

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:

PRODUCTION D'UN BIODIESEL A PARTIR DES HUILES USAGEES PAR TRANSESTERIFICATION

Présenté par :

- Chenna Yahia
- Bouaker Meriem

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

Jury de Soutenance :

LAGUEL Salma	MAB	UBM-Annaba	Président
MOUMENI Ouarda	MCA	UBM-Annaba	Encadrant
LOUINIS Manel	MAB	UBM-Annaba	Examineur

Année Universitaire :

2023/2024

Remerciements

*Avant tout nous remercions le tout puissant **ALLAH** de nous avoir donné la bonne santé et le courage de continuer nos études jusqu'à ce niveau.*

*Nous tenons à remercier notre chère encadreur madame **MOUMENI OUARDA** pour son suivi, ses connaissances, ses conseils et de nous avoir aidé et surtout la motivation qu'elle nous a transmise durant toute la conduite de ce projet fin d'étude.*

*Nous tenons également à remercier **les membres de jury** pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de siéger à notre soutenance.*

En fin nous remercions tous les enseignants du département de Génie des procédés.

Dédicaces

Above all, I wanna thank Almighty ALLAH for giving me the good health and courage to continue our studies to this level

I dedicate my humble work to my dear mother and father, who have never ceased to pray for me, to support me and to help me achieve my goals.

To my brothers for their moral support and invaluable advice throughout my studies. For their unfailing support and infinite patience.

To those who shared with me all the emotional moments during the realization of this work. They have warmly supported and encouraged me along the way.

To all my friends who have always encouraged me, and to whom I wish more success and for their help and support in difficult times.

to all my teachers, especially Pr Zougar and Dr Moumeni.

To all those I love and those who love me.

Last but not least,

I wanna thank me for believing in me

I wanna thank me for doing all this hard work

I wanna thank me for having no days off, for never quitting

I wanna thank me for always being a giver and trying give more than I receive

I wanna thank me trying do more right than wrong

I wanna thank me

For just being me of all time

Yahia

Dédicaces

JE dédie ce travail :

A mon très cher père

Tu as toujours été à mes côtés pour ma soutenir et m'encourager. Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour et le respect que j'ai toujours eu pour toi, mille merci pour tout ce que tu as fait pour moi.

A ma très chère mère

Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point te remercier comme il faut, ta bienveillance me guide et ta présence à mes cotés a toujours été une source de force pour affronter les différents obstacles.

A mes chères sœurs

Je vous remercie d'être l'épaule sur laquelle je peux toujours compter. Vous êtes les personnes les plus précieux pour moi, je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, de santé et de réussite.

A mes chères amies

Vous avez été un soutien inestimable tout au long de mes études. Merci pour votre encouragement, votre amitié et votre présence constante dans ma vie.

Je vous dédie ce travail avec tout mon cœur.

Je vous aime beaucoup

Meriem

ملخص

يدفع استنزاف احتياطات النفط، وهو مصدر رئيسي للطاقة الأحفورية المستخدمة بشكل رئيسي في النقل، إلى البحث عن حلول بديلة.

إن إنتاج وقود الديزل الحيوي من الزيوت النباتية (بذور اللفت وعباد الشمس وفول الصويا وغيرها) عن طريق الأسترة التحويلية لجعلها متوافقة مع محركات الديزل التقليدية هو وسيلة واعدة.

تشكل نفايات الزيوت، إذا ما تم تصريفها في نظام الصرف الصحي، تهديداً للبيئة ولمحطات معالجة مياه الصرف الصحي. لذلك فإن إعادة تدويرها لإنتاج وقود الديزل الحيوي له أهمية مزدوجة.

يهدف هذا البحث إلى دراسة تفاعل الأسترة التبادلية لزيوت القلي المستعملة بهدف إنتاج وقود الديزل الحيوي. إذ تم تقييم تأثير بعض معايير التشغيل على جودة وقود الديزل الحيوي المنتج والتحقق منه.

أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أنه يمكن إنتاج وقود الديزل الحيوي بشكل أفضل باستخدام الميثانول ككحول و هيدروكسيد البوتاسيوم كمحفز ودرجة حرارة 60 درجة مئوية.

وباستخدام مخطط Box-Behnken، قمنا بتحسين: نسبة 5:1، وكمية من المحفز قدرها 0.75 غرام، وزمن تفاعل قدره 80 دقيقة كأفضل الظروف لإنتاج وقود الديزل الحيوي عالي الجودة مع تحقيق مردود عالٍ (98.5%).

وأخيراً، تم استعادة الجلسرين، وهو منتج ثانوي للتفاعل، كما تمت تنقيته وتوصيفه، ثم تمت مقارنته بالجلسرين النقي باستخدام التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء. فأظهرت النتائج أن خصائص الوقودين متناسقة.

الكلمات المفتاحية: الأسترة التحويلية؛ وقود الديزل الحيوي؛ زيت الطهي المستعمل، تحليل طيف الأشعة تحت الحمراء؛ مخطط Box-Behnken.

Résumé

L'épuisement des réserves de pétrole, source d'énergie fossile majeure, principalement utilisé dans le transport, incite à la recherche de solutions alternatives. La production de biodiesels à partir d'huiles végétales (colza, tournesol, soja...) par transestérification pour les rendre compatibles avec les moteurs diesel classiques est une piste prometteuse. Cependant, les huiles usagées, si rejetées dans les égouts, constituent une menace pour l'environnement et les stations d'épuration. Leur valorisation en biodiesel présente donc un double intérêt.

Cette étude vise à étudier la réaction de transestérification des huiles de friture usagées en vue de produire du biodiesel. L'influence de certains paramètres opératoires sur la qualité du biodiesel produit a été évaluée et vérifiée. Les résultats obtenus montrent qu'un meilleur biodiesel peut être produit en utilisant le méthanol comme alcool et le KOH comme catalyseur et une température de 60°C.

En utilisant le plan de Box-Behnken nous avons optimisés : un ratio de 5 :1 , une quantité de catalyseur (KOH) de 0.75g, un temps de réaction de 80 min comme meilleures conditions pour produire un biodiesel de haute qualité et un rendement élevé (98,5 %).

Les caractéristiques physico-chimiques de ce biocarburant ont été comparées à celles du diesel commercial et confirmées par analyse spectrale (IRTF). Les résultats obtenus ont montré une cohérence des caractéristiques de deux carburants.

Enfin, la glycérine, un sous-produit de la réaction, a été valorisée, purifiée et caractérisée, puis comparée à la glycérine pure par l'analyse spectrale IRTF.

Mots clés : Transestérification ; biodiesel ; huile de friture usagée, IRTF, plan Box-Behnken.

Abstract

The depletion of petroleum reserves, a major fossil fuel used mainly in transport is prompting the search for alternative solutions. The production of biodiesel from vegetable oils (rapeseed, sunflower, soybean, etc.) by transesterification to make them compatible with conventional diesel engines is a promising avenue. However, waste oils, if discharged into the drains, pose a threat to the environment and to wastewater treatment stations. Their conversion into biodiesel therefore presents a major double interest.

The aim of this study is to investigate the transesterification reaction of used frying oils to produce biodiesel. The influence of certain operating parameters on the quality of the biodiesel produced was evaluated and verified. The results obtained show that a improved biodiesel can be produced using methanol as the alcohol, KOH as the catalyst and a temperature of 60°C.

Using the Box-Behnken design we optimized: a ratio of 5:1, an amount of catalyst (KOH) of 0.75g, a reaction time of 80 min as the best conditions to produce high quality biodiesel and a high yield (98.5%).

The physico-chemical characteristics of this biofuel were compared with those of commercial diesel and confirmed by spectral analysis (FTIR). The results obtained showed consistency in the characteristics of the two fuels.

Finally, glycerine, a bi-product of the reaction, was recovered, purified and characterized, then compared to pure glycerine by FTIR spectral analysis.

Keywords: Transesterification; biodiesel; used frying oil; FTIR; Box-Behenken design.

LISTE DES FIGURES

Figure I-1 :	Les différentes voies de production de biocarburants et les filières ex-biomasse lignocellulosique.	7
Figure I-2 :	Procédés de production de bioéthanol	8
Figure I-3 :	Procédés de production de biogaz.	9
Figure I-4 :	Nombre de publications au cours des dix dernières années	12
Figure I-5 :	Principaux pays ayant publiés des ouvrages sur les biodiesels.	12
Figure I-6 :	Schéma de production de biodiesel à partir de différentes sources d'acides	13
Figure I-7 :	Différentes matières premières pour la production de biodiesel	15
Figure I-8 :	Formule chimique des triglycérides	15
Figure I-9 :	Différents systèmes catalytiques de la réaction de transestérification	17
Figure I-10 :	Réaction globale de transestérification.	17
Figure I-11 :	Étapes de la réaction de transestérification.	18
Figure I-12 :	Illustration du plan de Box-Behnken pour trois facteurs.	24
Figure II-1 :	Schéma du dispositif expérimental de la transestérification.	34
Figure II-2 :	Décantation du mélange réactionnel.	35
Figure II-3 :	Lavage du biodiesel produit.	35
Figure II-4 :	Purification de biodiesel par lavage à sec.	36
Figure II-5 :	Mesure de la densité de biodiesel.	37
Figure II-6 :	Détermination de la viscosité par viscosimètre à bille.	38
Figure II-7 :	Mesure de pH de biodiesel.	39
Figure II-8 :	Mesure de l'indice de réfraction de biodiesel.	40
Figure II-9 :	Montages de distillation simple.	42
Figure II-10 :	Spectrophotomètre infrarouge IRTF utilisé dans notre étude.	43
Figure II-11 :	Effet de la nature d'alcool sur le rendement de la réaction de transestérification	44
Figure II-12 :	Effet de la nature du catalyseur sur le rendement de la réaction de transestérification.	45
Figure II-13 :	Effet de la température sur le rendement de la réaction de transestérification.	46
Figure II-14 :	Effet de facteurs.	50
Figure II-15 :	Droite de Henry des valeurs résiduelles pour le rendement.	51
Figure II-16 :	Graphiques de contour au niveau bas des facteurs.	52

Figure II-17 :	Graphiques de contour au niveau moyen des facteurs	53
Figure II-18 :	Graphiques de contour au niveau haut des facteurs	54
Figure II-19 :	Diagrammes de la surface des réponses au niveau bas des facteurs.	55
Figure II-20 :	Diagrammes de la surface des réponses au niveau moyen des facteurs	55
Figure II-21 :	Diagrammes de la surface des réponses au niveau haut des facteurs.	56
Figure II-22 :	Optimisation de la réponse.	57
Figure II-23 :	Biodiesel produit sous conditions optimales	57
Figure II-24 :	Comparaison entre les spectres IRTF du diesel, HFU et HV.	60
Figure II-25 :	Glycérine avant et après purification	62
Figure II-26 :	Comparaison entre les spectres IRTF de la glycérine purifiée et pure	62

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 :	Les principaux avantages et inconvénients des biocarburants	11
Tableau I-2 :	Les avantages et inconvénients des méthodes de purification du biodiesel	21
Tableau I-3 :	Récapitulatif des expériences du plan box Behnken pour 3 facteurs	25
Tableau II-1 :	Les produits chimiques utilisés au cours de cette étude.	33
Tableau II-2 :	Gamme expérimentale des variables indépendantes et de leurs niveaux	47
Tableau II-3 :	Rendements expérimentaux correspondants à la synthèse de biodiesel.	47
Tableau II-4 :	Coefficients de régression estimés pour le rendement R (-%).	49
Tableau II-5 :	Critères de l'optimisation	57
Tableau II-6 :	Propriétés physiques et chimiques des carburants	58
Tableau II-7 :	Résultats du méthanol récupéré.	59
Tableau II-8	Comparaison des pics caractéristiques des spectres IRTF de la glycérine purifiée et de la glycérine pure.	63

LISTE DES ABRÉVIATIONS

GES :	Gaz à Effet de Serre
BBD:	Box Behnken Design
BB:	Box Behnken
HFU :	Huile de Friture Usagée
HV:	Huile Végétale
IR :	Infrarouge
R (%) :	Rendement
tR^a :	Temps de réaction
IRTF :	Infrarouge a Transformée de Fourier
MC (%) :	Masse de Catalyseur en pourcentage
MeOH :	alcool méthylique (Méthanol)
n_T^d:	Indice de réfraction
MSR :	Méthodologie des surfaces de réponse
BD :	Biodiesel
I_s:	Indice de saponification
I_a :	Indice d'acide
pH :	Potentiel d'Hydrogène
ASTM:	American Society for Testing and Materials
ISO:	Organisation Internationale de normalisation
EN :	Norme européenne
NF :	Normes Française

TABLE DES MATIÈRES

Remerciements	<i>i</i>
Dédicaces	<i>ii</i>
ملخص	<i>iii</i>
Résumés	<i>iv</i>
Abstract	<i>v</i>
Liste Des Figures	<i>vi</i>
Liste Des Tableaux	<i>viii</i>
Liste Des Abréviations	<i>ix</i>
INTRODUCTION GENERALE	<i>1</i>
Références bibliographiques	<i>3</i>

Chapitre I :

Étude Bibliographique

I.1. INTRODUCTION	4
I.2. SOURCES D'ENERGIE	4
I.2.1. Sources d'énergie primaires	4
I.2.2. Sources d'énergie secondaires	4
I.3. TYPES D'ÉNERGIES	4
I.3.1. Énergies renouvelables	4
I.3.1.1. Énergie solaire	4
I.3.1.2. Energie hydraulique	5
I.3.2. Énergies non renouvelables	5
I.3.2.1. Charbon	5
I.3.2.2. Carburants	6
I.4. ALTERNATIVE POUR L'ENERGIE NON RENOUVELABLE	6
I.4.1. Biocarburants	6
I.4.1.1. Classifications des biocarburants	6
I.4.1.2. Les différents biocarburants	8
I.5. CONSOMMATION DE BIOCARBURANT DANS LE MONDE	10
I.6. AVANTAGES ET INCONVÉNIENTS DES BIOCARBURANTS	10
I.7. GÉNÉRALITÉS SUR LE BIODIESEL	11
I.7.1. Différentes matières premières pour la production de biodiesel	13
I.7.1.1. Huiles végétales comestibles	13
I.7.1.2. Huiles végétales non comestibles	13
I.7.1.3. Graisses animales	14

I.7.1.4. Huiles microbiennes	14
I.7.1.5. Déchets ou huiles usagées	14
I.7.2. Caractéristiques chimiques des huiles	15
I.7.3. Méthodes de synthèse des biocarburants à partir des corps gras	16
I.7.3.1. Micro émulsion	16
I.7.3.2. Pyrolyse	16
I.7.3.3. Transestérification	16
I.7.4. Cinétique de la réaction de transestérification	17
I.7.5. Paramètres influençant la réaction	18
I.7.5.1. Type et excès d'alcool	18
I.7.5.2. Effet du type et de la quantité de catalyseur	19
I.7.5.3. Effet de la température et du temps	19
I.7.6. Purification du biodiesel	20
I.7.6.1. Lavage humide (par eau et par solution acide)	20
I.7.6.2. Lavage sec	20
I.7.7. Glycérine libre	22
I.8. PLAN D'EXPÉRIENCE	23
I.8.1. Intérêt des plans d'expériences	23
I.8.2. Les type des plans d'expérience	23
I.8.3. Le plan de Box-Behnken	23
I.8.3.1. Conception expérimentale de Box-Behnken	24
I.8.3.2. Avantage du modèle de Box-Behnken	25
I.8.4. Analyse des résultats	26
I.9. CONCLUSION	26
I.10. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	27

Chapitre II :

Production d'un biodiesel par transestérification catalytique d'huile usagée

II.1. INTRODUCTION	33
II.2. MATÉRIEL ET MÉTHODES	33
II.2.1. Réactifs	33
II.2.2. Méthodes	34
II.2.2.1. Synthèse de biodiesel	34
II.2.2.2. Calcul de Rendement	36
II.2.2.3. Purification de biodiesel	36
II.2.2.4. Caractéristiques physico-chimiques de biodiesel	37

II.2.2.5. Récupération de méthanol	41
II.2.2.6. Mesure de spectroscopie infrarouge	42
II.3. RÉSULTATS ET DISCUSSION	43
II.3.1. Étude paramétrique	43
II.3.1.1. Effet de la nature d'alcool	43
II.3.1.2. Effet de la nature de catalyseur	44
II.3.1.3. Effet de la température	46
II.3.2. Modélisation et optimisation du rendement de la réaction de transestérification	47
II.3.2.1. Préparation du plan d'expériences	47
II.3.2.2. Résultats statistiques et interprétation	48
II.3.2.3. Effet des facteurs	49
II.3.2.4. Droite de Henry des valeurs résiduelles	51
II.3.2.5. Graphiques de contour	52
II.3.2.6. Diagrammes de la surface des réponses	54
II.3.2.7. Optimisation	56
II.3.2.8. Vérification	57
II.3.3. Caractéristiques physico-chimiques de biodiesel	58
II.3.4. Récupération du méthanol	59
II.3.5. Comparaison des Spectre infrarouge IRTF	60
II.4. Purification de glycérine	61
II.5. CONCLUSION	63
II.6. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	65
CONCLUSION GÉNÉRALE	68

INTRODUCTION GENERALE

L'essor de l'industrialisation et de la motorisation entraîne une demande croissante en carburant, alimentant ainsi la pollution atmosphérique et les émissions de gaz à effet de serre, responsables du réchauffement climatique. Pour empêcher ce phénomène alarmant, les biocarburants s'affirment comme une alternative plus écologique au pétrole. En effet, ces biodiesels biodégradables et non toxiques permettent de réduire à la fois la consommation de pétrole et les émissions de gaz à effet de serre [1].

Dérivés de matières organiques renouvelables, les biocarburants se distinguent des carburants fossiles par leur origine non fossile. Comme le soulignent Fangrui et al. [2]. Ces derniers font partie de deux grandes familles, les substituts à l'essence (bioéthanol, biobutanol et biométhanol) et les substituts au carburant diesel (biodiesel).

La production du biodiesel a attiré une attention considérable dans le passé récent comme biocarburant pouvant contribuer à diminuer notre dépendance vis-à-vis des combustibles fossiles. C'est un biocombustible biodégradable et une alternative écologique au diesel, produit par transformation d'huiles d'origine végétales, animales ou usées en esters allyliques [3-5]. Il présente les avantages de renouvelable, non toxique et moins de pollution [6, 7].

L'histoire du biocarburant a débuté en 1892, lorsque l'inventeur du moteur diesel, Rudolph Diesel a testé pour la première fois de l'huile d'arachide, dans le moteur qu'il a inventé, le moteur à combustion interne, et qui porte son nom [8]. Les inconvénients majeurs de l'utilisation des huiles végétales sont essentiellement liés à leur viscosité élevée (environ 11-17 fois plus élevée que le carburant diesel) et la volatilité faible qui engendre la formation de dépôts dans les moteurs [9]. Pour contourner ces inconvénients : les triglycérides qui constituent les huiles végétales peuvent être transformés en esters d'alcool et en glycérol par une réaction de transestérification avec du méthanol ou d'éthanol.

Actuellement, l'idée respectant le développement durable et écologique consiste à la récupération des huiles alimentaires usagées présentant un grave problème écologique et qui possèdent un fort potentiel pour être valorisées en carburants, du fait qu'elles sont très riches en triglycérides et en acides gras libres.

La transestérification est l'une des plus importantes méthodes utilisées pour la transformation des huiles végétales en carburant diesel. Il s'agit d'un procédé dans lequel les

huiles végétales, les graisses animales ou les huiles à base des microalgues sont mélangées à un alcool (éthanol ou méthanol) en présence d'un catalyseur [10].

Notre travail consiste initialement à éliminer un des grandes causes des polluants par transestérification des huiles des friture usagées, où notre but principal après la production du biodiesel est étudié les paramètres influençant cette réaction afin d'améliorer son rendement. Ce mémoire formé de deux grande Partie suivants :

La première partie est consacré à la synthèse bibliographique, qui englobe : généralités sur ressource d'énergie, les biocarburants, généralités sur le biodiesel, et la réaction de transestérification, De plus, un aspect général sur les plans d'expériences est également abordé.

La deuxième partie décrit la méthode expérimentale adoptée pour produire le biodiesel ainsi que les analyses physicochimiques utilisées et les résultats issus de cette étude avec leur interprétation. Enfin, le mémoire est clôturé par une conclusion générale.

Références bibliographiques

- [1] 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.
- [2] Ma, F., & Hanna, M. A. (1999). Biodiesel production : A review. *Bioresource technology*, 70(1), 1-15.
- [3] Nikiema, J., & Heitz, M. (2008). Le biodiesel. II. Production—une synthèse. *Canadian Journal of Civil Engineering*, 35(1), 107-117.
- [4] Helwani, Z., Othman, M. R., Aziz, N., Fernando, W. J. N., & Kim, J. (2009). Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: a review. *Fuel Processing Technology*, 90(12), 1502-1514.
- [5] Leung, D. Y., Wu, X., & Leung, M. K. H. (2010). A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied energy*, 87(4), 1083-1095.
- [6] Shah, M., Tariq, M., Ali, S., Guo, Q. X., & Fu, Y. (2014). Transesterification of jojoba oil, sunflower oil, neem oil, rocket seed oil and linseed oil by tin catalysts. *biomass and bioenergy*, 70, 225-229.
- [7] Krawczyk, T. (1996). Biodiesel-alternative fuel makes inroads but hurdle remain. *inform*, 7, 800-815.
- [8] Shay, E. G. (1993). Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunities. *Biomass and bioenergy*, 4(4), 227-242.
- [9] Srivastava, A., & Prasad, R. (2000). Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable and sustainable energy reviews*, 4(2), 111-133.
- [10] Knothe, G., Van Gerpen, J. H., & Krahl, J. (Eds.). (2005). *The biodiesel handbook* (Vol. 1). Champaign, IL: AOCS press.

I.1. INTRODUCTION

Le monde cherche à s'affranchir des énergies fossiles polluantes et non renouvelables. Dans ce contexte, les biocarburants et le biodiesel, dérivés de la biomasse, arrivent comme des solutions prometteuses. Mais ces carburants verts sont-ils réellement la panacée ?

Ce chapitre vous invite à un voyage éclairant au cœur des biocarburants et du biodiesel, pour comprendre leurs définitions et origines, méthodes de production, avantages et inconvénients et leurs limites dans la course vers une énergie plus durable.

I.2. SOURCES D'ENERGIE

Une source d'énergie est un phénomène naturel ou une matière première qui permet de produire de l'énergie sous différentes formes, comme de la chaleur, de l'électricité ou du mouvement. On peut l'exploiter pour répondre à nos besoins, par exemple pour se chauffer, se déplacer ou faire fonctionner des machines [1]. On distingue deux grandes catégories de sources d'énergie :

I.2.1. Sources d'énergie primaires

Ce sont des sources d'énergie naturelles qui n'ont pas subi de transformation. On peut citer par exemple : le soleil, le vent, l'eau, la biomasse, les combustibles fossiles (charbon, pétrole, gaz naturel) et l'uranium.

I.2.2. Sources d'énergie secondaires

Ce sont des sources d'énergie qui ont été obtenues à partir de la transformation d'une ou plusieurs sources d'énergie primaires. L'électricité, l'hydrogène et les biocarburants sont des exemples de sources d'énergie secondaires [2].

I.3. TYPES D'ENERGIES

I.3.1. Energies renouvelables [3]

Les énergies renouvelables sont des énergies provenant de sources naturelles qui se renouvellent à un rythme supérieur à celui de leur consommation. La lumière du soleil et le vent, par exemple, constituent de telles sources qui se renouvellent constamment. Les sources d'énergie renouvelables sont abondantes et sont présentes partout autour de nous.

Parmi les énergies renouvelables les plus utilisés on distingue :

I.3.1.1. Energies solaire [4]

Ce type d'énergie renouvelable est issu directement de la captation du rayonnement solaire. On utilise des capteurs spécifiques afin d'absorber l'énergie des rayons solaire et de la rediffuser selon deux principaux modes de fonctionnement :

- Solaire photovoltaïque (panneaux solaires photovoltaïques) : l'énergie solaire est captée en vue de la production d'électricité.
- Solaire thermique (chauffe-eau solaire, chauffage, panneaux solaires thermiques) : la chaleur des rayons solaire est captée est rediffusée, et plus rarement sert à produire de l'électricité.

