(1), 29-43.
- [31] Duprez, D. (1983). Les méthodes chromatographiques en catalyse hétérogène. J. Chim. Phys, 80, 487-505.
- [32] Abdelouahed, s., boulgthi, h., & kalloum, s. (2016). Préparation du biodiesel à partir d'une huile végétale on utilisant un catalyseur hétérogène (Thèse de doctorat, université ahmed draïa-adrar).
- [33] Awad, S. (2011). Contribution à l'étude de la valorisation énergétique des résidus graisseux et de leur combustion dans les moteurs à combustion interne (Thèse de doctorat, Nantes).
- [34] Benzaghrou, S. (2001). Une approche pour l'utilisation semi-prédictive de l'équation d'état SAFT: application aux hydrocarbures, au dioxyde de carbone, aux alcools, à l'eau et à leurs mélanges (Thèse de doctorat, Paris 13).
- [35] Nomenclature, E. (1964). Definitions. Electrochim. Acta, 9, 1343.
- [36] Richard, R. (2011). Transestérification éthanolique d'huile végétale dans des microréacteurs: transposition du batch au continu (Thèse de doctorat).
- [37] Montero, G., Coronado, M., Campbell, H., Cerezo, J., Lambert, A., & Valenzuela, E. (2014). Biomass Wastes: An Energy Option for Baja California, México. Journal of Power and Energy Engineering, 2(4), 146-150.
- [38] Nouredini, H., & Zhu, D. (1997). Kinetics of transesterification of soybean oil. Journal of the American Oil Chemists' Society, 74, 1457-1463.
- [39] Darnoko, D., & Cheryan, M. (2000). Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor. Journal of the American Oil Chemists' Society, 77, 1263-1267.
- [40] Marjanović, A. V., Stamenković, O. S., Todorović, Z. B., Lazić, M. L., & Veljković, V. B. (2010). Kinetics of the base-catalyzed sunflower oil ethanolysis. Fuel, 89(3), 665-671.
- [41] Hamad, B. (2009). Transestérification des huiles végétales par l'éthanol en conditions douces par catalyses hétérogènes acide et basique (Thèse de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon I).

- [42] Bolotina, I., eg, m., & gv, m. (1978). methode industrielle de production des phtalates non symetriques.
- [43] Dossat, V. (1997). Transformation de l'huile de tournesol oléique par voie enzymatique-valorisation dans un domaine non alimentaire (Thèse de doctorat, Toulouse).
- [44] Bezzazi, c. (2019). influence des parametres affectant la synthese de biodiesel obtenu a partir des huiles vegetales usages.
- [45] Van, C. N. V. N. (2010). Maîtrise de l'aptitude technologique des oléagineux par modification structurelle: applications aux opérations d'extraction et de transestérification in-situ (Thèse de doctorat, Université de La Rochelle).
- [46] Baidi, A., Nassamou, M., & Boulal, A. (2021). Étude de l'effet de la nature du catalyseur hétérogène dérivé de la biomasse Saharienne sur le rendement de la trans-estérification (Thèse de doctorat, Universite Ahmed Draia-Adrar).
- [47] Khiari, K. (2016). Contribution à l'étude des propriétés thermo-physiques des biocarburants de seconde génération et leur influence sur le comportement des moteurs (Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Nantes).
- [48] Fitta, F., & Ghe Deir Amar, F. Synthèse du biodiesel par transestérification des huiles de friture usées (HFU) (Thèse de doctorat).
- [49] Bettahar, Z., Cheknane, B., & Boutemak, K. (2016). Etude de la transestérification d'un mélange des huiles usagées pour la production du biodiesel. *Journal of Renewable Energies*, 19(4), 605-615.
- [50] Firestone, D. (Ed.). (1997). *Physical and chemical characteristics of oils, fats and waxes*.
- [51] Pardé, M. (1953). Sur les valeurs de la turbidité spécifique des rivières. *Journées de l'hydraulique*, 2(1), 87-90.
- [52] Labidi, S. (2015). Elaboration des nanoparticules d'oxyde de zirconium par voie sol-gel: mise en forme et application pour la synthèse de biodiesel (Thèse de doctorat, Université Sorbonne Paris Cité).
- [53] Landari, H. (2021). Nouvelle technique d'optimisation de la détection moléculaire à base d'un spectromètre microscope-FTIR.
- [54] Guesmia, I. M. E. N. E., & Essaidi, A. B. (2013). Contrôle de la qualité de biodiesel synthétisé à partir d'huile d'arachide (Thèse de doctorat).
- [55] Krama, N. Synthèse et étude des propriétés physicochimiques de biodiesel dérivé de chêne vert (Thèse de doctorat, Université Kasdi Merbah-Ouargla).
- [56] Lamine, B. A. (2017). L'advection chaotique: Nouveau procédé de production en continu du biodiesel (Thèse de doctorat, université djilali liabes).

- [57] Demirbas, A. (2009). Biofuels securing the planet's future energy needs. *Energy conversion and management*, 50(9), 2239-2249.
- [58] Amar, A., Oubbiche, S., & Drif, N. (2022). *évaluation du bilan thyroïdien chez la population de la région de reggane W. Adrar (Thèse de doctorat, Université Ahmed Draïa-Adrar)*.
- [59] Sun, Q., Li, A., Li, M., & Hou, B. (2015). Effect of pH on biodiesel production and the microbial structure of glucose-fed activated sludge. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 104, 224-230.
- [60] Berthelot, J. (2008). Les causes de l'essor et de l'éclatement de la bulle des prix agricoles. *Oléagineux, Corps gras, Lipides*, 15(6), 351-363.
- [61] McKee, G. J. (2007). The financial performance of North Dakota agricultural cooperatives.
- [62] Ahmia, A. C., Danane, F., Bessah, R., & Boumesbah, I. (2014). Raw material for biodiesel production. Valorization of used edible oil. *Journal of Renewable Energies*, 17(2), 335-343.
- [63] Giuffrè, A. M., Tellah, S., Capocasale, M., Zappia, C., Latati, M., Badiani, M., & Ounane, S. M. (2016). Seed oil from ten Algerian peanut landraces for edible use and biodiesel production. *Journal of Oleo Science*, 65(1), 9-20.
- [64] http://dalile-infra.dgrsd.dz/infrastructure/unite_recherche/unite-de-recherche-en-energies-renouvelables-en-milieu-saharien-dadrar/
- [65] Mohamed, T. A. G. R. E. R. O. U. T., Hanane, A. T. M. A. N. I. A., & Abdelkadir, B. E. S. S. E. B. A. Contribution des centres de recherche dans le développement des énergies renouvelables en Algérie.

II.1. INTRODUCTION

Face à la situation énergétique actuelle le biodiesel présent un attrait important, sa production est envisageable par différentes voies de synthèse ; parmi ces dernières la transestérification des huiles végétales par catalyse hétérogène.

Dans cette partie nous allons étudier la réaction de transestérification en vue de la synthèse de biodiesel à partir d'huile de friture usagée. L'influence des paramètres opératoires tels que : nature d'alcool, type du catalyseur hétérogène, temps de réaction, température et rapports massiques [huile/catalyseur et alcool/huile] a été examinée.

D'autre part, nous allons analyser et discuter les caractéristiques physico-chimiques du biodiesel obtenu, afin de voir l'influence des conditions sur la qualité du biodiesel obtenu.

II.2. Matériel et méthodes :

II.2.1. Réactifs :

Les expériences de cette étude sont réalisées en utilisant des réactifs de qualités analytiques (Tableau II.1). Ces produits sont utilisés sans purification supplémentaire.

Tableau II.1 : Produits chimiques utilisés.

Réactifs	Formule chimique	Pureté	M (g/mol)	Fournisseur
Méthanol	CH ₃ OH	99%	46,07	Sigma-ALDRICH
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	99,8%	32,04	Sigma-ALDRICH
Propanol	C ₃ H ₈ O	99,9%	803	Riedel-De Haen
Oxyde de zinc	ZnO	99,9%	81,38	Riedel-De Haen
Oxyde de manganèse	MnO	99,9%	70,93	Sigma-ALDRICH
Hydroxyde de magnésium	Mg(OH) ₂	99,5%	58,32	Sigma-ALDRICH
Oxyde de cuivre	CuO	99%	79,55	Riedel-De Haen
Acide chlorhydrique	HCl	33%	36,45	Eden Labo
Hydroxyde de potassium	KOH	90,5%	56,11	Honey Well
Phénolphtaléine	C ₂₀ H ₁₄ O ₄	99,9%	318,31	Biochem Chemopharma
Glycérine	C ₃ H ₈ O ₃	100%	92,093	Biochem Chemopharma

L'huile végétale qu'on a utilisé est de la marque ELIO, il contient 20 % de tournesol et 80 % soja, ces huiles sont constituées des : acides linoléiques, acides oléiques, acides palmitiques, acides stéariques et acides linoléniques [1]. Si dessous le pourcentage des acides gras dans l'huile de soja et tournesol qui est extrait de la référence [2], et nous allons présenter ces pourcentages sur la Figure (II.1) :

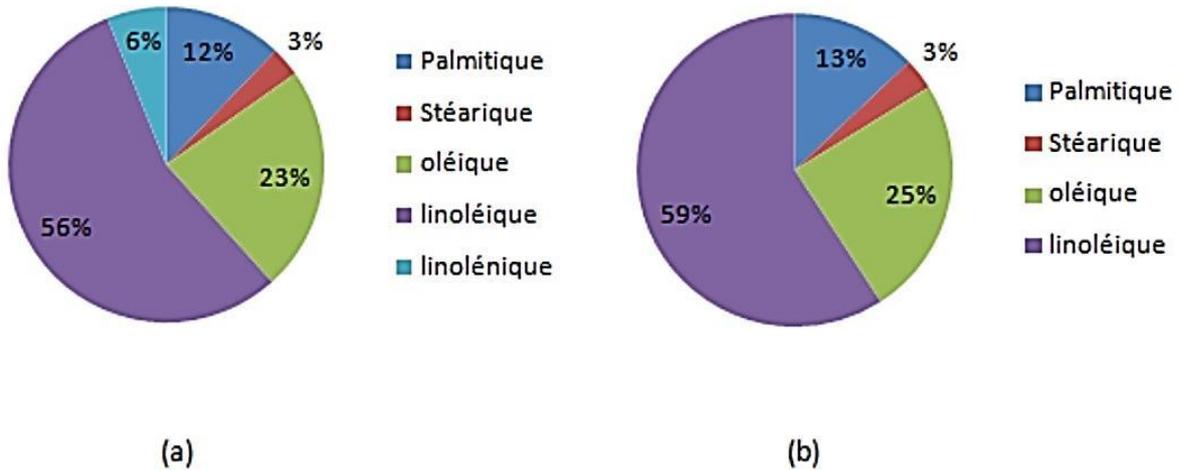


Figure II.1 : Composition des acides gras des huiles.

