



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université 20 août 1955-SKIKDA

Faculté de Technologie

Département de Pétrochimie

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

Master/ Diplôme startup (Arrêté ministériel n 1275)

Filière: Industries Pétrochimiques

Spécialité: Génie Pétrochimique

Thème

Production de biodiesel à partir d'huiles de friture usagées : étude de la transestérification par catalyse homogène et hétérogène à base de déchets de marbre et valorisation des coproduits.

Réalisé par:

- **LEMRAËT Maïssa**
- **KENOUZ Serine**

Encadré par:

- **Dr. BOULHNECHE Samia**
- **Dr.SAADI Chahrazed**

Année Universitaire 2025/2026

Résumé

Ce travail présente la production de biodiesel à partir d'huiles de friture usagées par réaction de transestérification. Une première synthèse a été réalisée à l'aide d'un catalyseur homogène (**KOH, 0,4 %**), dans des conditions optimales de **60 °C, 60 min** et un rapport molaire méthanol/huile de **10 :1**, permettant d'atteindre un rendement maximal de **97 %**. Par ailleurs, un catalyseur hétérogène à base de déchets de marbre calcinés a été développé et appliqué à la production du biodiesel, conduisant à un rendement maximal **de 93,9 % à 65 °C** pendant **2,5 h** avec un rapport molaire méthanol/huile **de 9 :1**. Ce catalyseur a également montré une bonne stabilité, avec une activité maintenue après **quatre** cycles de réutilisation. Les résultats obtenus ont montré que les propriétés du biodiesel produit sont conformes aux exigences des normes **ASTM**. Afin d'améliorer son comportement à basse température, l'additif **Keroflux** a été incorporé, ce qui a permis d'améliorer ses propriétés à froid. En outre, les coproduits issus de la réaction de transestérification ont été valorisés sous forme d'un savon liquide commercial.

Mots-clés : Biodiesel ; huiles de friture usagées ; transestérification ; déchets de marbre ; Keroflux ; valorisation.

Abstract

This study focuses on the production of biodiesel from waste cooking oil through the transesterification process. An initial synthesis was carried out using a homogeneous catalyst (**KOH, 0.4 wt%**) under optimal conditions of **60 °C**, **60 min**, and a methanol-to-oil molar ratio of **10 :1**, achieving a maximum yield of **97%**. In addition, a heterogeneous catalyst derived from calcined waste marble was developed and applied for biodiesel production, reaching a maximum yield of **93.9%** at **65 °C** over **2.5 h** with a methanol-to-oil molar ratio of **9 :1**. This catalyst also demonstrated good stability, maintaining its activity over four reuse cycles. The obtained results showed that the produced biodiesel properties comply with **ASTM standards**. To improve low-temperature performance, the Keroflux additive was incorporated, which enhanced its cold-flow properties. Furthermore, the by-products of the transesterification reaction were valorized into a commercial liquid soap.

Keywords : Biodiesel ; waste cooking oil ; transesterification ; waste marble ;

Keroflux ; valorisation.

تتناول هذه الدراسة إنتاج الديزل الحيوي من زيوت الطهي المستعملة من خلال تفاعل الأسترة التحويلية. تم إجراء تخليق أولي باستخدام محفز متجانس هيدروكسيد الصوديوم بنسبة 0.4% تحت شروط مثلى تتمثل في درجة حرارة 60°C ، وزمن تفاعل 60 دقيقة، ونسبة مولية ميثانول/زيت 10:1، مما سمح بالحصول على مردود أقصى قدره 97%. بالإضافة إلى ذلك، تم تطوير محفز غير متجانس يعتمد على نفايات الرخام المكلس وتطبيقه في إنتاج الديزل الحيوي، حيث تم تحقيق مردود أقصى قدره 93.9% عند درجة حرارة 65 °C خلال 2.5 ساعة وبنسبة مولية ميثانول/زيت 9:1. كما أظهر هذا المحفز استقراراً جيداً مع احتفاظه بنشاطه بعد أربع دورات إعادة استخدام. أظهرت النتائج أن خصائص الديزل الحيوي المنتج تتوافق مع المعايير ASTM. ولتحسين الأداء عند درجات الحرارة المنخفضة، تم إضافة المضاف Keroflux مما أدى إلى تحسين خصائص التدفق البارد. علاوة على ذلك، تم تثمين المنتجات الثانوية الناتجة عن تفاعل الأسترة التحويلية وتحويلها إلى صابون سائل تجاري. تُبرز هذه الدراسة إمكانية تثمين زيوت الطهي المستعملة ونفايات الرخام لإنتاج ديزل حيوي عالي الكفاءة، في إطار اقتصاد دائري وتنمية مستدامة.

الكلمات المفتاحية: الديزل الحيوي؛ زيوت الطهي المستعملة؛ الأسترة التحويلية هيدروكسيد الصوديوم؛ نفايات الرخام؛ محفز غير متجانس؛ إعادة الاستخدام؛ Keroflux ؛ التثمين.

Remerciements

Au terme de ce mémoire, nous tenons à exprimer notre gratitude avant tout à Allah le Tout-Puissant et le Miséricordieux, qui nous a accordé la santé, la volonté, le courage et la patience nécessaires pour mener à bien nos études et nos travaux de recherche.

Nous adressons nos sincères remerciements à Monsieur **Boulhoute S.**, ingénieur au niveau de la raffinerie, pour son aide, son temps et ses précieux conseils tout au long de notre stage au sein du laboratoire de la raffinerie **RA1K**. Nous remercions également toute l'équipe du laboratoire pour leur accompagnement et pour l'environnement de travail chaleureux et formateur qu'ils nous ont offert.

Nos remerciements vont aussi à notre promotrice, Madame **Samia Boulhneshe**, pour son encadrement, sa disponibilité et sa bienveillance durant toute la réalisation de ce mémoire.

Nous exprimons également notre reconnaissance à **Madame Chahrazed Saadi** pour son accompagnement, ses qualités humaines et scientifiques, ainsi que pour son soutien et ses encouragements depuis le début de notre parcours.

Un grand merci à Madame **Boussouf Ibtissem** pour son aide précieuse, son professionnalisme et le coup de pouce qu'elle nous a donné cette année, qui nous a permis de continuer et de finaliser ce travail.

Nous remercions également l'ensemble du personnel du département de pétrochimie, le chef de département, les ingénieurs de laboratoire ainsi que tous les employés pour leur accueil et leur accompagnement durant nos années d'études.

Nous exprimons notre reconnaissance au **Centre de Recherche et de Développement de Boumerdès** pour l'expérience enrichissante que nous y avons vécue, ainsi que pour les connaissances et compétences acquises tout au long de cette formation.

Nous adressons nos remerciements à **Monsieur Bendib Riyadh**, directeur de l'incubateur, pour avoir accepté et soutenu notre idée de projet, ainsi que pour ses conseils.

Nous remercions **Madame Saadi et Madame Nouara** pour leur temps, leur disponibilité

et leur sympathie lors de la correction de notre mémoire de startup.

Nous remercions également le père de mon amie **Amira Riadh** pour les opportunités de stage qu'il nous a offertes durant nos études.

Enfin, nous adressons notre gratitude à toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce mémoire.

Dédicace

À moi-même

Je dédie ce mémoire à moi-même, pour avoir tenu ce parcours avec responsabilité et avoir porté ce travail, parfois dans le doute et la fatigue, mais toujours jusqu'au bout.

À ma persévérance, ma volonté et mon courage, qui m'ont permis d'avancer dans mes études, de croire en mes ambitions et de surmonter les obstacles sur mon chemin.

Je suis fière de la force que j'ai trouvée en moi dans les moments difficiles, et du soutien que je me suis apporté quand tout semblait incertain.

Je suis fière de la femme que je suis devenue, Maïssa, le meilleur reste à venir.

À ma mère, ma meilleure amie

Tout ce que je pourrais écrire ne sera jamais assez pour te remercier.

Merci pour ton amour infini, tes sacrifices et ton soutien sans faille. Merci d'avoir toujours été derrière moi, de m'avoir portée dans les moments difficiles et de ne jamais m'avoir lâchée.

Ce diplôme est aussi le tien. Ta présence à chaque étape de ma vie, ton soutien et tes encouragements sont la raison pour laquelle j'en suis arrivée là aujourd'hui.

Je t'aime maman. J'espère que tu es fière de moi, et je te rendrai encore plus fière, c'est ma promesse.

À mon père

Je suis fière d'être ta fille et de porter le nom d'un homme comme toi. On me dit souvent que je te ressemble, dans ton calme, tes valeurs, tes principes et surtout dans le grand cœur que tu as.

Merci papa pour tout ce que tu fais pour moi, pour ton amour, tes efforts et ta présence à chaque étape de ma vie. Merci pour ta confiance et surtout pour avoir toujours cru en moi, même dans mes moments de doute.

À mon frère

Mon seul, mon bras droit... ta présence me donne du courage et de la force chaque jour. Merci d'être toujours là pour moi, dans mes moments de chute comme dans mes moments de joie, sans jamais me lâcher.

Je suis vraiment fière de l'homme que tu es. Continue comme ça, tu es un vrai héros à mes yeux.

À mes sœurs Selma et Loudjaine

Mes petites filles... votre présence m'apporte le bonheur, la joie et surtout la force qui me pousse à avancer et à donner le meilleur de moi-même.

Merci d'être là, de partager avec moi chaque moment, même les plus simples, et de m'offrir votre amour et votre soutien sans condition.

Je vous aime.

À mon proche

Merci d'avoir été là pour moi, d'avoir été un vrai pilier et un soutien sur lequel j'ai toujours pu compter.

Je suis sincèrement reconnaissante pour tout ce que tu as fait pour moi.

À mes amies

À ma meilleure amie Nour, ton écoute et ta présence ont été pour moi une vraie source de réconfort. Merci d'avoir toujours été là pour moi.

Maissa, mon amie d'enfance, merci pour la personne que tu es.

Ines, merci pour ton amitié sincère, tes conseils et les bons moments partagés.

Serine, ma binôme, je suis reconnaissante pour toutes les expériences et les aventures que nous avons partagées au long de ces 5 ans.

À vous toutes, je vous souhaite réussite et bonheur.

À l'âme de mes grands-parents et à toute ma famille,

À tous ceux que j'aime et à tous ceux qui m'aiment.

Maissa

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

À ma très chère Mère

Pour son amour, son soutien indéfectible et ses prières qui m'ont accompagnée tout au long de mon parcours. Merci pour tous tes sacrifices.

À mon très cher Père

Pour ses conseils, sa confiance et les valeurs qu'il m'a transmises. Merci pour tous tes efforts.

À ma très chère sœur Hafida

Pour son aide précieuse, ses encouragements et sa présence constante à mes côtés. Cette réussite est aussi la tienne.

À mes chers frères

Pour leur affection, leur soutien et leurs encouragements.

À mes amies proches Zahra et Oumaima

Pour leur amitié sincère, votre fidélité et tous les beaux souvenirs partagés ensemble.

À mes très chères amies Maissa et Ines

Pour les moments inoubliables vécus durant notre parcours universitaire. Une pensée particulière à ma binôme Maissa pour son sérieux et sa précieuse collaboration dans la réalisation de ce travail.

À toutes les personnes qui m'ont soutenue et encouragée

*De près ou de loin, par un mot, un geste ou une présence.
Votre confiance et votre bienveillance ont contribué à cette réussite.*

Et enfin, à moi-même

*Pour ma patience, ma détermination et ma persévérance malgré les difficultés rencontrées.
Pour avoir cru en mes capacités et poursuivi mes objectifs jusqu'au bout.
Je suis fière du chemin parcouru et de cette étape accomplie.*

Serine

Liste des abréviations

USLD	Ultra Low Sulfure Diesel (Diesel à Très Faible Teneur en Soufre).
AG	Acides Gras.
AGMI	Acides Gras Mono-insaturés.
AGPI	Acides Gras Polyinsaturés.
AGS	Acides Gras Saturés.
API	American Petroleum Institute.
ASTM	American Society for Testing and Materials.
BASF	Badische Anilin und Soda Fabrik.
BET	Brunauer–Emmett–Teller
CN	Cetane Number (Indice de Cétane).
CO	Monoxyde de Carbone.
CO₂	Dioxyde de Carbone.
COV	Composés Organiques Volatils.
DAG	Diacylglycérols
DG	Diglycérides
EN	Européen Standard (Norme Européenne).
FAME	Fatty Acid Methyl Esters (Esters Méthyliques d'Acides Gras).
FFA	Free Fatty Acids (Acides Gras Libres)
GES	Gaz à Effet de Serre.
GIEC	Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat.
GL	Glycérol
HC	Hydrocarbures Imbrûlés.
HCU	Huiles de Cuisson Usagées.
MAG	Monoacylglycérols
MG	Monoglycérides
NO_x	Oxydes d'Azote.
SEM	Scanning Electron Microscopy (Microscopie Électronique à Balayage)
SMP	Secondary Raw Material (Matière Première Secondaire).
SO_x	Oxydes de Soufre.
TAG	Triacylglycérols (Triglycérides).
TCAC	Taux de Croissance Annuel Composé.

Liste des abréviations

TGA	Thermogravimetric Analysis (Analyse Thermogravimétrique)
TLF	Température Limite de Filtrabilité.
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy (Spectroscopie de Photoélectrons X)

Liste des symboles

°C	Degré Celsius
h	Heure
min	Minute
s	Seconde
g	Gramme
kg	Kilogramme
mL	Millilitre
L	Litre
µm	Micromètre
nm	Nanomètre
g/cm³	Gramme par centimètre cube
mm²/s	Millimètre carré par seconde
m²/g	Mètre carré par gramme
mg KOH/g	Milligramme de KOH par gramme d'échantillon
wt%	Pourcentage massique
%	Pourcentage
ρ	Densité
η	Viscosité
T	Température
t	Temps
R	Rendement
M/H	Rapport molaire méthanol/huile
λ	Longueur d'onde
θ	Angle de diffraction
Δm	Variation de masse
ΔT	Variation de température

Listes des figures et des tableaux

Liste des figures

Figure I.1 : L'emplacement du gazole dans le processus de distillation atmosphérique	6
Figure I.2 : Représente la courbe de distillation ASTM D86[.....	9
Figure I.3 : Rapport d'essai d'un gasoil pour le marché national	14
Figure I.4 : Rapport d'essai d'un gasoil pour le marché national	15
Figure I.5 : BASF additif Keroflux®6103.	18
Figure II.1:Avantages et inconvénients des quatre générations de biocarburants	28
Figure II.2 : Processus globaux pour la production de biocarburants de deuxième génération	30
Figure III .1 : Structure générale des triglycérides des huiles végétales (R1, R2, R3 représentent les chaînes d'acides gras)	40
Figure III .2 : Illustration de processus de collecte et de traitement des huiles végétales usagées	49
Figure IV.1 : Réaction générale de transestérification de triglycérides avec un alcool (R-OH) avec R1, R2 et R3 des groupements alkyles présents dans les acides gras	64
Figure IV.2 : La structure des triglycérides.....	64
Figure IV.3 : Les trois étapes successives et réversibles de la réaction de transestérification.	66
Figure IV.4 : Réactions de saponification des triglycérides et de salification des acides gras libres en milieu basique	67
Figure IV.5 : Procédé de production de biodiesel à partir des huiles de friture usagées	72
Figure IV.6: Distribution de l'utilisation du glycérol dans les différentes industries	73
Figure IV.7 : Le glycérol, molécule plateforme pour la synthèse de nombreux produits.....	74
Figure V.1 : Différents types de catalyseurs homogènes et hétérogènes	77
Figure V.2 : Mécanisme de la réaction de transestérification des triglycérides par un alcool en présence d'un catalyseur basique.....	78
Figure V. 3 : Mécanisme de la transestérification acide des triglycérides conduisant à la formation de biodiesel.....	79
Figure V.4 : Mécanisme de réaction hétérogène de catalyse acide (L, site actif)	84
Figure V.5 : Catalyseurs de bases hétérogènes pour la synthèse du biodiesel	84
Figure V.6: Le marbre	85
Figure V.7 : Les déchets de marbre.....	85
Figure V.8 : Synthèse du biodiesel à l'aide d'un catalyseur de boue de marbre provenant de WCO	88
Figure V.9: Analyse XRD : a déchet de boue de marbre, b des déchets de boue de marbre calcinés.....	89
Figure V.10: Fraction cumulative conservée pour les boues de marbre calcinées.	90
Figure V.11 : Analyse SEM de la boue de marbre calcinée (CaO).	90
Figure V.12: Mécanisme de catalyse de CaO dans la transestérification des triglycérides	92
R1, R2 et R3 : Chaîne carbone des acides gras libres, R4 : Groupe alkyl de l'alcool	92
Figure VI.1 : Situation géographique de la RA1/k dans la zone industrielle de Skikda.	97
Figure VI.2: Organigramme générale de la Raffinerie de Skikda.....	97
Figure VI.3: Les différentes unités du complexe RA1/K.....	98
Figures VI.4 : l'Organigramme de la Raffinerie de Skikda, et organisation interne du laboratoire du RA1K.....	99
Figure VII.1 : Filtration d'un échantillon d'huile de cuisson usée (WCO) à l'aide d'un papier filtre.....	109
Figure VII.2: Centrifugeuse NCP TECH.	110
Figure VII.3 : BS&W d'huile de cuisson usagée.	111
FigureVII.4 : Densimètre DMA 48	112

Liste des figures

D'huile de cuisson usagée.	112
Figure VII.6: Viscosimètre CANON-FENSKE ROUTINE.	113
FigureVII.7 : Triturateur potentiométrique Metrohm pour la détermination de l'indice d'acide.	114
Figur VII.8 : Montage expérimental de la transestérification.	117
Figure VII.9 : La décantation de biodiesel après 24 h.	117
FigureVII.10 : étape de lavage.	118
Figure VII.11 : Produit final : le biodiesel.	119
Figure VII.12 : L'appareillage de la distillation ASTM D 86.....	125
Figure VII.14 : Échantillon de marbre à l'origine des déchets utilisés.	132
Figure VII.15 : Les déchets de marbre collectées sous forme de poudre.....	132
Figure VII.16 : Les déchets de marbre après calcination.	133
Figure VII.17 : Procédure de réaction de transestérification pour la production de biodiesel.	134
Figure VII.18 : Le savon liquide.	138