I.3.1.2. Energie hydraulique [5]

L'énergie hydraulique est la plus importante source d'énergie renouvelable. Elle dépend du cycle de l'eau. Sous l'action du soleil, l'eau des océans et de la terre s'évapore. Elle se condense en nuages qui se déplacent avec le vent. La baisse de température au-dessus des continents provoque des précipitations qui alimentent l'eau des lacs, des rivières et des océans. Une centrale hydraulique est composée de 3 parties :

- Le **barrage** qui retient l'eau ;
- La **centrale** qui produit l'électricité ;
- Les **lignes électriques** qui évacuent et transportent l'énergie électrique.

En France, l'hydroélectricité est exploitée depuis la fin du 19^{ème} siècle, ce qui en fait la plus ancienne des énergies produite grâce à une ressource nationale. C'est une énergie qui n'émet pas de gaz à effet de serre, elle est utilisable rapidement grâce aux grandes quantités d'eau stockée et c'est une énergie renouvelable très économique à long terme.

I.3.2. Energies non renouvelables [6]

Les énergies non renouvelables sont des énergies qui n'ont pas la capacité de se reconstituer à l'échelle du temps humain. Il peut s'agir d'énergies fossiles ou nucléaires. Parce qu'elles s'épuisent au fur et à mesure de notre consommation, on peut dire que leurs stocks sont limités. En effet, il faut attendre parfois jusqu'à plusieurs millions d'années pour qu'elles se renouvellent.

I.3.2.1. Charbon [7]

Créé à partir de l'accumulation et la carbonisation progressive de débris végétaux, le charbon est un combustible solide de couleur noire essentiellement composé de carbone. Il est exploité dans des mines à charbon. Présent sur tous les continents et dans de nombreux pays, le charbon s'avère être une source d'énergie peu coûteuse. En 2021, il représentait 3 % de l'énergie consommée en France. Il peut être utilisé de différentes manières et sert notamment au chauffage ou à alimenter les chaudières industrielles et les centrales électriques.

I.3.2.2. Carburants [6]

Les carburants ou les combustibles fossiles sont des combustibles formés par des processus géologiques agissant sur d'anciens organismes morts. Ça fait des millions d'années que ces organismes sont enterrés. Le monde tire environ 80 % de son énergie primaire des combustibles fossiles, et cette utilisation entraîne un réchauffement climatique. Les combustibles fossiles ne sont pas considérés comme une source d'énergie renouvelable car ils ne peuvent pas être reproduits au taux de leur consommation. Cependant, il en reste suffisamment dans le monde pour durer longtemps, ce qui amène les gens à conclure à tort que l'utilisation des combustibles fossiles (en particulier, du gaz naturel) est durable. Si la technologie de capture et stockage du carbone n'est pas développée et déployée, les conséquences de la combustion de combustibles fossiles seront désastreuses, rendant leur utilisation non durable.

I.4. ALTERNATIVE POUR L'ENERGIE NON RENOUEVABLE [8]

L'épuisement des énergies fossiles et à leur impact environnemental, a conduit les scientifiques à rechercher d'autres sources d'énergie pour se chauffer, produire de l'électricité ou se déplacer. Il existe de nombreuses alternatives pour répondre à nos besoins énergétiques. Voici une qui est importante :

I.4.1. Biocarburants

Les biocarburants sont des carburants liquides, gazeux ou solides produits à partir de la biomasse, c'est-à-dire de matière organique d'origine végétale, animale ou issue de déchets. Ils s'utilisent principalement pour les transports et le chauffage [9].

Les biocarburants sont souvent présentés comme une alternative aux carburants fossiles, tels que l'essence et le diesel, car ils sont considérés comme plus renouvelables et moins polluants [10].

I.4.1.1. Classifications des biocarburants

Les biocarburants aujourd'hui commercialisés, dits de **1^{ère} génération**, sont issus de ressources agricoles conventionnelles (betteraves, céréales, canne à sucre pour l'éthanol ; colza, tournesol, soja et palme pour le biodiesel), et devraient voir leurs limites de développement atteintes dans les années à venir. De nouvelles filières (Figure I.1) ont donc en cours de recherche et de développement pour répondre à la demande croissante en substituts aux carburants fossiles [11]. On distingue parmi elles :

- Les biocarburants de **2^{ème} génération**, issus de la biomasse ligno-cellulosique (bois, pailles, résidus agricoles et forestiers, cultures ligno-cellulosique dédiées).
- Les biocarburants dont les procédés de production sont déjà matures (esters méthyliques d'huiles végétales, hydrogénation d'huiles végétales), mais utilisant de nouvelles ressources huileuses sans composition directe avec l'alimentation, comme l'huile jatropha, de cameline (espèces végétales peu exploitées à ce jour), mais aussi les huiles issues de micro algues d'eau douce ou marine, ressource dite de **3^{ème} génération**.

À l'horizon 2015-2020, deux grandes voies technologiques sont susceptibles de valoriser plus ou moins complètement ces derniers : la voie biochimique (hydrolyse et fermentation) qui permet la production d'éthanol et la voie thermochimique (thermolyse et synthèse) qui permet la production de méthanol, de biodiesel et de toute une gamme de produit de synthèse [12].

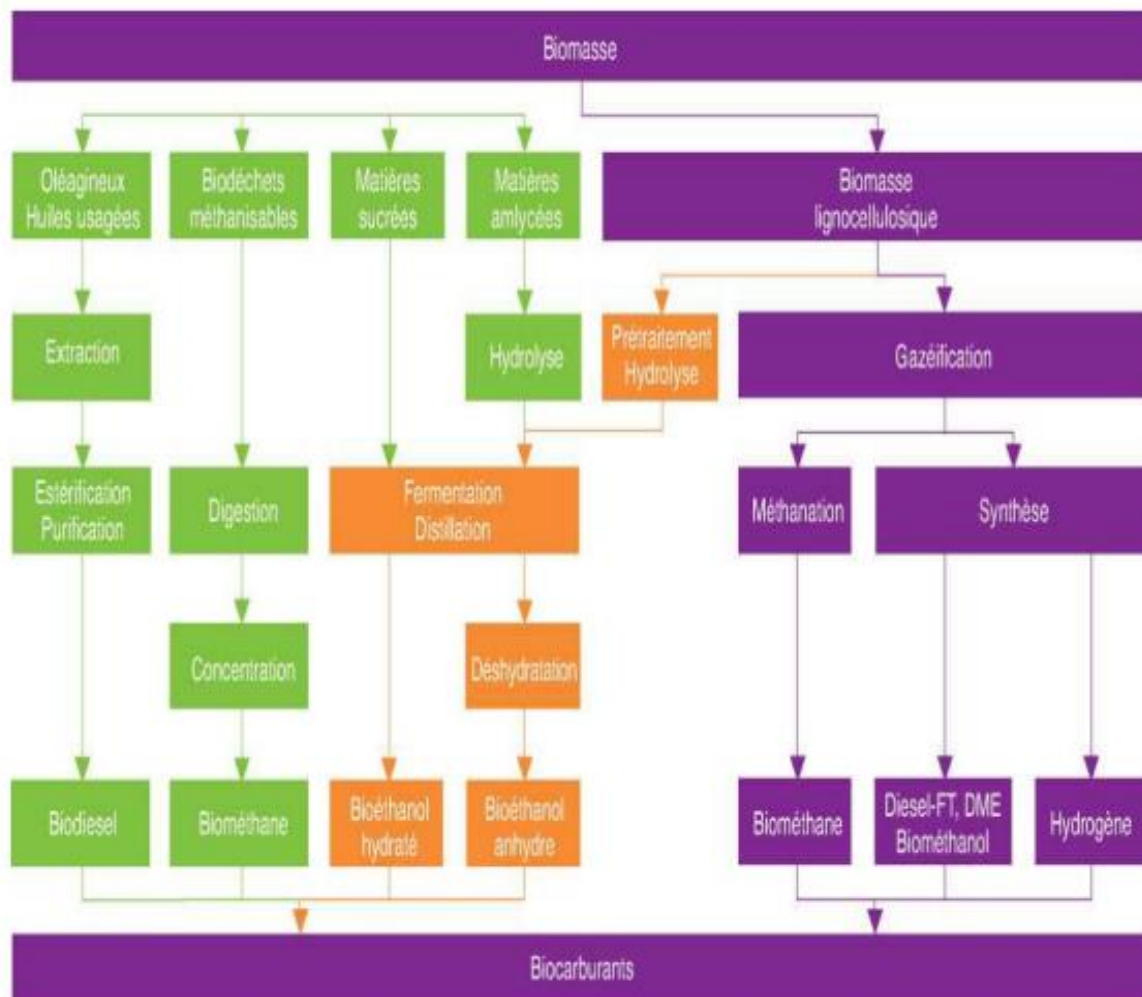


Figure I.1 : Les différentes voies de production de biocarburants et les filières ex-biomasse ligno-cellulosique [13, 14].

I.4.1.2. Les différents biocarburants [15]

Les dix biocarburants cités par la CE (Directive 2003/30/CE) sont : le bioéthanol, le biodiesel (esters d’Huile Végétale), le biogaz, le bio-méthanol, le bio-diméthyléther , le bio-Ethyle-tertio-butyl-éter, le bio-Méthyl-tertio-butyl-ether, les biocarburants synthétiques, le bio- hydrogène, et les huiles végétales pures.

Les trois principaux biocarburants candidats prêts à un développement industriel sont le bioéthanol (principalement utilisé en Europe sous forme d’éthyl-tertio-butyl-étther, le biogaz et l’ester méthylique d’huile végétale ou biodiesel.

Bioéthanol

Alcool obtenu par fermentation puis distillation (Figure I.2) des sucres contenus dans les plantes sucrières telles que la canne à sucre, la betterave à sucre, le topinambour. Lorsque le bioéthanol est produit à partir de céréales telles que le maïs ou le blé, une étape intermédiaire d’hydrolyse (généralement enzymatique plutôt que chimique) est nécessaire pour transformer l’amidon contenu dans la céréale en sucre. L’éthanol est mélangé à l’essence dans une proportion de 10 % pour donner un carburant automobile couramment appelé E10, Récemment, des chercheurs ont formulé de nouveau bioéthanol, qui ont la particularité d’être issus de la matière ligno-cellulosique [16].

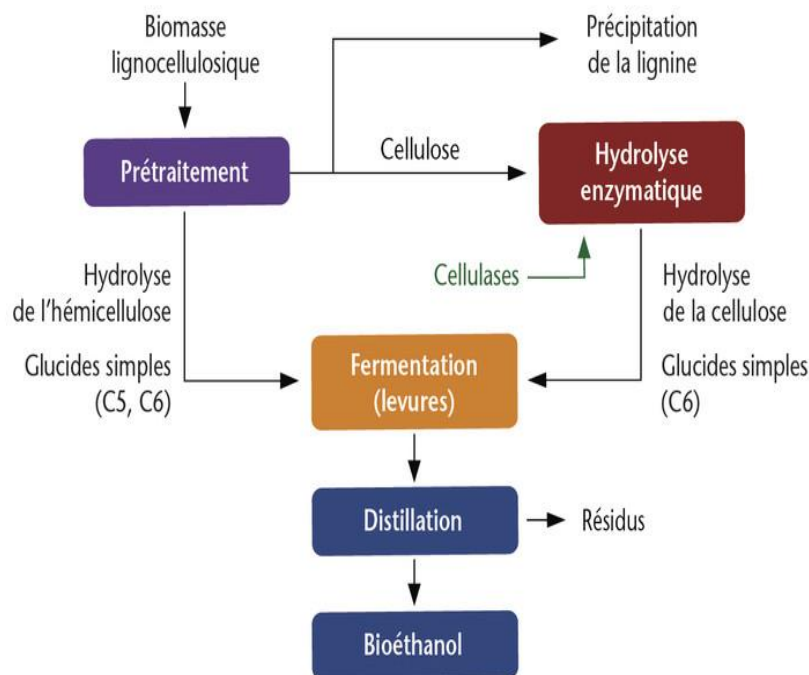


Figure .I.2 : Procédés de production de bioéthanol [16].

Biogaz

Les biogaz sont les produits gazeux obtenus à partir de la biomasse par différents procédés ; ils sont produits par fermentation (digestion microbienne en l'absence d'oxygène) de la matière organique. Il en résulte principalement la production du méthane (molécule combustible dans le gaz naturel), du monoxyde de carbone et de l'hydrogène [17].

Les biogaz peuvent être obtenus soit par méthanisation des déchets organiques, soit par gazéification (craquage thermique) du bois. De même, plusieurs processus naturels entraînent la production du biogaz (digestion des ruminants et décomposition naturelle dans les étendues marécageuses) [18].

Cependant, les sources générées par l'activité humaine sont également importantes et, plutôt que de représenter des déchets, elles pourraient être utilisées comme matière première pour produire de l'énergie ; ces sources de biogaz sont les déchets solides des sites d'enfouissement sanitaire ou technique (dépotoirs) ou encore les boues des stations d'épuration [17]. Les techniques de production de biogaz sont illustrées dans la Figure I.3

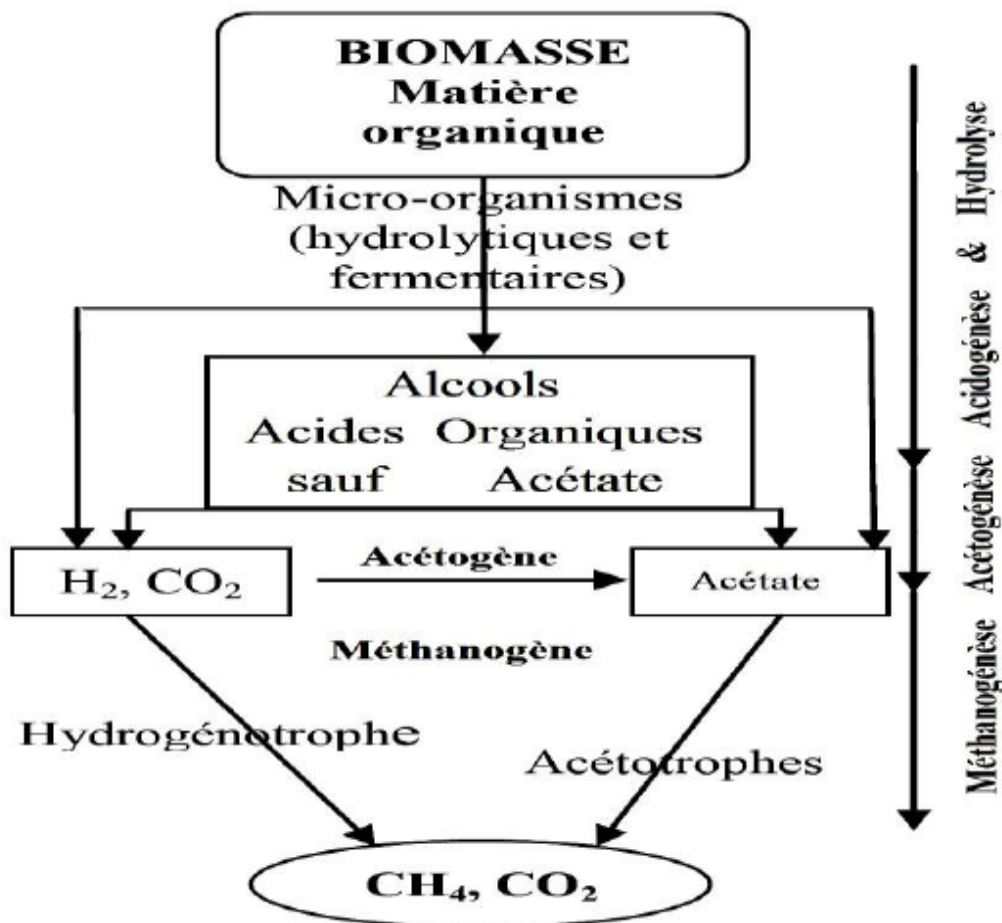


Figure I.3 : Procédés de production de biogaz [17].

Biodiesel

Le biodiesel est un biocarburant destiné à être utilisé dans les moteurs Diesel et provient de la conversion de lipides (huiles végétales et graisses animales) en carburant.

Les sources de matière première les plus utilisées pour la fabrication du biodiesel sont :

- Les huiles végétales, vierges ou usées ; il s'agit aussi d'un agro-carburant.
- Les huiles extraites d'algues ou de micro-algues (alco-carburant).
- Les graisses animales (relativement peu utilisées).

Le biodiesel est très semblable au Diesel conventionnel et peut être utilisé sans modifications majeures des moteurs ; c'est un carburant prometteur qui pollue moins. Actuellement, il est souvent ajouté au Diesel classique dans des pourcentages variables [19].

I.5. CONSOMMATION DE BIOCARBURANT DANS LE MONDE

La reprise économique mondiale et l'allègement des restrictions affectant la mobilité ont favorisé un regain de demande de carburants fossiles à l'échelle mondiale, qui a eu des retombées positives pour le marché des biocarburants. De plus, la hausse du soutien, qui passe par le relèvement des obligations d'incorporation, a donné un coup d'accélérateur à la demande de biocarburants en 2021. La consommation mondiale d'éthanol et de biodiesel a augmenté pour atteindre respectivement 126 milliards de litres et 55 milliards de litres en 2021.

À l'échelle mondiale la consommation et la production de biocarburants devraient augmenter à un rythme bien inférieur à celui enregistré lors des décennies précédentes, en raison surtout de la réduction des aides accordées à ce secteur dans les pays développés. La demande de biocarburants devrait croître du fait de l'élargissement des parcs de véhicules, de mesures nationales favorisant les mélanges à haute teneur et d'une plus forte demande des consommateurs [20].

I.6. AVANTAGES ET INCONVENIENTS DES BIOCARBURANTS

Les principaux avantages et inconvénients des biocarburants se résument dans le tableau suivant :

Tableau I.1. : Les principaux avantages et inconvénients des biocarburants [21].

Les avantages	Les inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> -Renouvelable. -Limitent les émissions de gaz à effet de serre (GES) et les consommations d'énergie non renouvelable. -Émettent moins de polluants tels que le soufre (à l'origine des pluies acides), les suies, les particules fines. -Créer une filière de valorisation des déchets. -Ils permettent de diversifier les sources de production d'énergie et de réduire la dépendance à l'or noir et de valoriser des ressources domestiques. -Offre un débouché supplémentaire aux filières agricoles. 	<ul style="list-style-type: none"> - L'augmentation de la demande en biocarburants a eu pour conséquence le renchérissement des cours mondiaux des céréales et des oléagineux -Ils sont gourmands en énergie, coûteux à cultiver, à collecter et à transformer. -. Ils instaurent une concurrence redoutable entre cultures énergétiques et cultures alimentaires. - Le développement des biocarburants issus de cultures énergétiques peut être une menace pour les écosystèmes et les puits.

I.7. GENERALITES SUR LE BIODIESEL

Au cours des dix dernières années, de 2013 à 2023, un total de 1963 documents a été publié dans la base de données Scopus sur les thèmes de biodiesel simultanément. La majorité de ces publications sont des articles (90,7 %), suivis par des articles de conférence (7,0 %), des chapitres de livres (1,0 %), des comptes rendus de conférence et des revues. La Figure I.4 ci-dessous montre le nombre de documents publié durant cette période. Le graphique indique une nette tendance à la hausse au fil des ans en raison de l'intérêt croissant des chercheurs pour les carburants renouvelables et l'optimisation des processus de production. La Figure I.5 montre les 10 premiers pays ayant le plus grand nombre de publications dans ce domaine. Comme il est indiqué sur le graphique, les pays ayant publié le plus grand nombre de documents au cours de cette période sont l'Inde (622 documents), suivie de la Malaisie (219 documents) et de la Chine (211 documents) [22].

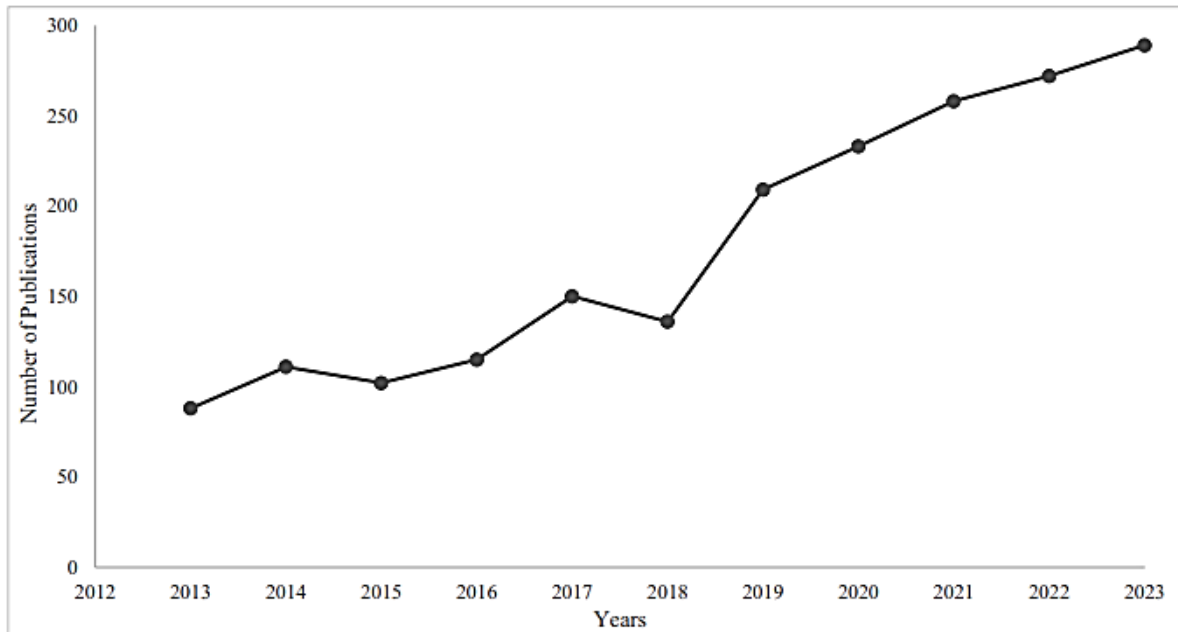


Figure I.4 : Nombre de publications au cours des dix dernières années [22].

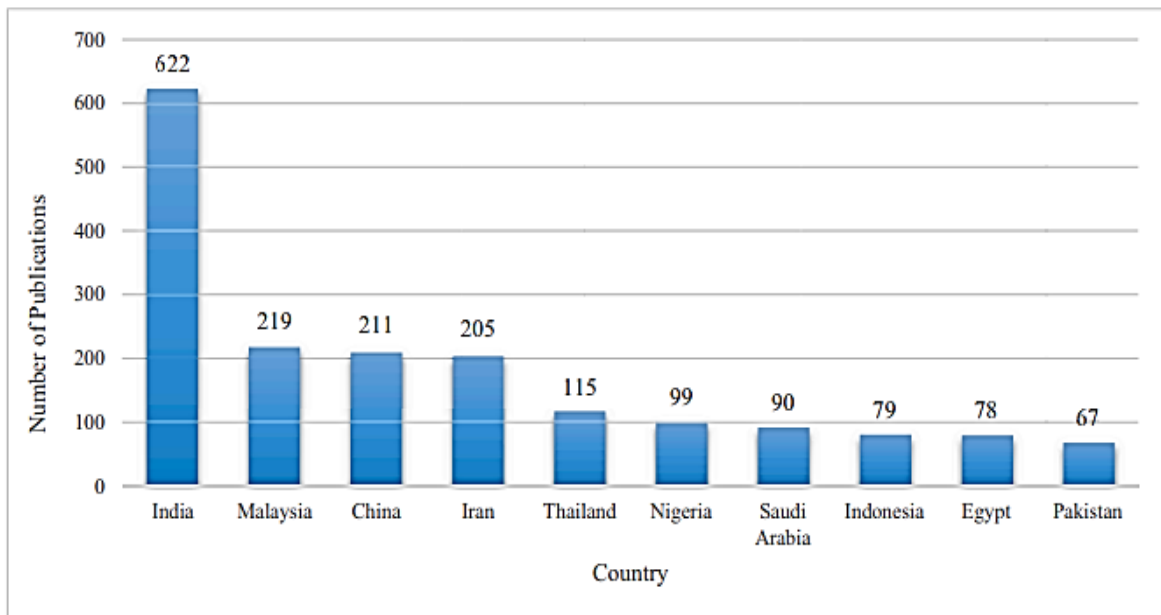


Figure I.5 : Principaux pays ayant publiés des ouvrages sur les biodiesels [22].