(a) : huile de soja, (b) : huile de tournesol.

L'huile de friture usagée utilisée dans cette étude a été collectée auprès d'un restaurant à Annaba qui utilise cette huile dans la préparation des frites, la friture normalement se fait à des températures comprises entre 180°C et 200°C. L'huile de friture a été prétraitée et débarrassée de toutes les particules ayant une taille supérieure 5 microns par passage à travers une poche filtrante.

II.2.2. Méthodes utilisées :

- ✚ **Centrifugation :** La centrifugation est un procédé de séparation qui utilise l'action d'une force centrifuge pour provoquer la décantation accélérée des particules d'un mélange solide-liquide [3]. La centrifugeuse qu'on a utilisée dans notre étude est de la marque sigma 1-1SP, c'est une machine tournant à grande vitesse qui peut atteindre 14 000 tour/minute. Nous avons fixé la vitesse seulement à 4000 tour/minute pour une durée de 10 min.

- ✚ **Lavage** : C'est une étape de purification de l'ester dans laquelle on utilise l'eau pour le rinçage (environ 50 mL). Cette opération est délicate, elle doit être réalisée très doucement avec le moins d'agitation possible pour éviter l'émulsion qui diminue le rendement de la synthèse.
- ✚ **Séchage** : On utilise un bain marie dans le séchage afin d'éliminer l'excès d'eau et d'alcool dans le biodiesel.

II. 3. Différentes étapes de production de biodiesel :

II.3.1. Préparation de la solution :

Pour la préparation des réactifs (Figure II.2), on mélange dans un bécher de 400 mL, 100 g d'huile végétales usagée avec 33 g d'alcool et 1g de catalyseur hétérogène. La solution est agitée vigoureusement puis préchauffée sur une plaque chauffante jusqu'à atteindre une température de 60°C afin d'éviter le saut de température et la perte de temps d'agitation.



Figure II.2 : Réactifs utilisés pour la préparation du biodiesel.

II.3.2. Réaction de transestérification :

Une fois que le mélange ait lieu dans le réacteur qui est placé à l'intérieur du bain thermostaté pour maintenir la température constante (60°C), la réaction de transestérification se déclenche sous agitation pour durer un certain temps. A la fin de la réaction, l'huile passe à l'état d'ester en changeant ses propriétés physico-chimiques tels que : indice de réfraction, viscosité, densité....etc.

II.3.3. Séparation des phases par centrifugation :

Après la formation des esters au cours de la réaction de transestérification, le mélange obtenu est centrifugé à l'aide d'une centrifugeuse à 4000 tours pendant 10 min, afin de séparer le catalyseur du biodiesel. A la fin de la centrifugation (Figure II.3), les phases obtenus sont présentées comme suivantes : la glycérine pure, le biodiesel et en dernière le catalyseur qui se situe au fond du tube.



Figure II.3 : Echantillon représentatif du mélange après centrifugation.

II.3.4. Lavage :

Une étape de purification de l'ester consiste à éliminer les impuretés. Cette étape s'effectue par lavage de l'ester à l'eau. On place le biodiesel obtenu dans une ampoule à décanter et on lui rajoute 50 mL d'eau distillée et on laisse ceci décanter pendant 24h.



Figure II.4 : Remonté du biodiesel après lavage à l'eau.

II.3.5. Séchage :

Après 24h de lavage, l'opération de séchage permet d'évacuer l'eau présente dans le biodiesel et qui est réalisée par chauffage à une forte température qui dépasse les 100°C.

II.3.6. Récupération du biodiesel final et calcul du rendement :

Après l'étape de séchage, on pèse la masse finale du biodiesel afin de calculer son rendement selon la formule suivante :

$$R\% = \frac{m_R}{m_H} * 100$$

Où :

R% : rendement de la réaction.

m_B : masse du biodiesel obtenu.

m_H : masse d'huile utilisée.



Figure II.5 : Mesure de la quantité en ester alkylrique obtenu.

En théorie, dans la transestérification la masse d'huile initiale utilisée désigne la quantité de biodiesel final obtenu.

II.4. Influence de différents paramètres opératoire sur le rendement en biodiesel :

L'exploitation de nos résultats a été faite en étudiant les principaux facteurs affectant le rendement de la réaction de transestérification, à savoir:

II.4.1. Effet de la nature du catalyseur :

La production du biodiesel par le procédé de transestérification peut être influencée par le type du catalyseur utilisé, ce dernier doit être réutilisable dont le but de réduire les coûts d'obtention en biodiesel [4]. Afin de sélectionner le meilleur catalyseur, des expériences ont été réalisées avec différents catalyseurs tels que : CuO, Mg(OH)₂, ZnO et MnO. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure suivante :

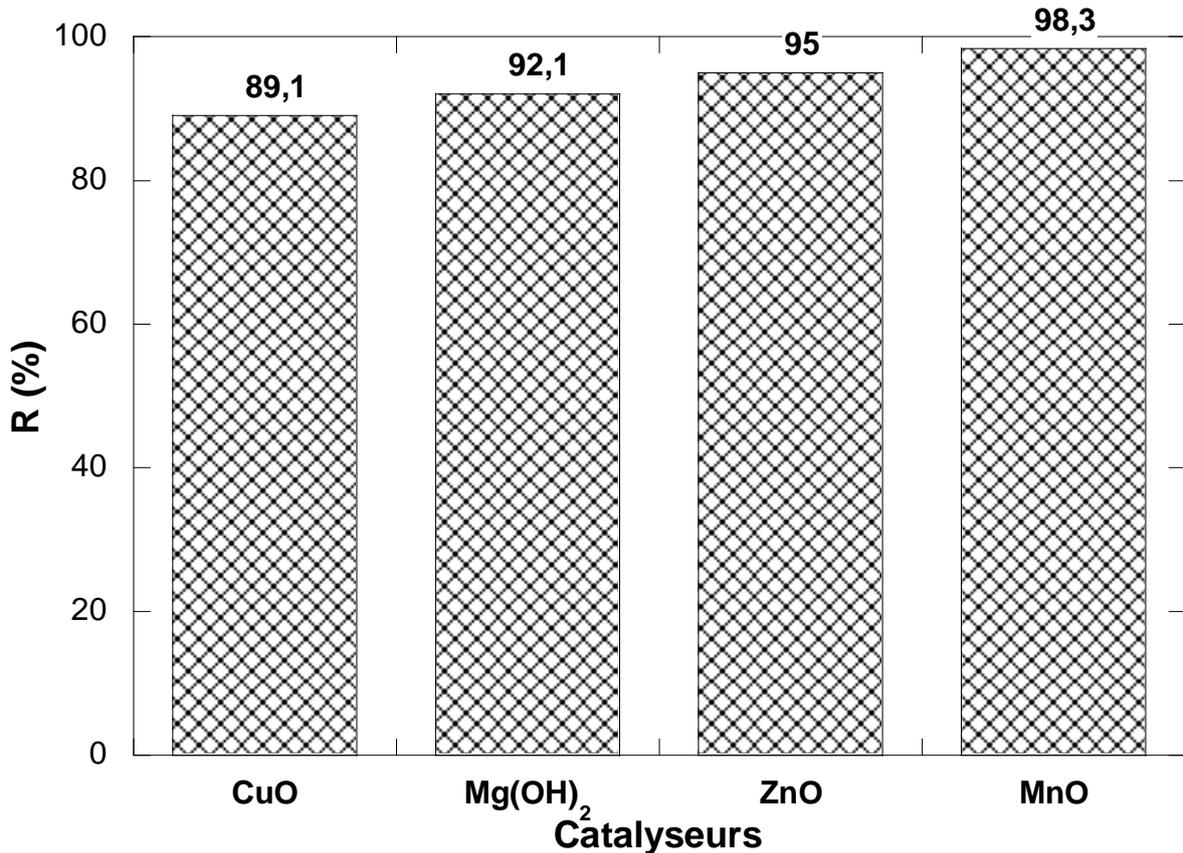


Figure II.6 : Effet de la nature du catalyseur sur le rendement de la réaction de transestérification en milieu hétérogène. (Conditions expérimentales : Masse d'huile = 100g ; Masse du catalyseur= 1 g ; HFU/MeOH = 1/3 ; V_{Ag} = 250 tr/min ; T° = 60 °C ; temps = 60 min).

D'après les résultats illustrés sur la Figure II.6, on peut constater que l'oxyde de cuivre et l'hydroxyde de magnésium donnent des rendements faibles (89,1 % et 92,1 %), et ceci revient au fait qu'ils nécessitent des hautes températures pour être plus efficaces [5]. Pour l'oxyde de zinc, son rendement est plutôt remarquable (95 %) mais son utilisation nécessite des températures plus élevées pour une activité catalytique optimale et il peut aussi avoir une faible sélectivité ce qui signifie qu'il peut favoriser la formation des sous-produits indésirables [6]. L'oxyde de manganèse, quant à lui a donné le meilleur rendement (98,3%) et cela grâce à sa stabilité et sa faible toxicité. De plus, il peut être facilement recyclé et réutilisé.

A cet effet, l'oxyde de manganèse est le meilleur catalyseur testé pour la réaction de transestérification, il a été exploité dans nos prochaines expérimentations.

II.4.2. Effet de la nature de l'alcool :

Les alcools les plus fréquemment utilisés dans le domaine de la production de biodiesel sont le méthanol, l'éthanol et le propanol.