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Pouvoirs calorifiques massique et volumique de gazole (valeurs moyennes)...	10
Tableau I.2 : Spécification moyennes du gasoil.....	13
Tableau I.3 : Consommation du diesel en Algérie durant la période 2021–2024.....	20
Tableau I.4 : Prix du diesel en Algérie 17-oct-2022.	20
Tableau II.1 : Classification, produits et matières premières de différentes générations de biocarburants.....	27
Tableau II.2 : Procédés de technologies pour produire la première génération de biocarburants	29
Tableau II.3 : Comparaison des caractéristiques des biocarburants et des combustibles fossiles	31
Tableau II.4 : Production mondiale de biocarburants (en milliers de barils équivalent pétrole (BEP)).....	33
Tableau III .1 : Compositions en acides gras de quelques huiles végétales (en% du total des acides gras).....	40
Tableau III .2 : Acides gras continue dans les dérivés huiles comestibles.....	41
Tableau III .3 : La composition chimique des huiles alimentaires fabriquées en Algérie.	42
Tableau III .4 : Composition en acides gras des huiles de cuisson usagées (HCU).....	43
Tableau III .5 : Propriétés des échantillons d'huile de cuisson usagée.....	44
Tableau III .6 : Principales réactions chimiques responsables de la dégradation des huiles de friture.....	47
Tableau IV.1: Les normes EN14214 et ASTM D6751 relative au biodiesel.....	58
Tableau IV.2 : La comparaison de certains paramètres clés pour le carburant B100 par rapport au gazole	61
Tableau IV.3 : les recherches récentes sur la conversion WCO en biodiesel.	63
Tableau IV.4 : Exemples de catalyseurs basiques homogènes et hétérogènes utilisés dans la production de biodiesel.	70
Tableau V.1 : Les avantages et les inconvénients des catalyseurs basiques et acides	79
Tableau V.2 : La composition chimique des déchets de marbre.....	87
Tableau V.3 : Propriétés physiques et mécaniques	87
Tableau V.4 : Analyse de la surface spécifique (BET) des boues de marbre calcinées.....	91
Tableau VI.1 : Liste globale des analyses et normes utilisés au niveau de laboratoire de RA1K	100
Tableau VII.1 : Caractéristiques physiques de l'huile de cuisson usagée.....	113
Tableau VII.2 : Conditions opératoires choisies pour les quatre expériences réalisées à partir de 100 mL d'huile de cuisson usée (WCO).	116
Tableau VII.3 : Les rendements des 4 expériences.....	119
Tableau VII.4 : Résultats des caractéristiques physico-chimiques des 2 échantillons de biodiesel.	121
Tableau VII.5 : Volumes d'HCl des 2 échantillons.	122
Tableau VII.6: Distillation ASTM de biodiesel.	126
Tableau VII.7 : L'indice de cétane pour les 2 échantillons de biodiesel.	127
Tableau VII.8 : Les valeurs de point d'éclair pour l'échantillon 1 et 2.	129
Tableau VII.9: Les valeurs de point d'écoulement pour l'échantillon 1 et 2.....	131
Tableau VII.10 : Les résultats d'analyses d'addition (Masse volumique en kg/l) de Keroflux 6160 au biodiesel.	131
Tableau VII.11 : Les résultats d'analyses (Point d'écoulement) d'addition de Keroflux 6160 au biodiesel.	131
Tableau VII.12 : Propriétés mesurées du biodiesel.....	135

Tableau VII.14 : Matériel et ingrédients utilisés pour la fabrication du savon liquide.....	137
---	-----



Table de matière



Table de matière

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE I : CARACTERISTIQUES ET SPECIFICATIONS DE DIESEL

I.1. Introduction	5
I.2. Généralités sur le diesel.....	5
I.2.1. Définition.....	5
I.2.2. Origine et composition du gasoil.....	6
I.2.3. Types de gasoil et son utilisation.....	6
I.3. Propriétés du Gasoil	7
I.3.1. Propriétés physico-chimiques du gasoil	7
I.3.2. Propriétés à froid du gasoil.....	11
I.4. Spécifications du gasoil.....	13
I.5. La commercialisation de gazole selon la norme algérienne NA8110.....	14
I.6. Amélioration d'écoulement du gasoil	15
I.6.1. Addition du kérosène.....	16
I.6.2. KEROFLUX ®6103 comme additif pour l'amélioration du point d'écoulement du gazole	17
I.7. Production et consommation algérienne du carburant diesel.....	19
I.8. Conclusion.....	20

CHAPITRE II : LES BIOCARBURANTS

II.1. Introduction.....	22
II.2. Historique.....	23
II.3. Généralités sur les biocarburants	24
II.3.1. Définition des biocarburants	24
II.3. 2. Classification des biocarburants.....	24
II.3. 3. Avantages et inconvénients des quatre générations de biocarburants.....	28
II.3. 4.Types des biocarburants	28
II.4. Techniques pour produire de biocarburant	29
II.4. 1. Technique de production des biocarburants de première génération, produits à partir de matières végétales.....	29
II.4. 2. Technique de production des biocarburants de seconde génération	29
II.4. 3. Technique de production des biocarburants de troisième génération	30
II.4. 4. Technique de production des biocarburants de quatrième génération	30
II.5. Comparaison entre biocarburants et combustibles fossiles	31
II.6. Enjeux économiques et environnementaux	32
II.6. 1.Un intérêt environnemental relatif	32
II.6.2. Intérêts économiques.....	33
II.7. Politique nationale sur les biocarburants	33
II.8. Perspectives futures pour la production de biocarburants	34
II.9. Conclusion	35

CHAPITRE III : LA MATIERE PREMIERE : LES HUILES DE FRITURES USAGEES

III.1. Introduction	39
III.2. Généralité sur les huiles végétales.....	39

III.2.1. Définition	39
III.2.2. Composition et caractéristiques chimiques des huiles.....	40
III.2.3. La composition chimique des huiles alimentaires fabriquées en Algérie.....	41
III.3. Les huiles de friture usagées.....	42
III.3. 1.Définition	42
III.3. 2.Composition des huiles de friture	43
III.3. 3. Paramètres physico-chimiques des huiles végétales de friture usagées.....	45
III.3.5. Impact des huiles de friture usagées	48
III.3. 6.Valorisation des huiles alimentaires usagées	49
III.3. 7.Critères de choix de l'huile : Concurrence avec l'alimentation, prix et rentabilité	49
III.4. Conclusion	50
CHAPITRE IV : LE BIODIESEL	
IV.1. Introduction	53
IV.2. Généralités sur le biodiesel.....	53
IV.2. 1.Définition et origine de biodiésel	53
IV.2.2. Les caractéristiques physico-chimiques du biodiesel	53
IV.3. Mélanges de biodiesel-péto diesel	60
IV.4. Comparaison biodiesel - gazole	61
IV.5. Synthèse du biodiesel par transestérification à partir de WCO	62
IV.5. 1.Définition de la transesterification.....	63
IV.5. 2. Les matières premières et ses spécifications	64
IV.5. 3. Mécanisme de la réaction	65
IV.5. 4. Les facteurs influençant sur la réaction de transestérification.....	66
IV.5. 5. Processus de production du biodiesel par transestérification	71
IV.6. Conclusion.....	74
CHAPITRE V : LA CATALYSE HOMOGENE ET HETEROGENE(DECHETS DE MARBRE) DANS LA PRODUCTION DE BIODIESEL	
V.1.Introduction.....	76
V.2. La catalyse dans la réaction de transestérification.....	76
V.2.1. Mécanisme des catalyseurs basiques	77
V.2.2. Mécanisme des catalyseurs acide.....	78
V.2.3. Les avantages et les inconvénients des catalyseurs basiques et acides.....	79
V.3.Les catalyseurs homogènes.....	80
V.3.1. Les catalyseurs alcalins homogènes.....	80
V.3.2. Les catalyseurs acides homogènes	81
V.4.Les catalyseurs hétérogènes.....	81
V.4.1. Classification des catalyseurs hétérogènes	81
V.4.2. Propriétés générales des catalyseurs hétérogènes	82
V.4.3. Le mécanisme des catalyseurs hétérogènes	83
V.5.Les déchets de marbre comme catalyseur hétérogène dans la réaction de transestérification du biodiesel	84
V.5.1. Généralités sur les déchets de marbre	84
V.5.2. Synthèse du biodiesel à l'aide d'un catalyseur de boue de marbre provenant de WCO.	87
V.6. Conclusion	94

CHAPITRE VI : PRESENTATION DU COMPLEXE RA1/K –DEPARTEMENT LABORATOIRE

VI.1. Introduction	96
VI.1.1. Présentation de la Raffinerie de Skikda.....	96
VI.2. Présentation des unités de production	98
VI.3. Le laboratoire de la RA1/k	98
VI.4. Conclusion.....	106

CHAPITRE VII : PARTIE EXPERIMENTALE

VII .1. La collecte et le prétraitement des huiles de fritures usagées	109
VII .1. 1.Collecte d'échantillons	109
VII .1. 2.Caractérisations de l'huile de cuisson usagée	110
VII .2. Production du biodiesel par transestérification homogène	115
VII .3. La transestérification hétérogène utilisant les déchets de marbre comme catalyseur	132
VII .3.1. Collecte d'échantillons	132
VII .3.2. Préparation du Catalyseur	133
VII .3.3. Méthode de réaction transestérification	133
VII .3.4. Caractérisation du biodiesel	135
VII .4. La valorisation de co produit : la glycérine.....	137
VII .4.1. Fabrication de savon liquide avec glycérine brute et savon solide :	137
Conclusion générale	141
Les références bibliographiques.....	144

Introduction générale

Face à l'augmentation continue de la demande énergétique mondiale, à l'épuisement progressif des ressources fossiles et aux préoccupations environnementales croissantes liées aux émissions de gaz à effet de serre, la recherche de sources d'énergie renouvelables est devenue une priorité stratégique à l'échelle internationale. Le secteur des transports, fortement dépendant des carburants pétroliers, représente l'un des principaux contributeurs aux émissions polluantes et au réchauffement climatique. Dans ce contexte, les biocarburants apparaissent comme une alternative prometteuse permettant de concilier sécurité énergétique, développement durable et protection de l'environnement.

Parmi les différentes filières de biocarburants, le biodiesel occupe une place particulière grâce à sa biodégradabilité, sa faible toxicité et sa compatibilité avec les moteurs diesel conventionnels. Toutefois, l'utilisation d'huiles végétales vierges comme matière première soulève des préoccupations économiques et éthiques en raison de la concurrence potentielle avec les ressources alimentaires. Cette situation a conduit les chercheurs à s'orienter vers des matières premières alternatives, notamment les huiles de friture usagées, dont la valorisation permet simultanément de réduire les coûts de production et de limiter les impacts environnementaux associés à leur rejet.

Par ailleurs, la production du biodiesel repose majoritairement sur la réaction de transestérification catalysée par des bases homogènes, reconnues pour leur efficacité et leurs rendements élevés. Néanmoins, ces catalyseurs présentent plusieurs inconvénients liés aux étapes de séparation, à la génération d'effluents et à la difficulté de recyclage. À cet effet, le développement de catalyseurs hétérogènes issus de déchets industriels constitue une voie particulièrement attractive dans une perspective d'économie circulaire. Parmi les matériaux valorisables, les déchets de marbre représentent une ressource abondante susceptible d'être transformée en catalyseurs performants tout en contribuant à la réduction des déchets solides.

Dès lors, une question centrale se pose :

Comment produire un biodiesel de haute qualité à partir d'huiles de friture usagées tout en développant un procédé économiquement viable, respectueux de l'environnement et fondé sur la valorisation simultanée de déchets organiques et minéraux ?

Pour répondre à cette problématique, le présent travail s'est intéressé à la synthèse du biodiesel par transestérification d'huiles de friture usagées en utilisant, dans un premier temps,

un catalyseur homogène à base de KOH, puis un catalyseur hétérogène élaboré à partir de déchets de marbre calcinés. Une attention particulière a été portée à l'optimisation des conditions opératoires, à l'évaluation des performances catalytiques, à la caractérisation du biodiesel obtenu conformément aux normes en vigueur ainsi qu'à l'amélioration de ses propriétés à basse température. Dans une démarche de valorisation intégrée, les coproduits issus du procédé ont également été exploités pour la formulation d'un savon liquide commercial.

Afin d'atteindre ces objectifs, ce mémoire est structuré en deux parties complémentaires :

- La première partie est une revue de la littérature, elle contient six chapitres.
- La deuxième partie est la partie expérimentale et elle contient quatre parties.

Première partie :

Synthèse bibliographique

Chapitre I :

Caractéristiques et spécifications de diesel

Chapitre I : caractéristiques et spécifications de diesel

I.1. Introduction

Après l'évolution du moteur diesel, les diesels sont devenus les machines thermiques les plus utilisées, car ils consomment moins de combustible et présentent un meilleur rendement que les moteurs à carburateur. Le moteur diesel équipe actuellement la quasi-totalité des engins industriels, des camions routiers, des véhicules utilitaires ainsi qu'une grande partie du parc automobile particulier. Le gasoil s'impose ainsi comme le carburant numéro un de l'industrie moderne.

Cependant, avec des réglementations de plus en plus strictes concernant les émissions polluantes et une pression croissante en faveur du développement durable et de la transition énergétique, les carburants alternatifs et les nouvelles technologies énergétiques sont en train de transformer profondément le secteur des moteurs diesel.

Dans ce contexte, une question essentielle se pose : **le diesel est-il destiné à disparaître progressivement au profit de nouvelles sources d'énergie, ou restera-t-il encore, malgré les évolutions technologiques et environnementales, une source énergétique incontournable dans les années à venir ?**

Dans ce chapitre, nous présenterons une description générale du carburant diesel, en mettant en évidence ses caractéristiques physico-chimiques, ses propriétés à froid, sa composition, ses spécifications normatives, ainsi que les différentes approches utilisées pour son amélioration afin de répondre aux exigences actuelles de performance.

I.2. Généralités sur le diesel

I.2.1. Définition

Le gazole, également appelé diesel, est un type de carburant dérivé du pétrole brut. Il se présente sous la forme d'un liquide jaune clair, légèrement visqueux, composée d'un mélange d'hydrocarbures et distillant habituellement entre **190°C et 300 °C** à pression atmosphérique [1]. Il en résulte un mélange de chaînes carbonées qui contiennent pour la plus grande partie, entre **8 et 21** atomes de carbone par molécule. Il est destiné à l'alimentation des moteurs diesel, il est soumis à des contraintes de fabrication qui lui sont spécifiques [2].

Dans le schéma de raffinage, Le petro-diesel provient de la coupe moyenne de distillation atmosphérique directe du pétrole brut [3].

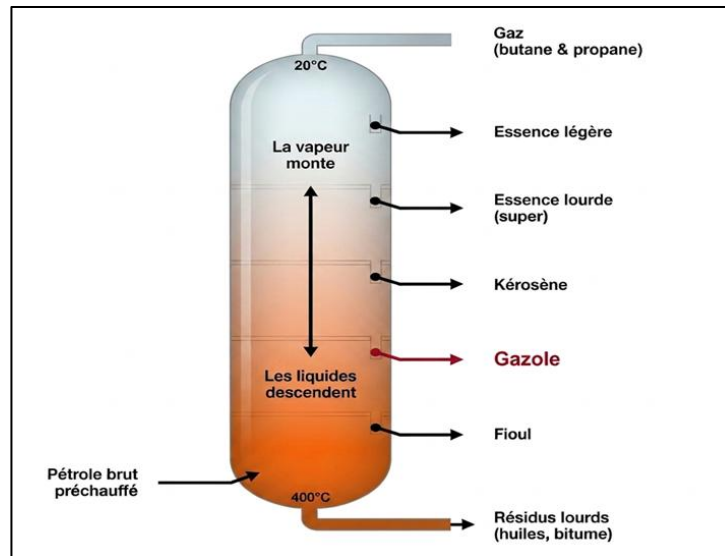


Figure I.1 : L'emplacement du gazole dans le processus de distillation atmosphérique [3].

I.2.2. Origine et composition du gasoil

Le diesel est un combustible dérivé de la distillation fractionnée du pétrole brut. Ce processus implique de chauffer le pétrole brut entre **200°C et 390°C** sous pression atmosphérique afin de séparer ses divers constituants. Se situant entre les fractions plus légères comme l'essence (**C₅-C₉**) et les plus lourdes comme les fiouls lourds [4].

Il est constitué principalement d'hydrocarbures environ **20 à 50 %** de paraffines, **30 à 40 %** de naphténiques et **10 à 30 %** d'aromatiques. La teneur en soufre dans le gazole routier a été réduite à moins de **10 ppm**, conformément aux normes environnementales européennes (**EN 590**), pour limiter les émissions de polluants [5].

Les hydrocarbures composent des chaînes carbonées allant généralement de **C₁₀ à C₂₂**. On distingue dans sa composition des fractions légères (**C₅-C₉**), qui sont plus volatiles, ce qui facilite le démarrage à froid. Cependant, elles ont une densité énergétique inférieure et un pouvoir lubrifiant limité. Les fractions lourdes (**C₅-C₉**), pour leur part, offrent une lubrification améliorée et une combustion plus stable, cependant elles sont également plus polluantes en cas de combustion incomplète [5].

I.2.3. Types de gasoil et son utilisation

- **Gazole à très faible teneur en soufre (ULSD)** : Contient moins de soufre, réduit les émissions polluantes, optimise le rendement moteur et l'efficacité énergétique.

Disponible en grades **1-D, 2-D, ou 4-D** [5] :

- **Gazole 1-D (Diesel 1) :** Combustible léger, à faible paraffine et soufre, très volatil, efficace par temps froid (point de congélation jusqu'à **-40 °C**). Conçu pour les véhicules de commerce, les camions, résistant au froid et garantissant un démarrage facile en hiver.
 - **Gazole 2-D (Diesel 2) :** Carburant plus lourd, plus visqueux, avec une meilleure lubrification, mais plus sensible au gel en hiver (point de congélation entre **-28 °C et -7 °C**). Plus économique et économe en énergie, destiné à un usage général pour les véhicules diesel, les générateurs, utilisé toute l'année, particulièrement adapté aux climats tempérés.
 - **Gazole 4-D (Diesel 4) :** Mélange de distillats et de fioul résiduel, plus visqueux, moins volatil, utilisé pour moteurs lents à forte charge. Moins adapté au froid, utilisé pour les équipements lourds, moteurs stationnaires, marins ou hors-route.
- **Gazole teinté (Dyed Diesel) :** Coloré en rouge, réservé aux véhicules tout-terrain (utilisés dans l'agriculture ou les chantiers), généralement exonéré de taxes. Il est interdit de l'utiliser sur la route [5].
- **Biodiesel :** Carburant renouvelable dérivé d'huiles végétales ou de graisses animales, généralement associé aux gazoles conventionnels pour minimiser les émissions et optimiser la lubrification afin de diminuer l'impact environnemental et améliorer la lubrification. Toutefois, leur usage doit être fait avec soin en fonction des types de moteurs [6].