Le biodiesel est un biocarburant qui est utilisé comme carburant de substitution au diesel d'origine fossile. Il peut être obtenu à partir de la réaction des acides gras présents dans les matières premières telles que : les huiles végétales, graisses animales ou l'huile d'algue.

Durant le processus de production du biodiesel, la matière première contenant les acides gras ou les triglycérides est convertie en biodiesel (Figure I.6) via des réactions d'estérification ou de transestérification avec l'alcool et en présence d'un catalyseur. La réaction peut être catalysée par des catalyseurs homogènes, hétérogènes ou par des enzymes. Classiquement, un catalyseur homogène, alcalin ou acide, a été utilisé dans de nombreuses productions commerciales de biodiesel [23].

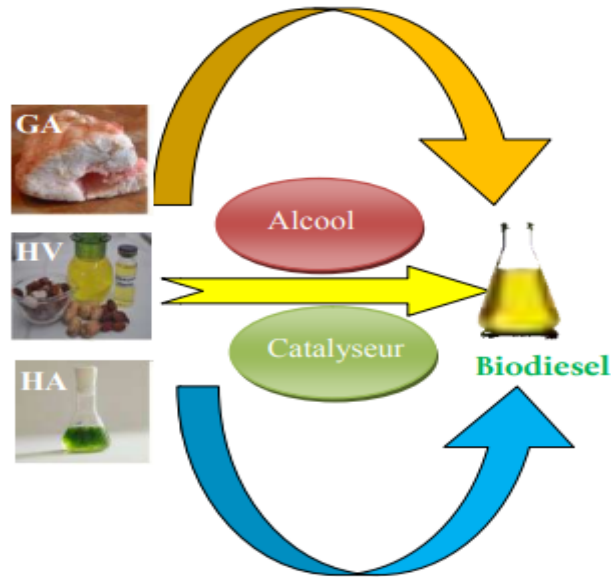


Figure I.6. : Schéma de production de biodiesel à partir de différentes sources d'acides [23].

Le biodiesel présente de nombreux avantages par rapport aux autres carburants alternatifs. Il est fabriqué à partir de sources animales ou végétales renouvelables, ce qui permet d'améliorer l'indépendance économique et la sécurité énergétique. Il contient plus d'oxygène, ce qui entraîne la libération de faibles quantités de résidus de pétrole brut, de soufre, d'hydrocarbures aromatiques et de métaux, existante avec production de petites quantités de suie et de CO [24].

I.7.1. Différentes matières premières pour la production de biodiesel

La variété étendue de matières premières disponibles pour la fabrication de biodiesel constitue l'un des principaux avantages de ce carburant. D'après des études, l'achat de ces matières premières représente actuellement plus de 75 % des coûts de production de biodiesel. En règle générale, les matières premières utilisées pour cette production peuvent être classées en quatre catégories principales [25].

I.7.1.1. Huiles végétales comestibles

Les huiles comestibles comme l'huile de tournesol, l'huile de palme, l'huile de colza et l'huile de soja sont les principales matières premières utilisées dans le monde entier pour la production de biodiesel [26].

I.7.1.2. Huiles végétales non comestibles

Les huiles non comestibles comme le Pongamia, le Moringa, Jatropha sont des matières premières prometteuses dans les pays en développement où les huiles comestibles sont généralement rares [26].

I.7.1.3. Graisses animales

Les principales graisses animales sont le suif de transformation des bovins, le saindoux et graisse de volaille provenant de la transformation du poulet, de la dinde ou d'autres oiseaux. Les graisses/huiles générés par l'écharnage des usines de transformation du poisson et de l'industrie du cuir [27-29].

I.7.1.4. Huiles microbiennes

Les huiles d'algues sont une importante source pour la production de biodiesel. Ceux-ci sont de type macro ou micro. Les micro-algues sont plus riches en huile et leur croissance est plus rapide et plus facile. Leur rendement en huile est très élevé et peuvent produire 250 fois plus d'huile par rapport au Soja. Elles sont classées comme algues vertes (Chlorophycées), algues bleu-vert (cyanophycées), diatomées (bacillaires-iophycées) ou marron (chrysophycées) [26].

I.7.1.5. Déchets ou huiles usagées

Les huiles de friture peuvent être classées en graisse jaune et brune. L'huile de cuisson usagée contient de l'huile végétale ou de la graisse animale qui a été chauffé et utilisé pour la cuisson d'une grande variété d'aliments tels que la viande, le poisson ou les produits végétaux et peuvent donc inclure graisse rendue à partir de hamburgers ou de plats de viande cuits, Avec une teneur en acides gras libres inférieure à 15 %, la graisse jaune, générée à partir d'huiles de cuisson usagées, graisses et huiles récupérées à partir des restaurants ou cuissons industrielles, offre un potentiel considérable en tant que matière première à faible coût pour la production de biodiesel [30].

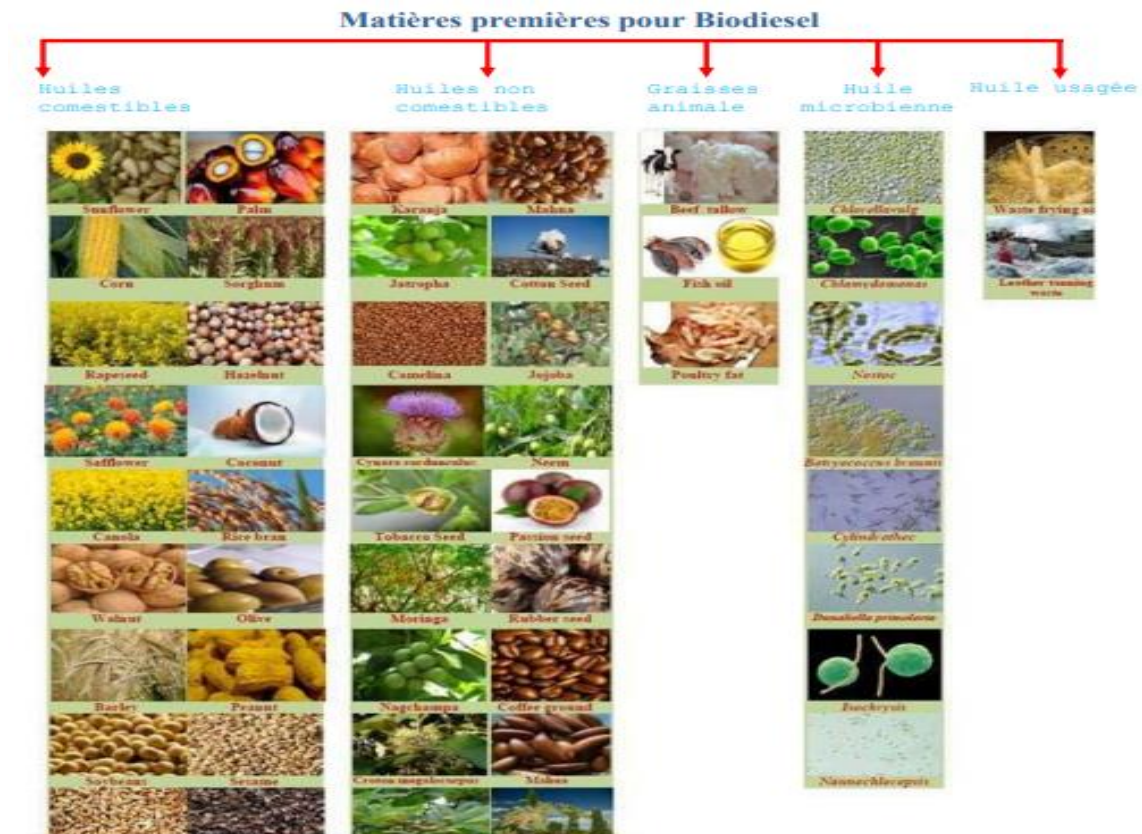


Figure I.7 : Différentes matières premières pour la production de biodiesel [26].

I.7.2. Caractéristiques chimiques des huiles

Les huiles végétales, sont constituées majoritairement de triglycérides avec une quantité mineure d'acide gras libres et de produits secondaires. Les produits secondaires sont essentiellement les phospholipides Les carotènes, Les tocophérols (antioxydants naturels) et les stérols libres ou estérifiés. Les triglycérides sont de longues molécules dont l'hydrolyse conduit au glycérol et à trois acides gras [31]. La structure générale des triglycérides est la suivante (Figure I.8) :

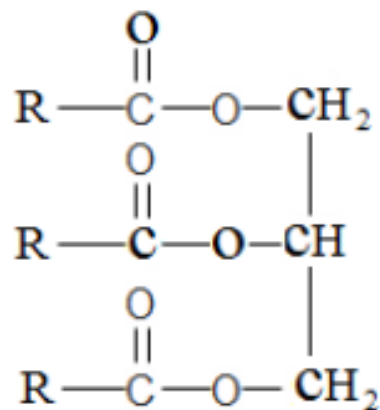


Figure I.8 : Formule chimique des triglycérides [31].

I.7.3. Méthodes de synthèse des biocarburants à partir des corps gras

Un certain nombre de méthodes sont actuellement disponibles et ont été bien établies pour la production de biocarburants à partir des corps gras. Les huiles brutes méritent d'être modifiées afin de réduire leurs viscosités, de sorte que le produit obtenu possède des propriétés appropriées pour être utilisé comme carburant. De nombreuses procédures sont disponibles pour que cette modification produise une meilleure qualité de biodiesel. Cela peut être accompli par manières principales : la microémulsion, le craquage thermique et par réaction de transestérification.

I.7.3.1. Micro émulsion

La création de microémulsions (via la co-solvabilité) offre une voie prometteuse pour atténuer le défi de la haute viscosité des huiles végétales. Une microémulsion se caractérise par une dispersion colloïdale équilibrée de microstructures de fluides optiquement isotropes, typiquement de 1 à 150 nm de taille, formées de manière spontanée à partir de deux liquides normalement non miscibles, accompagnés d'un ou plusieurs amphiphiles ioniques ou non ioniques [32-34].

I.7.3.2. Pyrolyse

La pyrolyse est la conversion d'une substance organique en une autre au moyen de chaleur à l'aide d'un catalyseur [32, 35]. Les matériaux pyrolysés peuvent être de l'huile végétale, de la graisse animale ou des acides gras. La conversion des huiles végétales et des graisses animales composées principalement de triglycérides en utilisant des réactions de craquage thermique représentent une technologie prometteuse pour la production de biocarburants dans les domaines où l'industrie de la transformation hydro catalytique est bien établie, car la technologie est très similaire à celle du raffinage du pétrole conventionnel [36].

I.7.3.3. Transestérification

La transestérification est un processus où une huile pure, principalement constituée de triglycérides, réagit avec un alcool pour produire des esters d'alkyle et du glycérol. Cette réaction se déroule en trois étapes successives et réversibles. Les triglycérides sont d'abord convertis en diglycérides, puis en monoglycérides, et enfin en glycérol. À chaque étape, une molécule d'ester d'alkyle est formée. Pour améliorer la vitesse de réaction et le rendement, ainsi que pour favoriser la formation de produits en raison de la nature réversible de la réaction, on utilise généralement un catalyseur et un excès d'alcool [37-39].

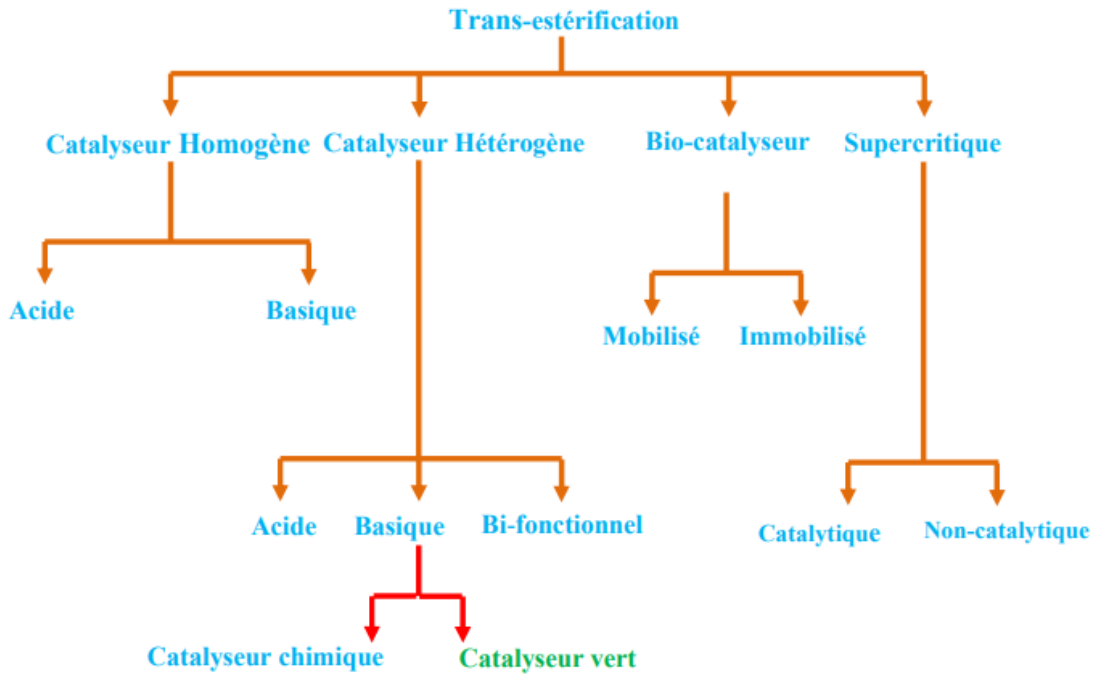


Figure I.9 : Différents systèmes catalytiques de la réaction de transestérification

I.7.4. Cinétique de la réaction de transestérification

La réaction de transestérification est une réaction entre l'huile, constituée essentiellement de la molécule de triglycéride, et un alcool généralement du méthanol à cause de sa grande réactivité en présence d'un catalyseur qui réduit l'énergie d'activation pour accélérer la réaction. La Figure I.10 représente le schéma de la réaction globale de transestérification.

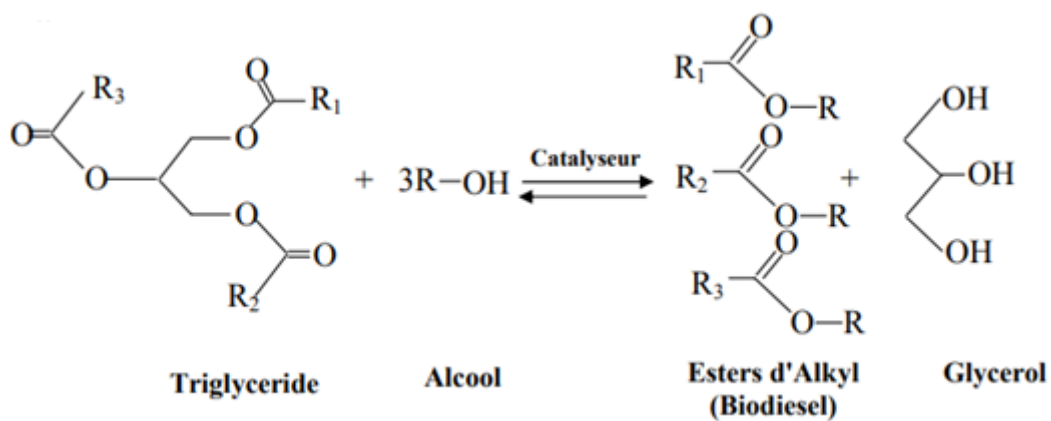


Figure I.10 : Réaction globale de transestérification.

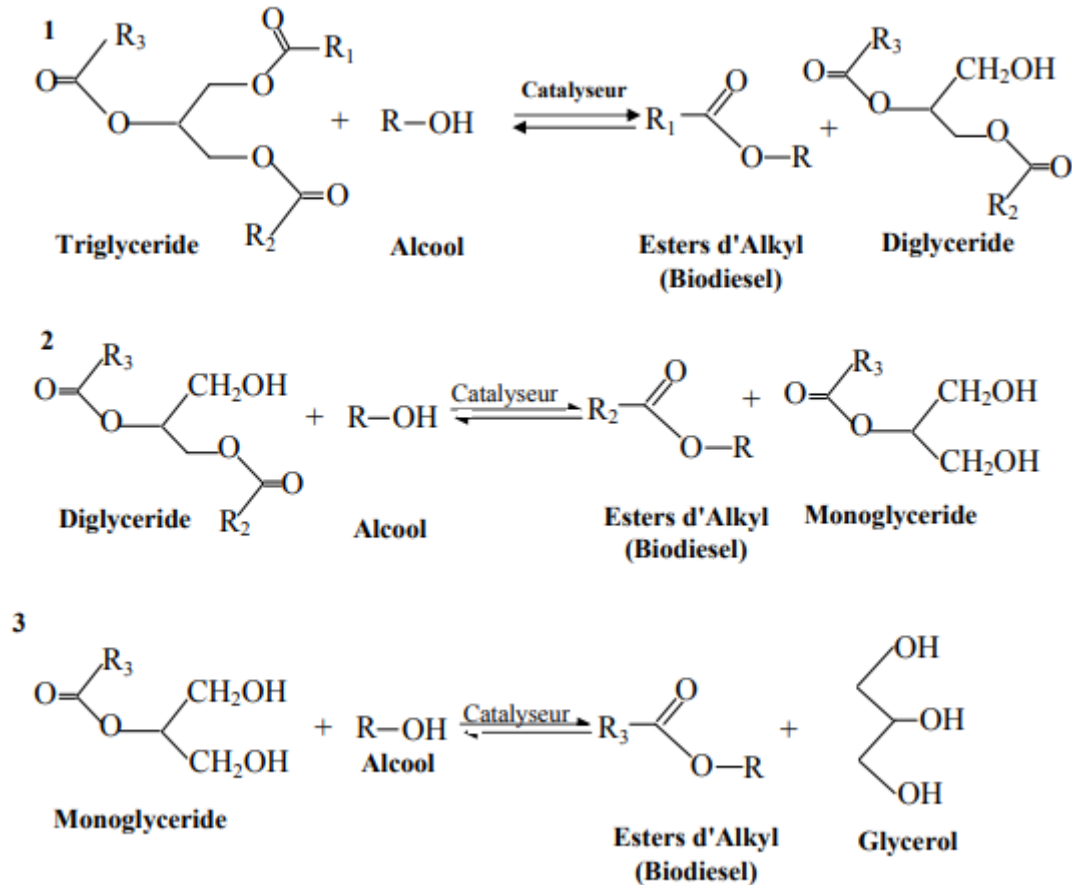


Figure I.11 : Étapes de la réaction de transestérification.

La réaction d'alkoolyse, aussi connue sous le nom de transestérification des triglycérides et d'estérification des acides gras libres, implique une réaction stœchiométrique où une molécule de triglycéride réagit avec trois molécules d'alcool pour former trois moles d'esters allyliques d'acides gras et une molécule de glycérol (voir Figure I.10). Ce processus se compose de trois réactions réversibles séquentielles où une molécule de triglycéride donne naissance à une molécule de diglycéride, à partir de laquelle une molécule de monoglycéride est formée ; à chaque étape, une molécule de biodiesel est produite (voir Figure I.11) [40-42].

I.7.5. Paramètres influençant la réaction

I.7.5.1. Type et excès d'alcool

Le rapport molaire joue un rôle crucial dans le rendement du biodiesel. Puisque la réaction de transestérification est réversible, un excès d'alcool est nécessaire pour favoriser la réaction dans le sens souhaité. Cependant, les groupes hydroxyles polaires des alcools peuvent entraîner une émulsification du glycérol et du biodiesel formé au cours de la réaction, favorisant ainsi la réaction inverse où le glycérol et les esters se recombinent, ce qui diminue le rendement en biodiesel [43]. Jain et Sharma [44] ont noté qu'en augmentant le rapport

molaire méthanol/huile de 4:1 à 9:1, le rendement maximal est passé de 35% à 90,6%. Leur observation a montré que, bien que le rendement du biodiesel augmente avec l'augmentation du rapport molaire, il commence à diminuer après avoir atteint son maximum. De plus, malgré les propriétés énergétiques supérieures des esters éthyliques par rapport aux esters méthyliques, l'utilisation du méthanol comme réactif est préférable en raison de la plus grande polarité de l'éthanol, qui rend les étapes de séparation et de purification plus difficiles [37-45].

I.7.5.2. Effet du type et de la quantité de catalyseur

Il existe trois grandes classes de catalyseurs [46].

- Les catalyseurs basiques : hydroxydes, alcoolates ou savons de métaux ou alcalinoterreux (Li, Na, K, Ca, Ba, Cs...), amines de la famille des guanidines, par exemple ;
- Les catalyseurs acides : acides minéraux (HCl, H₂SO₄), acides sulfoniques, résines échangeuses d'ions (acide fort), zéolithes ;
- Les catalyseurs enzymatiques ou autres : alcoolates de titane, oxydes de divers métaux tels que Sn, Mg, Zn, Ti, Pb...

La variation de la concentration en catalyseur à une tendance similaire à celle du rapport molaire [37, 47]. L'utilisation excessive de catalyseurs basiques favorise la formation des émulsions reflétant une viscosité plus élevée, ce qui rend difficile la récupération du biodiesel [48]. Les catalyseurs basiques normalement utilisés sont NaOH, KOH et CH₃ONa. Bien que CH₃ONa ait été signalé comme précurseur de divers sous-produits tels que les sels de sodium, qui doivent ensuite être traités comme des déchets [49].

I.7.5.3. Effet de la température et du temps

La température de réaction est également un facteur déterminant dans le rendement du biodiesel. L'augmentation de la température accélère la réaction et permet d'obtenir des rendements plus élevés, ce qui peut être dû à la réduction de la viscosité de l'huile à des températures élevées ainsi qu'à une séparation plus rapide du glycérol du biodiesel. Cependant, une augmentation supplémentaire de la température entraîne une baisse significative du rendement du biodiesel. Cela pourrait être lié à plusieurs facteurs tels que, l'évaporation de l'alcool utilisé qui a pour conséquence la création d'un système multiphasique dans la réaction de saponification qui est une réaction secondaire, et qui est favorisée par l'augmentation de température, ce qui entraîne une diminution du rendement en

biodiesel. De même que l'effet de la température, la durée de réaction influence le taux de conversion. Plusieurs recherches ont démontré que l'augmentation du temps de réaction augmente le rendement du biodiesel [45, 50].

I.7.6. Purification du biodiesel

Plusieurs méthodes de purification du biodiesel ont été mises en place : les méthodes de lavage sec et humide :

I.7.6.1. Lavage humide (par eau et par solution acide)

La technologie de lavage par voie humide est une méthode traditionnellement utilisée au niveau industriel. La technique implique l'ajout d'une quantité d'eau dans le biodiesel brut afin d'éliminer les résidus de glycérol, de méthanol et de catalyseur vu leur solubilité dans l'eau. Le processus commence par la mise en contact directe de l'eau avec le biodiesel, puis en agitant doucement pour éviter la formation d'émulsion [51, 52].

I.7.6.2. Lavage sec

La technique de lavage sec couramment utilisée pour purifier le biodiesel brut utilise généralement des silicates (magné sol ou trisyl (silicate de magnésium synthétique)), des résines échangeuses d'ions (amberlite ou purolite), de l'argile, du charbon actif, etc... [52-55].

Le lavage à sec est généralement effectué à 65 ° C et le processus dure environ 20 à 30 minutes. Le procédé a la capacité de ramener la quantité de glycérides et de glycérol total dans le biodiesel brut à un niveau raisonnable. Parmi les autres avantages, citons le fait qu'il s'agisse d'une méthode sans eau, nécessitant un temps de purification plus court, facile à intégrer dans l'usine de production, économisant de l'espace de fonctionnement et améliorant la qualité du carburant. Le processus peut fonctionner en ayant ou sans avoir retiré le méthanol en premier.

Les avantages et inconvénients des méthodes de purification du biodiesel sont résumés dans le tableau suivant (I.2):

Tableau I.2 : Les avantages et inconvénients des méthodes de purification du biodiesel.