Afin d'étudier l'influence de la nature de l'alcool sur le déroulement de la réaction de transestérification, une série de manipulation a été effectuée et nous a conduit aux résultats représentés sur la figure suivante :

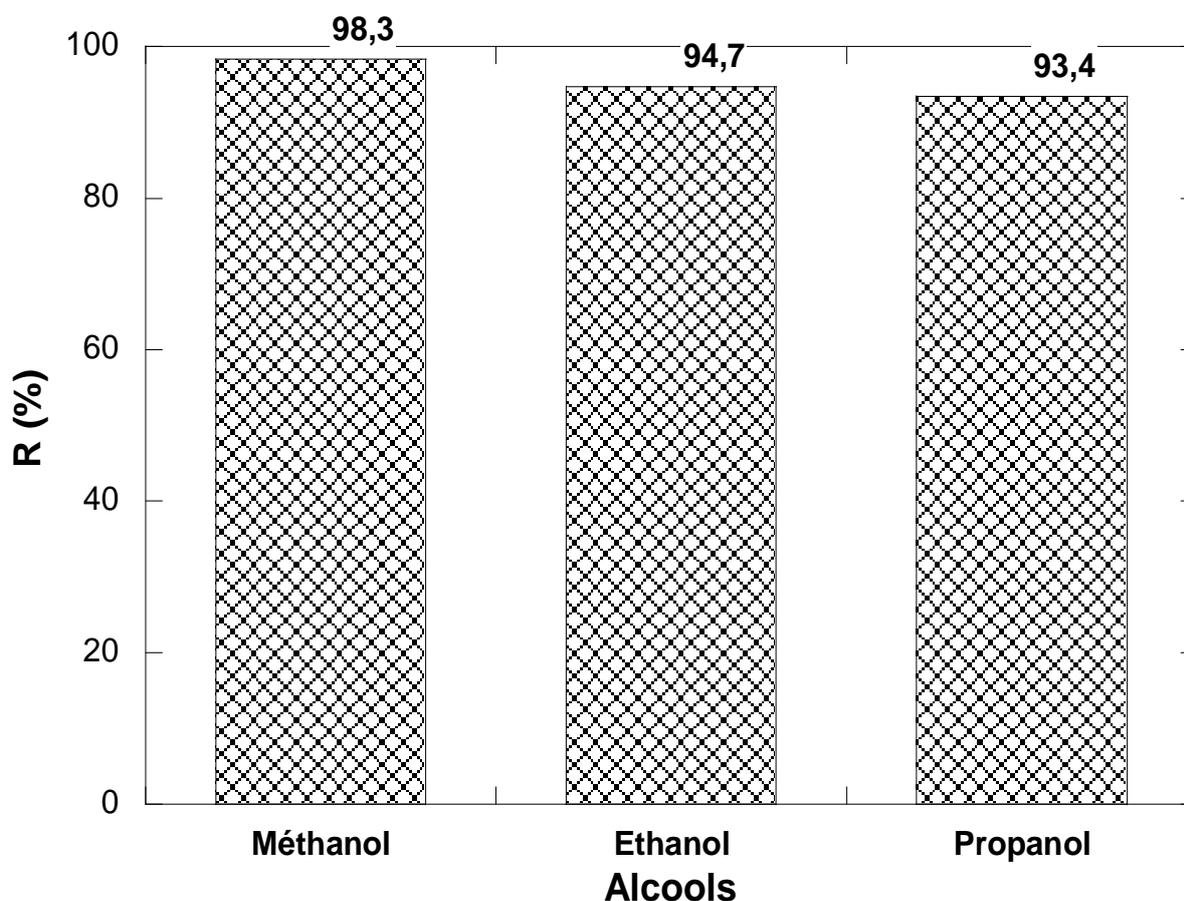


Figure II.7 : Effet de la nature de l'alcool sur le rendement de la réaction de transestérification en milieu hétérogène. (Conditions expérimentales : Masse d'huile = 100g ; Masse du catalyseur= 1 g ; HFU/MeOH =1/3 ; V_{Ag} = 250 tr/min ; T° = 60 °C ; temps = 60 min).

A partir de la Figure II.7, on peut remarquer que les rendements des deux essais faits avec le méthanol et l'éthanol, soit (98,3 %) et (94,7 %), sont plutôt raisonnables en raison de leurs polarités élevées et leurs courtes chaînes ce qui facilite la formation rapide et efficace d'ester [7]. Mais l'utilisation du méthanol semble plus rentable ce qui nous a permis de le choisir comme alcool optimal. Le propanol de son côté a marqué le rendement le plus faible

(93,4%), ceci revient à sa viscosité élevée ce qui rend la manipulation et le mélangeage des réactifs plus difficiles [8].

II.4.3. Effet du temps de réaction :

En général, la réaction de transformation de la graisse en biodiesel qui est la transestérification prend du temps qui dépend principalement des matières premières utilisées. Dans le but de fixer la bonne durée dans laquelle la réaction pourra donner un rendement maximal, on a opté pour faire quelques essais qui ont donné les résultats suivant :

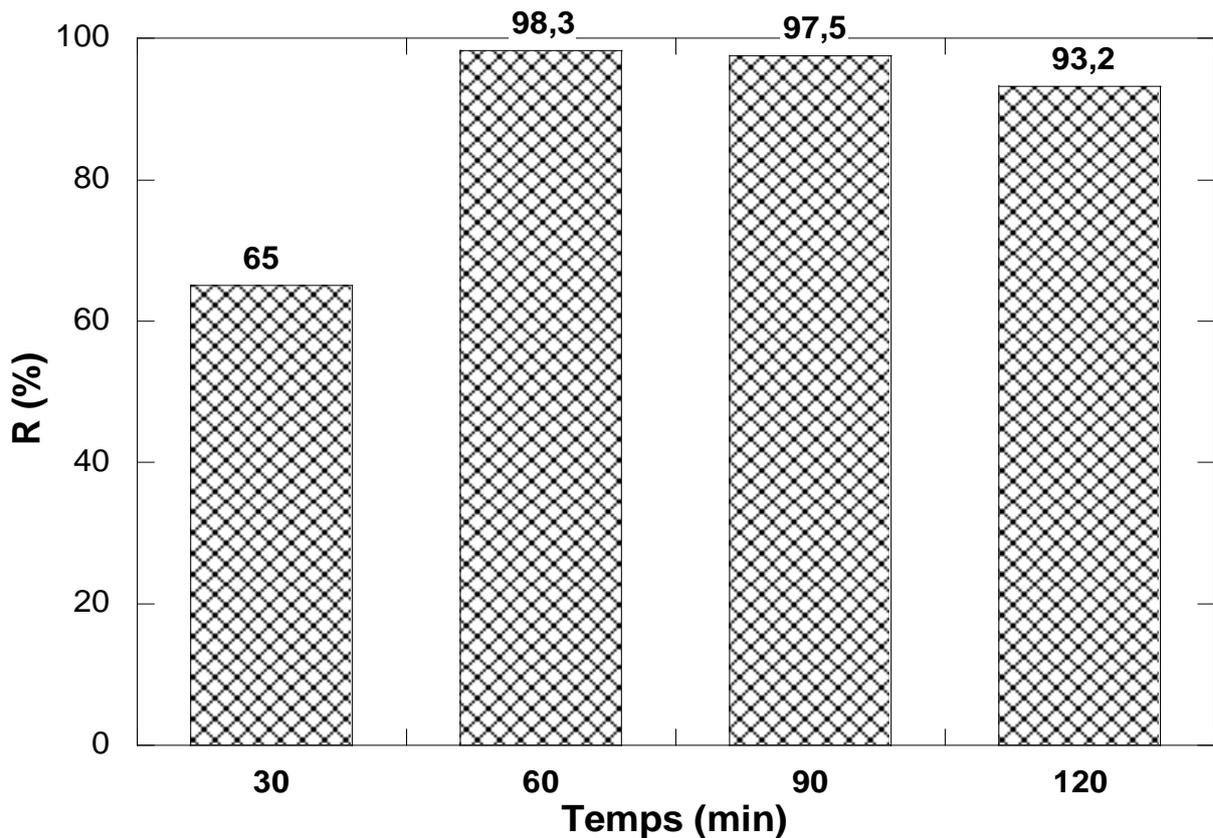


Figure II.8 : Effet du temps de la conversion sur le rendement de la réaction de transestérification en milieu hétérogène. (Conditions expérimentales : Masse d'huile = 100g ; Masse du catalyseur= 1 g ; HFU/MeOH =1/3 ; V_{Ag} = 250 tr/min ; T° = 60 °C ; temps = 30-120 min).

A partir de la Figure (II.8), le rendement à 60 min est maximal 98,3%, par contre lorsque le temps de réaction augmente de 90 min à 120 min, le rendement diminue progressivement jusqu'à atteindre les 97,5 % et 93,2 % successivement.

En effet, si la durée de la réaction est 30 minutes, la réaction est lente en raison de la viscosité élevée du mélange et de faible solubilité des réactifs [9]. Cependant, une fois que la réaction est enclenchée les produits deviennent plus miscibles avec l'alcool et moins visqueux ce qui favorise grandement la réaction. Donc, il est important de bien définir la durée pour optimiser la réaction car si on la prolonge trop, une réaction inverse peut se produire.

II.4.4. Effet de la température :

La température joue un rôle important dans la réaction de transestérification, elle peut influencer la vitesse de la réaction et la conversion des réactifs en produits. En général, une augmentation de la température peut accélérer la réaction, mais il est important de trouver un équilibre pour obtenir un rendement optimal. Pour cela, des essais ont été réalisés afin de fixer la température optimale nécessaire pour cette réaction. Les résultats sont montrés sur la figure suivante :