I.3. Propriétés du Gasoil

Tout comme pour tous les types de combustibles, les caractéristiques d'un produit déterminent sa capacité à remplir une fonction déclarée. Une fois que les caractéristiques nécessaires sont identifiées, elles sont vérifiées par des tests appropriés et des analyses.

I.3.1. Propriétés physico-chimiques du gasoil

I.3.1.1. La densité (ou poids spécifique)

La densité (ou poids spécifique) est un indicateur de la masse par unité de volume du carburant diesel. Dans les pays à climat tempéré, la densité du gasoil à **15°C** devrait se situer entre **0,820** et **0,860**. La fixation d'une valeur minimale de la densité se justifie par le souci

d'obtenir une puissance maximale suffisante pour le moteur, au moyen d'une pompe d'injection dont le réglage de débit s'effectue en volume ; plus la densité du gasoil est élevée, plus la quantité d'énergie délivrée à pleine charge est importante. Par ailleurs, on impose une limite maximale à la densité, afin de réduire les émissions de certains polluants et d'éviter la formation de fumées noires, à pleine charge [7].

I.3.1.2. Viscosité

La viscosité conditionne l'écoulement et la finesse de la pulvérisation dont dépendra la qualité de la combustion. On peut la caractériser comme la totalité des phénomènes de résistance à l'écoulement. Conforme aux normes **ASTM D 445** et **NF EN ISO 3104**. Dans les nations européennes à climat tempéré, la viscosité du diesel, évaluée à **40°C**, doit se situer entre **2,00** et **4,50 mm²/s** [1].

I.3.1.3. Volatilité

Elle est exprimée par deux caractéristiques : la courbe de distillation et le point d'éclair.

a. Point d'éclair

Le point d'éclair du gasoil est la température minimale à laquelle les vapeurs libérées par le produit forment avec l'air un mélange susceptible de donner une flamme de courte durée à l'approche d'une flamme. C'est un indicateur de la présence de légers et il permet d'établir jusqu'à quelle température un produit peut être chauffé en toute sécurité. Il définit donc les bornes de l'explosivité et les températures d'auto-inflammation.

Le test du point d'éclair est un critère de sécurité essentiel lors des procédures de stockage et de distribution. On peut établir le point d'éclair en utilisant les méthodes de test suivantes (**ASTM D-56, ASTM D-93, ASTM D-3828, IP 34, IP 170, IP 303**) ; selon la norme **ASTM D-93**, sa valeur serait estimée entre **52** et **66 °C** [8].

b. Courbe de distillation

Le processus de combustion est directement affecté par la courbe de distillation du carburant, qui est définie selon la méthode employée (**ASTM D86, IP123**). En raison des propriétés de volatilité particulières du diesel, l'utilisation d'un injecteur spécifique pour une injection à haute pression et la création de fines gouttelettes sont indispensables.

La norme européenne (**EN 590**) fie trois critères, relatifs aux valeurs des fractions distillées à température donnée. Notons que le point initial et le point final ne font pas l'objet de spécifications, car leur détermination n'est généralement pas très précise. Ainsi, la fraction

distillée doit être [8] :

- Inférieure à **65%** pour une température de **250 °C**.
- Supérieure à **85%** pour une température de **350 °C**.
- Supérieure à **95%** pour une température de **370 °C**.

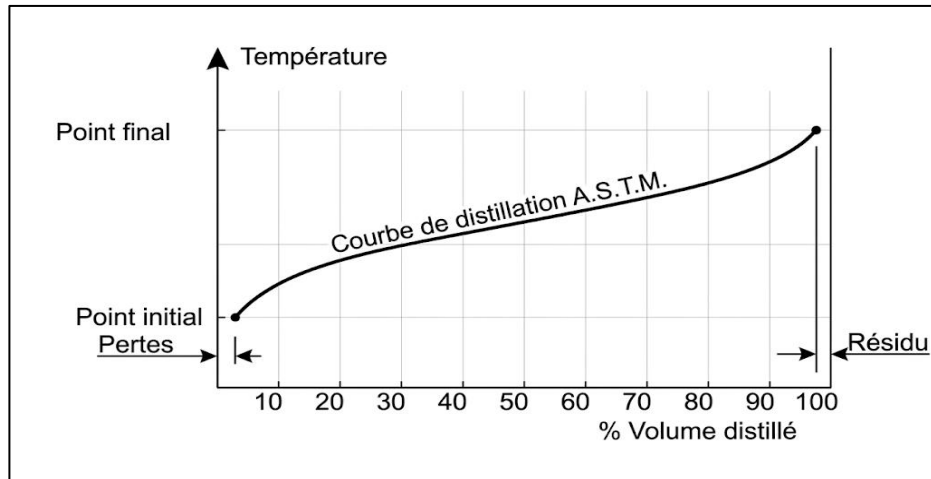


Figure I.2 : Représente la courbe de distillation ASTM D86[8].

I.3.1.4. L'indice de cétane

L'indice de cétane évalue la capacité d'un carburant à s'enflammer sur une échelle de **0** à **100**. Il est particulièrement important pour les moteurs Diesel où le carburant doit s'auto enflammer sous l'effet de la compression. Un carburant à haut indice de cétane est caractérisé par sa facilité à s'auto-allumer.

Dans le moteur diesel, le gazole doit avoir une structure chimique propice à l'auto-inflammation, avec un indice de cétane supérieur à **50** selon les normes européennes pour les zones tempérées. Les stations-service affichent généralement des valeurs entre **49** et **55**. Un indice de cétane élevé améliore le démarrage, réduit le bruit au ralenti à froid, et diminue les émissions de fumées noires et de polluants à l'échappement.

Il peut être difficile d'atteindre l'indice de cétane minimal requis par le simple mélange des produits de raffinerie, ce qui amène souvent à utiliser des additifs appelés pro cétane. La relation entre l'indice de cétane et la nature chimique du gasoil peut être exprimée par l'indice Diesel, qui est souvent confondu avec l'indice de cétane. Cet indice est fonction de deux propriétés mesurables : la densité en degré **A.P.I (American Petroleum Institute)** et le point d'aniline (température de dissolution d'un mélange de gasoil et d'aniline pure) [9].

On définit ainsi, l'indice Diesel par la relation suivante :

$$\text{Indice Diesel} = \frac{\text{point aniline } (^{\circ}\text{F}) \times \text{densité } (^{\circ}\text{A. P. I})}{100}$$

Notons que contrairement à l'indice cétane, l'indice Diesel ne fait pas partie des spécifications **ASTM** du gasoil. On calcule l'indice de cétane du gasoil selon la méthode **ASTM D976** à partir de l'équation suivante [9] :

$$\text{Indice de cétane} = 454.74 - 1641.416d + 774.74d^2 - 0.554B + 97.803(\log B)^2$$

Où :

d : densité à **15°C** (-)

B : point **50 %** de la distillation **ASTM** (**°C**)

I.3.1.5. Le pouvoir calorifique

Le pouvoir calorifique massique ou volumique représente la quantité de chaleur libérée par unité de masse ou de volume du combustible, lors de la réaction chimique de combustion complète. Le carburant est pris, sauf mention contraire, à l'état liquide et à une température de référence généralement **20°C**. En outre, la valeur calorifique (chaleur de combustion) diminue avec l'augmentation de la densité ou la spécifique gravité. Toutefois, le pouvoir calorifique exprimé par volume de carburant augmente avec une augmentation de la densité ou la spécifique gravité [8].

Tableau I.1 : Pouvoirs calorifiques massique et volumique de gazole (valeurs moyennes) [8].

Produit	Pouvoir calorifique à 25 C°	
	Massique (kJ/kg)	Volumique (kJ/L)
Gazole	42600	35800

I.3.1.6. Teneur en cendre

Ce sont les sels et oxydes minéraux restants après la combustion complète du Gas-oil incluent principalement le silicium, le fer, le calcium, le sodium et le vanadium, ce dernier pouvant représenter jusqu'à **50 %** des cendres totales dans certains cas. La concentration de ces minéraux indique la quantité de résidu solide laissée dans les cylindres lors d'une combustion optimale, avec une limite à ne pas dépasser de **0,01 %** en poids selon les normes **NF T 60-111**

et ASTM D 482[1].

I.3.1.7. Teneur en soufre

La teneur en soufre dans le gasoil, suivant les normes **NF EN ISO 20847**, est cruciale pour déterminer la quantité de soufre présent. Les composés sulfurés, quel que soit leur type, entraînent une corrosion des chemises à froid due à l'acide sulfurique dilué. Cela affecte la formation ainsi que la dureté des dépôts, produisant un vernis qui entrave le bon fonctionnement des segments.

Selon les normes **ASTMD 4294**, la teneur en soufre du gasoil doit être inférieure à **50 ppm** après **2005**, et à **10 ppm** après **2009**, conformément aux réglementations européennes [1].

I.3.1.8. Odeur et apparence

La couleur du gasoil est un indicateur de contamination et du degré de raffinage, devant être inspectée visuellement. La couleur doit respecter une spécification maximale de **2,5** selon les normes **ASTM D1500**, avec le gasoil se présentant comme jaune clair. Diverses échelles comme **ASTM D-156** et **ASTM D-1544** sont utilisées pour sa détermination. Le gasoil peut également contenir des contaminants tels que les Mercaptans, responsables d'odeurs désagréables [9].

I.3.2. Propriétés à froid du gasoil

Les propriétés du diesel à basse température influencent davantage son utilisation que son comportement lors de la combustion. Cependant, nous les examinerons ici en raison de leur très forte implication dans l'utilisation satisfaisante du carburant.

Les paraffines pures cristallisent en fonction de la longueur de leur chaîne carbonée dans l'une des structures suivantes : monoclinique (plus de **26** atomes de carbone), triclinique (moins de **26** atomes de carbone) et orthorhombique pour les hydrocarbures primaires. Toutefois, dans un mélange tel que le gasoil, les paraffines se cristallisent en une structure orthorhombique ou hexagonale [10].

I.3.2.1. Point d'écoulement

Le point d'écoulement est la température la plus basse à laquelle le gasoil est encore susceptible de couler. Lorsque le gasoil circule dans le circuit d'alimentation du moteur il doit traverser un filtre à mailles très fines (quelques micromètres) avant de pénétrer dans la pompe d'injection, car celle-ci constitue un organe d'une très grande précision mécanique dont le bon

fonctionnement risquerait d'être perturbé par des impuretés et des particules en suspension dans le liquide. Contrairement aux autres carburants pétroliers tels que l'essence et le kérosène, le diesel perd sa clarté et sa fluidité à basse température (à partir de 0°C). Ce phénomène résulte de l'émergence de cristaux dans le carburant, dont leur présence peut entraîner différentes complications telles que le colmatage du filtre, le désamorçage de la pompe d'injection, etc. Ces points mettent en évidence la nécessité d'une régulation très rigoureuse du comportement des moteurs diesel à froid, bien que certaines innovations technologiques (comme le réchauffement des filtres sur les véhicules plus récents) aident à réduire les dangers liés aux incidents opérationnels. On utilise diverses procédures standardisées pour évaluer le comportement du gasoil à basse température. Elles mènent à l'établissement du point de trouble, du point d'écoulement et de la température limite de filtrabilité [7].

I.3.2.2. Point de trouble

Le point de trouble d'un carburant Diesel est un guide à la température à laquelle elle obstrue les systèmes de filtrage et de limiter le débit. L'importance du point de trouble est accrue pour les carburants utilisés dans les moteurs Diesel à haute vitesse, principalement en raison de l'évolution vers l'installation de filtres plus raffinés sur ces moteurs. Un filtre plus fin est susceptible de se briser plus aisément lorsque confronté à de petites particules de cire. Plus le filtre est fin plus il sera cassé facilement par de petites quantités de précipités de cire.

Dans la méthode de test simple du point de congélation (**ASTM D-2500**), l'échantillon est d'abord chauffé à une température supérieure au point de trouble puis refroidie à une vitesse spécifiée et examinés périodiquement. La température à laquelle un flou est d'abord observé sur le fond du récipient d'essai est inscrite comme point de trouble [7].

I.3.2.3. La température du point de la filtrabilité

La température du point de la filtrabilité est adaptée pour estimer la température minimale à laquelle un combustible Diesel introduit le trouble libre dans certains systèmes à carburant (**ASTM D-6371, IP 309**). Dans ce test, un échantillon de combustible est refroidi à intervalles de 1°C et aspiré dans une pipette sous vide contrôlé à travers un filtre. La procédure est répétée à chaque degré de refroidissement jusqu'à ce que des cristaux de cire se forment suffisamment pour ralentir l'écoulement, rendant le temps de remplissage supérieur à **60** secondes, ou empêchant le retour complet du combustible dans le récipient après un refroidissement de 1°C [7].

I.4. Spécifications du gasoil

Généralement les spécifications du gasoil sont classées dans le tableau suivant :

Tableau I.2 : Spécification moyennes du gasoil [11-13].

Caractéristique moyennes	Unités	Valeur	Normes
Couleur	kg/ m ³	2,5 max	ASTM D1500
Densité 15/4	g/cm ³	0,820 à 0,860	ASTM D4052
Distillation	PI	178	ASTM D86
	30% vol	250 min	
	85% vol	350	
	95% vol	370	
	PF	385 max	
Point d'éclair	°C	52 à 66 min	ASTM D93
Point d'écoulement 01/11 au 31/03	°C	-12 max	ASTM D97
Point d'écoulement 01/04 au 31/10	°C	-9max	ASTM D97
Indice de cétane	-	45 à 50 min	ASTM D976
Teneur en cendre	%Pds	0,01 max	ASTM D482
Teneur en eau	%Vol	0,05	ASTM D95
Viscosité à 40°C	Sct	2 à 9 max	ASTM D445
Teneur en soufre	%Pds	0,2 max	ASTM D4294
Acidité	mg KOH/g	1,5 max	ASTM D 664
Pouvoir calorifique	kJ/kg	43 000	ASTM D-240
Carbone résidu 10% de Conradson	%pds	0,15 à 0,2	ASTM D 189
Carbone résidu 10% de Ramsbottom	%pds	0,02	ASTM D 524
Point de trouble	°C	été +4 interm -3 hiver -7	ASTM D2500
Point de congélation	°C	0 à -15	ASTM D5972
Point de filtrabilité	°C	0 à -20	ASTM D6371
Corrosion sue lame de cuivre	-	négatif	ASTM D130
Stabilité à l'oxydation	g/cm ³	25	ASTM D2274
Teneur en sédiment	%Pds	0,01	ASTM D473

I.5. La commercialisation de gazole selon la norme algérienne NA8110

Avant 2023 le gasoil a été commercialisé selon la norme algérienne NA8110 délivré avec un certificat de qualité ou un rapport d'essai établi par le laboratoire de la raffinerie de Skikda :

 sonatrach Raffinerie de Skikda RA1K Département : Laboratoire	RAPPORT D'ESSAI Rapport N° : 350/G/2022 Rév.00 Délivré le : 14/07/2022	 ALGERAC المؤسسة الجزائرية للاعتماد Organisme Algérien d'Accréditation Essais 1-2-016																																																																																	
GAS-OIL (Marché national) Spécifications: NA8110 Références: S.78 Date de réception: 11/07/2022 Date d'analyse: 11/07/2022 Moyen de transfert (Pipe/Navire/Caboteur) : PIPE Destination: DEPOT DE KHROUR																																																																																			
<table border="1"> <thead> <tr> <th>CARACTÉRISTIQUES</th> <th>UNITÉS</th> <th>MÉTHODES D'ESSAI</th> <th>NORMES ALGÉRIENNES</th> <th>LIMES</th> <th>RÉSULTATS</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>COULEUR</td> <td></td> <td>ASTMD1500</td> <td>NA1145</td> <td>2.5 MAX.</td> <td>0.5</td> </tr> <tr> <td>(*)MASSE VOLUMIQUE A 15°C</td> <td>Kg/L</td> <td>ASTM D1298-12b(2017)</td> <td>NA417</td> <td>0.810-0.660</td> <td>0.8186 ±0.0013</td> </tr> <tr> <td rowspan="3">(*)DISTILLATION MANUELLE</td> <td>65 %VOL</td> <td rowspan="3">ASTM D86-20b</td> <td rowspan="3">NA1445</td> <td>250 MIN.</td> <td>279 ±1.9</td> </tr> <tr> <td>90 %VOL</td> <td>350 MAX.</td> <td>346 ±3.3</td> </tr> <tr> <td>PF %VOL</td> <td>390 MIN.</td> <td>381 ±3.3</td> </tr> <tr> <td>(*)VISCOSITÉ A 20°C</td> <td>cSt</td> <td>ASTM D445-21⁶¹</td> <td>NA 1443</td> <td>9MAX.</td> <td>3.273 ±0.010</td> </tr> <tr> <td>TENEUR EN SOUFRE,</td> <td>% Pds</td> <td>ASTM D1552</td> <td>NA 8116</td> <td>0.25 MAX.</td> <td>0.0400</td> </tr> <tr> <td>TENEUR EN CENDRES</td> <td>% Pds</td> <td>ASTM D482</td> <td>NA 1660</td> <td>IND</td> <td>TND</td> </tr> <tr> <td>TENEUR EN EAU</td> <td>% Pds</td> <td>ASTM D95</td> <td>NA 421</td> <td>IND</td> <td>TND</td> </tr> <tr> <td>(*) POINT D'ÉCLAIR MANUEL</td> <td>°C</td> <td>ASTMD 93-20</td> <td>NA 2658</td> <td>55 MIN.</td> <td>62 ±3.8</td> </tr> <tr> <td>(*) POINT D'ÉCLAIR AUTOMATIQUE</td> <td>°C</td> <td>ASTMD 93-20</td> <td>NA 2658</td> <td>55 MIN.</td> <td>/ ±3.9</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">POINT D'ÉCOULEMENT</td> <td>HIVER: 11/11 AU 30/03</td> <td rowspan="2">ASTM D 97</td> <td rowspan="2">NA 2660</td> <td>-12 MAX.</td> <td>/</td> </tr> <tr> <td>ÉTÉ: 1/04 AU 30/10</td> <td>-7 MAX.</td> <td>-12</td> </tr> <tr> <td>INDICE DE CETANE</td> <td></td> <td>ASTMD 976</td> <td>NA 8117</td> <td>48 MIN.</td> <td>55.07</td> </tr> </tbody> </table>			CARACTÉRISTIQUES	UNITÉS	MÉTHODES D'ESSAI	NORMES ALGÉRIENNES	LIMES	RÉSULTATS	COULEUR		ASTMD1500	NA1145	2.5 MAX.	0.5	(*)MASSE VOLUMIQUE A 15°C	Kg/L	ASTM D1298-12b(2017)	NA417	0.810-0.660	0.8186 ±0.0013	(*)DISTILLATION MANUELLE	65 %VOL	ASTM D86-20b	NA1445	250 MIN.	279 ±1.9	90 %VOL	350 MAX.	346 ±3.3	PF %VOL	390 MIN.	381 ±3.3	(*)VISCOSITÉ A 20°C	cSt	ASTM D445-21 ⁶¹	NA 1443	9MAX.	3.273 ±0.010	TENEUR EN SOUFRE,	% Pds	ASTM D1552	NA 8116	0.25 MAX.	0.0400	TENEUR EN CENDRES	% Pds	ASTM D482	NA 1660	IND	TND	TENEUR EN EAU	% Pds	ASTM D95	NA 421	IND	TND	(*) POINT D'ÉCLAIR MANUEL	°C	ASTMD 93-20	NA 2658	55 MIN.	62 ±3.8	(*) POINT D'ÉCLAIR AUTOMATIQUE	°C	ASTMD 93-20	NA 2658	55 MIN.	/ ±3.9	POINT D'ÉCOULEMENT	HIVER: 11/11 AU 30/03	ASTM D 97	NA 2660	-12 MAX.	/	ÉTÉ: 1/04 AU 30/10	-7 MAX.	-12	INDICE DE CETANE		ASTMD 976	NA 8117	48 MIN.	55.07
CARACTÉRISTIQUES	UNITÉS	MÉTHODES D'ESSAI	NORMES ALGÉRIENNES	LIMES	RÉSULTATS																																																																														
COULEUR		ASTMD1500	NA1145	2.5 MAX.	0.5																																																																														
(*)MASSE VOLUMIQUE A 15°C	Kg/L	ASTM D1298-12b(2017)	NA417	0.810-0.660	0.8186 ±0.0013																																																																														
(*)DISTILLATION MANUELLE	65 %VOL	ASTM D86-20b	NA1445	250 MIN.	279 ±1.9																																																																														
	90 %VOL			350 MAX.	346 ±3.3																																																																														
	PF %VOL			390 MIN.	381 ±3.3																																																																														
(*)VISCOSITÉ A 20°C	cSt	ASTM D445-21 ⁶¹	NA 1443	9MAX.	3.273 ±0.010																																																																														
TENEUR EN SOUFRE,	% Pds	ASTM D1552	NA 8116	0.25 MAX.	0.0400																																																																														
TENEUR EN CENDRES	% Pds	ASTM D482	NA 1660	IND	TND																																																																														
TENEUR EN EAU	% Pds	ASTM D95	NA 421	IND	TND																																																																														
(*) POINT D'ÉCLAIR MANUEL	°C	ASTMD 93-20	NA 2658	55 MIN.	62 ±3.8																																																																														
(*) POINT D'ÉCLAIR AUTOMATIQUE	°C	ASTMD 93-20	NA 2658	55 MIN.	/ ±3.9																																																																														
POINT D'ÉCOULEMENT	HIVER: 11/11 AU 30/03	ASTM D 97	NA 2660	-12 MAX.	/																																																																														
	ÉTÉ: 1/04 AU 30/10			-7 MAX.	-12																																																																														
INDICE DE CETANE		ASTMD 976	NA 8117	48 MIN.	55.07																																																																														
Légende : TND Teneur non décelable. • Seuls les essais repérés par (*) sont effectués sous le couvert de l'accréditation. • Produit conforme aux spécifications : ☐Oui ☐Non • Les résultats du présent rapport ne se rapportent qu'à l'objet soumis à l'essai. • Le rapport d'essai ne doit pas être reproduit sans l'autorisation du laboratoire.																																																																																			
Visa du Responsable Laboratoire																																																																																			