Purification	Avantages	Inconvénients
Lavage à l'eau [51,53,56]	<ul style="list-style-type: none"> • Haute qualité des produits • Élimination de toutes les impuretés, y compris la glycérine, les catalyseurs, le méthanol et le savon à (99%) • Méthode très simple • Utilisation possible de solutions acides • Peut-être combiné avec un solvant organique pour éliminer les composés hydrophobes • Coûts de fonctionnement faibles. 	<ul style="list-style-type: none"> • Consommation et génération de grandes quantités d'eaux usées qui doivent être traitées avant d'être éliminées ou réutilisées • Processus long en raison des lavages multiples, de la séparation eau / biodiesel et du séchage du biodiesel • Séchage du produit lavé nécessaire pour éliminer les traces d'eau, ce qui augmente le coût énergétique • Formation possible d'une émulsion stable en présence de savons pouvant entraîner une perte de biodiesel
Lavage sec avec Adsorbants et résines échangeuses d'ions [53,56]	<ul style="list-style-type: none"> • Efficace pour éliminer certaines impuretés • Processus d'économie de temps et d'espace de production du biodiesel • Faible consommation d'énergie • Pas de consommation d'eau • Génère moins de déchets • Le silicate de magnésium et la résine échangeuse d'ions sont très efficaces pour éliminer le savon • Possibilité d'application en continu • Aucun problème de présence d'humidité dans le produit 	<ul style="list-style-type: none"> • Difficulté à respecter les normes de biodiesel requises avec certains adsorbants • Aucune élimination du méthanol par des résines échangeuses d'ions • La séparation des adsorbants (gel de silice) du biodiesel par filtration est assez difficile • Il faut éliminer autant de glycérol que possible avant l'utilisation d'une résine échangeuse d'ions • Besoin d'un équipement supplémentaire (colonnes et pompes) • Un peu plus couteux que le lavage à eau

I.7.7. Glycérine libre

L'abondance du glycérol résiduel généré par l'industrie du biodiesel affecte non seulement le coût de la production de biodiesel, mais crée également un problème environnemental grave lors de son stockage ou de son élimination [57]. Malgré que le glycérol ait un grand nombre d'applications dans des domaines variés, le marché actuel ne peut pas accueillir ce grand volume de glycérol brut provenant de la production de biodiesel, qui nécessite d'autres étapes de purification coûteuses [58]. La combustion thermique du glycérol pour la production d'énergie n'est pas une solution, car le processus produit de l'acroléine en tant que substance toxique [59]. Le développement de nouvelles utilisations industrielles du glycérol est essentiel pour couvrir le coût et la durabilité de l'industrie du biodiesel et pour promouvoir l'industrialisation du biodiesel [58] ainsi que pour protéger l'environnement.

Le glycérol est un sous-produit précieux, offrant un large éventail d'applications industrielles, avec plus de 1500 possibilités d'emploi grâce à ses propriétés physico-chimiques. Il est largement utilisé dans divers secteurs :

- **Industrie pharmaceutique** : Le glycérol est utilisé pour apporter de l'humidité aux pilules, augmenter la viscosité des médicaments liquides, et fabriquer des sirops contre la toux, des médicaments pour les infections de l'oreille et les affections cardiaques. Sa propriété hygroscopique le rend utile dans la fabrication de pommades, de lotions, ainsi que comme support pour les antibiotiques et les antiseptiques, et comme plastifiant pour les capsules de médicaments [60].
- **Industrie cosmétique** : Il est un ingrédient courant dans les produits de soins de la peau et des cheveux pour son hydratation. Il est utilisé dans les crèmes, les lotions pour améliorer la douceur et l'humectation. Sa solubilité et son goût en font un choix préféré dans les bains de bouche et les dentifrices pour prévenir le durcissement et le dessèchement dans les tubes [61].
- **Industrie agro-alimentaire** : Le glycérol est approuvé pour une utilisation dans les aliments et les boissons, à condition qu'il soit purifié. Il agit comme solvant, édulcorant avec un goût sucré, et agent de conservation. Il est utilisé comme adoucissant dans divers produits alimentaires tels que le pain, les gâteaux, les viandes, le fromage et les bonbons. Il est également présent dans les extraits de substances végétales comme le thé et le café, ainsi que dans les arômes, colorants alimentaires, et dans la fabrication de cellophanes et d'emballages alimentaires [62].

I.8. PLAN D'EXPERIENCE

Les plans d'expériences, c'est l'application de méthodes mathématiques et statistiques, à l'expérimentation. Dans le but de la résolution des problèmes de l'organisation des essais, dus au nombre élevé de paramètres à étudier, qui ne permet pas la multiplication du nombre d'expériences étudiées, ainsi réaliser l'étude de plusieurs facteurs à la fois, par simple définition des tables d'expériences permettant de réduire considérablement le nombre d'expériences à effectuer sans diminuer la pertinence de la campagne d'essais [63].

I.8.1. Intérêt des plans d'expériences [64]

- Possibilité d'étudier un très grand nombre de facteurs ;
- Détection des interactions éventuelles ;
- Détermination des résultats avec une bonne précision ;
- Détermination rapide des facteurs influents avec un minimum d'expériences ;
- Optimisation de l'organisation des essais de façon à obtenir le maximum d'informations avec un minimum d'essais ;
- Minimisation du coût d'obtention d'une information fiable.

I.8.2. Les type des plans d'expérience [65]

Il existe différents types des plans d'expériences, qui peuvent être regroupés en deux grandes familles.

- Plans de criblage : plans à un facteur à la fois, plans factoriels fractionnaires, plans sursaturés et plans factoriels complets.
- Plans de modélisation : plans factoriels complets, plans non conventionnels, plans composites centrés, plans de Doehlert, plans de Box-Behnken, plans de Roquemaure, plans D-optimaux, plans de mélange et plan de Plackett-Burman.

I.8.3. Le plan de Box-Behnken :

Box et Behnken ont proposé en 1960 ces plans qui permettent d'établir directement des modèles du second degré. Tous les facteurs ont trois niveaux : -1 , 0 et $+1$. Ces plans sont faciles à mettre en œuvre et possèdent la propriété de séquentialité. On peut entreprendre l'étude des k premiers facteurs en se réservant la possibilité d'en ajouter de nouveaux sans perdre les résultats des essais déjà effectués [66].

Le plan de Box-Behnken pour trois facteurs est construit sur un cube. Pour quatre facteurs ce plan est construit sur un hyper cube à quatre dimensions. On place les points expérimentaux non pas aux sommets du cube ou de l'hyper cube, mais au milieu des arêtes ou

au centre des faces (carrés) ou au centre des cubes. Cette disposition a pour conséquence de répartir tous les points expérimentaux à égale distance du centre du domaine d'étude, donc sur une sphère ou sur une hyper sphère suivant le nombre de dimensions. On ajoute des points au centre du domaine d'étude [67].

Le plan de Box-Behnken pour trois facteurs est illustré par la figure 13 Le cube possède 12 arêtes. On a l'habitude d'ajouter des points d'expériences au centre du domaine d'étude, en général trois. Le plan de Box-Behnken pour 3 facteurs possède donc 12 + 3 essais, soit 15 essais. On pourra remarquer qu'avec 4 points au centre au lieu de 3, on obtient un plan qui répond au critère de presque-orthogonalité [67].

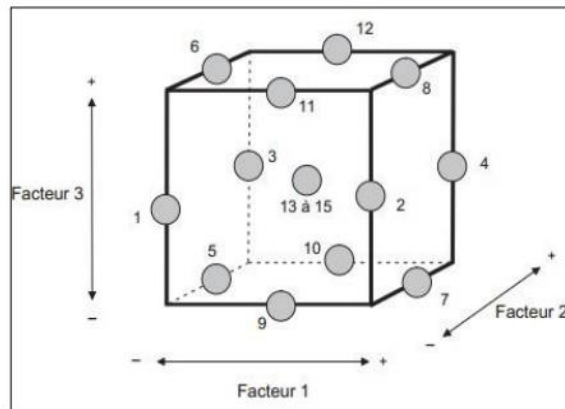


Figure I.12 : Illustration du plan de Box-Behnken pour trois facteurs.

I.8.3.1. Conception expérimentale de Box-Behnken

Le nombre d'expériences (N) nécessaires pour le développement de la BBD est défini comme suit :

$$N = 2k(k - 1) + C_0$$

- K : le nombre de facteurs
- Co : le nombre de points centraux.

A titre de comparaison le nombre d'expériences pour un plan composite central est $N = 2k(k - 1) + C_0$. Tous les niveaux de facteurs doivent être ajustés uniquement à trois niveaux (-1, 0, +1) avec des intervalles réguliers, Le tableaux 1 contiennent les valeurs codées du niveau des facteurs pour le BBD sur trois, quatre ou cinq points centraux. Une comparaison entre le BBD et d'autres plans de surface de réponse (composite central, Doehl, etc.) a été effectuée [68].

Le plan de Box-Behnken pour 3 facteurs impliquent trois blocs, dans chacun, un plan factoriel 22 qui est représenté par chaque paire de traitement pendant que le troisième facteur reste fixé à 0. Donc le plan de Box-Behnken de 3 facteurs possède 15 essais (12 arêtes et 3 points au centre).

Tableau.I.3 : Récapitulatif des expériences du plan box Behnken pour 3 facteurs.

Expérience	X ₁	X ₂	X ₃
1	-1	-1	0
2	1	-1	0
3	-1	1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	1	0	-1
7	-1	0	1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	1	-1
11	0	-1	1
12	0	1	1
C	0	0	0
C	0	0	0
C	0	0	0

Ainsi, 15 expériences seront réalisées afin d'estimer le modèle mathématique de la réponse étudiée. La méthodologie des surfaces de réponse va permettre de modéliser les réponses étudiées sous la forme d'une équation polynomiale du second degré ci-dessous.

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 + a_1X_1^2 + a_2X_2^2 + a_3X_3^2 + E$$

I.8.3.2. Avantage du modèle de Box-Behnken

Le modèle de Box-Behnken (BB) est moins coûteux en termes de temps (moins d'essais) et de ressources à engager dans les tests. Le modèle BB interdit les traitements de test dans lesquels tous les composants sont simultanément réglés sur leur niveau haut ou bas.

Par conséquent, la matrice de Box-Behnken élimine les combinaisons aux extrêmes du domaine de variation des facteurs où une réponse insatisfaisante (réponse élevée ou faible) est couramment observée. Cela peut s'avérer utile lorsque les points des coins du cube indiquent des combinaisons de niveaux de composants qui sont soit trop coûteuses, soit impossibles à tester en raison de restrictions de processus [68,69].

La conception BB a plusieurs applications dans une variété de domaines scientifiques. Il a été utilisé pour améliorer de nombreux processus chimiques et physiques [70, 71] dans de nombreuses disciplines de la chimie (chimie analytique, spectrophotométrie, chromatographie, etc.). La conception BB est utilisée en microbiologie et en phytopathologie pour évaluer l'effet des conditions environnementales sur la prolifération des microorganismes agroalimentaires [71].

I.8.4. Analyse des résultats

Lorsque le nombre de moyens est supérieur à deux, on utilise l'analyse de la variance (ANOVA). Cette méthode a aussi de nombreuses autres applications. Elle a été développée par R. Fisher. Ce statisticien travaillait dans un laboratoire statistique qui faisait des analyses pour de recherches en agriculture. On essayait différents types d'engrais pour analyser les effets sur le rendement des cultures. Or, le rendement était influencé aussi par d'autres facteurs tels que la qualité du sol, la température, etc. il fallait analyser les effets des engrais dans ce contexte ou d'autres facteurs influencent le résultat final. Fisher propose alors une méthode basée sur l'analyse de la variance [72].

I.9. CONCLUSION

La production du biodiesel est basée sur une réaction chimique appelée la transestérification. Il consiste à faire réagir de l'huile avec un alcool (méthanol ou éthanol) et d'un catalyseur (hydroxyde de sodium ou de potassium) afin d'obtenir des esters méthyliques ou éthyliques et un sous-produit, la glycérine.

La véritable force de ce biocarburant vient de ses émissions de gaz à effet de serre nettement réduite par rapport au diesel composé uniquement de pétrole. Il offre une source d'énergie propre, renouvelable et performante. Son adoption par les différentes industries comme une alternative des carburants et son utilisation à grande échelle contribueront à un avenir énergétique plus durable et respectueux de l'environnement.

I.10. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Stoyanov, L. (2011). Etude de différentes structures de systèmes hybrides à sources d'énergie renouvelables (Thèse de doctorat, Université Pascal Paoli).
- [2] Cipolla, C. M. (1961, June). Sources d'énergie et histoire de l'humanité. In *Annales. Histoire, Sciences Sociales* (Vol. 16, No. 3, pp. 521-534). Cambridge University Press.
- [3] NAIMI, Y. (2018). Stockage pour le développement des énergies renouvelables. *REVUE DE L'ENTREPRENEURIAT ET DE L'INNOVATION*, 2(6).
- [4] Multon, B., Seigneurbieux, J., Ruellan, M., & Ahmed, H. B. (2006). Energie et développement durable. L'ENSET/ENS de Cachan.
- [5] Gregori, A. (2015). Synthesis of Conjugated Polymers and Adhesive Properties of Thin Films in OPV Devices (Thèse de doctorat, Pau)..
- [6] Ginocchio, R., & Viollet, P. L. (2012). L'énergie hydraulique. Lavoisier.
- [7] Carbonnier, G., & Grinevald, J. (2011). Energie et développement (No. 2, pp. 928). Institut de hautes études internationales et du développement.
- [8] Kang, S. (2017). La place de la bioénergie dans un monde sobre en carbone: Analyse prospective et développement de la filière biomasse dans le modèle TIAM-FR (Thèse de doctorat, Université Paris sciences et lettres).
- [9] Poitrat, E. (1999). Biocarburants. *Techniques de l'ingénieur. Génie énergétique*, 3(BE8550), BE8550-1.
- [10] Hoekman, S. K., Broch, A., Robbins, C., Cenicerros, E., & Natarajan, M. (2012). Review of biodiesel composition, properties, and specifications. *Renewable and sustainable energy reviews*, 16(1), 143-169.
- [11] Ballerini, D. (2006). *Biocarburants (Les)*. Editions OPHRYS.
- [12] Broust, F., Girard, P., & Van de Steene, L. (2013). *Biocarburants de seconde génération et bioraffinerie*.
- [13] <http://www.plateforme-biocarburants.ch> (plate-forme biocarburants Suisse)
- [14] Allouache, A. (2012). Etude de matière première locale non alimentaire pour la production de biocarburants (Thèse de doctorat, Alger, Ecole Nationale Polytechnique).

- [15] Benali, B., & Djaber, A. (2015). Production du biodiesel à partir d'une plante spontanée (Thèse de doctorat, Université Ahmed Draia-ADRAR).
- [16] Chen, H., & Fu, X. (2016). Industrial technologies for bioethanol production from lignocellulosic biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, 468-478.
- [17] Peyman Abdesahian, P. A., Lim JengShiun, L. J., Ho WaiShin, H. W., Haslenda Hashim, H. H., & Lee ChewTin, L. C. (2016). Potential of biogas production from farm animal waste in Malaysia.
- [18] Amirta, R., Herawati, E., Suwinarti, W., & Watanabe, T. (2016). Two-steps utilization of shorea wood waste biomass for the production of oyster mushroom and biogas—a zero waste approach. *Agriculture and Agricultural Science Procedia*, 9, 202-208.
- [19] Datta, A., & Mandal, B. K. (2016). A comprehensive review of biodiesel as an alternative fuel for compression ignition engine. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, 799-821.
- [20] Gaible, E., Gedye, R., Ochs, M., Parker, K., & Rudgard, S. Research4Life: des contenus scientifiques et professionnels soumis à comité de lecture et mis à disposition des pays en développement grâce à un partenariat public-privé.
- [21] Touati, L. (2013). Valorisation des grignons d'olive étude de cas: essai de valorisation en biocarburant (Thèse de doctorat, Université de Boumerdès-M'hamed Bougara).
- [22] Asaad, S. M., Inayat, A., Ghenai, C., & Shanableh, A. (2023). Response Surface Methodology in Biodiesel Production and Engine Performance Assessment. *International Journal of Thermofluids*, 100551.
- [23] Yahya, S., Wahab, S. K. M., & Harun, F. W. (2020). Optimization of biodiesel production from waste cooking oil using Fe-Montmorillonite K10 by response surface methodology. *Renewable Energy*, 157, 164-172.
- [24] Sronsri, C., Sittipol, W., & Kongpop, U. (2020). Optimization of biodiesel production using magnesium pyrophosphate. *Chemical Engineering Science*, 226, 115884.
- [25] Othman, M. F., Adam, A., Najafi, G., & Mamat, R. (2017). Green fuel as alternative fuel for diesel engine: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 80, 694-709.
- [26] Athar, M., & Zaidi, S. (2020). A review of the feedstocks, catalysts, and intensification techniques for sustainable biodiesel production. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(6), 104523.

- [27] Alptekin, E., Canakci, M., & Sanli, H. (2012). Evaluation of leather industry wastes as a feedstock for biodiesel production. *Fuel*, 95, 214-220.
- [28] Ong, L. K., Kurniawan, A., Suwandi, A. C., Lin, C. X., Zhao, X. S., & Ismadji, S. (2013). Transesterification of leather tanning waste to biodiesel at supercritical condition: Kinetics and thermodynamics studies. *The Journal of Supercritical Fluids*, 75, 11-20.
- [29] Jayasinghe, P., & Hawboldt, K. (2012). A review of bio-oils from waste biomass: Focus on fish processing waste. *Renewable and sustainable energy reviews*, 16(1), 798-821.
- [30] Canakci, M., & Van Gerpen, J. (2001). Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. *Transactions of the ASAE*, 44(6), 1429.
- [31] 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).
- [32] Singh, S. P., & Singh, D. (2010). Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: a review. *Renewable and sustainable energy reviews*, 14(1), 200-216.
- [33] Balat, M., & Balat, H. (2010). Progress in biodiesel processing. *Applied energy*, 87(6), 1815-1835.
- [34] Verma, P., & Sharma, M. P. (2016). Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks. *Renewable and sustainable energy reviews*, 62, 1063-1071.
- [35] Ito, T., Sakurai, Y., Kakuta, Y., Sugano, M., & Hirano, K. (2012). Biodiesel production from waste animal fats using pyrolysis method. *Fuel Processing Technology*, 94(1), 47-52.
- [36] Abdelfattah MSH, Abu-Elyazeed OSM, Abd El mawla E, Abdelazeem MA. On biodiesels from castor raw oil using catalytic pyrolysis. *Energy* 2018; 143:950–60. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.09.095>.
- [37] Alptekin, E., Canakci, M., & Sanli, H. (2014). Biodiesel production from vegetable oil and waste animal fats in a pilot plant. *Waste management*, 34(11), 2146-2154.
- [38] Fonseca, F. A., Vidal-Vieira, J. A., & Ravagnani, S. P. (2010). Transesterification of vegetable oils: Simulating the replacement of batch reactors with continuous reactors. *Bioresource technology*, 101(21), 8151-8157.

- [39] Wu, L., Wei, T. Y., Tong, Z. F., Zou, Y., Lin, Z. J., & Sun, J. H. (2016). Bentonite-enhanced biodiesel production by NaOH-catalyzed transesterification of soybean oil with methanol. *Fuel Processing Technology*, 144, 334-340.
- [40] Avhad, M. R., & Marchetti, J. M. (2015). A review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production. *Renewable and sustainable energy reviews*, 50, 696-718.
- [41] Marchetti, J. M. (2013). Influence of economic variables on a supercritical biodiesel production process. *Energy conversion and management*, 75, 658-663.
- [42] Marchetti, J. M., Miguel, V. U., & Errazu, A. F. (2007). Possible methods for biodiesel production. *Renewable and sustainable energy reviews*, 11(6), 1300-1311.
- [43] Leung, D. Y., Wu, X., & Leung, M. K. H. (2010). A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied energy*, 87(4), 1083-1095.
- [44] Jain, S., & Sharma, M. P. (2010). Biodiesel production from *Jatropha curcas* oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(9), 3140-3147.
- [45] Nouredini, H., & Zhu, D. (1997). Kinetics of transesterification of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 74, 1457-1463.
- [46] Ballerini, D., & Alazard-Toux, N. (2006). The biofuels. State of the art, perspectives and challenges of the development; Les biocarburants. Etat des lieux, perspectives et enjeux du developpement.
- [47] Canakci, M., & Sanli, H. (2008). Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 35(5), 431-441.
- [48] Gumba, R. E., Saallah, S., Misson, M., Ongkudon, C. M., & Anton, A. (2016). Green biodiesel production: a review on feedstock, catalyst, monolithic reactor, and supercritical fluid technology. *Biofuel Research Journal*, 3(3), 431-447.
- [49] Pullen, J., & Saeed, K. (2015). Investigation of the factors affecting the progress of base-catalyzed transesterification of rapeseed oil to biodiesel FAME. *Fuel Processing Technology*, 130, 127-135.
- [50] Awad, S., Paraschiy, M., Varuvel, E. G., & Tazerout, M. (2013). Optimization of biodiesel production from animal fat residue in wastewater using response surface methodology. *Bioresource technology*, 129, 315-320.

- [51] Predojević, Z. J. (2008). The production of biodiesel from waste frying oils: A comparison of different purification steps. *Fuel*, 87(17-18), 3522-3528.
- [53] Berrios, M., & Skelton, R. L. (2008). Comparison of purification methods for biodiesel. *Chemical Engineering Journal*, 144(3), 459-465.
- [53] Stojković, I. J., Stamenković, O. S., Povrenović, D. S., & Veljković, V. B. (2014). Purification technologies for crude biodiesel obtained by alkali-catalyzed transesterification. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 32, 1-15.
- [54] Squissato, A. L., Lima, A. F., Almeida, E. S., Pasquini, D., Richter, E. M., & Munoz, R. A. (2017). Eucalyptus pulp as an adsorbent for metal removal from biodiesel. *Industrial crops and products*, 95, 1-5.
- [55] Faccini, C. S., Cunha, M. E. D., Moraes, M. S. A., Krause, L. C., Manique, M. C., Rodrigues, M. R. A., ... & Caramão, E. B. (2011). Dry washing in biodiesel purification: a comparative study of adsorbents. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 22, 558-563.
- [56] Veljković, V. B., Banković-Ilić, I. B., & Stamenković, O. S. (2015). Purification of crude biodiesel obtained by heterogeneously-catalyzed transesterification. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 49, 500-516.
- [57] Anitha, M., Kamarudin, S. K., & Kofli, N. T. (2016). The potential of glycerol as a value-added commodity. *Chemical Engineering Journal*, 295, 119-130.
- [58] Nomanbhay, S., Hussein, R., & Ong, M. Y. (2018). Sustainability of biodiesel production in Malaysia by production of bio-oil from crude glycerol using microwave pyrolysis: a review. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 11(2), 135-157.
- [59] Houache, M. S., Hughes, K., & Baranova, E. A. (2019). Study on catalyst selection for electrochemical valorization of glycerol. *Sustainable Energy & Fuels*, 3(8), 1892-1915
- [60] Sambou, S. (2005). Chimie du glycérol pour la synthèse de dérivés du glycérol applicables comme solvants ou diluants réactifs (Thèse de doctorat.).
- [61] Tan, H. W., Aziz, A. A., & Aroua, M. K. (2013). Glycerol production and its applications as a raw material: A review. *Renewable and sustainable energy reviews*, 27, 118-127.
- [62] Bonnot, L. (2017). Valorisation du divinylglycol (DVG), dérivé du glycérol, pour la synthèse de polymères originaux (Thèse de doctorat., Bordeaux).

- [63] Bacha.A, Lalam.M, Optimisation de l'extraction des composés phénoliques à partir de la poudre de noyaux d'olives par la méthode de Box-Behnken et l'étude de quelques activités biologiques, Mémoire master en Bioprocédés et Technologie Alimentaire (2017).
- [64] Jacques Goupy, Tutoriel les plans d'expériences. N°34, (2006), PP (75, 101).
- [65] Goupy, J. L. (2005). Pratiquer les plans d'expériences. Dunod.
- [66] Yahiaoui, I. (2015). Les plans d'expériences Initiation à la construction et l'analyse des plans factoriels complets à deux niveaux et du plan composite centré. Université A. MIRA de Bejaia.
- [67] Bessahraoui, M., & Mahdjoub, L. Modélisation de la température de coupe par la méthode de surface de réponse en tournage à sec (Thèse de doctorat.).
- [68] Ferreira, S. C., Bruns, R. E., Ferreira, H. S., Matos, G. D., David, J. M., Brandão, G. C., ... & Dos Santos, W. N. L. (2007). Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. *Analytica chimica acta*, 597(2), 179-186.
- [69] Chaker, H., Ameer, N., Saidi-Bendahou, K., Djennas, M., & Fourmentin, S. (2021). Modeling and Box-Behnken design optimization of photocatalytic parameters for efficient removal of dye by lanthanum-doped mesoporous TiO₂. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 104584.
- [70] Dong, C. H., Xie, X. Q., Wang, X. L., Zhan, Y., & Yao, Y. J. (2009). Application of Box-Behnken design in optimisation for polysaccharides extraction from cultured mycelium of *Cordyceps sinensis*. *Food and bioproducts processing*, 87(2), 139-144.
- [71] Begoude, B. A. D., Lahlali, R., Friel, D., Tondje, P. R., & Jijakli, M. H. (2007). Response surface methodology study of the combined effects of temperature, pH, and aw on the growth rate of *Trichoderma asperellum*. *Journal of Applied Microbiology*, 103(4), 845-854.
- [72] Karam, S. (2004). Application de la méthodologie des plans d'expériences et de l'analyse de données à l'optimisation des processus de dépôt. LIMOGES.