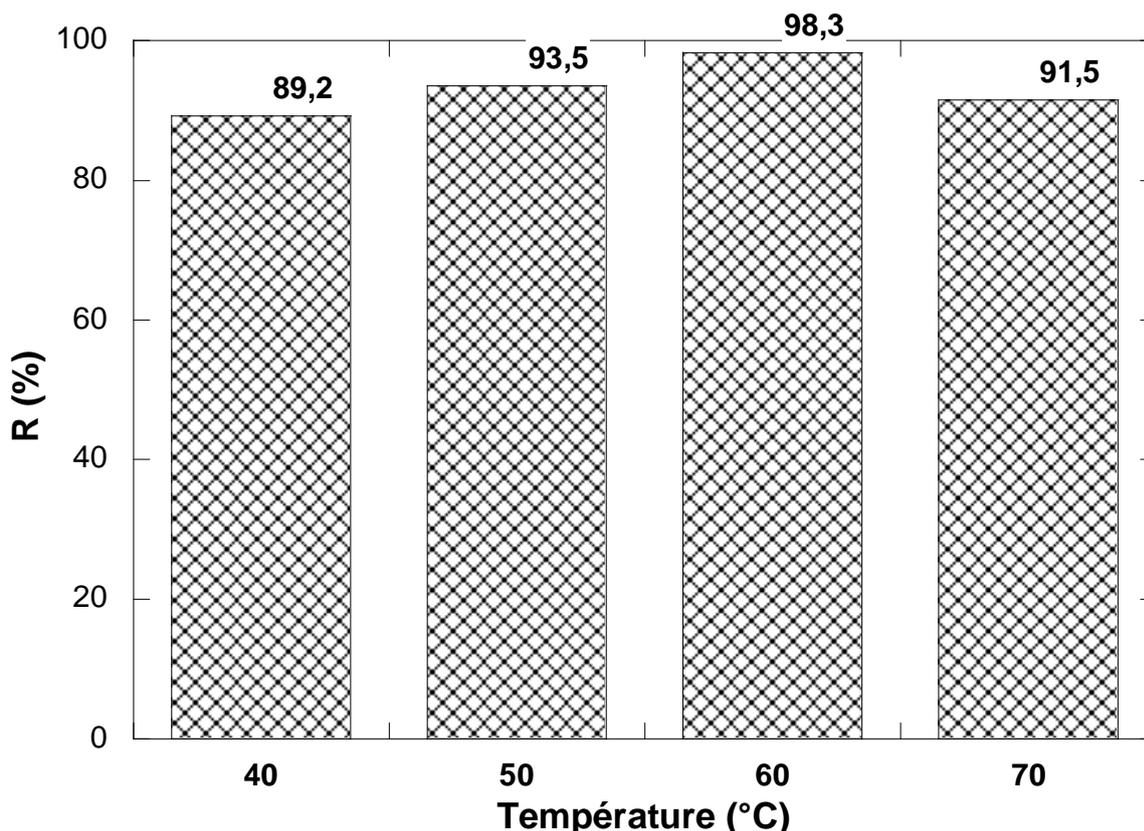


Figure II.9 : Effet de la température sur le rendement de la réaction de transestérification en milieu hétérogène. (Conditions expérimentales : Masse d'huile = 100g ; Masse du catalyseur= 1 g ; HFU/MeOH =1/3 ; $V_{Ag} = 250$ tr/min ; $T^{\circ} = 40-70$ °C ; temps = 60 min).

D'après les résultats obtenus, on peut constater que le rendement de la réaction de transestérification augmente avec l'augmentation de la température. L'élévation de cette dernière de 40 à 60 entraîne une augmentation du rendement de 89,2 jusqu'à 98,3 %, respectivement. Ceci peut être expliqué par la diminution de la viscosité de la solution, ce qui permet aux réactifs de mieux se mélanger et d'accélérer la réaction. De plus, la plage de température la plus efficace et la plus couramment utilisée se situe entre 50°C et 60°C [10]. Tandis que, le rendement de la réaction mise à 70°C diminue jusqu'à 91,5% ceci peut être dû à la formation des réactions secondaires indésirables [11]. De plus, au-delà d'une certaine

température l'alcool s'évapore et ralenti la vitesse de la réaction. En effet, une température de 60°C est considéré optimale dans cette étude.

II.4.5. Effet de la masse du catalyseur :

La masse du catalyseur joue un rôle important dans un processus chimique qui est la transesterification par catalyse hétérogène puisque cette dernière peut influencer la surface active disponible pour la réaction et donc affecte la vitesse et l'efficacité de la transestérification [12]. Dans l'objectif de fixer la masse nécessaire pour avoir le meilleur rendement et assurer un bon déroulement de la réaction, des essais ont été réalisés avec de différentes quantités de catalyseurs. Les résultats sont affichés sur la figure ci- dessous :

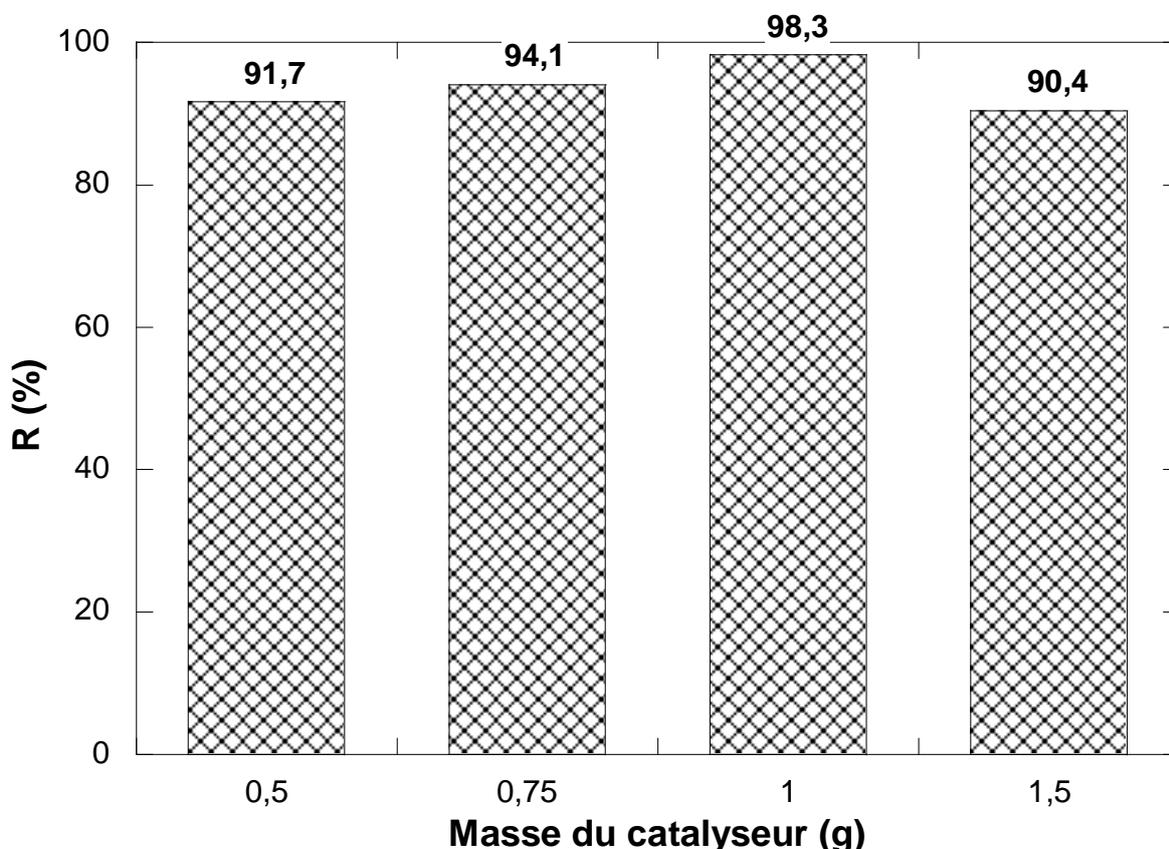


Figure II.10 : Effet de la masse du catalyseur sur le rendement de la réaction de transestérification en milieu hétérogène. (Conditions expérimentales : Masse d'huile = 100g ; Masse du catalyseur= 0,5-1,5 g ; HFU/MeOH =1/3 ; V_{Ag} = 250 tr/min ; T° = 60 °C ; temps = 60 min).

D'après ce on peut observer sur la figure, le rendement des essais faits avec 0,5g et 0,75g est faible (91,7% et 94,1%) puisque la masse est toujours insuffisante. Tandis que l'essai fait avec 1g de catalyseur donne un rendement favorable (98,34 %), ceci revient au fait qu'une plus grande masse de catalyseur peut augmenter la surface active disponible pour la réaction ce qui peut accélérer la vitesse de la réaction. Néanmoins, quand on augmente la masse du catalyseur jusqu'à 1,5 g, le rendement décroît (90,4%), cela est dû à l'excès de

masse qui peut également entraîner une diffusion limitée des réactifs ce qui peut ralentir la réaction [13].

II.4.6. Effet du rapport massique huile/alcool :

Dans le cadre de la production de biodiesel on parle de la transestérification là où on se réfère au processus chimique de conversion des triglycérides de l'huile en ester d'alcool. Dans ce processus le rapport massique huile/alcool est crucial car il influence la vitesse de la réaction, le rendement et les propriétés du biodiesel obtenu.

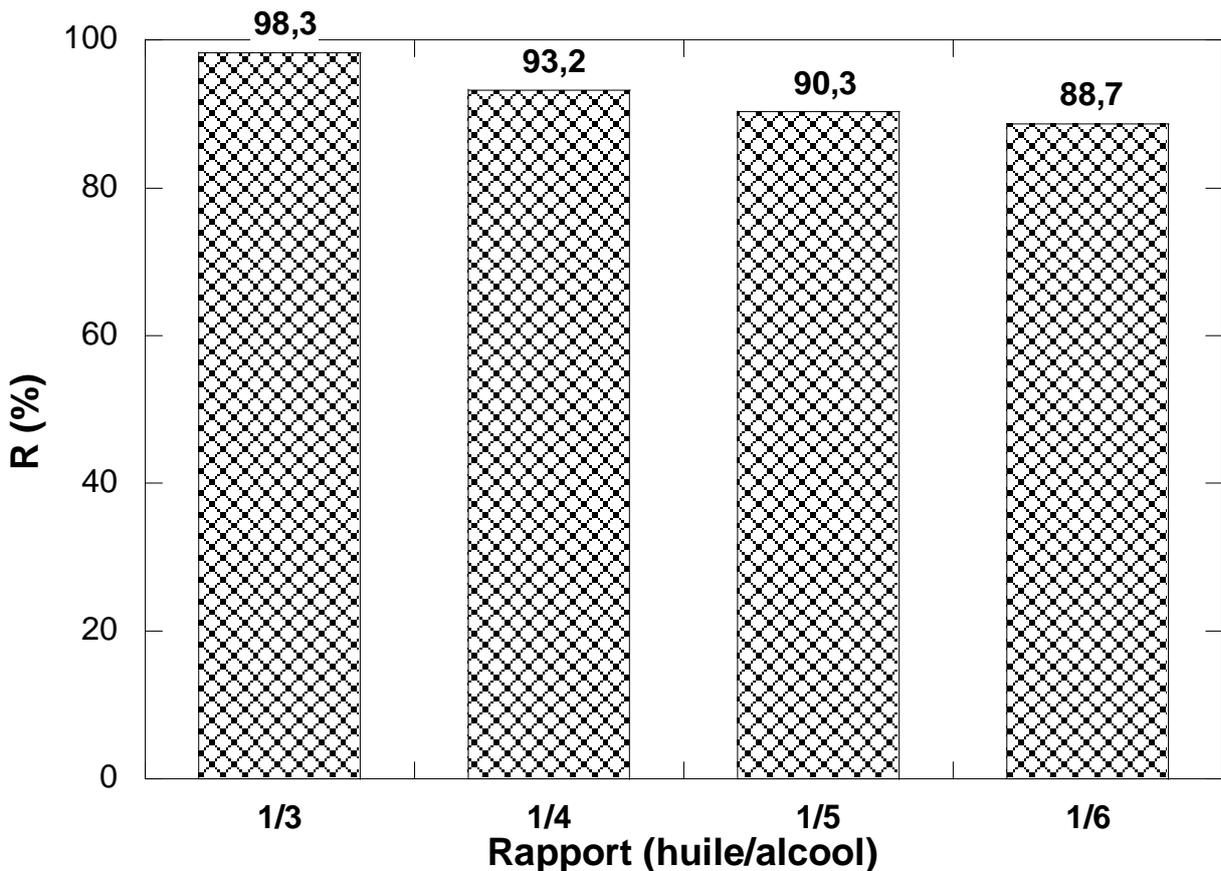


Figure II.11 : Effet du rapport massique huile/alcool sur le rendement de la réaction de transestérification en milieu hétérogène. (Conditions expérimentales : Masse d'huile = 100g ; Masse du catalyseur = 1 g ; HFU/MeOH = 1/3-1/6 ; $V_{Ag} = 250$ tr/min ; $T^{\circ} = 60$ °C ; temps = 60 min).