Figure I.3 : Rapport d'essai d'un gasoil pour le marché national [7].

A partir du premier 2023, ils ont changé le rapport d'essai selon le règlement N°2022 1247/ARH/RE de l'autorité de régulation des hydrocarbures (ARH) : (Règlement technique relatif aux spécifications techniques du gasoil sur la marche nationale).

 سوناطراك sonatrach Raffinerie de Skikda RA1K Département : Laboratoire	RAPPORT D'ESSAI Edition N° : 01 Date d'effet : 14/06/2023 Rapport N° 277/G/2023 Rév.00 Délivré le : 14/06/2023	 ALGERAC الهيئة الجزائرية للاعتماد Organisme Algérien d'Accréditation Essais 1-2-016																																																																																	
GAS-OIL (Marché national)																																																																																			
Spécifications : NA8110 Références : S.78 Date de réception : 12/06/2023 Date d'analyse : 12/06/2023 Moyen de transfert (Pipe/Navire/Caboteur) : PIPE Destination : DEPOT DE SKIKDA																																																																																			
<table border="1"> <thead> <tr> <th>CARACTÉRISTIQUES</th> <th>UNITÉ</th> <th>MÉTHODE D'ESSAI</th> <th>NORME ALGÉRIENNE</th> <th>LIMITES</th> <th>RÉSULTATS</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>(*) MASSE VOLUMIQUE A 15°C</td> <td>Kg/l</td> <td>ASTM D1298-12b (2017) e¹</td> <td>NA417</td> <td>0.810– 0.860</td> <td>0.8211 ±0.0009</td> </tr> <tr> <td rowspan="3">(*) DISTILLATION MANUELLE</td> <td>65 % Vol</td> <td rowspan="3">ASTMD 86-23</td> <td rowspan="3">NA1445</td> <td>250 Min.</td> <td>264 ±1.8</td> </tr> <tr> <td>90 % Vol</td> <td>360 Max.</td> <td>347 ±4.1</td> </tr> <tr> <td>PF % Vol</td> <td>390 Max.</td> <td>375 ±4.3</td> </tr> <tr> <td>(*) VISCOSITÉ A 40°C</td> <td>Cst</td> <td>ASTM D 445-21e²</td> <td>/</td> <td>2 MIN-9 MAX.</td> <td>2.324 ±0.03</td> </tr> <tr> <td>TENEUR EN SOUFRE</td> <td>% pds</td> <td>ASTM D 4294</td> <td>/</td> <td>0.25 MAX.</td> <td>0.040</td> </tr> <tr> <td>TENEUR EN CENDRES</td> <td>% pds</td> <td>ASTM D 482</td> <td>/</td> <td>TND</td> <td>TND</td> </tr> <tr> <td>TENEUR EN EAU</td> <td>% vol</td> <td>ASTM D 95</td> <td>NA 421</td> <td>TND</td> <td>TND</td> </tr> <tr> <td>(*) POINT D'ECLAIR MANUEL</td> <td>°C</td> <td>ASTM D 93-20</td> <td>NA 2658</td> <td>55 Min.</td> <td>62 ±4.1</td> </tr> <tr> <td>(*) POINT D'ECLAIR AUTOMATIQUE</td> <td>°C</td> <td>ASTM D 93-20</td> <td>NA 2658</td> <td>55 Min.</td> <td>/ ±4.2</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">TEMPÉRATURE LIMITE DE FILTRABILITÉ</td> <td>HIVER : 1/11 AU 31/03</td> <td rowspan="2">ASTM D 6371</td> <td rowspan="2">/</td> <td>-5 MAX.</td> <td>/</td> </tr> <tr> <td>ÉTÉ : 1/04 AU 31/10</td> <td>5 MAX</td> <td>-7</td> </tr> <tr> <td>INDICE DE CETANE</td> <td>/</td> <td>ASTMD D 976</td> <td>NA 8117</td> <td>48 Min</td> <td>53.88</td> </tr> <tr> <td>CARBONE CONRADSON</td> <td>% pds</td> <td>ASTM D189</td> <td>/</td> <td>0.3 MAX</td> <td>TND</td> </tr> </tbody> </table>	CARACTÉRISTIQUES	UNITÉ	MÉTHODE D'ESSAI	NORME ALGÉRIENNE	LIMITES	RÉSULTATS	(*) MASSE VOLUMIQUE A 15°C	Kg/l	ASTM D1298-12b (2017) e ¹	NA417	0.810– 0.860	0.8211 ±0.0009	(*) DISTILLATION MANUELLE	65 % Vol	ASTMD 86-23	NA1445	250 Min.	264 ±1.8	90 % Vol	360 Max.	347 ±4.1	PF % Vol	390 Max.	375 ±4.3	(*) VISCOSITÉ A 40°C	Cst	ASTM D 445-21e ²	/	2 MIN-9 MAX.	2.324 ±0.03	TENEUR EN SOUFRE	% pds	ASTM D 4294	/	0.25 MAX.	0.040	TENEUR EN CENDRES	% pds	ASTM D 482	/	TND	TND	TENEUR EN EAU	% vol	ASTM D 95	NA 421	TND	TND	(*) POINT D'ECLAIR MANUEL	°C	ASTM D 93-20	NA 2658	55 Min.	62 ±4.1	(*) POINT D'ECLAIR AUTOMATIQUE	°C	ASTM D 93-20	NA 2658	55 Min.	/ ±4.2	TEMPÉRATURE LIMITE DE FILTRABILITÉ	HIVER : 1/11 AU 31/03	ASTM D 6371	/	-5 MAX.	/	ÉTÉ : 1/04 AU 31/10	5 MAX	-7	INDICE DE CETANE	/	ASTMD D 976	NA 8117	48 Min	53.88	CARBONE CONRADSON	% pds	ASTM D189	/	0.3 MAX	TND	Légende : TND Teneur non décelable. • Seuls les essais repérés par (*) sont effectués sous le couvert de l'accréditation. • Produit conforme aux spécifications : ☐ Oui ☐ Non • Les résultats du présent rapport ne se rapportent qu'à l'objet soumis à l'essai. • Le rapport d'essai ne doit pas être reproduit sans l'autorisation du laboratoire.	
CARACTÉRISTIQUES	UNITÉ	MÉTHODE D'ESSAI	NORME ALGÉRIENNE	LIMITES	RÉSULTATS																																																																														
(*) MASSE VOLUMIQUE A 15°C	Kg/l	ASTM D1298-12b (2017) e ¹	NA417	0.810– 0.860	0.8211 ±0.0009																																																																														
(*) DISTILLATION MANUELLE	65 % Vol	ASTMD 86-23	NA1445	250 Min.	264 ±1.8																																																																														
	90 % Vol			360 Max.	347 ±4.1																																																																														
	PF % Vol			390 Max.	375 ±4.3																																																																														
(*) VISCOSITÉ A 40°C	Cst	ASTM D 445-21e ²	/	2 MIN-9 MAX.	2.324 ±0.03																																																																														
TENEUR EN SOUFRE	% pds	ASTM D 4294	/	0.25 MAX.	0.040																																																																														
TENEUR EN CENDRES	% pds	ASTM D 482	/	TND	TND																																																																														
TENEUR EN EAU	% vol	ASTM D 95	NA 421	TND	TND																																																																														
(*) POINT D'ECLAIR MANUEL	°C	ASTM D 93-20	NA 2658	55 Min.	62 ±4.1																																																																														
(*) POINT D'ECLAIR AUTOMATIQUE	°C	ASTM D 93-20	NA 2658	55 Min.	/ ±4.2																																																																														
TEMPÉRATURE LIMITE DE FILTRABILITÉ	HIVER : 1/11 AU 31/03	ASTM D 6371	/	-5 MAX.	/																																																																														
	ÉTÉ : 1/04 AU 31/10			5 MAX	-7																																																																														
INDICE DE CETANE	/	ASTMD D 976	NA 8117	48 Min	53.88																																																																														
CARBONE CONRADSON	% pds	ASTM D189	/	0.3 MAX	TND																																																																														
Visa du Responsable Laboratoire																																																																																			

Figure I.4 : Rapport d'essai d'un gasoil pour le marché national [7].

I.6. Amélioration d'écoulement du gasoil

En général, Les hydrocarbures saturés de poids moléculaire plus élevé ont une température de solidification plus élevée, tandis que ceux de poids inférieur ont une température plus basse. Les paraffines, classées selon la longueur de leur chaîne carbonée, révèlent que les molécules linéaires se solidifient à des températures plus basses que les ramifiées en raison de leur structure plus simple, facilitant la formation de cristaux. Les paraffines, principaux composants du gasoil, sont efficaces pour le refroidissement en raison de leur température de solidification relativement basse et de leur conductivité thermique élevée. En revanche, les composants insaturés et aromatiques du gasoil présentent des températures de solidification plus élevées et une conductivité thermique plus faible, ce qui les rend moins efficaces pour refroidir.

Cependant, la capacité de refroidissement d'un carburant dépend aussi des conditions d'utilisation, notamment la température extérieure, la vitesse de circulation du carburant ainsi que la conception du système de refroidissement du moteur.

Afin d'améliorer l'écoulement du gasoil en hiver, lorsque les basses températures augmentent sa viscosité, plusieurs mesures peuvent être prises [7] :

- **Utiliser du carburant d'hiver** : Les raffineries élaborent un carburant spécifiquement conçu pour les conditions de l'hiver. Le carburant d'hiver intègre des additifs qui diminuent le point de solidification et améliorent la circulation du gasoil lors de conditions froides.
- **Ajouter des additifs antigel** : Des additifs antigel spécifiques peuvent être incorporés au diesel afin d'optimiser sa fluidité lors des températures basses. Ces additifs aident à empêcher l'apparition de la paraffine, qui est à l'origine de la gélification du carburant lors des basses températures. Ils contribuent aussi à réduire le point de congélation du gasoil, ce qui favorise son écoulement.
- **Stocker le véhicule dans un endroit chaud** : Cela permet de maintenir une température plus élevée autour du réservoir de carburant, réduisant ainsi les risques de gélification.
- **Utiliser des chauffe-réservoirs** : Les chauffe-réservoirs sont des dispositifs installés sur le réservoir de carburant pour prévenir la gélification du gasoil en utilisant une source de chaleur.

I.6.1. Addition du kérosène

L'ajout de kérosène au gasoil est une pratique parfois utilisée pour améliorer l'écoulement du carburant par temps froid. Dans la plupart des raffineries, de remarquables quantités de kérosène produites sont additionnées à la fraction gasoil dans le but d'améliorer sa tenue au froid. Ce qui est une perte d'énergie et d'argent [14]. En effet, la raffinerie d'Alger traite **8000 tonnes/jour** de brut pour extraire **2000 tonnes/jours** de gasoil, et afin d'optimiser et améliorer le point d'écoulement du gasoil, **200 tonnes/jours** de kérosène sont mélangés avec le gasoil avant sa commercialisation. De ce fait, l'obtention par le raffineur, d'un gasoil possédant de bonnes caractéristiques à froid, résulte, comme toutes les opérations de raffinage, d'un compromis technico-économique. Les moyens d'action sont essentiellement de deux types.

Cependant, il est important de noter que cette pratique peut avoir des effets indésirables et n'est pas recommandée. Voici quelques raisons pour lesquelles l'ajout de kérosène au gasoil peut être problématique :

- **Violation des spécifications du carburant** : L'ajout de kérosène au gasoil peut violer les spécifications et normes réglementaires des carburants, entraînant non-conformité, problèmes de performance et pollution de l'air.

- **Risques pour la durabilité du moteur :** Les moteurs diesel, conçus pour le gasoil, peuvent subir des modifications de combustion et de lubrification si du kérosène est ajouté. Cela peut compromettre la durabilité du moteur, entraînant une usure accrue des composants et des problèmes de performance à long terme.
- **Réduction de la teneur en soufre :** Le kérosène a une teneur en soufre généralement plus faible que le gasoil. Son ajout au gasoil peut réduire temporairement la teneur en soufre du mélange, mais cela peut également causer des problèmes de lubrification et de corrosion des composants du moteur.
- **Impact sur les émissions :** L'ajout de kérosène peut altérer les propriétés de combustion du carburant, entraînant une augmentation des émissions polluantes telles que les particules fines, les oxydes d'azote (**NO_x**) et les composés organiques volatils (**COV**), ce qui nuit à la qualité de l'air et à la santé humaine.

I.6.2. KEROFLUX ®6103 comme additif pour l'amélioration du point d'écoulement du gazole

L'additif pour carburant diesel est un composé chimique, il est incorporé au carburant avant que celui-ci soit distribué. Son utilité principale c'est d'améliorer les propriétés du carburant. Il existe plusieurs additifs qui sont utilisés par les raffineurs dans le monde entier pour produire continuellement des carburants répondant aux spécifications de chaque carburant [9].

BASF (Badische Anilin-& Soda-Fabrik) est une société allemande créée en 1865, elle a un vaste réseau de recherche mondial plus de **34000** employés travaillent au développement, aux essais, à la fabrication et à la vente de plusieurs milliers de produits chimiques parmi eux les additifs chimique comme : la série KEROFLUX qui est fait pour améliorer les performances à basse températures du gasoil [15].

I.6.2.1. Identification de l'additif KEROFLUX ®6103

La gamme Keroflux de BASF offre des solutions sur mesure pour optimiser les performances à faible température des diesel, mazouts et carburants marins distillés, contribuant de cette manière à garantir le fonctionnement ininterrompu des équipements en cas de chute de température [15].

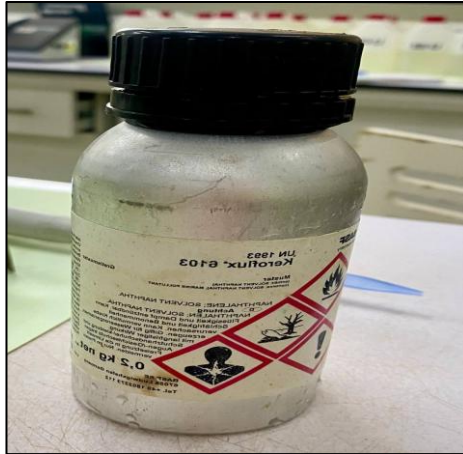


Figure I.5 : BASF additif Keroflux®6103.

I.6.2.2. Identification des dangers

❖ Pictogramme de danger [15] :



Dans le cas d'exposition à ce produit voici les mesures de premier secours à prendre compte :

- **Cas d'inhalation** : Sortez à l'air frais, traiter les symptômes. Consulter un médecin.
- **Cas de contact avec la main** : Rincer immédiatement à l'eau courante pendant au moins 15 minutes. Consulter un médecin dans le cas où l'irritation persiste.
- **Cas de contacts avec les yeux** : Rincer immédiatement et abondamment à l'eau courante pendant au moins 15 minutes. Consulter un médecin.
- **Cas d'ingéressions** : Ne pas vomir, Rincer la bouche, Obtenir des soins médicaux en cas de symptômes.