II.1. INTRODUCTION

L'objectif principal de ce travail est de synthétiser un biocarburant (biodiesel) par la réaction de transestérification à partir de l'huile de friture usagée (HFU). La partie expérimentale de cette étude a été réalisée au laboratoire pédagogique du département de génie des procédés affilié à l'université Badji mokhtar Annaba.

L'influence des paramètres opératoires à savoir : type d'alcool, nature et masse du catalyseur, température sur le fonctionnement de la réaction de transestérification a été examinée. De plus, la méthodologie de surface de réponse selon le plan Box-Behnken a été établie afin de réduire le nombre d'essais et de trouver les conditions optimales des facteurs étudiés comme : le rapport massique alcool/huile, pourcentage du catalyseur et le temps de la réaction. En outre, l'évaluation de la caractérisation de notre biodiesel selon les analyses physicochimiques tels que : la densité, la viscosité, le pH, l'indice de réfraction, l'indice d'acide.....etc. a été effectuée.

Et enfin, la glycérine brute obtenue à partir de la production de biodiesel comme sous-produit a été purifiée et caractérisée par IRTF.

II.2. MATERIEL ET METHODES

II.2.1. Réactifs

Premièrement notre matière première est une huile utilisée dans la friture usée (HFU) de la marque (SIM ZITNA) contient 20% Tournesol et 80 % Soja [1]. Ces huiles sont constituées des acides : Acides linoléique, acides oléique, acides palmitique, acide stéarique, acide linoléique.

Les autres produits chimiques employés dans cette partie sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau II.1 : Les produits chimiques utilisés au cours de cette étude.

Réactifs	Formule chimique	Pureté (%)	M (g/mol)	Densité (g/cm ³)	Fournisseur
Méthanol	CH ₃ OH	99.8	32.04	0.97	Sigma Aldrich
Éthanol	C ₂ H ₅ OH	95	46.07	0.78	Sigma Aldrich
Hydroxyde de potassium	KOH	85-100	56.10	2.04	Honeywell fluka

Hydroxyde de sodium	NaOH	99	39.99	2.13	Sigma Aldrich
Chlorure d'hydrogène	HCL	37	33	1.19	VWR BDH chemicals
Phénolphtaléine	C ₂₀ H ₁₄ O ₄	-	318.33	1.30	Biochem Chemopharm

II.2.2. Méthodes

II.2.2.1. Synthèse de biodiesel

- ✓ La production du biodiesel a été réalisée dans un réacteur batch schématisé dans la (Figure II.1). Les réactions de transestérification ont été réalisées dans un ballon (1) fermé hermétiquement avec un couvercle pour éviter l'évaporation du méthanol. Un bain-marie, chauffé à l'aide d'un thermostat (2), est utilisé pour apporter la chaleur nécessaire à la réaction. L'agitation des réactifs est assurée par un barreau magnétique et un agitateur (3).

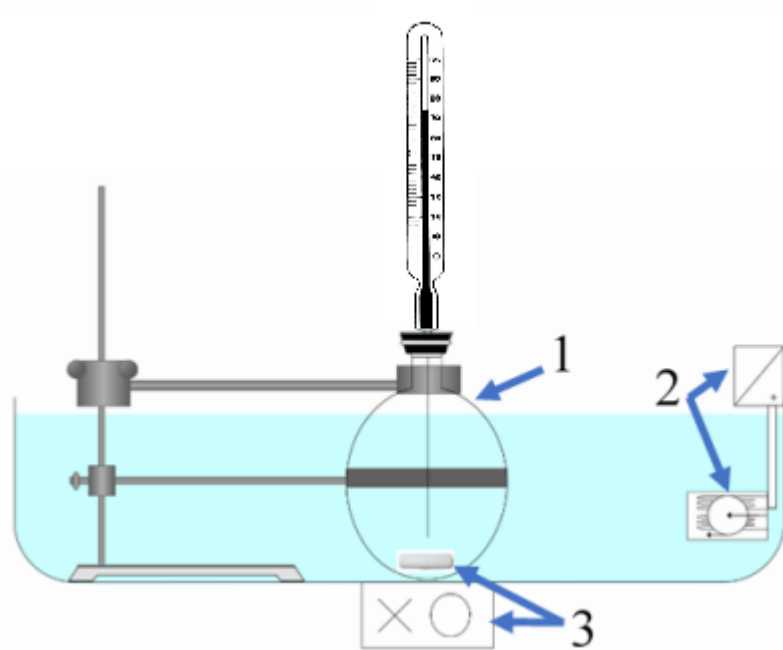


Figure II.1 : Schéma du dispositif expérimental de la transestérification.

- ✓ La réaction de transestérification entre les réactifs (huile, alcool et catalyseur) a lieu dans le réacteur batch pour assurer un temps de séjour suffisant.
- ✓ Lorsque la réaction de transestérification est terminée, une étape de décantation (Figure II.2) pendant 1 heure du produit est nécessaire pour séparer le mélange. La phase inférieure du mélange réactionnel est la glycérine, cette phase est versée dans un bac de récupération. La phase supérieure du mélange est le biodiesel.



Figure II.2 : Décantation du mélange réactionnel.

- ✓ Après la séparation des deux phases, une étape de purification du biocarburant consiste à éliminer les impuretés telles que l'excès de l'alcool, les traces du catalyseur... etc. cette étape s'effectue par l'ajout de 50 mL d'eau distillée au biodiesel (Figure II.3).



Figure II.3 : Lavage du biodiesel produit.

- ✓ Arrivons au séchage, cette opération permet d'évacuer l'eau présente dans le biodiesel. Elle est le plus souvent réalisée par chauffage. Enfin, le produit obtenu est pesé afin de déterminer son rendement.

II.2.2.2. Calcul de Rendement

Le rendement de la réaction est calculé selon la formule suivante :

$$R(\%) = \frac{M_b}{M_h} \times 100$$

Avec : M_b : Masse de biodiesel ;

M_h : Masse d'huile de friture usagée.

II.2.2.3. Purification de biodiesel :

L'étape de purification est indispensable pour éliminer les impuretés résiduelles issues de la réaction de transestérification. Deux approches de purification ont été explorées dans cette étude : le lavage humide à l'eau et le lavage sec à l'aide d'un adsorbant.

- **Lavage humide** : il a été réalisé par simple contact entre le biodiesel et l'eau distillée. Cette technique permet d'éliminer efficacement les impuretés hydrophiles, telles que le catalyseur et la glycérine [2].
- **Lavage sec** : Le lavage sec consiste à faire passer le biodiesel à travers un lit d'adsorbant, tel que le charbon actif ou une résine échangeuse d'ions. Cette approche vise à éliminer les impuretés résiduelles, notamment les composés organiques polaires et les colorants.

Le lavage à sec s'effectue comme suivant [3] :

1. Après la séparation des phases, 3 g de charbon actif ou de résine échangeuse d'ions ont été ajoutés au biodiesel obtenu.
2. Le mélange (biodiesel + adsorbant) a été placé dans un bain d'eau chauffé à 65°C sous agitation pendant 30 minutes.
3. Ensuite, le mélange a été filtré sur papier filtre pour récupérer le biodiesel purifié.

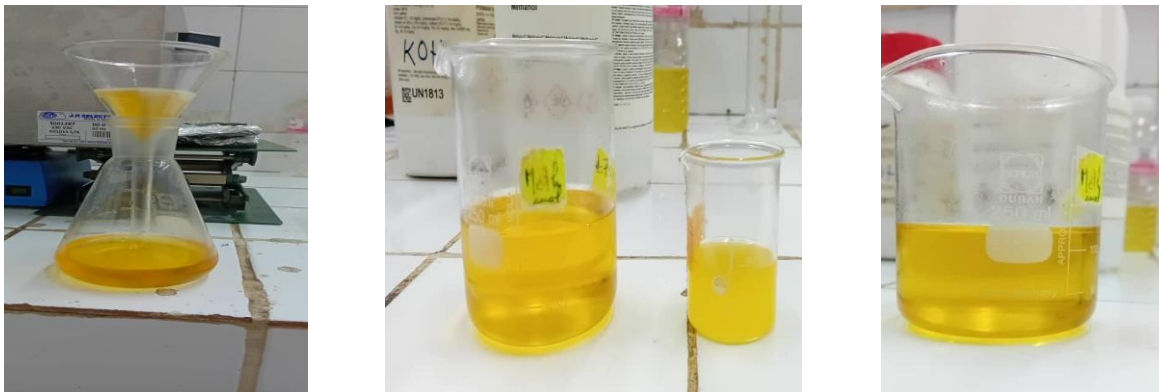


Figure II.4 : Purification de biodiesel par lavage à sec.

II.2.2.4. Caractéristiques physico-chimiques de biodiesel :

La caractérisation a pour but de déterminer les paramètres physico-chimiques du biodiesel et de les comparer avec ceux de diesel commercialisé.

✓ **La densité [4] :**

La mesure de la densité s'effectue en suivant une procédure standardisée conforme aux normes NF EN ISO 3675 et ASTM D 1298. La densité du biodiesel fournit des informations précieuses sur sa composition et sa pureté. Elle permet de vérifier la conformité aux normes de la qualité et de détecter la présence d'impuretés.

Étapes de la mesure :

1. **Homogénéisation de l'échantillon :** Agiter vigoureusement le biodiesel pour assurer une répartition uniforme de ses composants.
2. **Versement dans une éprouvette :** Transférer le biodiesel homogénéisé dans une éprouvette propre de 100 mL.
3. **Immersion du densimètre:** Introduire délicatement le densimètre dans le liquide, en évitant le contact avec les parois de l'éprouvette.
4. **Stabilisation du densimètre et élimination des bulles d'air :** Attendre que le densimètre soit complètement stabilisé et que toutes les bulles d'air remontent à la surface.
5. **Lecture de la densité :** Noter la valeur indiquée sur le densimètre. Répéter la lecture plusieurs fois pour une mesure plus précise.



Figure II.5 : Mesure de la densité de biodiesel.

✓ **Viscosité [5]**

La viscosité d'un fluide est une grandeur physique qui caractérise sa résistance à l'écoulement. Elle s'exprime en Pascal seconde (Pa·s) et dépend fortement de la température, en particulier pour les liquides.

Dans le contexte du biodiesel, la viscosité joue un rôle crucial dans le fonctionnement des injecteurs. En effet, une viscosité élevée entrave l'atomisation du biodiesel dans la chambre de combustion, altérant ainsi la combustion et les performances du moteur. La mesure de la viscosité a été réalisée comme suivant :

1. **Préparation de l'échantillon** : Chauffer l'échantillon de biodiesel à 40°C dans un bain thermostaté.
2. **Remplissage du viscosimètre** : Introduire soigneusement l'échantillon préchauffé dans le viscosimètre en veillant à éliminer toute bulle d'air.
3. **Mesure du temps d'écoulement** : Déclencher le chronomètre dès que l'échantillon commence à s'écouler par le capillaire du viscosimètre. Noter le temps nécessaire à l'écoulement d'un volume défini.
4. **Calcul de la viscosité cinématique** : Utiliser la formule de la viscosité cinématique ($\eta = \rho t$) pour calculer la viscosité du biodiesel, où:
 - η est la viscosité cinématique en Pa·s
 - ρ est la densité du biodiesel en kg/m³
 - t est le temps d'écoulement en secondes



Figure II.6 : Détermination de la viscosité par viscosimètre à bille.

(1) Viscosimètre à bille, (2) Pompe de circulation, (3) Bain marie thermostaté.

✓ **Potentiel d'hydrogène (pH) [6]**

Le pH est un paramètre crucial pour le biodiesel car il reflète sa concentration en ions hydrogène H^+ et détermine son caractère acide, neutre ou basique. Un pH inapproprié peut affecter la stabilité du biodiesel, sa compatibilité avec les matériaux du moteur et ses performances de combustion.

Étapes de la mesure :

1. **Prélèvement d'un échantillon :** Prélever un petit volume de biodiesel dans un bécher propre et sec.
2. **Immersion du papier pH :** Plonger une bandelette de papier pH dans l'échantillon de biodiesel pendant quelques secondes.
3. **Lecture de la couleur :** Retirer la bandelette de papier pH et comparer sa couleur à la charte de couleurs fournie avec le papier pH.
4. **Détermination de la valeur du pH :** Déterminer la valeur du pH correspondant à la couleur observée sur la bandelette.

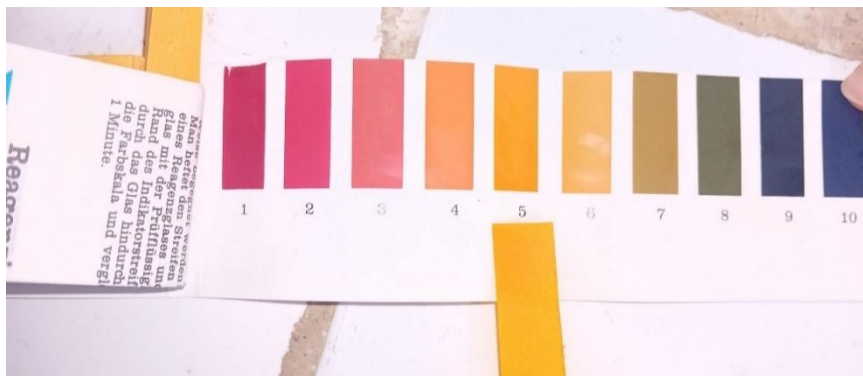


Figure II.7 : Mesure de pH de biodiesel.

✓ **Couleur [7]**

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

✓ **Indice d'acide [8]**

Les hautes teneurs en acides organiques favorisent la corrosion des pièces du moteur, pour cela, l'indice d'acide noté (I_a) est un paramètre important. Il représente la teneur en acide gras libre d'une huile.

Dans un erlenmeyer, on pèse 10g de l'échantillon (biodiesel) à analyser puis on rajoute 75mL de solution d'alcool neutralisée (éthanol); On ajoute quelques gouttes d'un indicateur coloré phénolphtaléine. On titre la solution avec le KOH à 0.1N jusqu'à l'apparition d'une coloration rose persistante (10 secondes) et on note le volume de KOH pour neutralisation. L'indice d'acide est calculé par l'équation suivante :

$$I_a = \frac{(56,1 \times N_{KOH} \times V_{KOH})}{M_{\text{échantillon}}}$$

Avec : N_{KOH} est la concentration de la solution ;

V_{KOH} est le volume de la solution KOH.

✓ **Indice de réfraction [9]**

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



Figure II.8 : Mesure de l'indice de réfraction de biodiesel.

On commence par le nettoyage de la lame du réfractomètre en utilisant du papier adsorbant. Ensuite, on a étalonné l'appareil par l'eau distillée dont l'indice de réfraction est égal à 1,33. Par la suite, on dépose quelques gouttes de biodiesel à analyser dans la lame du réfractomètre et on ajuste le cercle de chambre sombre et claire dans la moitié. Enfin, on fait la lecture des résultats en prenant compte de la température.

✓ **Indice de saponification [10]**

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

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

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

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

$$I_s = \frac{(V_0 - V) \times N \times M}{P}$$

Où :

V_0 : volume de HCl utilisé pour l'essai à blanc en ml.

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

P : prise d'essai en grammes.

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

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

✓ **Indice d'ester**

C'est la quantité en milligrammes de KOH nécessaire à la saponification des glycérides présents dans 1 gramme de matière grasse. En fait, c'est la différence entre l'indice de saponification et l'indice d'acidité.

$$\text{Indice d'ester} = \text{Indice de saponification} - \text{indice d'acide}$$

II.2.2.5. Récupération de méthanol

Le méthanol récupéré de la glycérine brute peut être utilisé dans diverses applications industrielles et chimiques. Pour réaliser notre bute nous avons utilisé la distillation simple (Figure II.9) qui repose sur le principe que chaque composant d'un mélange liquide a un point d'ébullition spécifique.

Lorsqu'un mélange liquide est chauffé, le composant ayant le point d'ébullition le plus bas s'évapore en premier. Les vapeurs du composant à bas point d'ébullition sont ensuite

condensées et collectées, tandis que le composant à point d'ébullition plus élevé reste dans le récipient de distillation. Nous avons effectué l'expérience comme suivant [11] :

1. Introduire la glycérine dans un alambic de distillation sous chauffage jusqu'à atteindre la température d'ébullition du méthanol, qui est d'environ 65°C à pression atmosphérique.
2. Les vapeurs de méthanol s'échappent de l'alambic et montent dans une colonne de distillation.
3. La colonne de distillation est refroidie par un système de circulation d'eau froide, ce qui permet de condenser les vapeurs de méthanol.
4. Le méthanol condensé s'écoule dans un récipient collecteur.

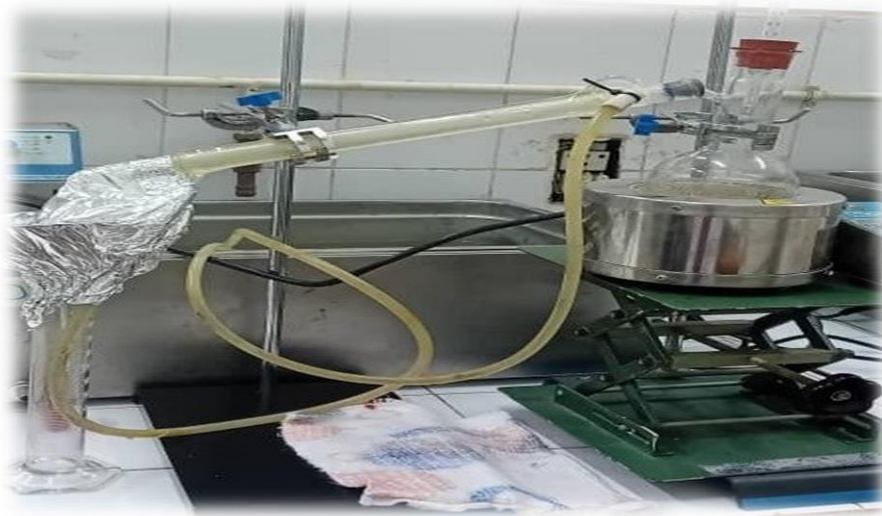


Figure II.9 : Montages de distillation simple.

II.2.2.6. Mesure de spectroscopie infrarouge

Les molécules, constituées d'atomes liés par des forces chimiques, présentent des vibrations caractéristiques qui reflètent leur structure et leur composition. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une technique d'analyse puissante qui permet d'étudier ces vibrations avec une grande précision [12].

La technique IRTF utilise un rayonnement infrarouge pour exciter les vibrations moléculaires. Lorsque la fréquence du rayonnement correspond à la fréquence de vibration d'une liaison dans la molécule, cette liaison absorbe le rayonnement. L'analyse du rayonnement transmis permet de déterminer les types de liaisons présentes dans la molécule et leur environnement chimique.



Figure II.10 : Spectrophotomètre infrarouge IRTF utilisé dans notre étude.

II.3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

II.3.1. Étude paramétrique

II.3.1.1. Effet de la nature d'alcool

L'alcool est l'un des deux réactifs mis en jeu lors de la réaction de transestérification. Les alcools à courte chaîne comme le méthanol, l'éthanol et le propanol sont les plus fréquemment utilisés pour la synthèse d'un biodiesel. Pour étudier l'effet de la nature d'alcool sur la production de biodiesel, une série d'expérience a été réalisée. Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure II.11.

Comme il est montré dans la figure ci-dessous ; les rendements de la réaction ont varié en fonction de la nature d'alcool, on trouve 85,9 % et 97,1% pour l'éthanol et le méthanol respectivement.

Le méthanol a donné le meilleur rendement pour plusieurs raisons [12] :

- a.** Sa supérieure réactivité : il offre une vitesse de réaction plus rapide lors de la transestérification, et une heure de réaction était suffisante pour produire une bonne quantité de biodiesel.
- b.** Sa solubilité : il se dissout mieux que l'éthanol dans les huiles végétales servant de matières premières. Cela favorise une dispersion homogène des réactifs et une conversion plus efficace des triglycérides en esters méthyliques (biodiesel).
- c.** Son point d'ébullition : il est inférieur ou égale (65°C). Le méthanol s'évapore facilement ce qui simplifie la purification de biodiesel.
- d.** La faible viscosité du méthanol permet une meilleure circulation et un mélange aisé des réactifs. Il forme facilement des mélanges homogènes avec les huiles végétales, optimisant le rendement de la réaction.

En outre, le rendement de production des esters éthyliques est inférieur à celui des esters méthyliques à cause de la plus grande polarité de l'éthanol qui rend les étapes de séparation et de purification plus difficiles [13].

L'utilisation de 2-propanol, a également été étudiée, mais la formation du biodiesel n'a même pas été observée. Cela s'explique probablement par leur point d'ébullition élevé, leur solubilité moindre et leur viscosité plus élevée, qui entravent l'évaporation, la conversion complète des triglycérides et la séparation du biodiesel [14].

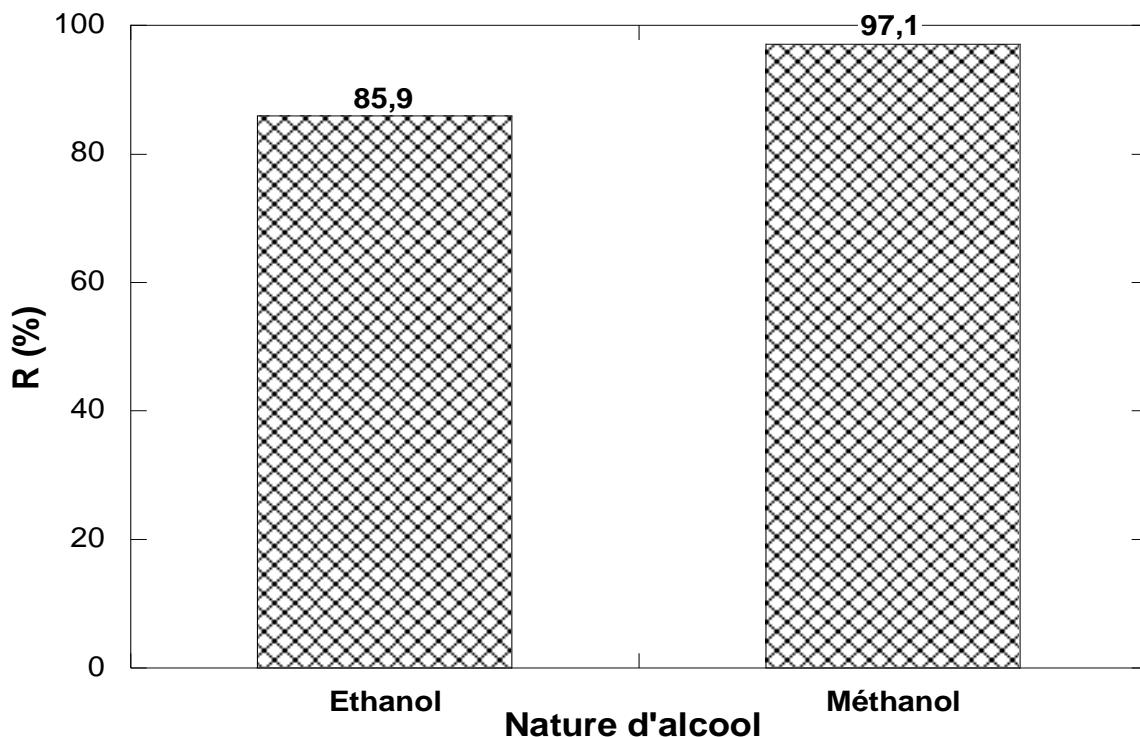


Figure II.11 : Effet de la nature d'alcool sur le rendement de la réaction de transestérification.
(Conditions expérimentales : Masse d'huile = 100g ; Masse du catalyseur= 1% ; MeOH/HFU=5:1 ;
 $V_{Ag} = 250$ tr/min ; $T^{\circ} = 65$ °C ; temps = 60 min).