A travers les résultats portés sur la Figure II.11, on constate que la diminution des rapports massiques engendre une diminution du rendement de la réaction, on trouve 98,3 ; 93,2 ; 90,3 et 88,7 pour les rapports : 1/3, 1/4, 1/5 et 1/6, respectivement. Ceci peut être expliqué par le fait qu'un rapport massique huile/alcool plus faible peut entraîner une diminution de la stabilité du biodiesel et une grande sensibilité à l'oxydation qui peut réduire le rendement [14]. D'autre part, un rapport élevé peut conduire à une meilleure viscosité du biodiesel ce qui peut améliorer sa fluidité et sa capacité à être utilisé dans certains moteurs [15].

II.4.7. Effet du rapport massique catalyseur/huile :

Le rapport massique catalyseur/huile est un paramètre clé à prendre en considération lors de la mise en œuvre de la transestérification par catalyse hétérogène car il peut influencer le tût de conversion des triglycérides en ester et la qualité du produit final. Afin de trouver le bon équilibre pour obtenir des résultats adéquats, on a opté pour faire des essais dont les résultats sont représentés dans la figure qui suit :

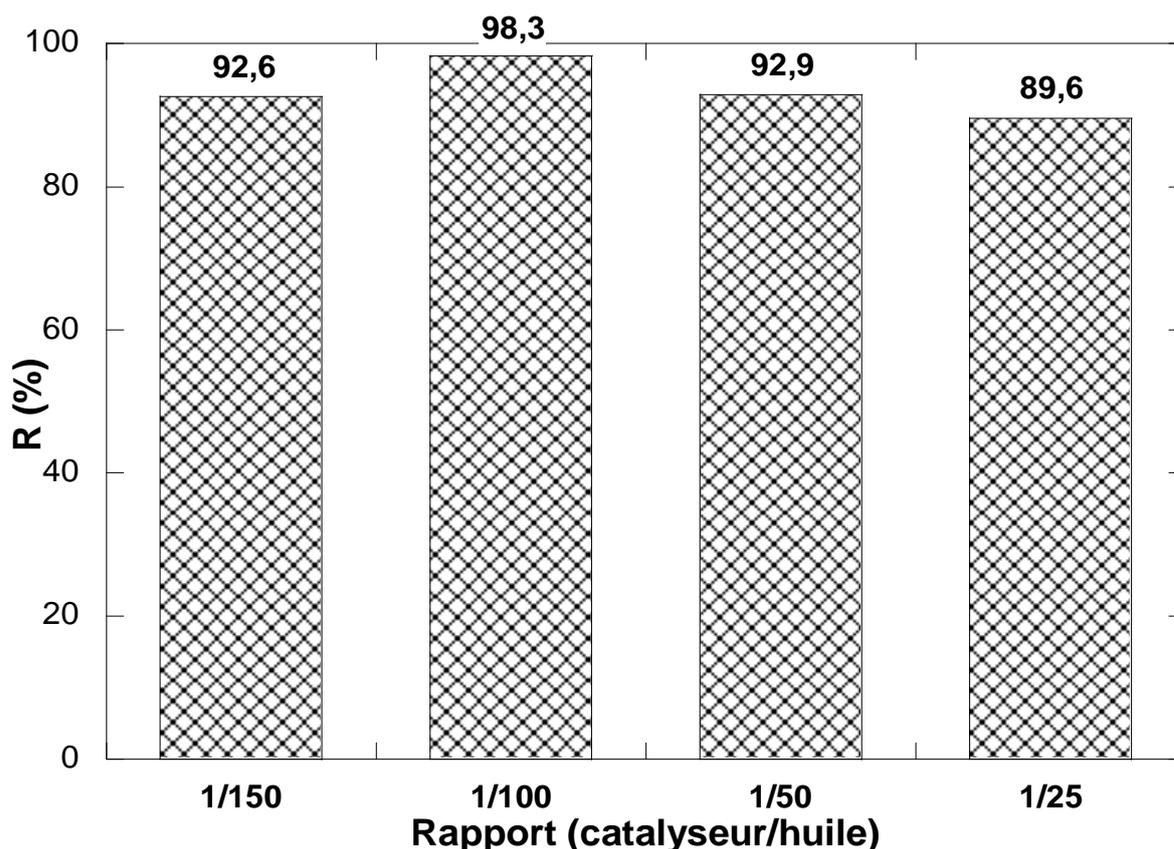


Figure II.12 : Effet du rapport massique catalyseur/huile sur le rendement de la réaction de transestérification en milieu hétérogène. (Conditions expérimentales : Masse d'huile = 25-150g ; Masse du catalyseur= 1 g ; HFU/MeOH =1/3 ; V_{Ag} = 250 tr/min ; T° = 60 °C ; temps = 60 min).

A partir de la Figure II.12, on peut noter que le faible rendement (92,6 %) du rapport massique catalyseur/huile de 1/150, revient au fait que la quantité de catalyseur mise ne suffit pas pour convertir toute la quantité d'huile, ce qui réduit le taux de conversion de triglycérides en ester [16], cela peut ralentir la réaction et augmente les coûts de production du biodiesel. Tandis que, le rendement du rapport pondéral 1/100 est satisfaisant (98,3 %) puisque il y a suffisamment de sites actifs de catalyseur disponibles pour interagir avec les molécules d'huile [17]. Cela peut permettre une conversion plus rapide et efficace des esters d'huile.

Les rapports : 1/50 et 1/25 donnent des rendements plus faible (92,9 et 89,6 %), car un rapport pondéral élevé signifie qu'il y a une grande quantité de catalyseur par rapport à l'huile

ce qui peut entraîner une diminution du rendement et de la vitesse de réaction, ceci est dû à une consommation excessive du catalyseur lui-même [18].

II.4.8. Désactivation du catalyseur :

La désactivation d'un catalyseur dans le contexte de la transestérification par catalyse hétérogène fait référence à la perte de son activité catalytique, ce qui cause une diminution de sa capacité à favoriser la réaction chimique. Ceci peut entraîner une baisse de la vitesse de réaction et du rendement du produit souhaité. Plusieurs facteurs sont responsables de cette désactivation, tels que l'accumulation de produits de réaction sur la surface du catalyseur, la dégradation du catalyseur lui-même ou la présence d'impuretés dans le mélange réactionnel [19].

A la fin de notre étude sur les paramètres qui influencent le processus de transestérification, nous avons fixé des facteurs optimaux (100g d'huile, 33 g de méthanol, 1g de MnO à 60°C pendant 60min) afin de remédier à la désactivation du catalyseur et la possibilité de le régénérer en le traitant avec des réactifs spécifiques ou en le soumettant à des conditions particulières. Le traitement consiste à laver le catalyseur avec un solvant qui est le méthanol, ensuite avec de l'eau distillée chaude afin d'assurer une bonne élimination des dépôts ou des impuretés qui ont pu causer la désactivation, puis le catalyseur est séché dans l'étuve afin de pouvoir le réutiliser pour les essais qui suivent. Les résultats de cette expérience sont présentés sur la Figure II.13.

D'après la figure ci-dessous, on peut constater que le rendement se dégrade après chaque essai, de 98,3% jusqu'à 83,9% après quatre manipulations, ce qui s'explique par le fait que le catalyseur ne soit plus apte à optimiser cette réaction à cause de la détérioration de sa surface active ou encore sa dégradation thermique à des températures élevées. Ces facteurs peuvent tous contribuer à rendre le catalyseur moins fiable après plusieurs essais de désactivation [20].

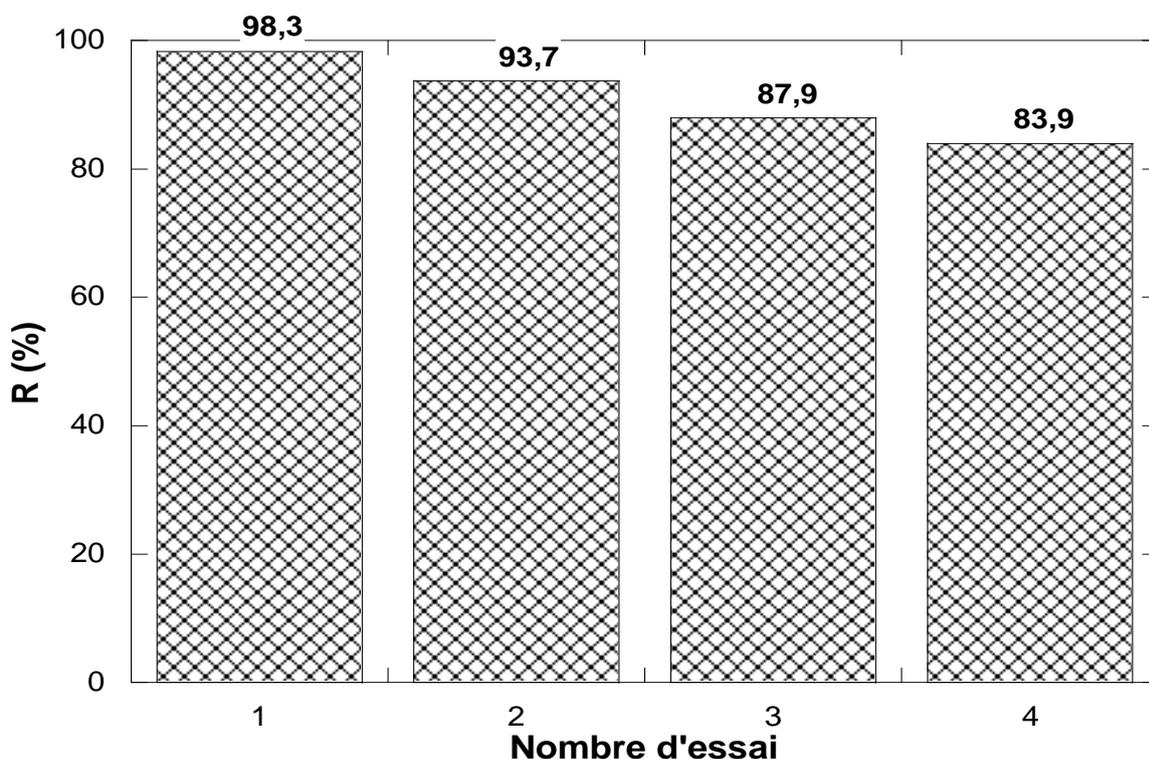


Figure II.13 : Effet de la désactivation du catalyseur sur le rendement de la réaction de transestérification en milieu hétérogène.