I.6.2.3. Manipulation et stockage

❖ Manipulation [15] :

Pour une manipulation sécuritaire, éviter le contact avec la peau et les yeux. Prendre les mesures nécessaires pour éviter la décharge d'électricité statique (qui pourrait provoquer l'inflammation des vapeurs organiques). Tenir éloigné du feu, des étincelles et des surfaces

chauffées. Ne pas respirer les poussières fumées, gaz, brouillards, vapeurs et aérosols. Se laver les mains bien après utilisation. Manipulés conformément aux bonnes pratiques d'hygiène industrielle et de sécurité.

Enlever et laver les vêtements contaminés avant de les réutiliser. Laver le visage, les mains et toute peau exposée soigneusement après manipulation. Utiliser l'équipement de protection personnel recommandé.

❖ Stockage [15] :

Tenir à l'écart de la chaleur et de la source d'inflammation. Tenir à l'écart des agents oxydants. Garder hors de la portée des enfants. Garder le récipient bien fermé. Conserver dans des récipients étiquetés appropriés.

🚦 Il existe également d'autres méthodes utilisées pour l'abaissement du point d'écoulement du gasoil et l'amélioration de son comportement à basse température, notamment l'utilisation d'abaisseurs de point d'écoulement, d'additifs antigel, d'additifs dispersants et détergents, d'additifs améliorant la lubrification, ainsi que d'additifs visant à réduire les émissions polluantes. Les modificateurs du point de trouble et certains composés spécifiques, tels que les additifs à base de n-alkyl méthacrylate, sont également largement employés afin de limiter la formation et l'agglomération des cristaux de paraffine responsables de la diminution de la fluidité du carburant en période hivernale [7].

Toutefois, dans le cadre de la présente étude, notre travail s'est principalement orienté vers l'addition de l'additif Keroflux, en raison de leur efficacité potentielle dans l'amélioration des propriétés d'écoulement du gasoil, notamment par la réduction du point d'écoulement et l'amélioration de sa fluidité.

I.7. Production et consommation algérienne du carburant diesel

La production et la consommation algérienne du carburant diesel sont en constante évolution. En **2022**, la consommation nationale de carburant a atteint environ **17,7 millions** de tonnes, avec une part significative du diesel. La production de diesel a atteint 10,1 millions de tonnes, une augmentation de plus de **4%** par rapport à **2021**. La capacité de production de diesel est estimée à **9 millions** de tonnes par an, et devrait atteindre **12,5 millions** de tonnes d'ici **2030**, avec l'entrée en service du projet de conversion du fioul en diesel à Skikda. La consommation de **GPL-c** a également augmenté de **20%**, atteignant **1,5 million** de tonnes en **2022** [16].

L'évolution de la consommation et le prix de diesel en Algérie sont représentés dans le tableau I.3 et I.4

Tableau I.3 : Consommation du diesel en Algérie durant la période 2021–2024[17].

Année	Consommation (Mt)
2021	9.7
2022	10.1
2023	10.1
2024	10.9

Tableau I.4 : Prix du diesel en Algérie 17-oct-2022 [18].

Prix du diesel en Algérie 17-oct-2022	Litre	Gallon
DZD	29.010	109.815
USD	0.207	0.784
EUR	0.210	0.795

I.8. Conclusion

Dans les prochaines décennies, l'industrialisation et la motorisation devraient poursuivre leur croissance, entraînant une augmentation continue de la demande énergétique mondiale. Cette évolution exerce une pression importante sur les ressources fossiles, notamment les hydrocarbures, dont l'exploitation intensive contribue également à l'aggravation des impacts environnementaux et des émissions de gaz à effet de serre.

Dans ce contexte, les biocarburants apparaissent comme une alternative de plus en plus étudiée et encouragée, et sont aujourd'hui considérés comme une solution complémentaire pour réduire la dépendance aux énergies fossiles, aussi bien pour des raisons environnementales que géostratégiques [19].

Chapitre II :

Les biocarburants

II.1. Introduction

La croissance de la population mondiale devrait dépasser les **9 milliards** d'ici **2050**. La hausse des prix mondiaux et la demande énergétique accrue ont exercé une pression considérable sur les réserves naturelles d'énergie, provoquant leur épuisement. La combustion des combustibles fossiles à plusieurs implications environnementales, notamment une augmentation des émissions de gaz à effet de serre (**GES**) [20], y compris le dioxyde de carbone (**CO₂**), les hydrocarbures (**HC**), le monoxyde de carbone (**CO**), l'oxyde d'azote (**NO_x**) et les particules particulaires (**PM**), qui aggravent le changement climatique mondial et entraînent une pollution environnementale sévère [21]. Selon les prévisions du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (**GIEC**), si les émissions mondiales de gaz à effet de serre continuent d'augmenter, la température moyenne mondiale pourrait grimper de plus de **2 °C** d'ici **2050**. Cette élévation des températures pourrait engendrer des menaces considérables pour les écosystèmes [22].

Compte tenu de l'épuisement progressif des réserves de combustibles fossiles et de leurs impacts environnementaux négatifs, le développement de carburants alternatifs renouvelables, propres et efficaces est devenu un axe crucial de la recherche énergétique mondiale [21].

Les principaux avantages et retombées découlant du déploiement des biocarburants comme forme de carburant renouvelable incluent [23] :

- Les biocarburants sont renouvelables et possèdent une empreinte carbone neutre, du **CO₂** et du **GES** tout au long de leur cycle de vie.
- Moins d'émissions de **GES** sont générées par l'utilisation des biocarburants que les carburants à effet de serre.
- Les biocarburants sont écologiquement neutres, durables et biodégradables.
- Les biocarburants sont en grande partie produits à partir de ressources locales et accessibles, en appliquant des méthodes de production sûres.
- La production et l'utilisation des biocarburants favorisent le développement agricole local et l'investissement.
- Les biocarburants génèrent des postes de travail, contribuent à l'amélioration des conditions de vie locales et diminuent la dépendance aux importations énergétiques.
- Les biocarburants aident à stabiliser les coûts de l'énergie, à conserver les devises étrangères et à créer des emplois au niveau macroéconomique.
- L'usage domestique de biocarburants ne pose pas de risques sanitaires menaçant la vie, à l'inverse des carburants dérivés du pétrole.

Malgré les obstacles liés notamment au coût initial élevé de production et aux contraintes de stockage des biocarburants, ces derniers représentent un choix énergétique propre, durable et abordable qui peut remplacer les carburants FB et sauver l'humanité de la catastrophe environnementale imminente. L'adaptation des biocarburants comme carburants durables dans divers secteurs de l'économie est l'une des stratégies pour le **CO₂** réduction et atténuation du carbone [24,25].

II.2. Historique

Les biocarburants sont connus depuis les débuts de l'industrie automobile. Nicolas Otto, l'inventeur du moteur à combustion interne, utilisa initialement l'éthanol dans la conception de son invention. Rudolf Diesel, un autre inventeur du moteur à combustion interne, utilisa quant à lui l'huile d'arachide comme carburant. La Ford Modèle T, produite entre **1903** et **1926**, fonctionnait à l'éthanol. Plus tard, avec la baisse des prix du pétrole (dont l'extraction avait débuté au milieu du **XIXe siècle**), les consommateurs et les industriels se détournèrent progressivement des biocarburants.

Durant la Seconde Guerre mondiale, l'Allemagne, confrontée à des pénuries de carburant, adopta un procédé d'extraction du pétrole à partir du charbon.

Suite aux chocs pétroliers de **1973** et **1979**, les gouvernements du monde entier s'intéressèrent davantage aux biocarburants et menèrent d'importantes recherches à la fin des années **1970** et au début des années **1980**. Cependant, avec la chute des prix du pétrole en 1986, l'intérêt pour les biocarburants diminua progressivement.

Enfin, au début et au milieu du **XXIe siècle**, face à la hausse des prix du pétrole, aux inquiétudes liées au pic pétrolier, à la volonté de lutter contre l'effet de serre et à l'attention accrue portée à la stabilité de certains pays producteurs de pétrole, les gouvernements du monde entier ont intensifié leur promotion et leur soutien à l'industrie des biocarburants. Par exemple, dans son discours sur l'état de l'Union en janvier **2006**, George W. Bush a proposé de réduire de **75 %** la dépendance des États-Unis au pétrole du Moyen-Orient d'ici **2025**. La Commission européenne, quant à elle, espérait que les États membres ajouteraient au moins **5,75 %** de biocarburants à leur essence [26].

II.3. Généralités sur les biocarburants

II.3.1. Définition des biocarburants

Les biocarburants sont des liquides ou des gaz issus de la transformation de matières organiques non fossiles provenant de la biomasse (l'ensemble des matières vivantes sur Terre), comme les matières végétales produites en agriculture. Ils sont considérés comme une source d'énergie renouvelable. Contrairement aux carburants conventionnels, leur combustion ne produit que du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau, et quasiment pas d'oxydes d'azote (**NO_x**) ni d'oxydes de soufre (**SO_x**). Selon leur composition, leurs méthodes de production et leurs usages, les biocarburants se répartissent en quatre générations [27].

Ils sont généralement utilisés sous forme de complément, d'où les différentes appellations, **B10**, **B20**, **B30**, qui indiquent le taux de biocarburant présent.

II.3. 2. Classification des biocarburants

Pour ce travail, les biocarburants sont catégorisés selon trois paramètres : l'état physique, la maturité technologique et la production de produits.

a. Classification basée sur l'état physique

En principe, toute substance renouvelable et biologique peut être utilisée comme carburant ; Ainsi, diverses matières premières peuvent être considérées comme des biocarburants et peuvent exister dans les trois états physiques suivants :

➤ Biocarburants solides

De manière générale, tout type de biomasse solide peut être considéré comme un biocarburant solide. La biomasse solide se réfère essentiellement à tout matériau solide susceptible d'être transformé en biocarburant. Des exemples de telles biomasses solides incluent la biomasse lignocellulosique et divers types de déchets solides [28].

➤ Biocarburants liquides

Les biocarburants liquides désignent tout carburant renouvelable sous forme liquide. Ils sont principalement utilisés comme carburants de transport. Parmi les exemples notables de biocarburants liquides figurent le biodiesel, le bioéthanol, le bio-huile, le carburant d'avion, etc. Parmi les caractéristiques et avantages qui ont fait grimper la recherche et contribué à populariser l'application des biocarburants liquides figurent les suivants [23] :

- Leur forte combustibilité.

- Leur sécurité et leur facilité de stockage.
- Leur facilité de transport par pipeline.
- Leur transport est plus sûr que l'essence.
- Ils sont relativement peu coûteux.
- Ils ont un rapport énergie/masse élevé.
- Leur stabilité de stockage.
- Ils sont raisonnablement non explosifs.

➤ **Biocarburants gazeux**

Le biogaz, le biométhane, le biohydrogène et le biosyngaz sont les formes de biocarburants gazeux les plus fréquemment rencontrées. Ils disposent d'un large éventail d'applications, y compris dans les domaines de la thermique, du transport, du chauffage et de la production d'électricité [9].

b. Classification basée sur la maturité technologique

Selon le degré de maturité technologique ou le statut des technologies de commercialisation, les biocarburants sont souvent classés comme biocarburants conventionnels et biocarburants avancés

➤ **Les biocarburants conventionnels**

Les biocarburants conventionnels, tels que le bioéthanol, le biodiesel et le biogaz, sont fabriqués à partir de technologies existantes comme la fermentation, la transestérification et la digestion anaérobie. Ces technologies sont adaptées pour un déploiement local, utilisant des matières premières comme la canne à sucre, le maïs, et les huiles végétales. Cependant, leur commercialisation est freinée par des coûts de production élevés et des prix de détail non rentables [29].

➤ **Biocarburants avancés**

Les technologies de conversion des biocarburants avancés, telles que l'huile végétale hydrotraitee et le biodiesel microalgue, sont encore au stade de recherche ou de commercialisation initiale. La compétitivité des biocarburants conventionnels est limitée par des défis comme la pénurie de matières premières et les conflits avec la chaîne alimentaire. En conséquence, investir dans des biocarburants issus de matières premières non comestibles apparaît comme une solution prometteuse, malgré des obstacles à leur adaptation et commercialisation liés à une consommation inefficace de carburant [30].

c. Classification basée sur la production de produits

- **Les biocarburants de première génération**

Les biocarburants de première génération (**1 Go**), tels que le biodiesel, le biogaz, et le bioéthanol, sont développés comme alternatives durables aux énergies finies. Ils utilisent des matières premières comestibles comme le maïs et le soja, ainsi que d'autres ressources comme la canne à sucre et les déchets ménagers [31]. Bien qu'ils soient biodégradables et bénéfiques pour l'environnement, ils présentent des inconvénients, notamment le conflit entre alimentation et carburant, le besoin de grandes surfaces de culture, et un coût élevé des matières premières, représentant plus de **70 %** des frais de production [33,34].

- **Biocarburants de deuxième génération**

Les biocarburants de deuxième génération (**2GB**), développés pour résoudre certains inconvénients liés au **1GB**, peuvent être produits à partir de matières premières non comestibles telles que l'huile de cuisson usagée, les graisses animales résiduelles, le pétrole récupéré, et la biomasse lignocellulosiques, comme l'herbe, le bois, la bagasse de canne à sucre, les résidus agricoles, les résidus forestiers et les déchets solides municipaux [32]. La production de **2GB** n'affecte pas la chaîne alimentaire et le coût des matières premières est relativement faible, mais les technologies de production restent complexes et n'ont pas encore été commercialisées [35].

- **Biocarburants de troisième génération**

Le développement du **3 Go**, en réponse aux défis des **1 Go** et **2 Go**, repose principalement sur les algues comme matière première [32], qui ne nuisent pas à la chaîne alimentaire et n'exigent ni terre ni eau douce. D'autres matières premières incluent la levure, les champignons et les cyanobactéries, avec des exemples tels que le bioéthanol, le biodiesel et les carburants pour avions. Récemment, le **3GB** a attiré plus d'investissements, notamment dans la culture des algues et les technologies de conversion [35].

- **Les biocarburants de quatrième génération**

Les biocarburants de quatrième génération (**4 Go**) sont dérivés de matières premières génétiquement ou métaboliquement modifiées à partir d'algues, garantissant une production durable et captant les émissions de **CO₂** durant leur fabrication [31]. Grâce aux avancées technologiques, le coût de production a considérablement diminué, favorisant leur compétitivité économique. Parmi les principaux types de 4GB, on trouve le diesel renouvelable hydrogéné,

la bio-essence, le carburant d'aviation vert, l'huile végétale et le biodiesel. Un tableau détaille également les avantages et inconvénients d'adaptation et d'utilisation des différentes générations de biocarburants [35].

Le tableau ci-dessous présente des exemples de matières premières utilisées pour les quatre générations de biocarburants, ainsi que les produits obtenus.

Tableau II.1 : Classification, produits et matières premières de différentes générations de biocarburants [17].

Classification	Produit	Matières premières
Première génération (matières Premières alimentaires)	• Éthanol	• Maïs, betterave à sucre, canne à sucre, céréales, sorgho, céréales, etc.
	• Biodiesel	• Graines de colza, huile de palme, soja, huiles usées, graisses animales
Deuxième génération (biomasse)	• Ethanol cellulosique	• Herbe de changement, paille de blé, jatropha, miscanthus, Stover de maïs, tiges, barbe de maïs, feuilles, gousses de graines, paille de riz et de blé, bagasse de canne à sucre, déchets de fruits et légumes
Troisième génération	• Bioéthanol/éthanol	• Algues
Quatrième génération	• Biodiesel/bioéthanol	• Biocarburants << drop in >>, cultures génétiquement modifiées pour les biocarburants, carburants solaires renouvelables

II.3. 3. Avantages et inconvénients des quatre générations de biocarburants

Chaque génération de biocarburants présente des intérêts particuliers, mais aussi des contraintes liées aux matières premières utilisées et aux procédés de production. La figure suivante en fournit une vue d'ensemble.

Figure II.1 : Représentation schématique des différentes générations de biocarburants. Des illustrations des matières premières possibles sont représentées ainsi que les avantages et inconvénients associés à chaque génération de biocarburant [37].

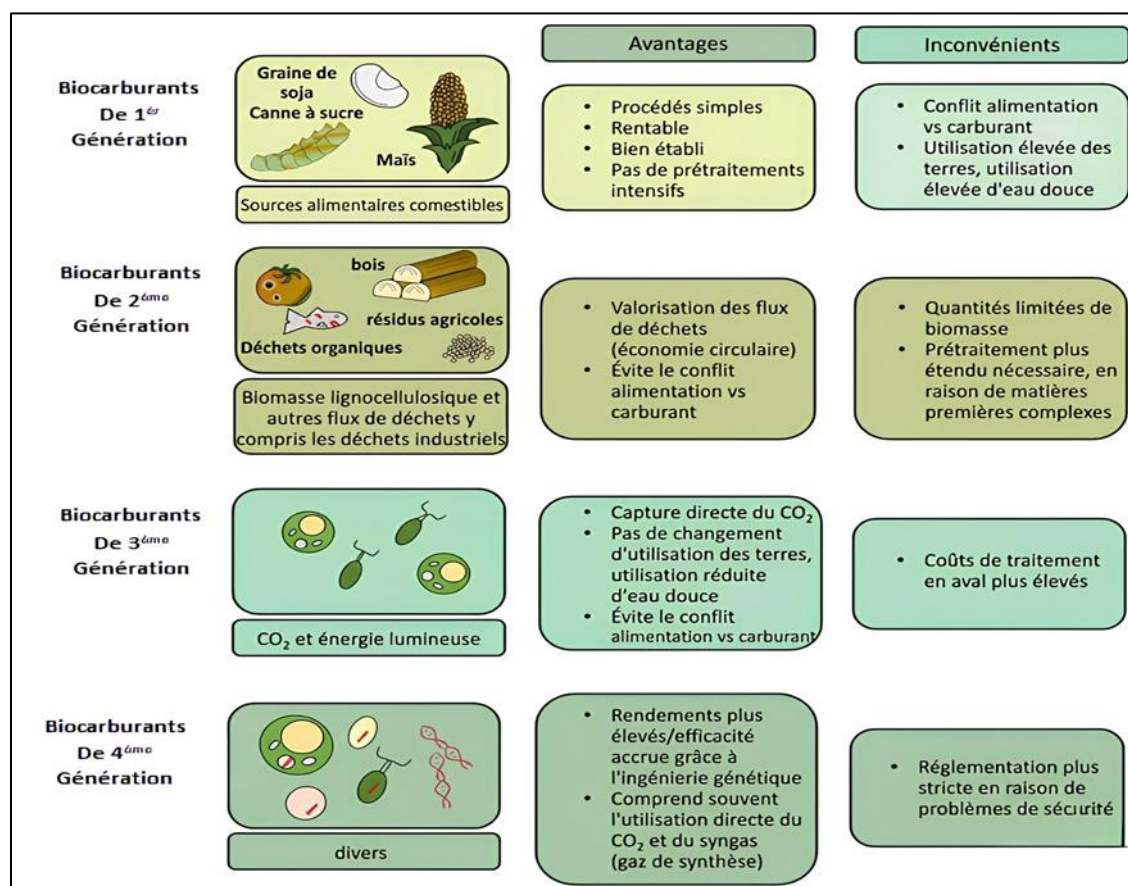


Figure II.1: Avantages et inconvénients des quatre générations de biocarburants [37].