II.3.1.2. Effet de la nature de catalyseur :

Les catalyseurs sont des éléments chimiques utilisés pour accélérer les réactions au cours du processus de production de biocarburant. Les types de catalyseurs utilisés comprennent les catalyseurs enzymatiques, les catalyseurs homogènes et les catalyseurs hétérogènes.

Dans cette étude, nous avons opté de travailler avec les catalyseurs homogènes basiques, en particulier KOH et NaOH, dans le but de sélectionner celui qui a le rendement catalytique le plus élevé.

Les résultats obtenus permettent de dire que le KOH a donné le rendement le plus élevé (97,1%), surpassant le NaOH (88,7%) grâce à ses propriétés catalytiques élevées. Cette supériorité du KOH s'explique par sa solubilité accrue dans le méthanol et sa moindre sensibilité à l'eau. Ces avantages sont confirmés par l'étude de Dorado et al [15], qui a démontré que le KOH produisait un rendement de 93,2% contre 0% pour le NaOH dans la transestérification de l'huile d'olive usée. En outre, les catalyseurs basiques présentent des avantages généraux tels qu'une force catalytique élevée, un mécanisme réactionnel favorable, une solubilité dans le système réactionnel et des effets secondaires réduits [16].

En revanche, aucun biodiesel n'a été produit en présence de catalyseurs acides. Ceci peut être expliqué par la lenteur de la transestérification par catalyse acide, qui nécessite un temps de réaction beaucoup plus long que la catalyse basique. Cette observation est confirmée par la littérature, qui rapporte que la catalyse basique est 4000 fois plus efficace que la catalyse acide pour la production de biodiesel [14].

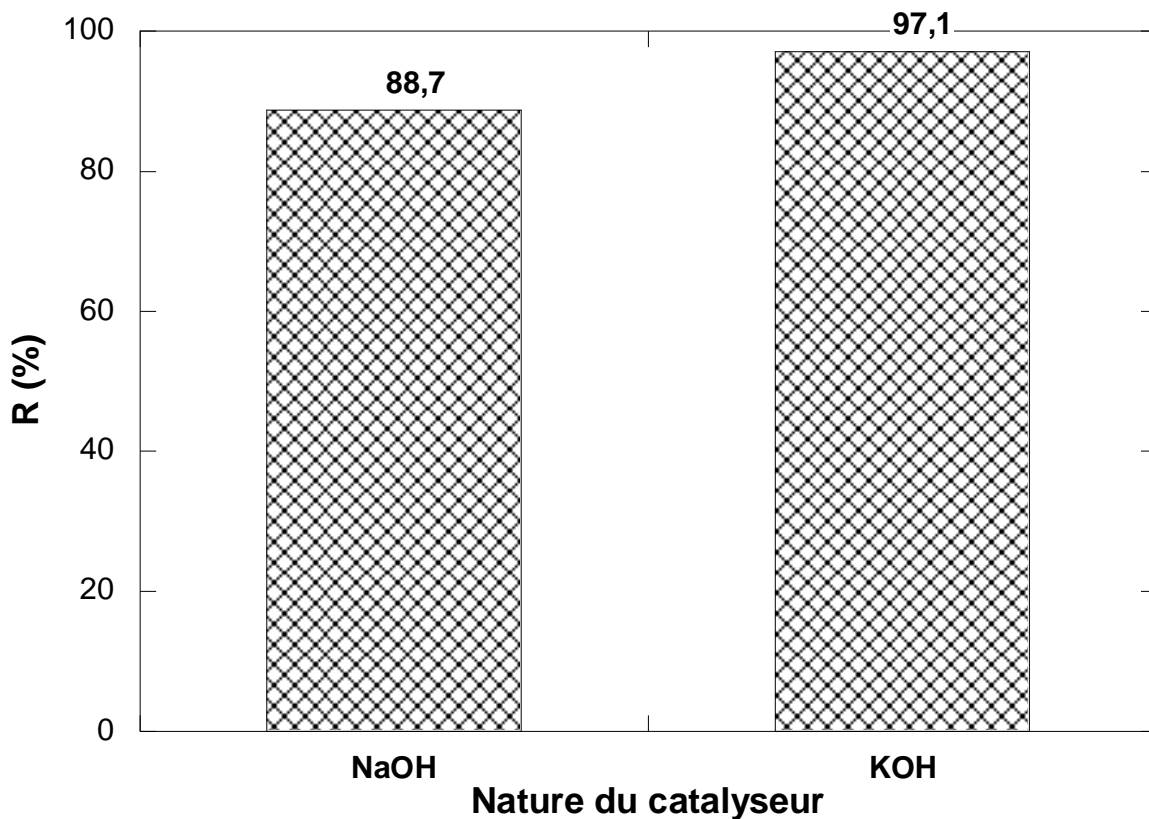


Figure II.12 : Effet de la nature du catalyseur sur le rendement de la réaction de transestérification. (Conditions expérimentales : Masse d'huile = 100g ; Masse du catalyseur= 1% ; MeOH/HFU=5:1 ; $V_{Ag} = 250$ tr/min ; $T^{\circ} = 65$ °C; temps = 60 min)

II.3.1.3. Effet de la température :

L'étude de l'influence de la température sur la détermination du rendement de la réaction de transestérification a fait aussi l'objet de notre travail (Figure II.13). La transformation de l'huile de friture en ester méthylique a été étudiée à différentes températures : 40, 50, 60 et 70°C.

Les résultats obtenus révèlent que le rendement de la réaction de transestérification est maximum à température 60°C (R = 97,1%), surpassant les autres températures testées. En effet, à basse température, la réaction se déroule plus lentement, favorisant les réactions secondaires indésirables et réduisant la conversion des triglycérides en esters gras.

De plus, l'efficacité du KOH, catalyseur de la transestérification, diminue généralement à basse température (40 et 50°C), prolongeant le temps de réaction et réduisant le rendement [17].

En revanche, l'augmentation de la température accélère la réaction et permet d'atteindre des rendements plus élevés. Ce phénomène peut être attribué à la diminution de la viscosité de l'huile à des températures élevées et à la séparation plus rapide du glycérol du biodiesel. Cependant, une augmentation excessive de la température (70°C) entraîne une baisse significative du rendement en biodiesel (93,8 %). Ce phénomène peut s'expliquer par plusieurs facteurs, tels que l'évaporation du méthanol, conduisant à la formation d'un système multiphasique et favorisant la réaction de saponification (réaction secondaire) à des températures élevées, ce qui diminue le rendement en biodiesel [18].

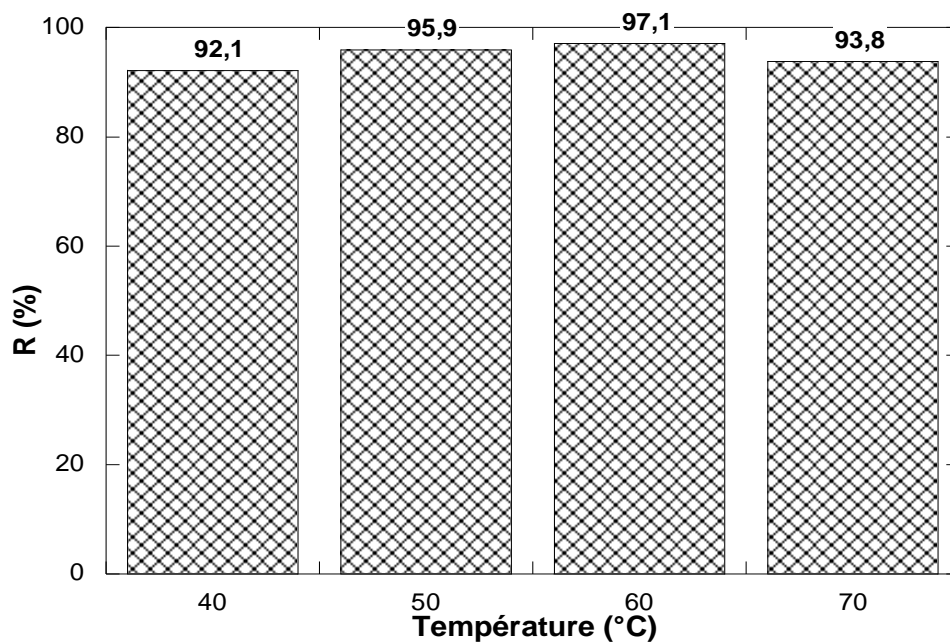


Figure II.13 : Effet de la température sur le rendement de la réaction de transestérification.

(Conditions expérimentales : Masse d'huile = 100g ; Masse du catalyseur= 1% ; MeOH/HFU=5:1 ;
 $V_{Ag} = 250 \text{ tr/min}$; $T^\circ = 40\text{-}70 \text{ }^\circ\text{C}$; temps = 60 min)

II.3.2. Modélisation et optimisation du rendement de la réaction de transestérification

II.3.2.1. Préparation du plan d'expériences

La performance d'un biodiesel fabriqué à partir d'huile usagée est influencée par plusieurs paramètres opératoires. Pour maximiser ce rendement, une approche méthodologique de conception expérimentale est employée. Cela implique la réalisation d'une série d'expériences, où chaque facteur est évalué pour déterminer son efficacité.

Par la suite, une modélisation est élaborée pour établir les relations entre les différents paramètres et le rendement obtenu.

Le plan de Box-Behnken basé sur la méthode MSR a été appliqué pour analyser les effets individuels et interactifs des paramètres du procédé sur le rendement du biodiesel. Les trois variables indépendantes proportion massique méthanol/huile, masse du catalyseur et temps de réaction à optimiser sont indiquées dans le tableau II.2 avec trois niveaux non codés.

Tableau II.2 : Gamme expérimentale des variables indépendantes et de leurs niveaux

Facture	Niveau inférieur	Point au centre	Niveau supérieur
MeOH/HFU	4 :1	5 :1	6 :1
Masse du Catalyseur (%)	0.5	0.75	1
Temps de réaction (min)	60	80	100

Les quinze séries expérimentales créées par le plan de Box-Behnken sont présentées dans le tableau II.3. Le rendement en biodiesel a été considéré comme une réponse dans ce plan expérimental. La température de réaction est fixé à 60°C, les valeurs non codées pour trois niveaux ont été attribuées sur la base des expériences initiales réalisées, et l'analyse de la variance est également fournit par le logiciel MINITAB 16.

Tableau II.3 : Rendements expérimentales correspondantes à la synthèse de biodiesel.

StdOrder	MeOH/HFU	Masse du catalyseur	Temps de réaction	R%
1	4	0,50	80	93,29
2	6	0,50	80	96,25

3	4	1,00	80	93,25
4	6	1,00	80	92,36
5	4	0,75	60	93,10
6	6	0,75	60	92,54
7	4	0,75	100	90,88
8	6	0,75	100	95,80
9	5	0,50	60	96,32
10	5	1,00	60	97,50
11	5	0,50	100	93,33
12	5	1,00	100	96,52
13-15	5	0,75	80	98,50

II.3.2.2. Résultats statistiques et interprétation

Une fois le rendement du biodiesel à base d'huile usagée (HFU) est calculé, une analyse statistique est appliquée. Cette analyse vise à comparer l'importance relative de chaque paramètre et à développer un modèle polynomial pour la réponse visée. Pour traiter les résultats de manière statistique, une méthode largement reconnue par les statisticiens est choisie : l'Analyse de la Variance (ANOVA) [19,20].

On a utilisé les valeurs de P comme indicateur statique pour évaluer quel sont les termes du modèle qui sont importants.

- Si la « p » est inférieur à 0,05, le coefficient est influant.
- Si la « p » est supérieur à 0,05 le coefficient n'est pas influant

Tableau II.4 : Coefficients de régression estimés pour le rendement R (-%).

Termes	Coef	SE Coef	T	P
Constant	98,500	0,9094	108,317	0,000
[MeOH/HFU]	0,8038	0,5569	1,443	0,209
[% MC]	0,0550	0,5569	0,099	0,925
[tR ^a]	-0,3663	0,5569	-0,658	0,540
[MeOH/HFU] * [MeOH/HFU]	-3,7750	0,8197	-4,605	0,006
[%MC] * [%MC]	-0,9375	0,8197	-1,144	0,305
[tR ^a] * [tR ^a]	-1,6450	0,8197	-2,007	0,101
[MeOH/HFU] * [%MC]	-0,96251	0,7875	-1,222	0,276
[MeOH/HFU] * [tR ^a]	1,3700	0,7875	1,740	0,142
[%MC] * [tR ^a]	0,5025	0,7875	0,638	0,552

Nous avons utilisé comme indicateur statistique les valeurs de P pour juger quels sont les termes du modèle qui sont importants.

D'après les résultats du Tableau II.4, la valeur P = 0,000 indique que le modèle est significatif. D'autre part, les facteurs [MeOH/HFU], [%MC] et [tR^a] montrent des valeurs de 0.209, 0.925 et 0,54 respectivement, donc ces paramètres ne sont pas significatifs.

La valeur de P indique que le carré du rapport [MeOH/HFU]² est un terme significatif où la valeur de P est inférieure à 0,05. D'autre part, les facteurs [%MC]² et [tR^a]² sont des termes non significatifs où leurs valeurs de P sont respectivement de 0,305 et 0,101 (>0,05).

II.3.2.3. Effet des facteurs :

Un facteur peut se présenter sous différentes formes : il peut être qualitatif ou quantitatif, continu ou discontinu, et peut être soit contrôlable, soit non contrôlable [21].

Les paramètres opératoires étudiés sont les suivants : ratio massique [MeOH/HFU] varie entre 4 à 5, le pourcentage en masse de catalyseur [%MC] varie entre 0,5 à 1%, et le temps de réaction [tR^a] varie de 60 à 100 minutes. L'influence des paramètres étudiés dans la gamme spécifiée sur le rendement de biodiesel HFU est représentée sur la Figure II.14.

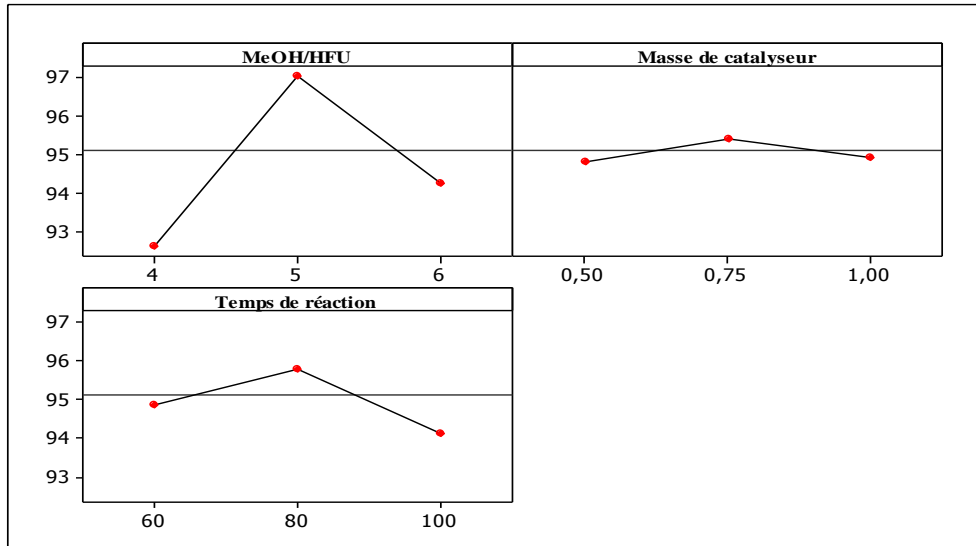


Figure II.14 : Effet de facteurs.

Pour évaluer l'impact de chaque facteur sur le rendement de production du biodiesel à partir d'huile usagée, il suffit de comparer les pentes de chaque segment de ligne, dont les extrémités correspondent aux impacts moyens estimés à (-1) et (+1). L'effet moyen d'un facteur se définit par la variation observée de la réponse entre deux états distincts correspondant aux modalités du facteur. Une pente plus éloignée de la parallèle indique un effet plus important et donc un poids plus significatif du facteur [21].

- **Effet du ratio massique [MeOH/HFU] :** L'influence du ratio massique sur le rendement de production du biodiesel s'avère croissante entre 4 :1 et 5 :1. Un ratio massique moyen de 5 :1 donne le meilleur rendement, atteignant 97%. Jain et al [22] ont observés que lorsque le rapport méthanol /huile augmente, le rendement de production du biodiesel augmente également mais il commence à diminuer après avoir atteint son maximum. Ce dernier peut être expliqué par le fait qu'en utilisant un fort excès d'alcool, le milieu réactionnel devient très dilué ce qui limite alors l'accès des triglycérides des huiles aux sites actifs catalytique.
- **Effet de la masse de catalyseur [%MC] :** Suite à l'identification du KOH comme catalyseur optimal, une étude a été menée pour déterminer la quantité optimale de KOH pour maximiser le rendement en biodiesel. L'influence de la masse du catalyseur sur le rendement du biodiesel HFU s'avère croissante entre 0,5% et 0,75%. Cette observation est en accord avec les travaux de Pullen et al [23].

Cependant, au-delà la valeur optimale, le rendement en biodiesel diminue. Ce phénomène s'explique par plusieurs facteurs :

- Formation d'émulsions : une utilisation excessive de catalyseurs basiques favorise la formation d'émulsions, augmentant la viscosité du mélange et rendant la récupération du biodiesel plus difficile [24].
- Formation de savon : une concentration élevée de catalyseur peut entraîner la formation de savon, un sous-produit indésirable qui réduit le rendement en biodiesel [25].

➤ **Effet du temps de réaction [tR^a] :** L'influence du temps de réaction sur le rendement de production du biodiesel est notable, s'accroissant de manière significative entre les niveaux bas et moyen. En effet, le temps de réaction optimal pour maximiser le rendement, qui atteint 95,5 %, se situe à 80 minutes.

II.3.2.4. Droite de Henry des valeurs résiduelles

Généralement une droite de Henry est utile pour vérifier la normalité des données. C'est une technique graphique pour évaluer si ces données sont distribuées normalement ou pas. Le résidu est la différence entre la valeur observée et la valeur prédite de la régression. Si les points sont près d'une ligne droite on dit que les données sont distribuées normalement.

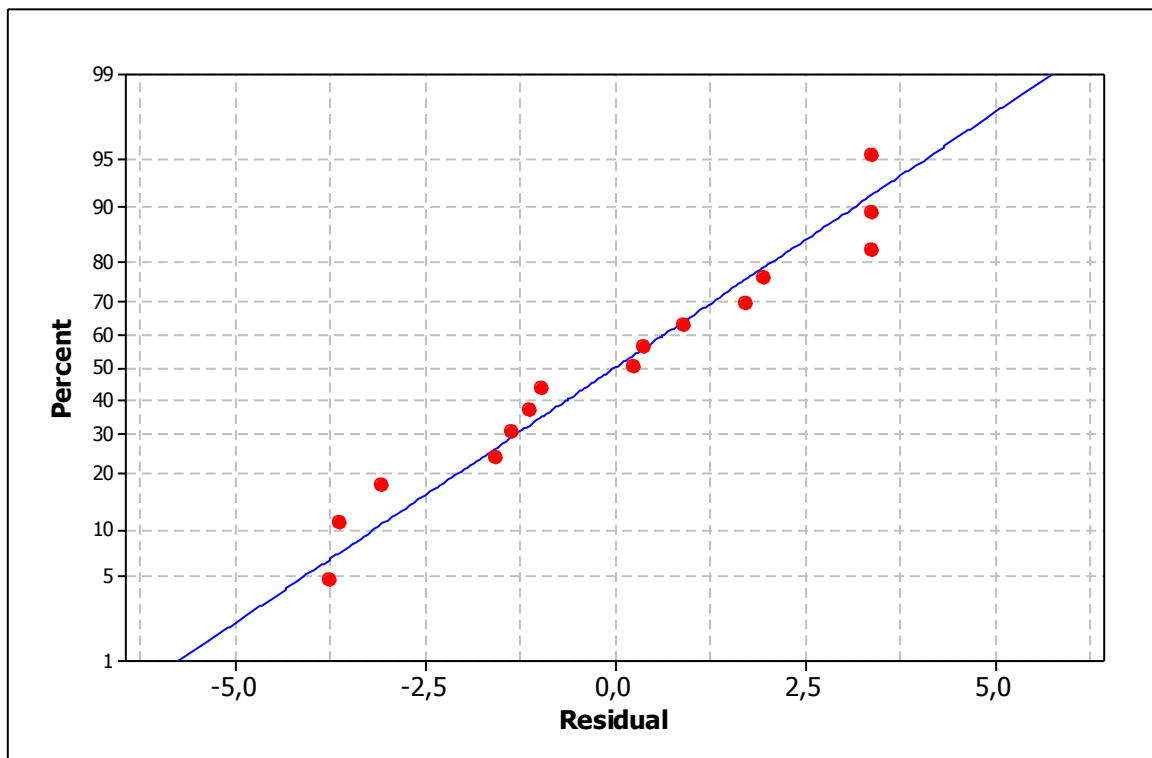


Figure II.15 : Droite de Henry des valeurs résiduelles pour le rendement.

D'après la Figure II.15, les points semblent être assez bien alignés, ce qui implique que la distribution est normale.

II.3.2.5. Graphiques de contour :

À partir du modèle mathématique validé et à l'aide du logiciel, on réalise graphiquement les contours 2D. Ces graphiques permettent de rechercher des solutions optimales plus désirables avec une meilleure précision possible. Cela nous permet d'examiner les résultats plus nettement. Les courbes de contour sont générées à l'aide du logiciel MINITAB 16 par la combinaison des trois facteurs induits. Nous avons choisi à chaque fois deux facteurs représentés sur les axes X et Y. La valeur de la réponse est représentée par une région ombragée dans la courbe de contour 2D.

➤ Graphiques du contour au niveau bas des facteurs

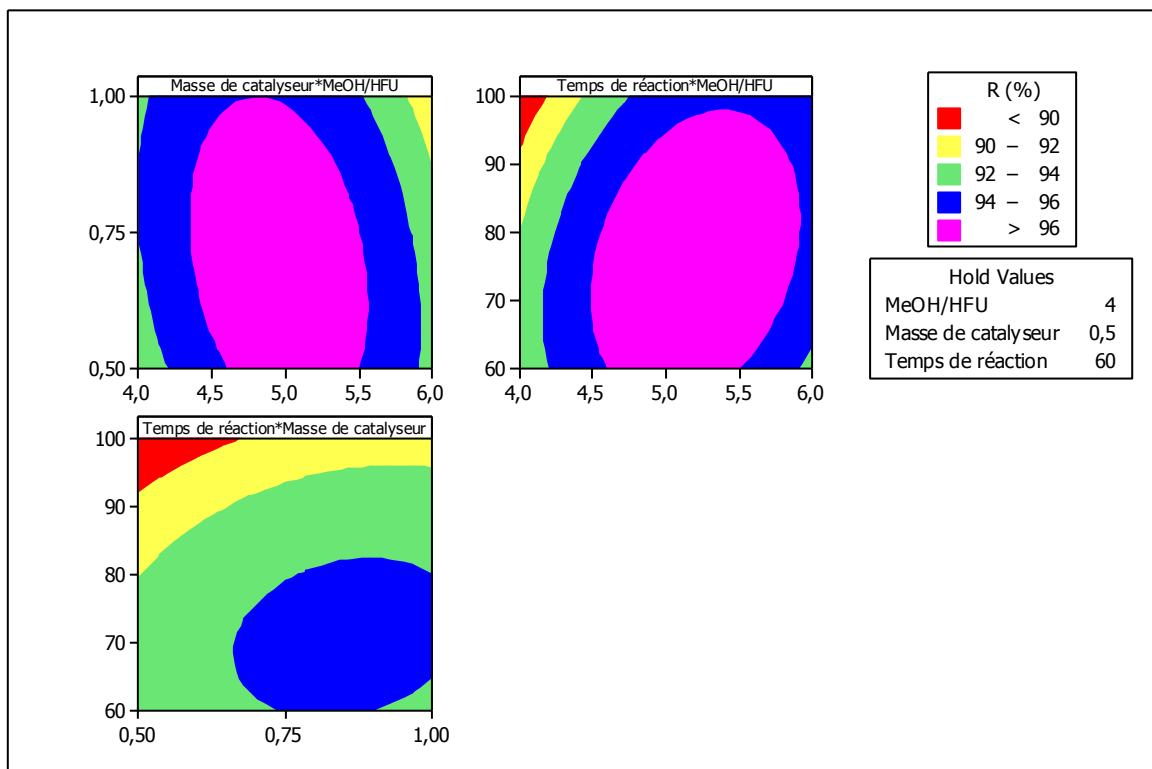


Figure II.16 : Graphiques de contour au niveau bas des facteurs.