II.5. Etude comparative des caractéristiques physico-chimiques des carburants:

Dans cette partie, nous avons opté pour une caractérisation des trois fluides, à savoir : le biodiesel produit en présence du catalyseur d'oxyde de manganèse en milieu hétérogène et le diesel commercial.

II.5.1. Caractéristiques physiques :

Parmi les caractéristiques physiques qui distinguent la qualité du biodiesel obtenu et suivant le dispositif disponible au niveau du labo, on a choisi de faire l'étude sur la densité, la viscosité et l'indice de réfraction. Les résultats sont présentés sur le tableau suivant :

Tableau II.2 : Caractéristiques physiques des carburants.

	Biodiesel de la transestérification hétérogène	Diesel commercial
Densité	0,90	0,82
Viscosité (Pl)	4,1	3,2
Indice de réfraction (à 19.4°C)	1,464	1,45

• **Densité :**

D'après les résultats du tableau (II.2), on remarque que les valeurs mesurées montrent que la densité du biodiesel produit par transestérification en milieu hétérogène est dans les normes européens de biodiesel (0,860-0,900) mais la différence remarquée peut être dû au fait que le biodiesel soit généralement composé d'esters méthyliques ou éthyliques d'acides gras provenant de sources végétales ou animales [21]. Ces esters ont généralement une densité plus élevée que celle des hydrocarbures présents dans le diesel commercial. Ça peut aussi être dû à la présence de composés oxygénés ou à la teneur en impuretés. Cependant, ce qui est important c'est que plus le biodiesel est lourd plus il génère de l'énergie.



Figure II.14 : Mesure de la densité.

• **Viscosité :**

La viscosité du biodiesel représente un atout primordial puisqu'elle permet une meilleure atomisation par les injecteurs et donc une meilleure combustion [22]. Dans notre cas, la viscosité du biodiesel issu de la transestérification hétérogène reste malgré tout un peu plus élevée que celle du diesel commercial, cette différence offre au biodiesel un meilleur pouvoir lubrifiant dans la chambre de combustion réduisant le travail des frottements et l'usure des pièces mécaniques [23].

• **Indice de réfraction :**

Etant donné que le biodiesel est dérivé de source renouvelable, il partage certaines caractéristiques chimiques avec le diesel conventionnel ce qui donne des indices de réfraction similaires [24]. Le tableau (II.2) montre que les valeurs de l'indice de réfraction de biodiesel produit est presque proche de petro-diesel en raison de la similitude de leurs propriétés chimiques.

• **Infra rouge (FTIR) :**

La spectroscopie IR est une méthode d'analyse qualitative qui permet de caractériser les principales fonctions d'une molécule organique.

La Figure II.15 correspond aux spectres d'absorption IR du biodiesel fabriqué en présence du catalyseur d'oxyde de manganèse en milieu hétérogène et du petro-diesel respectivement.

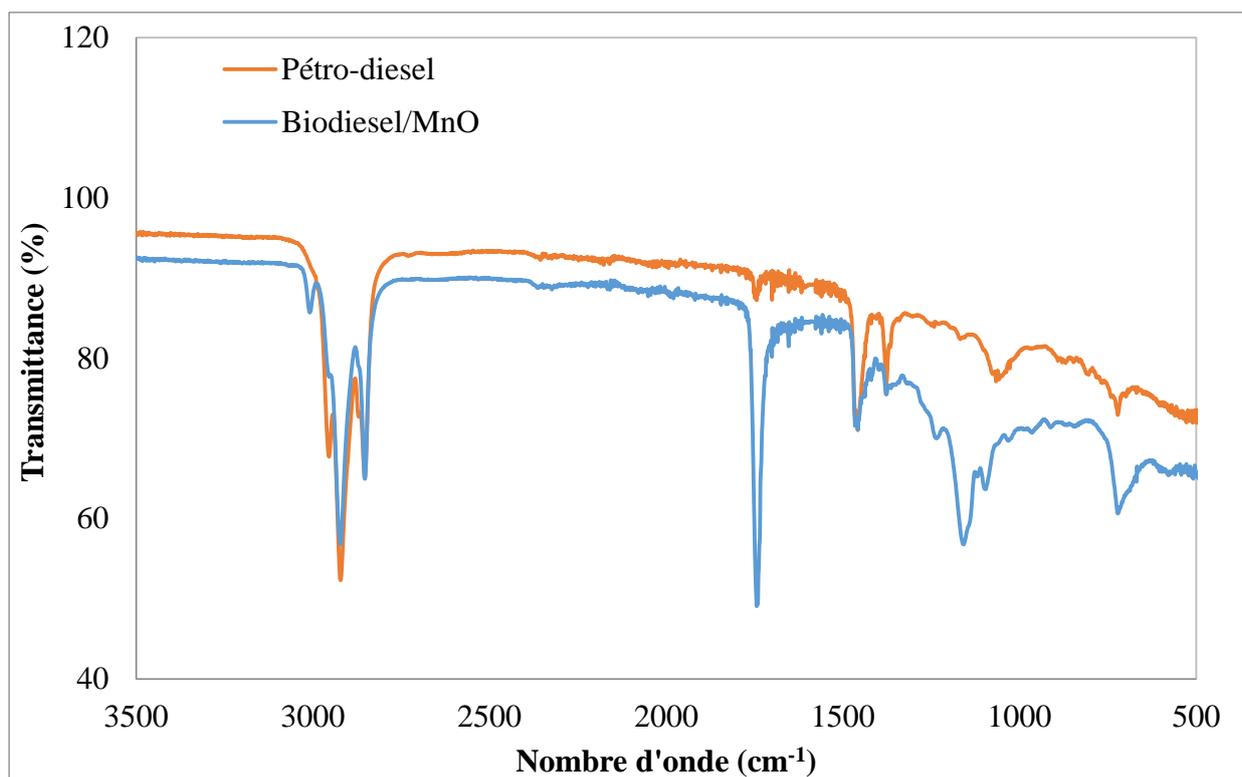


Figure II.15 : Comparaison entre les spectres IRTF du biodiesel et du pétro-diesel.

L'identification et les positions des bandes observées par IRTF des deux carburants sont rapportées dans les tableaux suivants.

Tableau II.3 : Identification des pics du spectre IRTF du biodiesel/MnO

Tableau II.4 : Identification des pics du spectre IRTF du pétro-diesel

Biodiesel/MnO		
Position des pics (cm⁻¹)	Intensité des pics	Groupe ment des pics
3000	Faible	CH trigonal
2900	Large	CH tétragonal
2800	Moyenne-large	CH tétragonal
1750	Large	C=O ester
1415	Moyenne	CH tétragonal
1375	Faible	C-O
1130	Large	C-C
700	Moyenne	C-O

Pétro-diesel		
Position des pics (cm⁻¹)	Intensité des pics	Groupe ment des pics
2934	Faible	CH tétragonal
2915	Moyenne	CH tétragonal
2847	Faible	CH tétragonal
1450	Moyenne	C-O
1372	Faible	C-O
678	Faible	C-C

L'analyse par spectrophotométrie a mis en évidence plusieurs bandes, en particulier celles attribuables aux liaisons d'élongation des alcanes, alcènes et esters.

Quand on compare les spectres IR du biodiesel produit par transestérification hétérogène avec celui du diesel commercial, on peut constater qu'il y a une concordance dans les vibrations des deux carburants. Outre, la différence remarquable est observée dans le pique du biodiesel d'absorption d'ester (C=O) qui se situe à 1750 cm^{-1} , ce qui nous amène à déduire que les acides gras libres sont tous transformés en ester par rapport au petro-diesel. On remarque aussi un pique aux alentours des 1000 cm^{-1} qui signifie la fonction alcoolique (-OH) du méthanol dans le biodiesel produit.

II.5.2. Caractéristiques chimiques :

Vu le manque des dispositifs nécessaires pour faire toutes les caractéristiques chimiques des deux composants, on a limité notre comparaison qu'à certaines propriétés à savoir : l'indice d'acide, l'indice de saponification et le pH. Le tableau suivant résume les résultats obtenus.

Tableau II.5 : Caractéristiques chimiques des carburants.

	Biodiesel /MnO	Pétro-diesel
Indice d'acide (mg KOH/g Biodiesel)	2,80	1,68
Indice de saponification (mg KOH/g Biodiesel)	288,915	133,23
pH	6	5,5

• Indice d'acide :

Selon le Tableau II.5 qui montre les caractéristiques chimiques étudiés au niveau du laboratoire pour les deux carburants, soit le biodiesel produit par catalyse hétérogène ou le petro-diesel, on note que l'indice d'acide du biodiesel est plus élevé que celui du diesel commercial, cela peut être en raison de la présence des résidus d'acides gras libres dans le biodiesel qui n'ont pas totalement réagi lors de la transestérification [25].

• **Indice de saponification :**

On peut remarquer aussi que l'indice de saponification du biodiesel est plus élevé que celui du diesel commercial, ceci est dû à sa composition d'esters [26] qui ont une plus forte possibilité d'être convertis en savon.

• **pH :**

Le potentiel d'hydrogène est une caractéristique qui peut avoir un impact sur les propriétés et les performances des carburants. Pour le biodiesel, il est souvent plus élevé que celui du petro-diesel et c'est effectivement ce qui est montré sur le tableau, ce qui revient à la composition du diesel qui a une composition légèrement acide, tandis que le biodiesel est presque neutre [27].