II.3. 4. Types des biocarburants

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 (BioDME), le bio-Ethyle-tertio-butyl-éther (bio-ETBE), le bio-Méthyl tertio-butyl-ether (bioMTBE), les biocarburants synthétiques, le bio- hydrogène, et les huiles végétales pures [8]. Dans cette étude, le terme biocarburant servira à désigner uniquement le Biodiesel.

II.4. Techniques pour produire de biocarburant

Il existe plusieurs techniques de production des biocarburants.

II.4. 1. Technique de production des biocarburants de première génération, produits à partir de matières végétales

Ces biocarburants sont produits par des procédés bien établis, à savoir pressage à froid, extraction, transestérification, hydrolyse, saccharification, fermentation et synthèse chimique, et sont optimisés jusqu'à la production commerciale [38].

Tableau II.2 : Procédés de technologies pour produire la première génération de biocarburants [38].

Type de biocarburant	Produit	Matières premières	Processus/Technologies de conversion
Biodiesel	Biodiesel (esters méthyl et éthyliques des acides gras) dérivé de cultures énergétiques. Biodiesel à partir de déchets organiques.	Cultures oléagineuses. Huile usée, huile de cuisson/friture	Pressage froid et chaud, séchage, extraction, transestérification , purification, Hydrogénation
Éthanol	Éthanol conventionnel Éthanol amidonique	Betterave à sucre, canne à sucre Maïs, blé et autres céréales	Fermentation directe du jus Hydrolyse enzymatique, fermentation

II.4. 2. Technique de production des biocarburants de seconde génération

Le processus de conversion des matières premières **2G** repose sur deux approches principales : la thermochimie et la biologie.

Les méthodes thermochimiques incluent la gazéification, la bio carbonisation, la liquéfaction et la pyrolyse, tandis que **la digestion biologique** se concentre sur la fermentation microbienne [39].

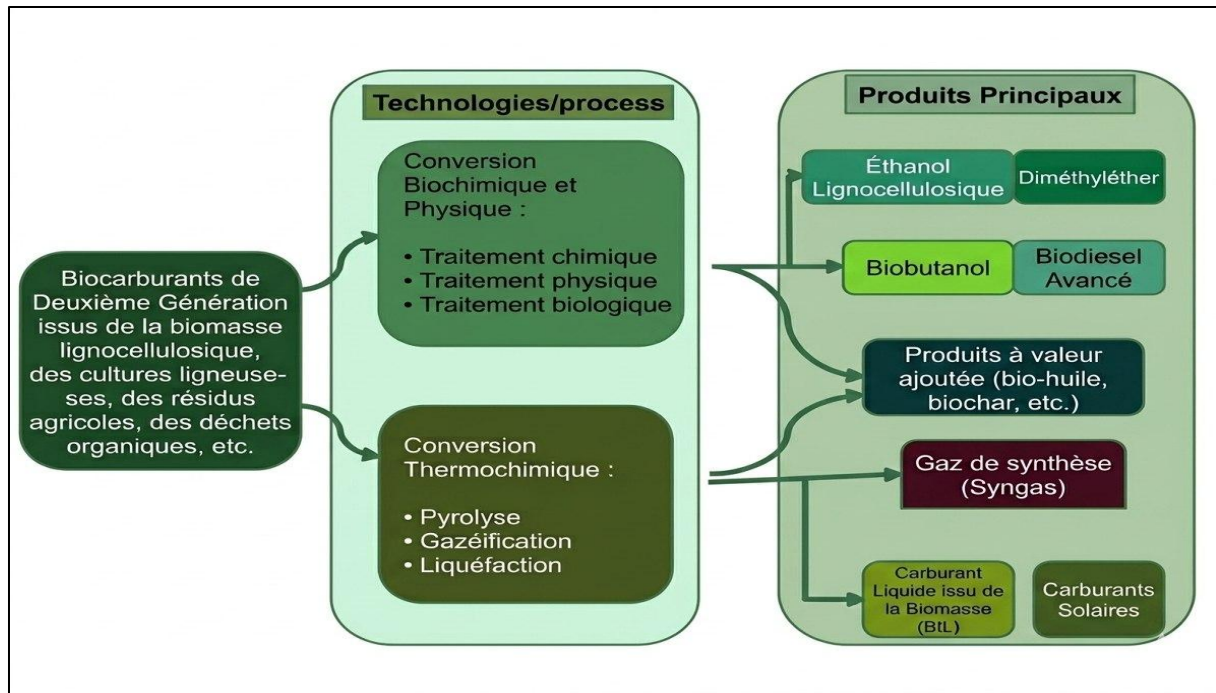


Figure II.2 : Processus globaux pour la production de biocarburants de deuxième génération [38].

II.4. 3. Technique de production des biocarburants de troisième génération

À ce jour, les technologies pour la production à grande échelle de biocarburants de troisième génération n'ont pas été développées avec succès. Par conséquent, à l'avenir, ces technologies pourraient être établies en utilisant les méthodes les plus récentes et les plus avancées de production de biomasse de biocarburants. La séquence globale mentionnée pour le traitement en aval de la biomasse inclut la culture, la séparation des cellules du milieu de croissance liquide, et l'extraction pétrolière par le procédé de transestérification pour la production de biodiesel à partir de microalgues [38].

II.4. 4. Technique de production des biocarburants de quatrième génération

Les technologies de quatrième génération, associées à des matières premières modifiées génétiquement, permettent une capture significative de carbone via des microbes optimisés pour produire des biocarburants. Ces biocarburants représentent une source de carbone négative en raison de leur capacité à séquestrer le CO_2 . L'amélioration des méthodes de séparation des produits est essentielle pour optimiser les coûts et l'efficacité de la production, tout en minimisant le traitement de biomasse [38].

II.5. Comparaison entre biocarburants et combustibles fossiles

Les biocarburants présentent un bénéfice par rapport aux combustibles traditionnels ou conventionnels et autres sources d'énergie renouvelables, contribuant à diminuer la dépendance vis-à-vis des importations pétrolières tout en émettant zéro ou quasi-zéro oxydes générateurs de pollution environnementale, de risques sanitaires et de réchauffement climatique. Les biocarburants constituent une alternative aux combustibles fossiles traditionnels, fabriqués à partir de matières organiques converties en énergie.

En comparaison avec les coûts et avantages globaux de la production de biocarburants et de combustibles fossiles, les biocarburants sont des ressources organiques économiques, renouvelables et abondantes utilisées comme matière première, contrairement aux combustibles fossiles (Tableau II.3).

Le et al. [40], Ont documenté les impacts énergétiques et les émissions de gaz à effet de serre, ainsi que l'efficacité des deux types de carburants. Le biocarburant était plus avantageux sur le plan économique que les énergies fossiles. À l'échelle internationale, un marché de biocarburants pérenne devrait privilégier l'amélioration de la performance, le perfectionnement des procédés de production et les caractéristiques des mélanges.

Selon le rapport IRENA, environ **129** milliards de litres de biocarburant liquide ont été utilisés en **2016**, ce chiffre estimé à **652** milliards de litres d'ici **2050**, tandis qu'environ **180** milliards de litres de biodiesel seront nécessaires dans le secteur des transports en **2050** [41]. Les biocarburants ont été largement acceptés comme carburants alternatifs pour le secteur des transports afin d'améliorer les performances des véhicules de transport [42].

Tableau II.3 : Comparaison des caractéristiques des biocarburants et des combustibles fossiles [38].

Caractéristiques	Biocarburants	Combustibles fossiles
Type	Renouvelables	Non renouvelable
Impact sur la santé	Non toxique	Ingrédients toxiques, produits chimiques et sous- produits
État de l'industrie	Croissance	Déclin
Production d'énergie	Fournit une faible quantité d'énergie par unité de biomasse	Fournit une grande quantité d'énergie par unité de masse

Respectueux de l'environnement	Oui	Non
Méthodes de production	Plus sûr	Dangereux
CO₂ Procédé neutre	Libérer du dioxyde de carbone net zéro	Augmenter la concentration de dioxyde de carbone
Durabilité	Oui	Non
Exemples	Bioéthanol, biodiesel, méthanol, bio butanol, biogaz, biohydrogène	Essence, éthane, diesel, méthane, butane

II.6. Enjeux économiques et environnementaux

II.6. 1. Un intérêt environnemental relatif

La combustion des carburants fossiles génère des émissions de gaz à effet de serre, aggravant le changement climatique. En revanche, les biocarburants offrent une perspective différente : le carbone émis lors de leur combustion a été préalablement capturé par les plantes lors de la photosynthèse. Par conséquent, le bilan carbone des biocarburants semble a priori neutre [43].

Dans le cadre de la bataille contre les modifications climatiques, cette caractéristique revêt une importance primordiale. En choisissant d'utiliser des biocarburants, on se positionne sur une voie visant à diminuer les émissions nettes de carbone dans l'air, ce qui peut aider à limiter les effets du changement climatique.

Cependant, même si les biocarburants semblent être une réponse encourageante pour diminuer les émissions de **GES**, il est essentiel d'établir des politiques et des méthodes durables solides afin de s'assurer que leur production et utilisation contribuent véritablement à la baisse des émissions de carbone tout en réduisant au minimum les effets préjudiciables sur l'environnement et les communautés locales.

Finalement, l'expression biocarburants suggère que ces carburants sont entièrement écologiques. En effet, la culture des plantes utilisées pour produire des biocarburants de première génération nécessite l'utilisation de nombreux intrants (fertilisants, produits phytosanitaires, etc.) et occupe des terrains arables. Certains observateurs ne considèrent donc pas le préfixe « bio » comme légitime [44].

II.6.2. Intérêts économiques

Les biocarburants jouent un rôle crucial en tant que source alternative et supplémentaire de carburant, ouvrant de nouvelles perspectives dans le domaine agro-industriel. Cette innovation représente une évolution significative dans le secteur énergétique en offrant une alternative renouvelable aux carburants d'origine fossile. En outre, l'essor des biocarburants stimule le développement de nouvelles filières agro-industrielles, favorisant ainsi la création d'emplois et la croissance économique dans les régions productrices de biomasse.

L'un des avantages clés des biocarburants est leur capacité à réduire la dépendance énergétique des pays producteurs vis-à-vis des carburants fossiles. En diversifiant leur source d'approvisionnement en carburant, ces nations peuvent atténuer les risques liés à la volatilité des prix et aux fluctuations des marchés mondiaux du pétrole. Cette réduction de la dépendance énergétique renforce la sécurité énergétique et favorise la résilience économique des pays producteurs de biocarburants [45]. Cependant, ils possèdent actuellement un rendement énergétique « du puits à la roue » inférieur à celui des sources fossiles (dont on ne comptabilise pas le coût de fabrication pendant des millions d'années) et leur production est limitée par la disponibilité des terres [46].

II.7. Politique nationale sur les biocarburants

De nos jours, **les biocarburants liquides** gagnent en popularité comme alternative aux énergies fossiles dérivées du pétrole et de l'essence, compte tenu des besoins énergétiques, du coût du pétrole, des questions de santé et du réchauffement climatique. **Sur le plan international**, les États-Unis, le Brésil et l'Inde se distinguent comme les principaux producteurs et utilisateurs de biocarburants, contribuant ensemble à **85%** [47].

La taille du marché des biocarburants et du biodiesel était évaluée à **161,42** millions de dollars en **2025** et devrait atteindre **270,58** millions de dollars d'ici **2033**, avec un **TCAC** de **6,67 %** de **2025** à **2033** [48]. Le tableau II.4

Tableau II.4 : Production mondiale de biocarburants (en milliers de barils équivalent pétrole (BEP) [31]

Pays	2023	2024	Evolution 2023-24
Etats-Unis	803	856	6,7 %
Brésil	473	510	7,9 %
Indonésie	194	205	5,7 %

Chine	81	106	30,3 %
Inde	55	70	25,9 %
Allemagne	69	66	-4,1 %
Pays-Bas	41	39	-3,8 %
Thaïlande	40	39	-1 %
Argentine	25	31	23,9%
France	33	29	-12,3 %
Total monde	1814	1951	7,5 %

La consommation de biodiesel a augmenté, en particulier celle du **B20**, qui a bénéficié d'améliorations dans ses propriétés pour un meilleur écoulement dans le froid. Les biocarburants avancés, comme le diesel renouvelable, ont vu leur production passer à **5,4 milliards de litres**, avec des investissements dans la conversion des installations [48].

La réglementation sur les biocarburants en Algérie s'inscrit dans le cadre du programme national pour la promotion des énergies renouvelables qui a pour objectifs [50] :

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

II.8. Perspectives futures pour la production de biocarburants

Le coût de production a été imprévisible ces dernières années, et la disponibilité des matières premières a également fluctué. Il est donc difficile d'identifier la meilleure technologie pour une voie rentable de production de biocarburants via des procédés thermochimiques et biochimiques.

En fonction de l'échelle du marché, les divers procédés de fabrication à grande échelle de biocarburants peuvent correspondre à différentes phases requises pour la recherche, le développement et l'innovation. Toutefois, à l'heure actuelle, la production de biocarburants de

première génération s'est étendue à une échelle industrielle, tandis que celle des biocarburants de seconde génération commence à se faire une place sur le marché. Quant aux biocarburants de troisième génération, ils sont toujours en phase de recherche et développement. Cependant, il est prévisible qu'ils soient tous déplacés à l'échelle industrielle ou commerciale dans la prochaine étape.

Actuellement, plusieurs pays mettent en œuvre des programmes de biocarburants, certains ayant réussi avec des systèmes de productivité appropriés. À l'avenir, il est essentiel d'investir davantage dans la recherche et le développement pour la production durable de biocarburants à partir de biomasse, en utilisant des technologies de conversion avancées et rentables. L'adoption de nouveaux procédés de production peut réduire les coûts et améliorer l'efficacité, rendant la production économiquement viable et permettant également la création d'autres produits à partir de biomasse, qui est une source de carbone renouvelable et écologique.

Dans ce contexte, les biocarburants dérivés de diverses biomasses et matières premières occupent une place essentielle pour substituer les combustibles conventionnels [38].

II.9. Conclusion

Ce chapitre a porté sur une étude approfondie des biocarburants selon leurs différentes classifications basées sur plusieurs paramètres, ainsi que sur les avantages et les inconvénients de chaque génération. Les différentes méthodes de production ont également été présentées afin d'identifier les procédés les plus appropriés, les moins coûteux, ainsi que le type de biocarburant le plus demandé.

Cette étude a montré que les matières premières issues des déchets représentent une alternative intéressante grâce à leur faible coût et leur contribution à la valorisation des déchets et à la protection de l'environnement. Plus précisément, les huiles de friture usagées apparaissent comme une matière première prometteuse pour la production du biodiesel par le procédé de transestérification.

Ainsi, le biodiesel produit à partir des huiles de friture usagées constitue la thématique principale de notre mémoire, qui sera développée dans les chapitres suivants.

La production de biodiesel à partir des huiles alimentaires usagées par transestérification homogène et hétérogène.

Chapitre III :

La matière première : les huiles de Fritures usagées

III.1. Introduction

Depuis 2014, les principaux pays exportateurs d'huiles de cuisson usagées (HCU) vers l'Union Européenne ont vu leurs volumes augmenter, provenant principalement de pays tels que la Chine, l'Indonésie, la Malaisie, la Russie, les États-Unis et l'Arabie Saoudite [51].

En 2019, les HCU constituaient la seconde source de matière première la plus importante, correspondant à 21% de l'approvisionnement total destiné à la production de biodiesel. Dans l'Union Européenne, les principaux producteurs de biodiesel comprenaient l'Allemagne, les Pays-Bas, le Portugal, le Royaume-Uni, l'Espagne et l'Autriche. Ensemble, ils constituaient 90 % de l'utilisation des HCU [52].

Toutefois, en 2020, l'obtention des HCU a connu une baisse lors de la pandémie de COVID-19, car plusieurs pays de l'UE ont fermé ou limité leurs services de restauration [52].

D'après Claeys et al. [3], presque un cinquième des biocarburants en Europe sont produits à partir d'huiles de friture usagées (HCU), qui ont aussi enregistré la plus forte augmentation comparativement à toutes les autres matières premières diesel biomasse en Europe et Amérique du Nord ces dernières années. Sur le plan international, en 2021, l'utilisation de biocarburants à base de HCU a atteint 6,6 millions de tonnes, soit 5 % du marché global des biocarburants. Le marché mondial des HCU, qui était évalué à 6,1 milliards de dollars en 2022, devrait se porter à 8,9 milliards de dollars d'ici 2028. Il est prévu qu'il connaîtra un taux de croissance annuel composé (TCAC) de 6,3 % entre 2023 et 2028 [54].

III.2. Généralité sur les huiles végétales

III.2.1. Définition

Les huiles végétales sont des produits alimentaires composées essentiellement de glycérides d'acides gras provenant uniquement de sources végétales. Il se peut qu'elles renferment en petites quantités d'autres lipides tels que les phosphatides, des éléments insaponifiables et des acides gras libres présents naturellement dans les graisses ou les huiles [55].

Les huiles végétales sont principalement constituées de triglycérides (plus de 95%), également appelés triacylglycérols (TAG). Elles peuvent également contenir des vitamines liposolubles, et si elles ne subissent pas de raffinage, on peut y trouver des phytostérols, des colorants naturels et des phospholipides. Les triglycérides (TAG) sont constitués d'acides gras (AG) dont la composition varie selon la longueur de leur chaîne carbonée et le nombre de liaisons doubles entre deux atomes de carbone (C), ces dernières se présentant naturellement

sous forme cis (ou Z) [56].

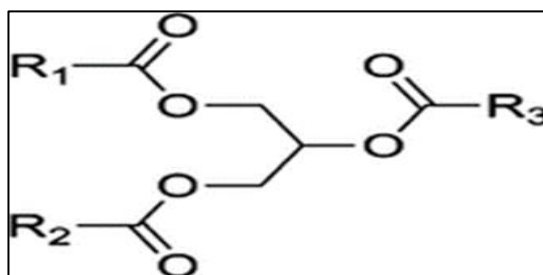


Figure III .1 : Structure générale des triglycérides des huiles végétales (R_1 , R_2 , R_3 représentent les chaînes d'acides gras) [57].