La Figure II.16 présente les courbes de contour des trois variables maintenues à des valeurs minimales. On observe deux zones rose distinctes où d'excellents rendements (supérieurs à 96%) sont obtenus :

*Zone 1 : Combinaison [MeOH/HFU] * [%MC]*

- Ratio massique [MeOH/HFU] compris entre 4,5 et 5,5
- Masse de catalyseur (%MC) comprise entre 0,5 et 1%

*Zone 2 : Combinaison [MeOH/HFU] * [tR^α]*

- Ratio massique [MeOH/HFU] compris entre 4,6 et 5,5.
- Temps de réaction (tR^α) compris entre 60 et 98 minutes

Ces deux zones représentent les conditions optimales pour obtenir un rendement supérieur à 96%. La première zone met en évidence l'importance du ratio massique [MeOH/HFU] et du temps de réaction, tandis que la seconde zone souligne l'influence de la masse de catalyseur aussi.

➤ **Graphiques du contour au niveau moyen des facteurs**

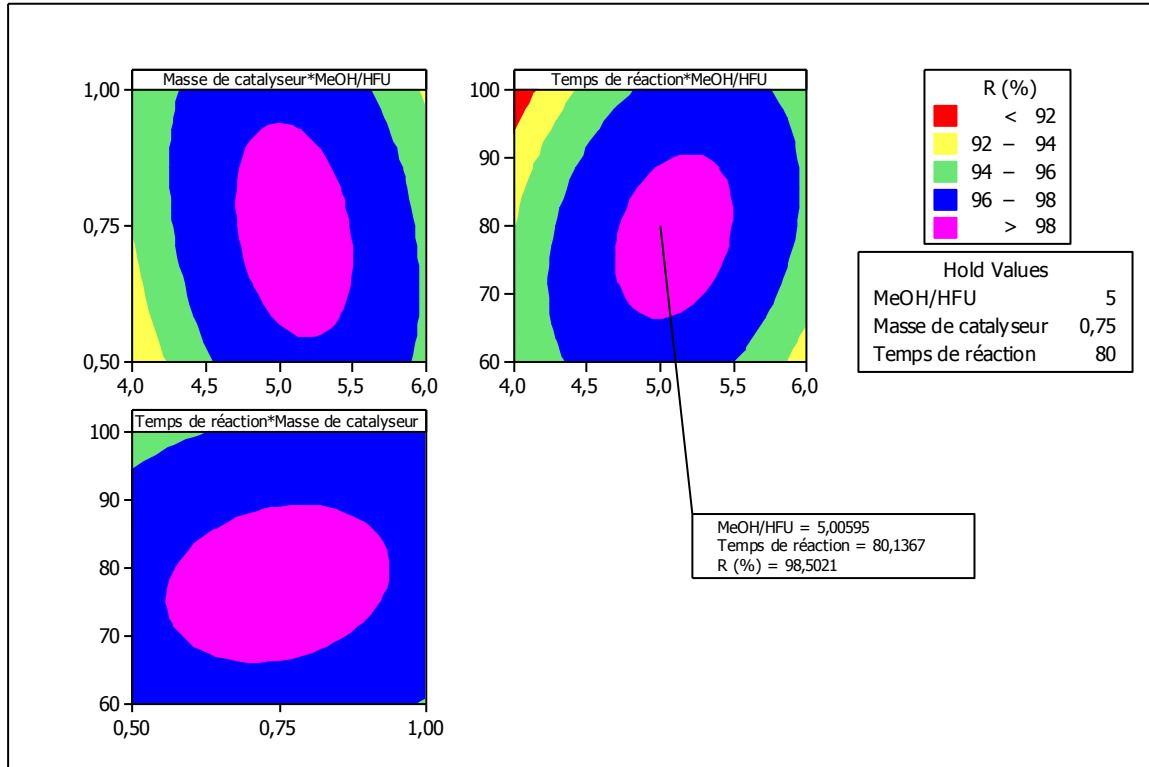


Figure II.17 : Graphiques de contour au niveau moyen des facteurs.

La Figure II.17 illustre les graphiques de contour des trois variables maintenues à leurs valeurs moyennes. Les Trois régions rose distinctes apparaissent avec des rendements meilleurs (>98%) :

Zone 1 : Combinaison [%MC] * [MeOH/HFU]

- Ratio massique [MeOH/HFU] compris entre 4,8 et 5,5.
- Masse du catalyseur (%MC) comprise entre 0,55 et 0,95 %.

Zone 2 : Combinaison [tR α] * [MeOH/HFU]

- Ratio massique [MeOH/HFU] compris entre 4,7 et 5,4.
- Temps de réaction (tR α) compris entre 65 et 90 minutes.

Zone 3 : Combinaison [tR α] * [%MC]

- Temps de réaction (tR α) compris entre 65 et 90 minutes.
- Masse de catalyseur (%MC) comprise entre 0,6 et 90 %.

➤ **Graphiques de contour au niveau haut des facteurs**

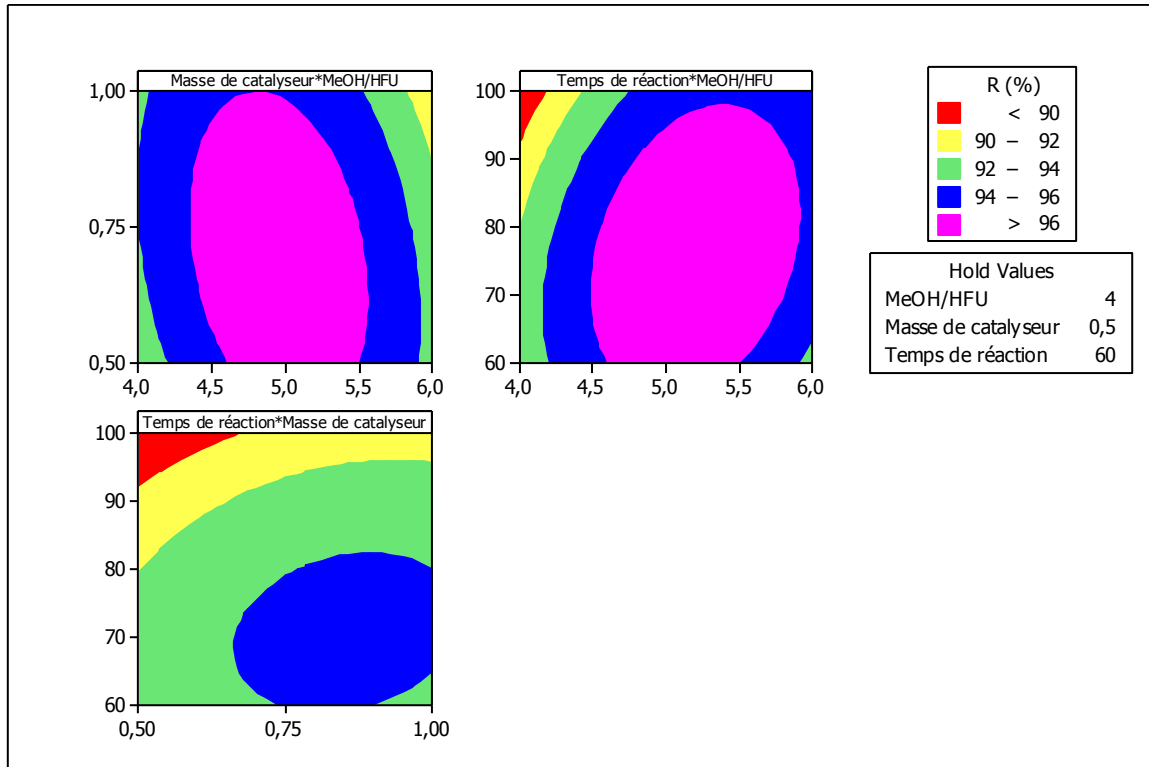


Figure II.18 : *Graphiques de contour au niveau haut des facteurs.*

La Figure II.18 présente les courbes de contour des trois variables maintenues à des valeurs plus hautes. On observe deux zones rose différentes où d'excellents rendements (supérieurs à 96%) sont obtenus :

*Zone 1 : Combinaison [%MC] * [MeOH/HFU]*

- Ratio massique [MeOH/HFU] compris entre 4,4 et 5,5
- Masse de catalyseur (%MC) comprise entre 0,5 et 1%

*Zone 2 : Combinaison [tR^α] * [MeOH/HFU]*

- Ratio massique [MeOH/HFU] compris entre 4,5 et 5,8
- Temps de réaction (tR^α) compris entre 60 et 98 minutes

II.3.2.6. Diagrammes de la surface des réponses :

Les diagrammes de surface pour les modèles quadratiques sont des outils graphiques qui permettent de visualiser les relations entre plusieurs variables. Ils sont construits en maintenant deux variables constantes et en faisant varier les autres paramètres dans les limites expérimentales choisies. Cela permet de mettre en évidence les effets linéaires, quadratiques et interactifs de chaque variable sur la variable de sortie [26].

Les diagrammes de surface de réponse que nous avons obtenus d'après le plan d'expérience sont présentés dans les Figures (II-19, II-20 et II-21).

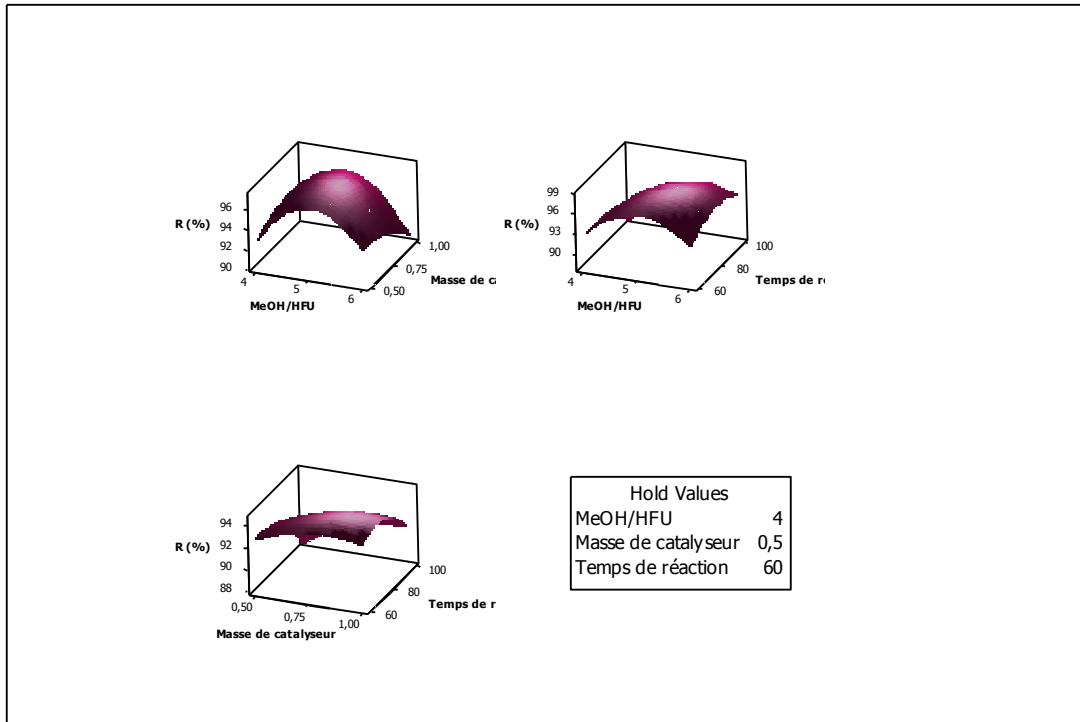


Figure II.19 : Diagrammes de la surface des réponses au niveau bas des facteurs.

La Figure ci-dessus montre l'interaction des variables [%MC] [MeOH/HFU] et [tR^α] aux niveaux bas. Ici, le meilleur rendement de biodiesel (99%) est obtenu quand le facteur de [tR^α] est égal à (80min) et la valeur de [MeOH/HFU] est égale à (5:1) et [%MC] est fixée à son niveau bas 0.5%.

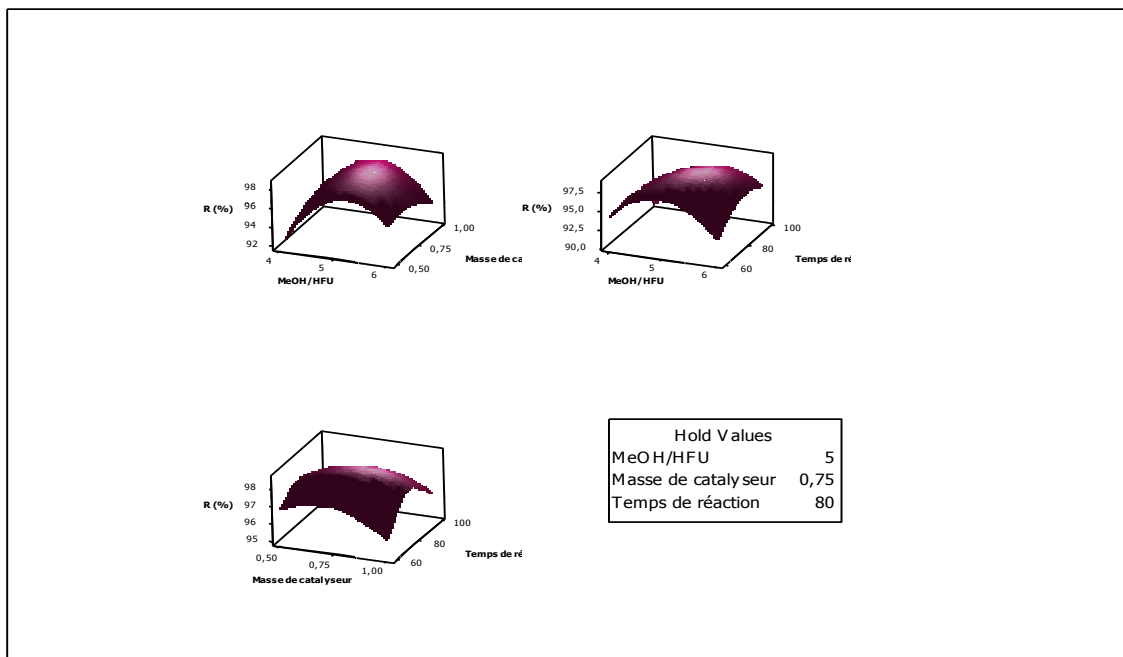


Figure II.20 : Diagrammes de la surface des réponses au niveau moyen des facteurs.

La Figure II.20 montre l'interaction des variables [%MC] [MeOH/HFU] et [tR^α] aux niveaux moyens. Ici, le meilleur rendement de biodiesel (98%) est obtenu quand le facteur de [tR^α] est égal à 80 min, [%MC] est égale à 0.75%.et la valeur de [MeOH/HFU] est fixé à son niveau moyen 5 :1.

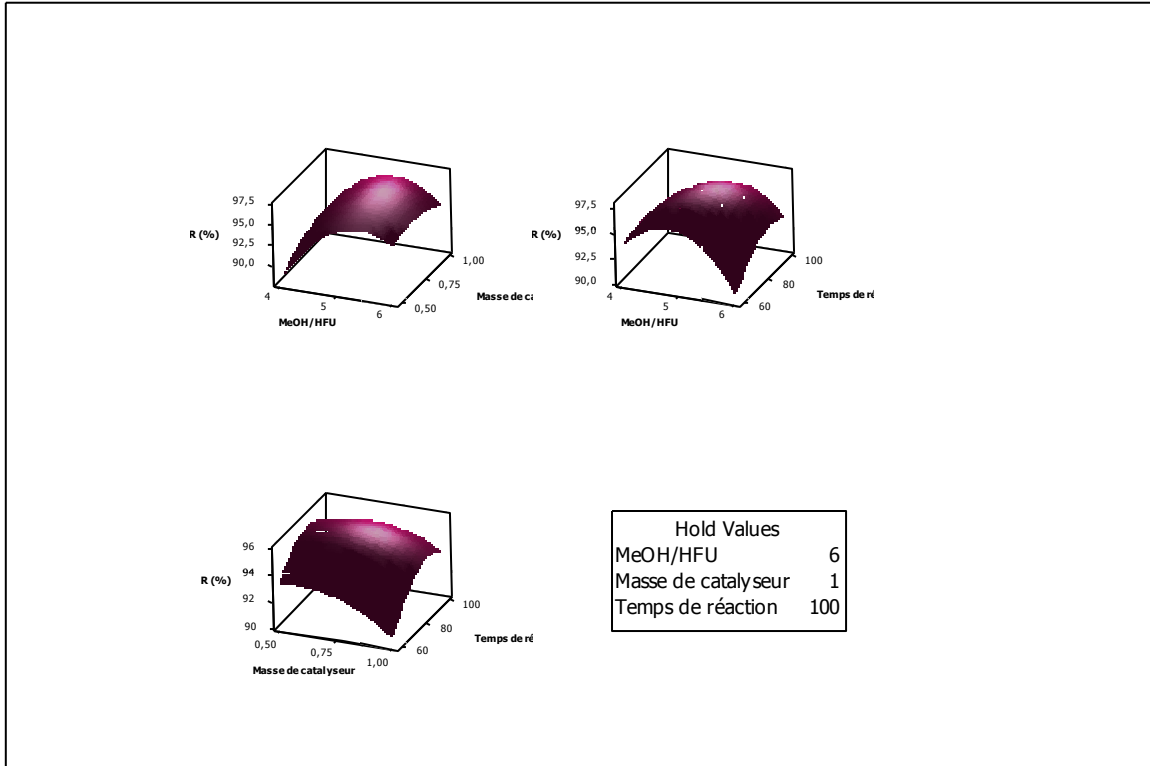


Figure II.21 : Diagrammes de la surface des réponses au niveau haut des facteurs.

Cette figure montre l'interaction des variables [%MC] [MeOH/HFU] et [tR^α] aux niveaux hauts. Ici, le meilleur rendement de biodiesel (97.5%) est obtenu quand le facteur de [tR^α] est fixé à 100 min et le ratio massique [MeOH/HFU] est égal à 5 :1 et la valeur de [%MC] est fixée à son niveau 0.75%.

II.3.2.7. Optimisation

Cette étape a pour but de maximiser le rendement de biodiesel à base d'huile de friture usée, ainsi que d'optimiser les valeurs du point optimal obtenu précédemment en utilisant des diagrammes de contour de réponse. Autrement dit, nous vérifions les coordonnées de ces valeurs.

Utilisons la fonction d'optimisation des réponses de MINITAB 16 pour sélectionner les paramètres indiqués dans le tableau ci-dessous. Nous obtenons les résultats suivants :

Tableau II.5 : Critères de l'optimisation.

Paramètre	Objectif	Inferieur	Cible	Supérieur	Pondéral	Importer
Y%	Cible	90	100	110	1	1

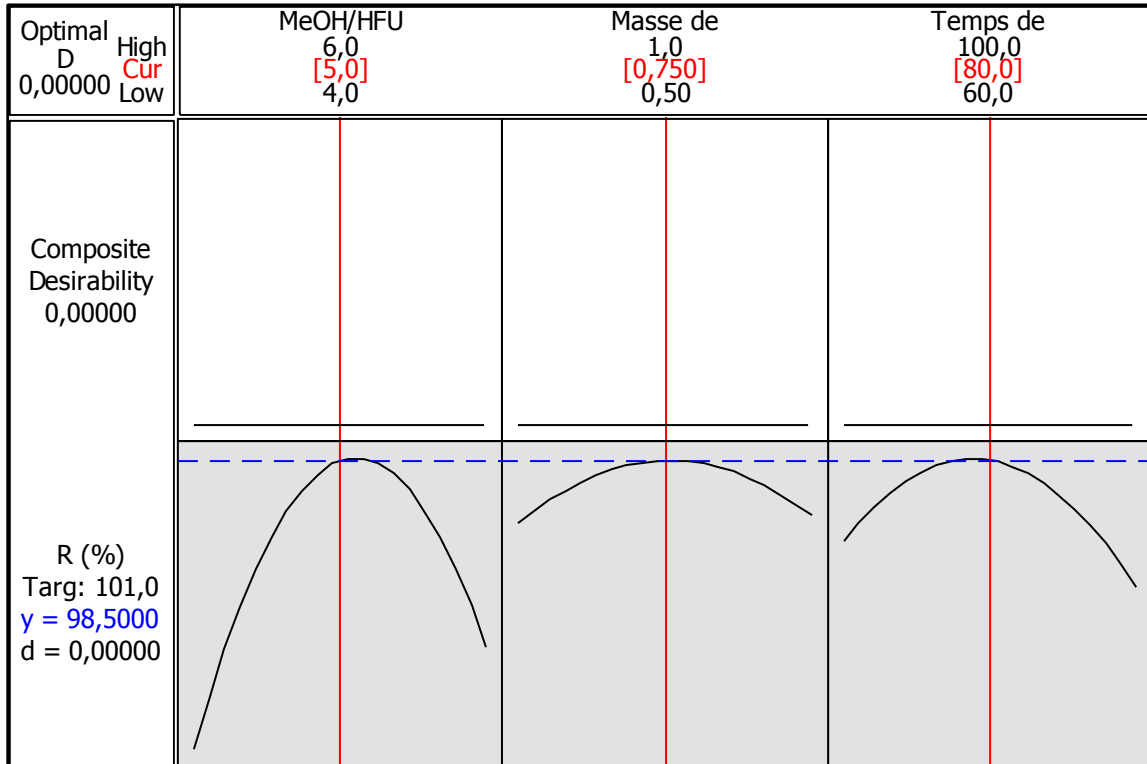


Figure II.22 : Optimisation de la réponse.

D'après la Figure II.22, on conclut que pour avoir le meilleur rendement de la production de biodiesel à base d'huile de friture usagée possible, on doit fournir ces paramètres :

[MeOH/HFU] = 5 : 1;

[tR^α] = 80 min :

[%MC] = 0.75%.

II.3.2.8. Vérification

D'après les diagrammes de surface et les graphiques de contour dans les 3 niveaux, on conclut que pour un rendement élevé on doit utiliser le ratio massique 5:1 et 0,75 % de masse de catalyseur pendant un temps de réaction de 80 min.

De plus, la répétition des autres expériences avec ces paramètres ont permis d'obtenir un rendement environ 98.5% de biodiesel (Figure II.23).



Figure II.23 : Biodiesel produit sous conditions optimales.

II.3.3. Caractéristiques physico-chimiques de biodiesel

Une fois nous avons défini les meilleures conditions dans lesquelles nous pouvons avoir un rendement maximal biodiesel produit à partir de l'huile de friture usagée par transestérification, nous avons procédé à une comparaison des propriétés physicochimiques du biocarburant en appliquant trois modes de lavage différents avec celles d'un diesel commercial. Les résultats de cette comparaison sont regroupés dans le tableau II.6.

Tableau II.6 : Propriétés physiques et chimiques des carburants.

Biodiesel	Caractéristiques physiques			Caractéristiques chimiques			
	Densité	Viscosité	ph	Indice d'acide	Indice de saponification	Indice de réfraction	Indice d'ester
Lavé à l'eau	0,89	5,7	6	2,24	75,73	1,458	73,48
Lavé par résine	0,88	3,7	5	2,80	119,21	1,458	116,40
Lavé par CA	0,89	3,8	5	1,68	115,00	1,457	113,32
Diesel commercialisé	0,82	3,2	5	1,68	133,23	1,457	131,54

D'après les résultats des propriétés physiques, le lavage par charbon actif semble être la méthode la plus efficace pour produire du biodiesel de haute qualité. Le biodiesel lavé par charbon actif et par résine a un pH tolérable, une viscosité comparable au diesel commercial et des propriétés de densité acceptables. Le lavage à l'eau n'est pas recommandé en raison de sa viscosité élevée, qui pourrait affecter les performances du moteur et le stockage du biodiesel.