II.5.3. Comparaison entre la catalyse hétérogène et homogène :

Afin de comparer notre échantillon qui est un biodiesel produit par transestérification hétérogène avec celui de l'autre binôme qui travaille sur la conversion des huiles de friture usagée en biodiesel par catalyse homogène, nous avons regroupé les spectres IRTF des deux biodiesels produits sur la figure suivante :

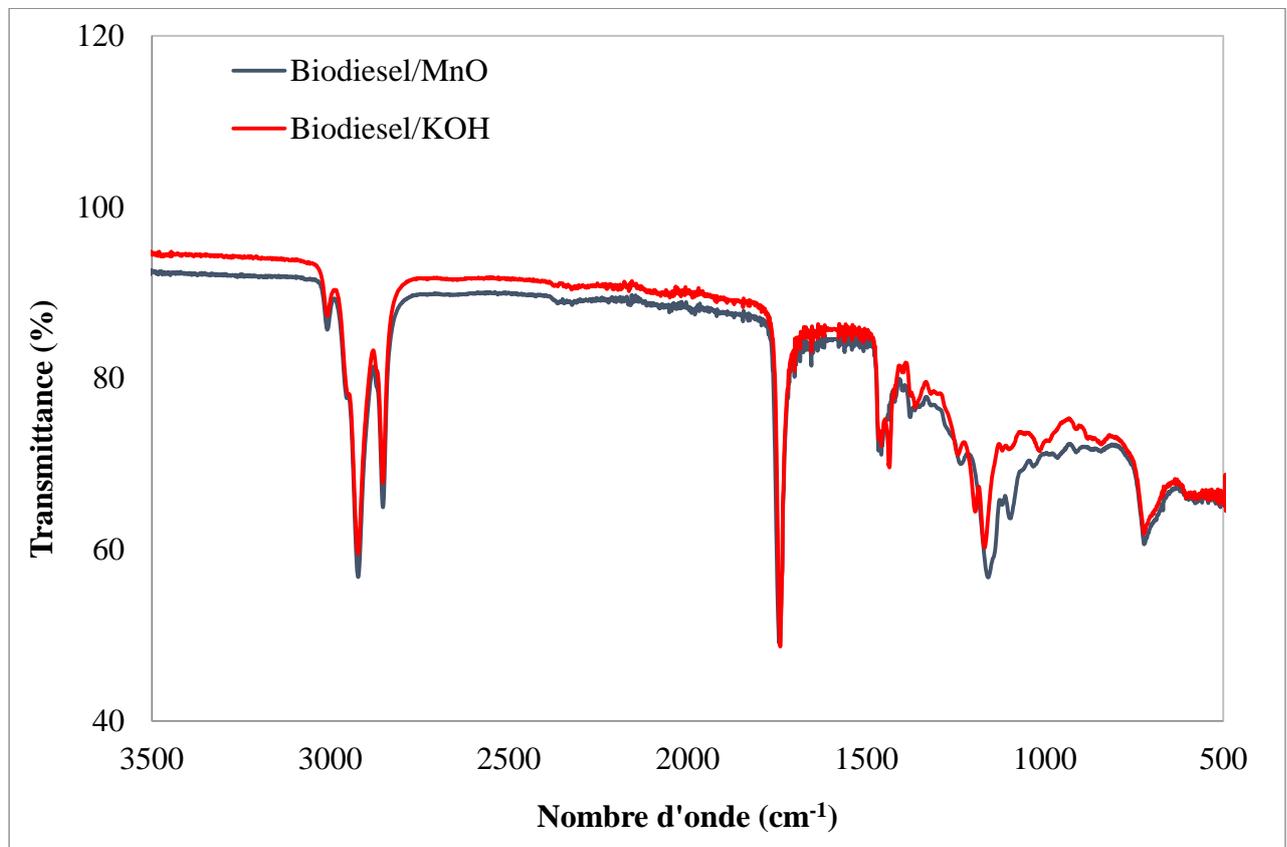


Figure II.16 : Comparaison entre les spectres IRTF du biodiesel/MnO et du biodiesel/KOH.

Les vibrations moléculaires caractéristiques qui sont présentées dans ces spectres sont regroupées avec leurs groupements dans le Tableau II.6.

Tableau II.6 : Les vibrations moléculaires caractéristiques des biocarburants.

Biodiesel/MnO		Biodiesel/KOH	
Vibrations (cm⁻¹)	Groupement	Vibrations (cm⁻¹)	Groupement
3006	CH trigonal	3006	CH trigonal
2918	CH tétragonal	2918	CH tétragonal
2854	CH tétragonal	2854	CH tétragonal
1741	C=O ester	1741	C=O ester
1433	CH tétragonal	1433	CH tétragonal
1142	C-C	1166	C-C
721	C-O	726	C-O

La comparaison des deux spectres montre qu'ils sont quasi-identiques, les pics se trouvent pratiquement aux mêmes endroits, ce qui prouve que les deux types de transestérification donnent des biodiesels avec la même composition chimique.

II.6. Valorisation du sous-produit de synthèse :

La glycérine est un produit transparent visqueux, incolore, inodore, non-toxique, elle se caractérise par une densité de 1,26, un point de fusion de 17.9°C (sous 1 bar) et une température d'ébullition de 280°C [28].

Lors de la production du biodiesel par transestérification hétérogène les coproduits qui apparaissent à la fin de la réaction sont nettes et ne nécessitent pas de purification ce qui donne l'avantage de les valoriser de différentes façons. Parmi ces produits on trouve la glycérine, et afin d'assurer la bonne qualité de cette dernière qui peut être utilisée dans de nombreux domaines, on lui fait l'analyse infrarouge et on la compare avec la glycérine brute.

La figure suivante (II.17) représente les spectres IRTF de la glycérine obtenue par transestérification hétérogène et de la glycérine pure.

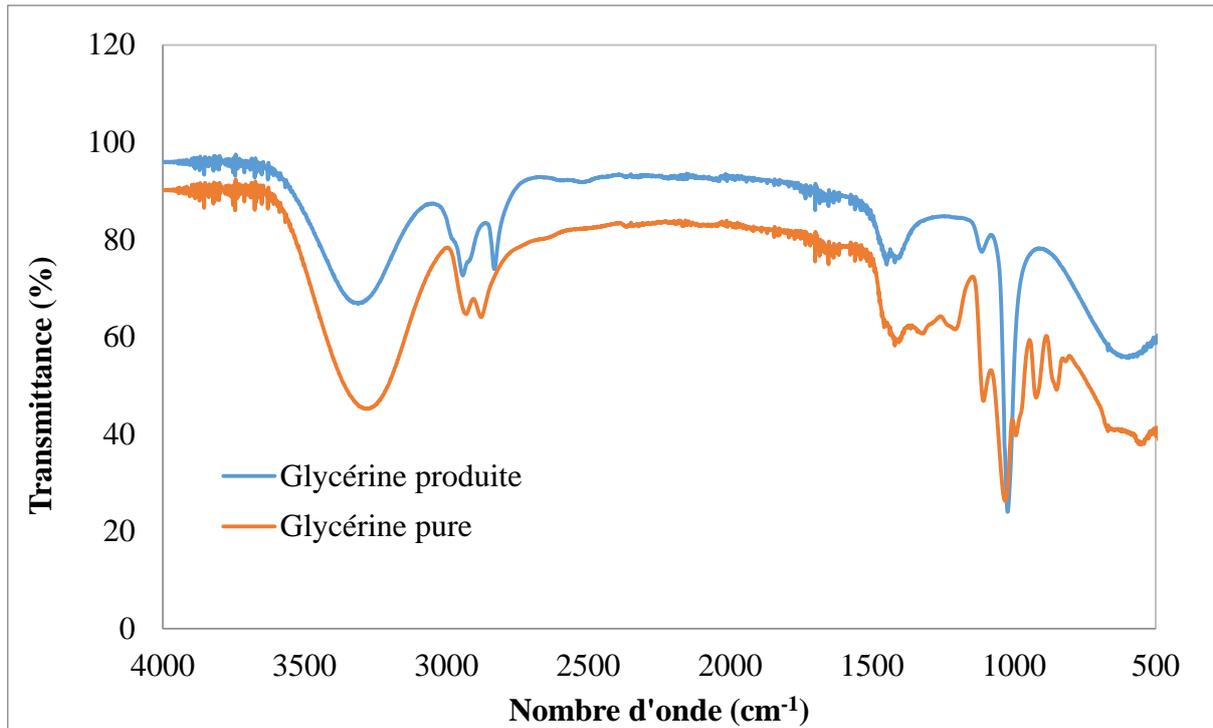


Figure II.17 : Comparaison entre les spectres IRTF de la glycérine produite et pure.

D'après cette figure, on peut noter que les spectres qui résultent de l'analyse infra rouge des deux échantillons de la glycérine, produite et pure, sont presque de composition similaire ce qui peut être traduit à travers les pics, qui sont quasi-identiques sauf ceux qui se situent dans le domaine [500-1000]. Cette différence peut être due aux impuretés encore présentes dans la glycérine produite lors de la séparation.

La méthode de transestérification pour produire du biodiesel présente l'avantage supplémentaire de générer de la glycérine en plus des esters. Après un traitement approprié, cette glycérine peut être utilisée dans divers secteurs industriels [29]. Le tableau qui suit montre les différents secteurs dans laquelle elle est utilisée ainsi que ses domaines d'applications.

Tableau II.7 : Les différents domaines et applications de la glycérine.

Secteurs industriels	Domaines applications
L'industrie chimique	<ul style="list-style-type: none"> -Préparations cosmétiques et pharmaceutiques. -Préparations de peinture et encre. -Préparations médicamenteux. -Humectant pour prévenir le dessèchement des poumons.

L'industrie d'armement	<ul style="list-style-type: none">-Composant des explosifs.-Dans les réactions avec l'acide nitrique.-La dynamite.-Les mines.
Fabrication de matériaux d'emballage	<ul style="list-style-type: none">-Cellophane.-Fabrication du papier.
La nourriture	<ul style="list-style-type: none">-Les saveurs de vanille.-Les sirops de chocolat.-Des solvants pour les colorants alimentaires.
Les cosmétiques	<ul style="list-style-type: none">-Les dentifrices.-Les bains de bouches.-Crèmes hydratantes.-Produits capillaires.-Savon à la glycérine (savon de Marseille).
Composition de peinture	<ul style="list-style-type: none">-Agent assouplissant ou retardateur de séchage.-Composition d'encre réinscriptible.
Tabac	<ul style="list-style-type: none">-Agent de saveur dans les cigarettes.-Les fumigènes.-Utilisée dans les fluides antigel.
L'industrie pharmaceutique	<ul style="list-style-type: none">-Les suppositoires.-Les sirops contre la toux.