Les huiles, considérées comme des lipides, sont solubles dans des solvants organiques mais insolubles dans l'eau. Leur utilisation a évolué, s'étendant à des secteurs variés comme l'agriculture et l'industrie, avec une utilisation accrue dans des domaines non alimentaires tels que les carburants depuis le début **du XXe siècle**. Energétiquement denses (**37 kJ/g**), les huiles se composent principalement de triglycérides, qui sont formés de glycérol et d'acides gras à **99 %**. Ces acides gras incluent des saturés (**AGS**), des mono insaturés (**AGMI**) et des polyinsaturés (**AGPI**), selon le nombre de doubles liaisons. La composition en acides gras de certaines huiles végétales est présentée dans le tableau **III .1** [57].

Tableau III .1 : Compositions en acides gras de quelques huiles végétales (en% du total des acides gras [57]).

	Arachide	Colza	Mais	Olive	Tournesol	Soja
AGS	19	8	13	15	12	16.5
AGMI	56	62	29	77	23	25.5
AGPI	248	21	57.5	7.4	64.8	58

III.2.2. Composition et caractéristiques chimiques des huiles

La qualité du biodiesel, en termes de viscosité, point de fusion et stabilité thermique, est

influencée par la composition d'une huile. Cette composition fluctue en fonction des conditions de culture. Les huiles végétales sont essentiellement composées de triglycérides, d'acides gras libres et de produits dérivés, dont la proportion maximale s'élève à **1 à 5 %** dans une huile brute standard. Ce qui inclut les huiles palmitiques, stéariques, oléiques, linoléiques et tri-insaturées. [59].

Tableau III .2 : Acides gras continue dans les dérivés huiles comestibles [59].

Désignation d'acide Gras	Nombre d'atomes de carbone	Formule	Classe
Palmitique	C16	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	Saturé
Stéarique	C18	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	Saturé
Oléique	C18 :1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH} = \text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Insaturé
Linoléique	C18 :2	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH} = \text{CH}(\text{CH}_2) \text{CH} = \text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Polyinsaturé
Linolénique	C18 :3	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH} = \text{CHCH}_2\text{CH} = \text{CHCH}_2\text{CH} = \text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	Polyinsaturé

III.2.3. La composition chimique des huiles alimentaires fabriquées en Algérie

La composition chimique des huiles alimentaires fabriquées en Algérie est donnée dans le tableau suivant :

Tableau III .3 : La composition chimique des huiles alimentaires fabriquées en Algérie [59].

Marque	NATURE DE L'HUILE
Huile ELIO	80%Soja, 20% Tournesol
Huile FLEURIAL	100% Tournesol
Huile AFIA	95 % de soja, 5 % de maïs
Huile HUILOR	100% Soja
Huile BONAL	100% Soja
Huile LYNOR	90%Soja, 10%Palme
Huile SAFIA	100% Soja
Huile LABELLE	100% Soja

III.3. Les huiles de friture usagées

III.3. 1.Définition

On peut définir les **HCU** comme une combinaison de triglycérides et d'acides gras libres qui ont subi des modifications physicochimiques, résultant du traitement des huiles à des températures et un taux d'humidité élevé lors de la préparation culinaire [60].

Ce sont des huiles stables à la chaleur, riches en acides gras saturés et mono insaturés [56]. Les huiles recommandées pour la friture (frites, beignets, nuggets...) :

- Huile d'arachide (point de fumée **240°C**)
- Huile de colza (point de fumée **230°C**)
- Huile de maïs (point de fumée **230°C**)
- Huile de tournesol (point de fumée **230°C**)
- Huile de soya (point de fumée **230°C**)
- Huile d'olive raffinée (point de fumée **225°C**)
- Huile de pépin de raisin (point de fumée **225°C**)

L'usage fréquent des huiles de friture à haute température peut générer des composants qui compromettent non seulement la valeur nutritive des mets, mais peuvent également être responsables de l'apparition de composés chimiques aux impacts négatifs sur la santé du

consommateur.

Les résultats de certaines études effectuées dans ce domaine ont démontré qu'après **20** cycles de friture de chips de pomme de terre, réalisés dans des conditions ménagères à **180°C**, les huiles chauffées connaissent des modifications sur le plan nutritif (diminutions d'acides gras indispensables, de la vitamine E, formation d'acides gras) et toxicologique (formation de composés cycliques, d'oxystérols et d'HAP) dans les conditions standards et contrôlées de la friture domestique et industrielle [8].

III.3. 2.Composition des huiles de friture

Les huiles de friture supportent les fortes chaleurs de friture, en raison de leur teneur inférieur en acides gras insaturés, tels que l'acide linoléique qui les rendent instables au contact de la chaleur [61].

Le Tableau **III .4** et le Tableau **III .5** présentent respectivement la composition en acides gras et les propriétés de plusieurs échantillons de **HCU**. Comme on peut l'observer, la composition et les propriétés dépendent du type d'huile et de sa manipulation.

Tableau III .4 : Composition en acides gras des huiles de cuisson usagées (HCU) [61].

Type d'acide gras	% [39] ^a	% [40] ^b	% [40] ^c	% [41] ^d	% [42] ^e	% [43] ^f	% [44] ^g	% [45] ^h
L'aurique (C12 :0)	0.03	-	-	-	-	-	-	-
Myristique (C14 :0)	0.16	-	-	0.77	-	1.00	-	-
Palmitique (C16 :0)	12.03	0.36	5.98	31.88	11.00	39.00	8.48	18.14
Palmitoléique (C16 :1)	0.17	-	-	-	-	-	-	-
Margarique (C17 :0)	0.12	-	-	-	-	-	-	-
Stéarique (C18 :0)	4.40	-	-	6.45	4.00	4.50	2.73	4.73
Oléique (C18 :1)	23.58	0.8	2.74	41.04	24.00	44.60	66.79	38.86
Linoléique (C18 :2)	52.48	0.10	33.89	17 .98	54.00	10.90	20.14	36.45

Arachidique (C20 :0)	0,33	-	-	-	-	-	1,86	-
Linolénique (C18 :3)	6,65	-	-	0,43	7,00	-	-	1,82
Érucique (C22 :1)	-	0,26	-	-	-	-	-	-
Caprylique (C8 :0)	-	-	-	-	-	-	-	-
Undécylique (C11 :0)	-	-	0,52	-	-	-	-	-
Autres	-	-	-	-	-	-	-	-

^a Huile usagée de l'industrie alimentaire locale à Toluca, Mexique. ^b Huile de tournesol usagée de restaurants (fish and chips) à Durban, Afrique du Sud. ^c Huile Sunfoil usagée de restaurants (frites) à Durban, Afrique du Sud. ^d Huile usagée de restaurants locaux à Bushehr, Iran. ^e Huile usagée de la cantine du Malaviya National Institute of Technology, Jaipur, Inde. ^f Huile usagée de source locale – Cafétéria UTP à Seri Iskandar, Perak. ^g Huile usagée d'un restaurant local à Mérida, Yucatán, Mexique. ^h Huile usagée d'un restaurant en Malaisie.

Tableau III .5 : Propriétés des échantillons d'huile de cuisson usagée [12].

Propriétés des HCU	[36]^a	[40]^b	[40]^c	[42]^d	[43]^e	[44]^f	[47]^g	[48]^h
Indice d'acide (mg KOH/g)	0.31	2.29	1.44	1.2	2.04	7.06	2.8	2.7
Viscosité à 40°C (mm² /s)	49.40	31.38	35.23	54.00	51.04	42.98	13.45	-
Teneur en eau (en % poids)	0.14	0.36	5.98	-	0.12	0.04	0.09	0.3

^a Huile usagée d'un restaurant à Toluca, Mexique. ^b Huile de tournesol usagée de restaurants (fish and chips) de Durban, Afrique du Sud. ^c Huile Sunfoil usagée de restaurants (frites) de Durban, Afrique du Sud. ^d Huile usagée de la cantine du Malaviya National Institute of Technology, Jaipur, Inde. ^e Huile usagée de source locale – Cafétéria UTP, Seri Iskandar, Perak. ^f Huile usagée d'un restaurant local à Mérida, Yucatán, Mexique. ^g Huile usagée d'activités domestiques, Suez, Égypte. ^h Huile usagée de fast-food.

Comme mentionné précédemment, les propriétés des huiles sont modifiées durant le

processus de friture. Les acides gras saturés, tels que l'acide stéarique et l'acide palmitique, ainsi que les acides gras mono insaturés, comme l'acide oléique, augmentent par rapport aux acides gras polyinsaturés, tel que l'acide linoléique. Cela est important car le biodiesel obtenu à partir de matières premières riches en acides gras saturés ou mono insaturés présente une meilleure résistance à l'oxydation. Les taux d'oxydation pour les acides gras (C₁₈) sont les suivants : **Linolénique > linoléique > oléique**. Un taux d'oxydation élevé peut causer des dommages aux pompes à carburant et aux injecteurs [61].

III.3. 3. Paramètres physico-chimiques des huiles végétales de friture usagées

La qualité des huiles se contrôle par l'étude de ses propriétés physico-chimiques et biologiques, ce sont des critères de qualité ou de pureté des huiles.

III.3. 3.1. Propriétés physiques

- **Etat naturel et aspect**

Il est connu que les matières grasses peuvent être liquides ou solides à température ambiante, en fonction de leur composition chimique. Rappelons quelques règles générales : les glycérides constitutantes sont d'autant plus solides qu'ils sont plus saturés et que leur poids moléculaire est plus élevé. C'est pourquoi on hydrogène certaines huiles quand on a besoin de produits solides [62].

- **Caractères particuliers des glycérides saturés**

Le nombre d'atomes de carbone a un impact sur l'augmentation du point de fusion. L'eau devient moins capable de dissoudre les substances à mesure que le nombre d'atomes de carbone augmente. La solubilité dans les solvants diminue à mesure que le nombre d'atomes de carbone augmente [62].

- **Caractères particuliers des glycérides insaturés**

Pour une longueur de chaîne identique, le point de fusion diminue avec l'augmentation du nombre de doubles liaisons. La solubilité dans les solvants augmente avec la présence de liaisons doubles. Concernant l'impact de la structure géométrique : le point de fusion des composés cis est inférieur à celui des composés trans. Les cis ont une solubilité plus élevée dans les solvants comparativement aux trans [62].

❖ **Principaux critères physiques**

- **Densité spécifique**

La densité représente le quotient du poids d'un certain volume de matière grasse par le

poids du même volume d'eau à une température de 4°C [63]. La densité fournit des indications sur la catégorie à laquelle une huile est associée. La densité des huiles dépend non seulement de l'installation, mais également du degré d'oxydation ou de polymérisation. Les huiles à forte acidité possèdent une densité plus faible que celle des huiles neutres équivalentes, les acides gras étant moins denses que leurs glycérides. Pour identifier le type d'huile, il est nécessaire de mesurer sa densité à l'aide d'un densimètre.

- **Viscosité**

La viscosité est proportionnelle au degré de saturation du corps gras. Pour tous les corps gras la viscosité décroît avec l'augmentation de la température [64].

- **Le spectre d'absorption dans l'ultraviolet** : au moyen d'un spectrophotomètre qui caractérise la double liaison dans une molécule insaturée [62].
- **Le point de fusion et le point de solidification** : qui permettent d'apprécier le degré de pureté d'un corps gras [62].
- **Couleur** : L'évaluation de la couleur s'effectue en comparant visuellement un échantillon avec des solutions de référence. Les acides gras à doubles liaisons conjuguées ont un spectre caractéristique en Ultraviolet.

III.3. 3.2. Les propriétés chimiques

Les Triglycérides, qui constituent l'élément prédominant des corps gras, sont essentiellement à l'origine des propriétés chimiques de ceux-ci.

- **Indice de saponification**

C'est le nombre de mg de potasse caustique (**KOH**) nécessaire pour transformer en savon les acides gras libres ou combinés, d'un gramme de corps gras [62].

- **Indice d'acidité (IA)**

Les corps gras peuvent s'hydrolyser naturellement, produisant des acides gras libres et du glycérol, qui est souvent détruit. L'évaluation des acides gras libres permet de déterminer l'altération par hydrolyse. La teneur en acides gras libres d'une matière grasse s'exprime de deux façons : l'acidité et l'indice d'acide qui sont déterminés expérimentalement de la même manière et seul leur mode d'expression diffère. L'indice d'acide est le nombre de milligrammes de potasse **KOH** nécessaire pour neutraliser les acides libres contenus dans **g** de corps gras [50].

- **Indice de peroxyde**

Il y a plusieurs formulations selon le type de peroxydes. On pourrait dire qu'il indique la quantité d'oxygène actif capable de libérer l'iode à partir des iodures [62].

- **Indice d'iode**

Il s'agit de la quantité d'iode déterminée pour **100 g** de matière grasse. Il s'agit d'une simple addition d'iode sur les liaisons doubles (ou triples), qui caractérise l'insaturation des graisses [62].

III.3. 4.Dégradation des huiles de friture

À des températures élevées entre **160°C** et **180°C** en présence d'eau et d'oxygène Les triglycérides subissent un grand nombre de réactions complexes qui peuvent être divisées en trois grandes catégories [56] : **oxydation, polymérisation et hydrolyse.**

Le tableau suivant résume ces différentes réactions ainsi que leurs mécanismes et leurs effets sur la qualité de l'huile de friture.

Tableau III .6 : Principales réactions chimiques responsables de la dégradation des huiles de friture [56].

Type de réaction	Description
Réactions D'oxydation	Au contact de l'oxygène de l'air, ils peuvent provoquer des changements d'arôme et de couleur dans les huiles de friture, souvent indésirables. Ces composés oxydants indésirables proviennent des hydroperoxydes, principaux composés d'oxydation. Les réactions en chaîne conduisant à leur formation sont autocatalytiques car elles sont initiées par l'apparition de composés radicalaires, eux-mêmes provoqués par l'oxydation des triglycérides dans le bain. Les cations métalliques tels que le fer ou le cuivre peuvent également initier et accélérer des réactions d'oxydation.
Réactions de polymérisation	Ils sont responsables des réarrangements intermoléculaires et intramoléculaires qui rendent l'huile de friture sensible à l'oxydation et conduisent à une augmentation de la viscosité apparente de l'huile.
Réactions d'hydrolyse	Elles sont les plus nombreuses dans les conditions normales de friture. Le contact avec la vapeur d'eau conduit à la formation d'acides gras libres, de Monoglycérides, de Diglycérides : dite la formation de

	glycérol. La présence de résidus de produits de Nettoyage caustique favorise les réactions d'hydrolyse.
--	---

III.3.5. Impact des huiles de friture usagées

III.3. 5.1. Impact sur l'environnement et la santé

Le rejet non maîtrisé de l'huile de friture usagée constitue une menace sérieuse pour notre environnement et notre santé. Lorsque cette huile est versée directement dans l'évier ou les toilettes, elle adhère aux parois des canalisations, à cause de ses propriétés grasses et de sa viscosité qui augmentent en refroidissant. Ceci entraîne des obstructions qui peuvent provoquer des refoulements, des dégâts domestiques onéreux, et une complexification des interventions de curage. En parallèle, une fois dans le réseau d'assainissement, l'huile finit souvent par atteindre les stations d'épuration, qui ne sont pas toujours conçues pour traiter les substances grasses en grande quantité.

La pollution environnementale liée à cette mauvaise gestion est d'autant plus préoccupante à cause des effets suivants [65] :

- **Pollution des eaux** : L'huile forme une couche flottante à la surface des cours d'eau et des nappes phréatiques. Cette pellicule réduit l'échange d'oxygène, privant les organismes aquatiques essentiels à la biodiversité et perturbant les écosystèmes lacustres et fluviaux.
- **Contamination des sols** : Lorsque l'huile est déversée dans la nature, elle imprègne le sol, altérant sa composition. Cela freine la croissance des plantes, endommage la faune microbienne et contribue à la dégradation des terres agricoles et des espaces verts urbains.
- **Risques pour la santé publique** : L'huile usagée laissée à l'air libre ou dans des contenants non sécurisés attire les nuisibles, tels que les rongeurs et insectes. Ces vecteurs augmentent le risque de propagation de maladies infectieuses et de prolifération bactérienne.
- **Risques d'incendie** : Stockée de façon inadéquate, l'huile brûlée usagée est exceptionnellement inflammable, ce qui peut provoquer des départs de feu domestiques ou industriels parfois dramatiques.
-

III.3. 5.2. Impact économique

Les impacts causés de ces huiles ne se limitent pas sur l'environnement seulement puisque tous les dégâts vont se refléter sur l'économie exemple [66] :

- La réparation des canaux bouchés ou ruptures nécessitent des investissements.
- Le processus de déshuilage dans les STEP consomme de l'énergie.
- La décontamination d'un sol ou rivière touchée par ces huiles demande beaucoup d'argent.

III.3. 6. Valorisation des huiles alimentaires usagées

On pourrait réduire les importations d'hydrocarbures fossiles en exploitant les huiles de cuisson recyclées. Pour protéger l'environnement, de nombreuses entités autonomes à travers le monde se regroupent pour collecter les (HU). Une fois récupérées, les huiles usées issues de différentes sources sont combinées, et leur composition chimique, ainsi que leurs valeurs nutritives et sanitaires, peuvent varier considérablement en fonction de leur disponibilité. Une fois récoltées, elles sont débarrassées de l'eau et des matières solides. Le résultat obtenu est communément appelé matière première secondaire (SMP). Ces graisses peuvent être utilisés comme combustible, par exemple dans les usines de ciment, ou être transformés en biocarburant pour les moteurs à diesel via le procédé de transestérification.

Un exemple de collecte et de traitement des huiles végétales usagées est illustré dans la figure III .2

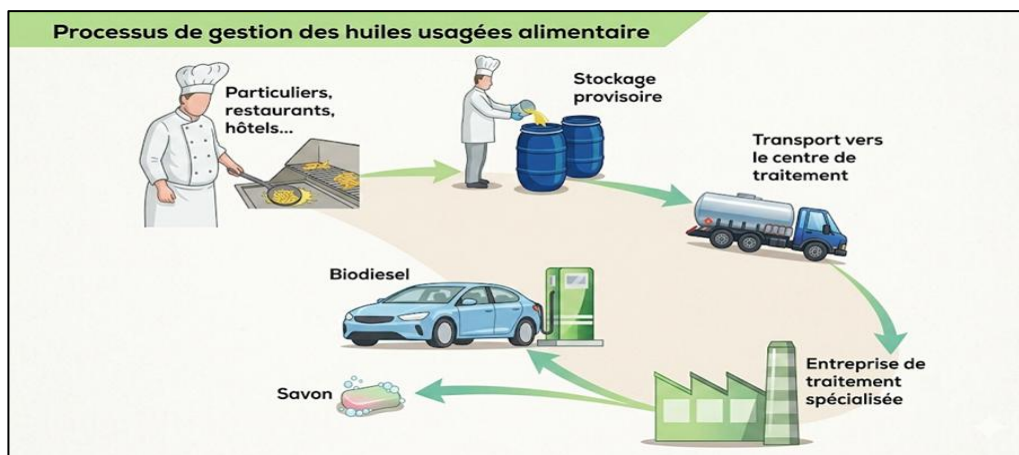


Figure III .2 : Illustration de processus de collecte et de traitement des huiles végétales usagées [60].