En revanche, les résultats des propriétés chimiques montrent que le lavage par charbon actif et le lavage par résine semblent être des méthodes efficaces pour produire du biodiesel de haute qualité.

L'indice de saponification inférieur du biodiesel lavé à l'eau s'explique par l'inefficacité du lavage à l'eau pour éliminer les impuretés et les acides gras libres, ainsi que par des réactions chimiques indésirables et une conversion incomplète des triglycérides.

Ces facteurs contribuent à une qualité inférieure du biodiesel lavé à l'eau par rapport au biodiesel lavé par résine ou charbon actif ce qui confirme également les conclusions tirées des analyses des propriétés physiques et chimiques.

Prenons en considération la couleur de biodiesel lavé par les 3 méthodes mentionnées précédemment nous avons trouvé que les deux biodiesels lavés par résine ou par charbon actif sont proches au diesel commercial contrairement au biodiesel lavé à l'eau.

Et enfin, on peut dire que la résine échangeuse d'ions ou le charbon actif a fortement éliminée les impuretés et les restes de catalyseur, d'alcool et de glycérides présentes dans le biodiesel, et ce sont des outils précieux pour le lavage du biodiesel et l'amélioration de sa qualité.

II.3.4. Récupération du méthanol

Le méthanol est un composant clé de la production de biodiesel. Il est généralement retiré après que le biodiesel et la glycérine ont été séparés en deux couches. On procède à la récupération de méthanol existant dans le sous-produit par distillation simple. Les résultats du méthanol récupéré sont résumés dans le tableau II.7 :

Tableau II.7 : Résultats du méthanol récupéré.

Ratio	3 :1	4 :1	5 :1	6 :1	Méth pure
R %	8.31	6.23	2.31	1.34	/
n_d^t	1.352	1.361	1.335	1.341	1.331

Les résultats obtenus indiquent que le rendement de méthanol récupéré diminue de 8,31% jusqu'au 1,34% en augmentant la valeur du ratio massique alcool/huile de 3 :1 à 6 :1. Cela s'explique par le fait que la quantité de méthanol introduite dans la solution diminue lorsque le ratio massique alcool/huile augmente et la quantité d'huile reste constante. Par conséquent, la quantité de méthanol restante dans le sous-produit (glycérol) diminue également.

De plus, d'après la valeur de l'indice de réfraction des quatre échantillons et celle du méthanol pur, le ratio 5 :1 a une valeur très proche de celui du méthanol ce qui indique sa pureté élevée.

II.3.5. Comparaison des Spectre infrarouge IRTF

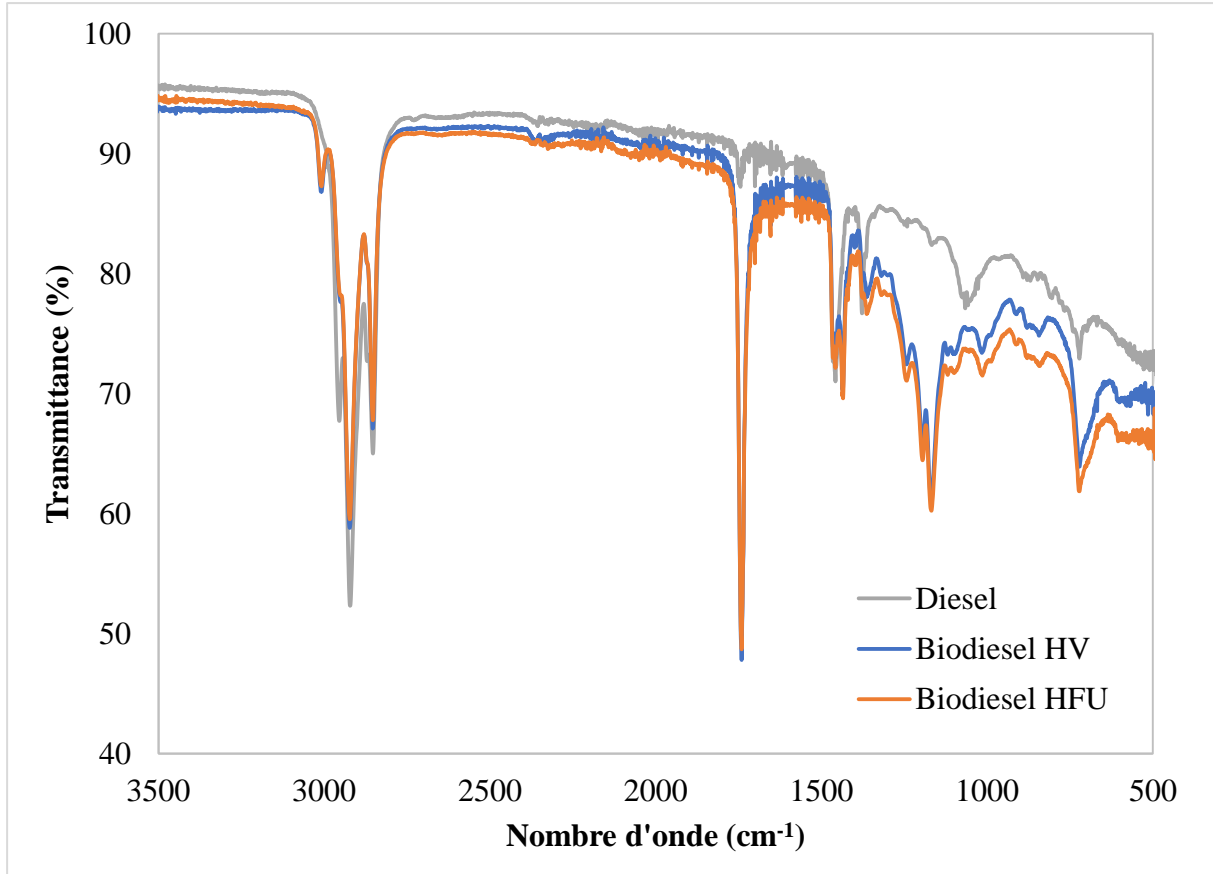


Figure II.24 : Comparaison entre les spectres IRTF du diesel, HFU et HV.

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

Discussion des spectres IR obtenu par IRTF des 3 échantillons :

Les spectres IRTF illustrés sur la Figure II.24 présentent les bandes d'absorption caractéristiques aux groupements fonctionnels suivants :

- Une vibration entre $2830-3000\text{ cm}^{-1}$ correspondant aux groupements C-H ;
- Une vibration à 1750 cm^{-1} correspondant aux groupements C=O ;
- Une vibration à $1460-1500\text{ cm}^{-1}$ correspondant aux groupements C-H₃ ;
- Une vibration à 1170 cm^{-1} correspondant aux groupements élongation d'ester C-O ;
- Une vibration de valence 720 cm^{-1} correspondant aux groupements C-H.Ar.

Entre le spectre HFU et spectre HV, on peut constater qu'il n'y a pas de différence évidente et que le biodiesel peut être produit à partir de n'importe quelle matière contenant des acides gras. Par conséquent, l'utilisation des huiles de friture usagées est préférable afin de les valoriser et dans le but de minimiser le coût d'investissement des biocarburants.

Entre le spectre du diesel et HFU, la présence d'une bande d'absorption typique à des esters méthyliques qui composent le biodiesel est observé dans la région ($1500-2000\text{ cm}^{-1}$). Cependant, le spectre infrarouge du diesel ne comporte pas de groupes carbonyles et aucune absorption n'est présente dans cette région. Ce qui indique l'absence de liaisons $\text{C}=\text{O}$. Cela explique la diminution de l'intensité du pic autour de 1750 cm^{-1} . On remarque aussi un pique au-delà des 1000 cm^{-1} qui signifie la présence des traces du méthanol dans le biodiesel produit.

II.4. Purification du glycérol

Le glycérol est un produit chimique qui présente de multiples applications en industries pharmaceutique, cosmétique, agroalimentaire.... Il peut être produit comme coproduit de la réaction de saponification et aussi par la réaction de transestérification des huiles végétales dans les industries de biodiesel. Le glycérol brut obtenu contient des impuretés variées qui dépendent du procédé et de la matière utilisées.

Le développement des méthodes de purification est nécessaire pour produire du glycérol pur présentant une infinité d'application. Plusieurs techniques de purification ont été développées, parmi celles-ci on a choisi de suivre les étapes adoptées par *Ardi et al* [27] et qui sont schématisés ci-dessous.



D'après la Figure II.25, on peut observer le changement de couleur entre le glycérol brut et la glycérine purifiée.

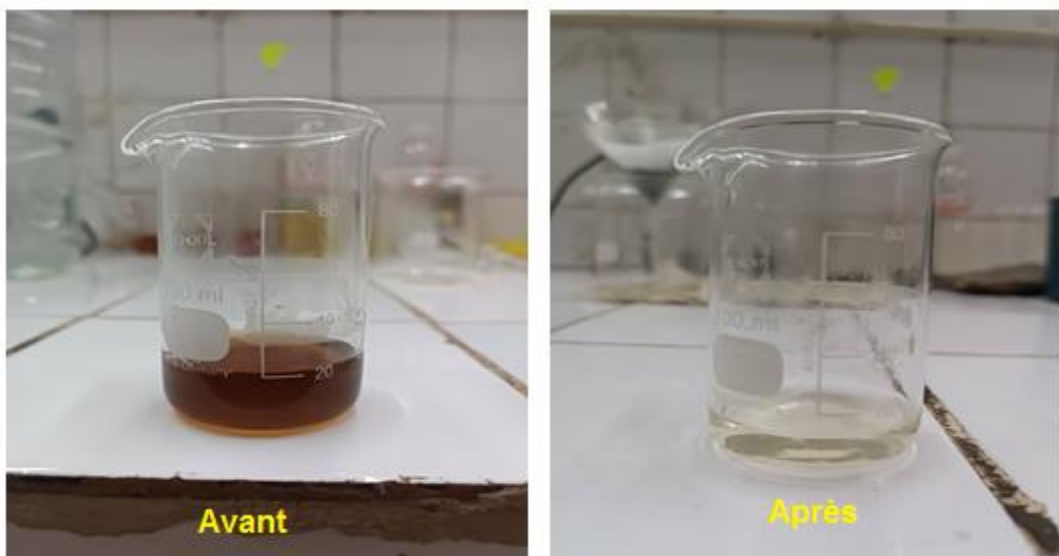


Figure II.25 : Glycérine avant et après purification.

Une analyse spectroscopique de IRTF a été effectuée sur nos échantillons afin de comparer la qualité de la glycérine purifiée avec l'autre commercial. Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous :

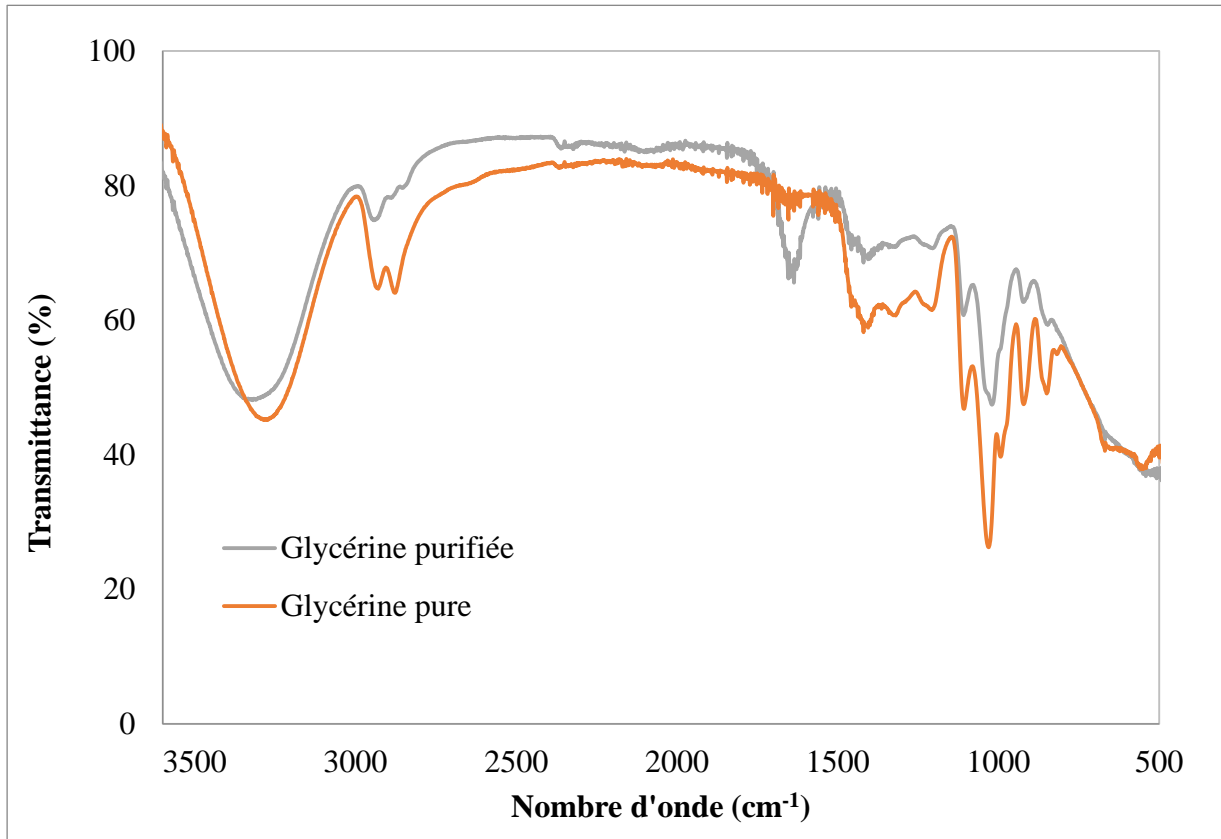


Figure II.26 : Comparaison entre les spectres IRTF de la glycérine purifiée et pure.

D'après la figure , on peut noter que :

La bande O-H est moins intense dans la glycérine purifiée, indiquant une diminution des liaisons hydrogène.

La bande C=O est absente dans la glycérine pure et présente dans la glycérine purifiée. Cette bande est plus intense dans la glycérine purifiée, indiquant la présence d'impuretés sous forme d'esters.

D'autres bandes d'absorption apparaissent dans la région IR lointain de la glycérine purifiée, indiquant la présence d'autres impuretés.

Les spectres obtenus indiquent que la transestérification homogène permet de purifier la glycérine brute en éliminant une partie des impuretés, mais la glycérine purifiée n'est pas

pure à 100 % à cause des traces des impuretés sous forme d'esters et d'autres composés encore présente dans l'échantillon. Les résultats sont résumés dans le Tab II.8 :

Tableau II.8 comparaisons des pics caractéristiques des spectres IRTF de la glycérine purifiée et de la glycérine pure.

Glycérine pure			Glycérine purifiée		
Position des pics (cm ⁻¹)	Groupe fonctionnel	Intensité des pics	Position des pics (cm ⁻¹)	Groupe fonctionnel	Intensité des pics
3200-3500	O-H (étirement)	Forte	3200-3500	O-H (étirement)	Moins intense
2962, 2872	C-H (méthyles)	Moyenne	2962, 2872	C-H (méthyles)	Moyenne
2930, 2853	C-H (méthylènes)	Moyenne	2930, 2853	C-H (méthylènes)	Moyenne
-	C=O (étirement)	-	1650-1750	C=O (étirement)	Forte
1330, 1260	C-O-H (déformation)	Moyenne	1330, 1260	C-O-H (déformation)	Moyenne
1050, 1030	C-C-H (déformation)	Moyenne	1050, 1030	C-C-H (déformation)	Moyenne

II.5. CONCLUSION

Notre étude a identifié que la transestérification homogène s'avère être une technique efficace, avec une température optimale de réaction de 60°C, le méthanol comme alcool et le KOH comme catalyseur et a également mis en évidence l'importance de l'interaction entre trois facteurs clés pour maximiser le rendement en biodiesel : le rapport méthanol/huile, la masse du catalyseur et le temps de réaction.

Les résultats d'analyse statistique à l'aide du plan de surface Box-behnken indiquent que le rendement dépend principalement de l'interaction entre ces facteurs, et que l'effet individuel de la masse du catalyseur et du temps de réaction est significatif.

Le rendement de biodiesel augmente avec le rapport méthanol/huile jusqu'à un point optimal (98.5%), puis diminue. La masse du catalyseur a un effet positif modéré sur le rendement, tandis que l'effet du temps de réaction s'atténue avec la durée.

Enfin, le biodiesel produit a été caractérisé et répond aux normes en vigueur. Il présente des performances comparables au diesel commercial.

II.6. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Balat M, Balat H. Progress in biodiesel processing. *Appl Energy* 2010;87:1815–35. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.01.012>
- [2] Predojević ZJ. The production of biodiesel from waste frying oils: A comparison of different purification steps. *Fuel* 2008;87:3522–8. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.07.003>.
- [3] Berrios M, Skelton RL. Comparison of purification methods for biodiesel. *Chem Eng J* 2008;144:459–65. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.07.019>.
- [4] La production de biodiesel à partir de cultures oléagineuses, Publication no EVC 031 Centre de référence en agriculture et agroalimentaire du Québec, 2008.pp 26-28.
- [5] Fernando, s, karra, P. , hernandez , R et Jha, S.K.(2007). Effect of incompletely converted soybean oil on biodiesel qua lity.*Energy* , volume 32,p844-851.
- [6] Knothe, G K h Gerpen, V, (2005) .*Voyo biodiesel The bod ese handbook* pp.81-82 AOCS Press, Champaign llinoi USA.
- [7] Demirbas, A., *Energy Conversion and Management*, 2009. 50: p. 14-34.
- [8] National renvereble Energy laboratory.(2009).*Biodiesel handling and use guide* .PP.1-56.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] Guerrero-Pérez MO, Rosas JM, Bedia J, Rodríguez-Mirasol J & Cordero T (2009) Recent inventions in glycerol transformations and processing. *Recent Patents on Chemical Engineering* 2(1):11-21.
- [12] B. Freedman, E. H. Pryde, and T. L. Mounts, "Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 61, no. 10, pp. 1638–1643, Oct. 1984.
- [13] Bateni, H., Saraeian, A., & Able, C. (2017). A comprehensive review on biodiesel purification and upgrading. *Biofuel Research Journal*, 4(3), 668-690.
- [14] Talha NS, Sulaiman S (2016) Overview of catalysts in biodiesel production. *ARPN J Eng Appl Sci* 11:439–442
- [15] Dorado MP, Ballesteros E, Mittelbach M, López FJ. Kinetic parameters affecting the alkali-catalyzed transesterification process of used olive oil. *Energy and Fuels* 2004;18:1457–62. <https://doi.org/10.1021/ef034088o>.

- [16] Thangaraj, B., Solomon, P. R., Muniyandi, B., Ranganathan, S., & Lin, L. (2019). Catalysis in biodiesel production—A review. *Clean Energy*, 3(1), 2-23.
- [17] K. Khiari, Contribution à l'étude des propriétés thermo-physiques de biocarburants de deuxième génération et leur influence sur le comportement des moteurs, Thèse de Doctorat en génie des procédés, Université Bretagne-Loire, France. (2017).
- [18] Alcantara, R., Amores, J., Canoira, L. T., Fidalgo, E., Franco, M. J., & Navarro, A. (2000). Catalytic production of biodiesel from soy-bean oil, used frying oil and tallow. *Biomass and bioenergy*, 18(6), 515-527.
- [17] Freedman B, Pryde EH, Mounts TL, Regional N., Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils 1 1984;61:1638–43.
- [18] Awad S, Paraschiv M, Varuvel EG, Tazerout M. Bioresource Technology Optimization of biodiesel production from animal fat residue in wastewater using response surface methodology. *Bioresour Technol* 2013;129:315–20.
- [19] Bendebane, S., Bendebane, F., Bendebane, H., & Ismail, F. (2021). Optimization of lead extraction from an aqueous solution into an emulsified liquid membrane using a Box-Behnken design. *SYLWAN*, 165(12).
- [20] Droesbeke, J. J., Lejeune, M., & Saporta, G. (2006). Analyse statistique des données spatiales. Editions Technip.
- [21] Bahloul, L. (2016). Extraction des colorants par membrane liquide émulsionnée et Application des plans d'expériences (Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar de Annaba).
- [22] Jain, S., & Sharma, M. P. (2010). Biodiesel production from *Jatropha curcas* oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(9), 3140-3147.
- [23] Pullen J, Saeed K. Investigation of the factors affecting the progress of base-catalyzed transesterification of rapeseed oil to biodiesel FAME. *Fuel Process Technol* 2015;130:127–135.
- [24] Gumba RE, Saallah S, Misson M, Ongkudon CM, Anton A. Green biodiesel production: A review on feedstock, catalyst, monolithic reactor, and supercritical fluid technology. *Biofuel Res J* 2016;3:431–47. <https://doi.org/10.18331/BRJ2016.3.3>
- [25] Vicente, G., Martinez, M., & Aracil, J. (2007). Optimisation of integrated biodiesel production. Part I. A study of the biodiesel purity and yield. *Bioresource technology*, 98(9), 1724-1733.
- [26] Zaddem, M. (2014). Application de la méthode des surfaces de réponse pour l'optimisation du blanchiment du son de blé par du peroxyde d'hydrogène et son incorporation dans une farine de pain.

[27] Ardi, M. S., Aroua, M. K., & Hashim, N. A. (2015). Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42, 1164-1173.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Face à l'épuisement imminent des énergies fossiles et à leurs impacts environnementaux néfastes, la transition vers des sources d'énergie alternatives et durables devient une nécessité absolue. C'est dans ce contexte que notre projet de fin d'étude s'intéresse à la valorisation des huiles de friture usagées par le biais de la transestérification homogène. Notre objectif est de produire un biodiesel de qualité répondant aux normes en vigueur, contribuant ainsi à l'essor du monde des énergies vertes.

Afin d'atteindre notre objectif, nous avons mené une étude paramétrique approfondie en nous concentrant sur l'optimisation des paramètres influençant la transestérification et les caractéristiques du BD produit. Cette approche méthodique a permis d'explorer systématiquement l'impact de différents facteurs clés sur le processus et les résultats finaux.

Notre étude a permis de conclure les résultats suivants :

La température joue un rôle important dans la vitesse et l'efficacité de la réaction de transestérification. Une température trop basse peut ralentir la réaction, tandis qu'une température trop élevée peut favoriser la dégradation du biodiesel et la formation de sous-produits indésirables. Notre étude a déterminé la température optimale de 60°C, assurant un compromis optimal entre la vitesse de réaction et la qualité du biodiesel produit.

Le choix du catalyseur approprié est essentiel pour accélérer la réaction et maximiser le rendement en biodiesel. Les catalyseurs basiques, comme le KOH utilisé dans notre étude, sont généralement plus efficaces que les catalyseurs acides. Le méthanol, choisi comme alcool, s'avère être un choix efficace pour la transestérification en raison de sa vitesse de réaction rapide et de son bon rendement en biodiesel.

Passant à l'optimisation des paramètres réactionnels à l'aide du logiciel Minitab et du plan de Box-Behnken : Cette approche statistique a permis d'identifier le rapport huile/alcool optimal de 5:1 et la quantité optimale de catalyseur KOH de 0,75 g pour une réaction de 80 minutes et a donné un rendement de 98.5%. Les résultats ont également mis en évidence l'importance de l'interaction entre les paramètres, soulignant la nécessité d'une approche globale pour optimiser le processus.

La méthode de purification a sec s'est avérée la plus efficace pour éliminer les impuretés et produire un biodiesel aux caractéristiques proches de celles du diesel commercial. L'analyse spectrale IR a confirmé la pureté et la qualité du biodiesel produit.

La glycérine, sous-produit de la transestérification, a été valorisée par purification et récupération de l'alcool en excès. Cette approche durable minimise les déchets et permet de valoriser un sous-produit utile.

Cette étude démontre la faisabilité de la production de biodiesel de haute qualité à partir d'huiles de friture usagées, offrant une alternative durable et respectueuse de l'environnement aux combustibles fossiles. Les résultats obtenus apportent des informations précieuses pour l'optimisation des procédés de transestérification homogène et la valorisation des huiles usagées. Des recherches futures pourraient se concentrer sur l'échelle industrielle de la production de biodiesel, l'amélioration de la stabilité du biodiesel et l'exploration de nouvelles applications pour la glycérine valorisée.