II.7. CONCLUSION :

À l'heure actuelle, beaucoup de recherches s'orientent vers la catalyse hétérogène. Cette dernière est dotée de plusieurs avantages. En effet, c'est un procédé plus propre que le procédé homogène car on évite la formation de savon et d'émulsion. De plus, le recyclage du catalyseur est aussi possible et par la suite un procédé continu est toujours envisageable.

Afin de maximiser le rendement de ce procédé jusqu'à atteindre , on doit varier les paramètres qui l'influence où on trouve : la nature d'alcool et du catalyseur (méthanol-MnO respectivement), et pour les conditions opératoires le temps et la température de la réaction ; (60 min – 60°) et à la fin on a utilisé une quantité de 1g de catalyseur et des rapports massiques de 1/3 et 1/100, ce qui nous permet de mieux caractériser chimiquement et

physiquement la qualité de notre produit pour à la fin obtenir un carburant renouvelable, biodégradable, moins coûteux, non-toxique et respectueux des aspects environnementaux tout en produisant des coproduits réutilisables de cette réaction.

II.8. Références Bibliographiques

- [1] Martin Meyer. (2004). Huile végétale le carburant renouvelable pour un marché de niche. Haute École Suisse D'agronomie, 3052 Zollikofen, FORUM 3.04, pp: 06-11
- [2] https://dspace.univ-ouargla.dz/jspui/bitstream/123456789/1781/1/master_chaib_khenfer.pdf
- [3] <https://www.legarrec.com/entreprise/centrifugation>
- [4] Sakai, T., Kawashima, A., & Koshikawa, T. (2009). Economic assessment of batch biodiesel production processes using homogeneous and heterogeneous alkali catalysts. *Bioresource technology*, 100 (13), 3268-3276.
- [5] Karam, A. (2010). Le glycérol, une matière première renouvelable pour la préparation catalytique de nouveaux bioproduits (Thèse de doctorat de l'Université de Poitiers).
- [6] Portha, J. F. (2022). Réacteurs hétérogènes fluide/solide: du site catalytique au procédé (Thèse de doctorat, Université de Lorraine).
- [7] Merabet, M., Melais, N., Boukachabia, M., Fiaud, J. C., & Zouiouèche-Aribi, L. (2007). Effet d'un éther couronne sur le système catalytique dans la réaction d'acylation du 1-acénaphthénol avec la lipase de *Candida cylindracea*. *Journal-société algérienne de chimie*, 17(2), 185.
- [8] Fine, C. O. (2013). Nouveaux procédés de synthèse énantio sélective d'alcools biologiquement actifs par catalyse enzymatique (Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba).
- [9] Awad, S. (2011). Contribution à l'étude de la valorisation énergétique des résidus graisseux et de leur combustion dans les moteurs à combustion interne (Thèse de doctorat, Nantes).
- [10] Van Gerpen, J. (2004). *Biodiesel production technology*. USDA/NCAUR.
- [11] Sharma, Y. C., & Singh, B. (2008). Development of biodiesel from karanja, a tree found in rural India. *Fuel*, 87(8-9), 1740-1742.
- [12] Murugesan, A., Umarani, C., Chinnusamy, T. R., Krishnan, M., Subramanian, R., & Neduzchezain, N. (2009). Production and analysis of bio-diesel from non-edible oils—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(4), 825-834.
- [13] Abdelouahed, S., Boulghiti, H., & Kalloum, S. (2016). Préparation du biodiesel à partir d'une huile végétale on utilisant un catalyseur hétérogène (Thèse de doctorat, Université Ahmed Draïa-Adrar).
- [14] Faiza, C. H. A. I. B., & Afaf, K. H. E. N. F. E. R. (2013). Synthèse de biodiesel par la transestérification des huiles commercialisées (Thèse de doctorat).
- [15] Freedman, B., R. O. Butterfield, and E. H. Pryde. "Transesterification kinetics of soybean oil." *JAOCs*. 63: 1986 : 1375–1380.
- [16] Chapuis, A., Blin, J., Codina, V., Ensinas, A., & Lecomte, D. (2013). Performances technico-économiques des procédés de production de biocarburants à partir de *Jatropha*. In *4^{ème} Conférence Biocarburants Bioénergies*.

- [17] Tomasevic AV, Siler-Marinkovic SS. Methanolysis of used frying oil. *Fuel Process Technol* 81(1) 2003: 1–6
- [18] Muderhwa, J. M., Pina, M., & Graille, J. (1988). Aptitude à la transestérification de quelques lipases régiosélectives 1-3. I. Détermination de l'activité spécifique. Comparaison entre interestérification et hydrolyse dans l'action des lipases.
- [19] Barrios, A. M. (2013). Transestérification des acrylates par catalyse basique hétérogène (Thèse de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon I).
- [20] Dahdah, E. (2018). The role of Mg-Al hydrotalcite derived mixed oxides as catalytic support materials: Applications in the transesterification of vegetable oils for biodiesel production and in the steam reforming of glycerol for hydrogen production (Thèse de doctorat, Université du Littoral Côte d'Opale; Université de Balamand (Tripoli, Liban)).
- [21] Curto, J. W., Giambrone, M. D., MacGrogan, A. S., & Williamson, G. H. (2015). A Comparative Analysis of Biodiesel and Diesel Emissions. A Major Qualifying Project Report Submitted to the Faculty of the Worcester Polytechnic Institute. E-project-042815-163944.
- [22] Hamad, B. (2009). Transestérification des huiles végétales par l'éthanol en conditions douces par catalyses hétérogènes acide et basique (Thèse de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon I).
- [23] Benali, B., & Djaber, A. (2015). *Production du biodiesel à partir d'une plante spontanée* (Thèse de doctorat, Université Ahmed Draia-ADRAR).
- [24] Alloune, R., Liazid, A., & Tazerout, M. (2012). Etudes comparatives de deux plantes oléagineuses locales pour la production du biodiesel en Algérie. *Revue des Energies Renouvelables SIENR*, 12, 19-22.
- [25] Jagadale, S. S., & Jugulkar, L. M. (2012). Review of various reaction parameters and other factors affecting on production of chicken fat based biodiesel. *International Journal of Modern Engineering Research*, 2(2), 407-411.
- [26] Ferhat, R., Laroui, S., & Abdeddaim, M. (2014). Huile et profil en acides gras des amandes du *Crataegus azarolus* L. *Lebanese Science Journal*, 15(2), 73-79.
- [27] Clark, W. M., Medeiros, N. J., Boyd, D. J., & Snell, J. R. (2013). Biodiesel transesterification kinetics monitored by pH measurement. *Bioresource technology*, 136, 771-774.
- [28] https://www.actu-environnement.com/ae/dictionnaire_environnement/definition/glycerine.php4
- [29] Albert, Daniel. Etude de la glycérine et suivi de l'évolution des analyses physico-chimiques.

CONCLUSION GENERALE

Le biodiesel est l'une des sources d'énergie renouvelable les plus importantes avec son pouvoir calorifique intéressant. Il est utilisé dans de nombreux pays, a des propriétés similaires à celle du pétro-diesel et contient moins de polluants et qu'il est moins compétitif d'un point de vue économique. Il a été choisi comme l'un des carburants alternatifs intéressants car il s'agit d'un carburant renouvelable, biodégradable, non toxique et respectueux de l'environnement.

Cependant, ce biocarburant est synthétisé par transestérification qui est une réaction chimique qui consiste à substituer l'alcool d'un ester pour le remplacer par un autre. Ce processus consiste à utiliser les huiles de cuisson usées comme matière première grâce à leurs avantages économique et environnemental considérables. En effet, leur valorisation en biodiesel permet d'une part de diminuer le coût de production de ce biocombustible puisque le prix d'achat de l'huile usée est beaucoup moins élevé que celui de l'huile végétale, et d'autre part d'éviter leur déversement dans le réseau d'assainissement.

Dans cette étude on a appliqué la technique de transestérification afin de synthétiser le biodiesel à partir de l'huile de friture usagée avec une étude paramétrique qui a été également effectuée, dont le but est d'optimiser la température, le temps, la nature et la quantité de l'alcool, du catalyseur et finalement les rapports massiques huile/alcool et catalyseur/huile de la réaction pour élaborer le maximum de biodiesel.

L'analyse des résultats de l'optimisation nous montre que les rapports de 1/3 d'huile/alcool et de 1/100 de catalyseur/huile sont optimaux dans notre cas, ainsi qu'une température de 60°C et un temps de 60 min qui nous permettent d'obtenir un rendement de 98,3%, avec l'huile de friture usagée, le méthanol et l'oxyde de manganèse comme matières premières.

La caractérisation de notre biodiesel a été entamée par la suite, on a vérifié les paramètres nécessaires : la viscosité, la densité, l'indice de réfraction, l'indice d'acide, l'indice de saponification, le pH et la spectrophotométrie d'absorption (FTIR) qui nous ont permis de mieux comparer la qualité du biodiesel synthétisé avec le diesel commercial et avec un biodiesel synthétisé avec le même processus mais avec un autre type de catalyse qui est la catalyse homogène. Ensuite, on a utilisé la spectroscopie Infra rouge pour identifier le biodiesel retenu, cette méthode d'analyse nous confirme que biodiesel produit est de bonne qualité et compatible aux normes internationales.

On a déduit que la réaction de transestérification en catalyse homogène basique est très rapide mais possède des inconvénients majeurs au niveau de la séparation des produits de la réaction et la récupération de la glycérine non purifiée. Cette réaction se déroule aussi en catalyse hétérogène. Actuellement, la recherche se focalise plus sur l'application des catalyseurs hétérogènes afin d'améliorer la productivité en biodiesel, on obtient ainsi un rendement élevé, une glycérine très pure et la possibilité du recyclage du catalyseur.

Il y a un intérêt croissant pour la recherche de minéraux naturels et de déchets domestiques comme catalyseurs hétérogènes en raison de leur faible coût et de leur disponibilité en abondance. La plupart de ces matériaux se sont avérés être des options prometteuses dans la synthèse du biodiesel par transestérification hétérogène.