III.3. 7. Critères de choix de l'huile : Concurrence avec l'alimentation, prix et rentabilité

La source de biodiesel doit répondre le plus possible à deux critères très importants [67] :

- Bas prix de production
- Une large échelle de production

Compte tenu du débat dominant sur le nexus énergie *versus* alimentaire, il est plus approprié d'utiliser l'huile de cuisson usagée (**WCO**) pour produire du biodiesel, ce qui aide également à réduire les coûts de fabrication et à diminuer l'élimination des déchets dans l'écosystème, où les matières premières représentent environ **60 à 75 %** du coût total de la commercialisation du biodiesel [68].

L'utilisation de cette matière première permet une réduction de **70 à 80 %** du coût de production du biodiesel, en plus d'être très disponible. Cette matière première lipidique peut être considérée comme une option viable, principalement parce qu'il s'agit d'un déchet sans valeur nutritionnelle généré par les restaurants, les ménages et les industries de transformation alimentaire.

L'utilisation des **HCU** pour l'obtention de biodiesel présente un double avantage : économiquement, elle permet une diminution du coût de production et, sur le plan environnemental, elle contribue à réduire la contamination des plans d'eau et des sols due à leur élimination incorrecte. Pour obtenir du biodiesel à partir des **HCU**, il est nécessaire de réaliser trois étapes : le prétraitement, la réaction de transestérification et la purification du biodiesel. Compte tenu des éléments susmentionnés, l'huile de cuisson usagée représente une alternative viable pour satisfaire la demande en biodiesel, en plus de contribuer à la gestion et à l'élimination appropriées de ce résidu. Ce processus s'inscrit dans la politique mondiale d'établissement d'une économie circulaire ; de surcroît, grâce à l'utilisation de résidus comme matière première, les catégories d'impact environnemental sont positivement affectées [69].

III.4. Conclusion

L'huile de cuisson usagée (**HCU**) constitue une matière première prometteuse pour la production de biodiesel. Son utilisation permet de réduire considérablement le coût du procédé grâce à sa faible valeur économique et à sa large disponibilité. Contrairement aux huiles alimentaires vierges, la **WCO** ne crée pas de concurrence entre les besoins alimentaires et la production de carburant. De plus, sa valorisation contribue à limiter les problèmes environnementaux liés à son rejet incontrôlé [70].

Chapitre IV :

Le biodiesel

IV.1. Introduction

Le biodiesel, a attiré l'attention des chercheurs en raison de leurs avantages potentiels par rapport aux combustibles fossiles et de la flexibilité des matières premières. Par exemple, l'absence de soufre, une teneur en oxygène suffisante, un processus de fabrication facile et une réduction des émissions de **GES** sont des avantages essentiels du biodiesel. Le biodiesel, en tant que carburant diesel, est biodégradable, non toxique, portable, écologiquement durable, efficace, et contient une faible teneur en soufre ainsi qu'en aromatiques. De plus, en raison du point de flasque plus élevé du biodiesel, le transport et le stockage du biodiesel sont plus sûrs que les diesels [71].

En raison de ses caractéristiques cruciales et de l'utilisation de matières premières polyvalentes, comme l'huile de friture gaspillée aux ressources non comestibles, le biodiesel a un potentiel énorme à être utilisé comme carburant alternatif. C'est une alternative prometteuse et économique au diesel qui peut réduire la dépendance mondiale aux combustibles pétroliers importés.

Ce chapitre propose un examen complet du biodiesel ainsi que de la réaction de transestérification à partir des huiles de friture usagées comme matière première, qui s'inscrit comme l'axe central de notre étude.

IV.2. Généralités sur le biodiesel

IV.2. 1.Définition et origine de biodiésel

Le biodiesel ou ester méthyle des acides gras (**FAME**) est défini par **ASTM International** comme un carburant diesel composé d'esters monoalkyliques d'acides gras à longue chaîne dérivés d'huiles végétales renouvelables ou de graisses animales qui répondent aux exigences de la norme **ASTM D675** [56]. Contrairement au pétro diesel, qui est formé de plusieurs hydrocarbures composés uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène, le biodiesel contient de l'oxygène. Le biodiesel est par ailleurs biodégradable [71].

IV.2.2. Les caractéristiques physico-chimiques du biodiesel

Tenant compte de son utilisation comme carburant dans un moteur diesel, les caractéristiques du biodiesel les plus intéressantes à étudier sont :

IV.2.2.1. Densité

Il est connu que la densité du biodiesel dépend principalement de sa teneur en esters méthyliques et la quantité résiduelle de méthanol. La densité d'un biodiesel a un effet important sur les performances du moteur. Cette propriété est influencée principalement par le type d'huile végétale utilisée, et dans une certaine mesure par les étapes de production appliquées [72].

IV.2.2.2. Viscosité

La viscosité est la plus importante propriété de biodiesel, elle joue un rôle très important dans la combustion et affecte les performances du moteur et ses émissions polluantes. La viscosité élevée du biodiesel entrave sa pulvérisation, réduisant la surface de contact air-biodiesel et entraînant une combustion incomplète dans le moteur. Cela provoque des performances réduites et des émissions polluantes accrues. Le respect des normes de viscosité permet une meilleure puissance de pompage et une pulvérisation efficace. La conversion des triglycérides en esters méthyliques ou éthyliques à travers le processus de transestérification réduit le poids moléculaire au tiers de celui du triglycéride et réduit la viscosité par un facteur d'environ 8. Le biodiesel a une viscosité proche de celle des carburants diesel [73].

IV.2.2.3. Le point d'éclair (flash point)

Le point d'éclair est la température la plus basse où la concentration des vapeurs émises est suffisante pour s'enflammer en présence de l'air au contact d'une flamme pilote, il sert à classer les liquides en fonction de leurs risques d'inflammation. En d'autres termes, il est un indice de la présence des matières volatiles et inflammables dans le biodiesel. Un point d'éclair élevé signifie que la matière est moins susceptible de s'enflammer lors du stockage ou de la manipulation [74].

IV.2.2.4. Indice de cétane

Le nombre de cétane (CN) représente le comportement d'allumage et la qualité du combustible. Un plus grand nombre de cétane est souvent associé à une amélioration des performances et à un carburant plus propre. La valeur en CN du biodiesel augmente avec la longueur de la chaîne des acides gras et le degré de saturation ; ainsi, un CN plus élevé signifie une concentration d'oxygène plus élevée dans le biodiesel et une meilleure efficacité de combustion.

Un faible indice de cétane est responsable :

- De délais d'allumage élevés.
- De l'accroissement des émissions polluantes.
- De l'augmentation du niveau de bruit.

En revanche, un indice trop élevé (>60), réduit le bruit du moteur mais entraîne un mauvais rendement thermodynamique du moteur [71].

IV.2.2.5. Pouvoir calorifique

Le pouvoir calorifique mesure la quantité de chaleur libérée lors de la combustion d'une masse donnée du biodiesel. Elle s'exprime en **kJ/kg**. Cette valeur permet de comparer différents produits de natures différentes [74].

IV.2.2.6. Point d'écoulement (Pour Point)

Le point d'écoulement est la température à partir de laquelle le liquide cesse de s'écouler. A partir de cette température, on estime que le pompage du carburant n'est plus possible. Le biodiesel a de point d'écoulement supérieure par rapport à ceux du diesel conventionnel [74].

IV.2.2.7. Point de trouble (Cloud Point)

Le point de trouble est la température à partir de laquelle apparaît un début de cristallisation se traduisant par une altération de la limpidité. Il fait partie des propriétés à froid du biocarburant, au même titre que le point d'écoulement et la température limite de filtrabilité (TLF). À basse température (en hiver), la formation de cristaux peut entraîner le colmatage du filtre à carburant et provoquer une panne d'alimentation du moteur [74].

IV.2.2.8. Filtrabilité CFPP

Le point de colmatage du filtre à froid est la température à partir de laquelle un volume du liquide n'arrive pas à passer à travers un filtre dans des conditions définies par la norme [74].

IV.2.2.9. La stabilité oxydative

La stabilité à l'oxydation fait référence à la capacité des carburants à résister à l'oxydation pendant leur entreposage et leur exploitation, ce qui a un impact sur la durée de conservation et l'état du stockage. Les carburants qui ont une stabilité faible, tels que le diesel de pétrole, ont

plus de chances de produire des peroxydes et des résidus néfastes pour l'efficacité du moteur. Toutefois, malgré sa forte stabilité oxydative, le biodiesel est susceptible de se détériorer [75].

IV.2.2.10. Valeur de saponification

L'indice de saponification (**SV**) représente une indication des poids moléculaires des triglycérides présents dans l'huile [76]. Elle est inversement proportionnelle à la masse moléculaire moyenne ou à la taille de la chaîne d'acides gras. Par conséquent, plus la chaîne est courte, plus la valeur **SV** de l'huile est importante. On s'attend à ce que la valeur **SV** fluctue entre **195 et 205 mg/KOH/g d'huile**. Toute valeur en dessous de ce seuil doit être traitée pour se conformer à la norme exigée et serait plus appropriée pour une utilisation industrielle [77].

IV.2.2.11. L'indice d'acide

L'acidité ou l'indice d'acide est mesuré par la quantité d'hydroxyde de potassium en **mg** nécessaire pour neutraliser un gramme de biodiesel. Il indique la teneur du liquide en acides organiques. Les hautes teneurs en acides organiques favorisent la corrosion des pièces du moteur. L'indice d'acide permet aussi de juger leur état de détérioration. On distingue deux formes d'acidité [74] :

- **Acidité totale** : c'est la quantité de base, nécessaire pour neutraliser tous les constituants acides présents dans un gramme de matière grasse.
- **Acidité forte** : c'est la quantité de base, nécessaire pour neutraliser les constituants à acidité forte présentes dans un gramme de matière grasse.

IV.2.2.12. L'indice d'iode

L'indice d'iode mesure la masse d'iode absorbée par **100 grammes de biodiesel**, indiquant le degré d'insaturation par le nombre de liaisons doubles ou triples. Une haute insaturation favorise l'oxydation et la formation de gommages lors du stockage. Cet indice dépend des matières premières et influence la tendance à l'oxydation, requérant des précautions lors du stockage, telles que l'ajout d'antioxydants pour les biodiesels à indice d'iode élevé [78,79].

IV.2. 2.13. Teneur en esters

Théoriquement le biodiesel est composé d'esters éthyliques ou méthyliques d'acides gras. Mais en pratique, le biodiesel contient aussi des impuretés qui viennent soit de l'huile qui n'est pas complètement convertie en esters, d'où la génération des mono, di et triglycérides. D'autre

part, des quantités résiduelles d'alcool, de glycérine, et des impuretés peuvent se retrouver dans le biodiesel [74].

IV.2.2.14. Teneur en soufre

La présence du soufre dans le biodiesel provoque la formation des produits dangereux comme les oxydes de soufre qui forment des acides lors de leur contact avec l'eau, ils corrodent les pièces du moteur et favorisent la formation de suies dans les gaz d'échappement [11].

IV.2.2.15. Teneur en eau

La teneur en eau est considérée comme un indicateur de pureté du carburant. Dans le biodiesel, l'eau peut se présenter de deux manières : soit sous forme dissoute, soit dispersée en gouttelettes. Avant d'être injecté dans le moteur, le biodiesel doit être déshydraté, car la présence d'eau peut entraîner une corrosion des composants du système d'injection de carburant. L'eau, en favorisant la croissance des micro-organismes, peut également contribuer à l'encrassement du filtre à carburant.

Dans les processus d'estérification, l'eau a un impact défavorable sur les rendements des esters méthyliques. Ainsi, ce facteur est minutieusement contrôlé et sera tributaire de l'humidité contenue dans la graine ainsi que des conditions de conservation de l'huile [74].

IV.2.2.16. Teneur en alcool

La présence d'alcool résiduel dans le biodiesel réduit son point d'auto-inflammation qui risque de tomber en au-dessous des seuils recommandés par les normes [74].

✚ Qu'il soit à l'état pur ou en mélange, le biodiesel doit satisfaire aux normes de qualité établies pour assurer un fonctionnement optimal et sécuritaire des moteurs Diesel auquel il est destiné. Le biodiesel est régi par des normes spécifiques, en Amérique du Nord par **la norme ASTM D6751**, et en Europe par **la norme EN 14214**, établie en **2002**.

Tableau IV.1 : Les normes EN14214 et ASTM D6751 relative au biodiesel [74].

Norme	ASTM D6751 (United state)		EN 14214 (Europe)	
Propriétés	Limites	Méthode d'essai	Limites	Méthode d'essai
Densité à 15°C (kg/m ³)	-	-	860-900	EN ISO 3675, EN ISO 12185
Indice de cétane	47 minutes	D 613	51 minutes	EN ISO 5165
Viscosité cinématique à 40°C (mm ² /s)	1.9-6.0	D 445	3,50-5,00	EN ISO 3104
Point d'éclair (°C)	130 minutes	D 93	120 minutes	ISO/CD 3679
Point d'écoulement (°C)	0 max	-	0 max	-
Résidu de carbone (sur 10% du résidu de distillation)	0,050 max	D 4530	0,3 maximum	EN ISO 10370
Stabilité à l'oxydation à 110°C (heures)	3 minutes	-	6 minutes	pr EN 14112
Corrosion à la lame de cuivre (3h à 50°C)	Classe 3	D 130	Classe 1	EN ISO 2160
Esters % m/m	-	-	96,50 min	EN 14103
Eau mg/kg	500 max	-	500 max	EN ISO 12937
Cendres sulfatées (% m/m)	-	-	0,02 max	OIN 3987

Soufre (mg/kg)	0,0015 max (% m/m)	D 5453	10 max	-
Indice d'acidité (mg KOH/g)	0,80 max	D 664	0,50 max	pr EN 14104
Indice d'iode	-	-	120 max	pr EN 14111
Linoléate de méthyle (% m/m)	-	-	12,00 max	pr EN 14103
Esters méthyliques poly insaturés (% m/m)	-	-	1,00 max	-
Méthanol (% m/m)	0,20 max	-	0,20 max	pr EN 14110
Monoglycérides(% m/m)	-	-	0,8 max	
Diglycérides (% m/m)	-	-	0,2 max	
Triglycérides (% m/m)	-	-	0,2 max	
Glycérol libre (% m/m)	0,02 max	D 6584	0,02 max	
Glycérol total (% m/m)	0,24 max	D 6584	0,25 max	pr EN 14105
Métaux alcalins (Na, K) (mg/kg)	-	-	5 max	Pr EN 14108, pr EN 14109

IV.3. Mélanges de biodiesel-pétro diésel

Le biodiesel peut être mélangé à différentes proportions avec le gazole. Les mélanges les plus courants sont : **B100** (biodiesel pur), **B20** (20 % de biodiesel et 80 % de gazole), **B5** (5 % de biodiesel et 95 % de gazole) et **B2** (2 % de biodiesel et 98 % de gazole) [81].

Afin d'encadrer l'utilisation de ces mélanges, plusieurs normes internationales ont été mises en place. La norme américaine inclut notamment des spécifications pour les mélanges **B6–B20 (ASTM D7467)** et **B0–B5 (ASTM D975)**, tandis que la norme européenne impose des exigences plus strictes concernant la production et le contrôle de qualité, en particulier vis-à-vis de l'oxydation et des matières premières utilisées [82].

Dans ce contexte, plusieurs chercheurs ont étudié l'incorporation du biodiesel dans le diesel à différentes proportions afin de résoudre les problèmes de combustion à basse température et d'améliorer les performances du moteur. Parmi les différents mélanges étudiés, le ratio **B20** apparaît comme le plus optimal, puisqu'il permet d'améliorer la densité, la viscosité, la valeur calorifique, le point d'écoulement ainsi que les performances globales du moteur.

- **Le mélange B100 et mélanges à haute teneur en biodiesel**

Le « **B100** » et d'autres mélanges à haute teneur en biodiesel sont moins fréquents que le mélange **B20** en raison d'un manque d'incitations réglementaires et les prix. Les mélanges à haute teneur en biodiesel nécessitent des modifications majeures du moteur, L'utilisation de biodiesel pur (**B100**) accroît les émissions d'oxydes d'azote, mais réduit considérablement les autres émissions toxiques. Le « **B100** » a un pouvoir solvant élevé, pouvant nettoyer les dépôts accumulés lors de l'utilisation du gazole.

- **Le mélange B20**

Le **B20** est le mélange de biodiesel le plus utilisé aux États-Unis. Il représente en effet, un bon compromis entre les coûts, les émissions, les performances par temps froid, la compatibilité des matériaux et la capacité à agir en tant que solvant. Généralement le B20 est le mélange qui ne nécessite pas de modifications du moteur. Les moteurs fonctionnant au B20 développent une puissance similaire à celle des moteurs fonctionnant au gazole. Les consommations en carburant sont également similaires. Le B20 doit répondre aux normes de qualité prescrites par la norme **ASTM D7467**.

- **Le mélange B5**

La plupart des fabricants de moteurs nord-américains acceptent désormais les mélanges de biodiesel jusqu'à une teneur de **5%**. L'utilisation de B5 ne devrait pas causer de problèmes pour le système d'alimentation ou le moteur. Le B5 doit être conforme aux spécifications du gazole, **norme ASTM D975** pour être commercialisé.

IV.4. Comparaison biodiesel - gazole

Le biodiesel présente des propriétés chimiques similaires au gazole. Il un carburant **100%** renouvelable, et contribue à réduire de manière significative les niveaux de polluants nocifs et les émissions de gaz à effet de serre. Le biodiesel est également plus efficace que le gazole lorsqu'on analyse son cycle de vie total. Selon une étude récente menée par le Département américain de l'énergie, le rendement énergétique du biodiesel est de **280%** supérieur à celui du carburant diesel. Le biodiesel peut également apporter une contribution significative à la sécurité énergétique.

Le biodiesel a de meilleures propriétés lubrifiantes que le gazole, ce qui améliore la durée de vie du moteur diesel. Le biodiesel a également un indice de cétane plus élevé, ce qui signifie qu'il a une meilleure aptitude à l'auto-inflammation tout en réduisant le niveau de bruit du moteur. Comme le montre le **Tableau IV.2**. Ci-dessous. Le point d'éclair du biodiesel est significativement plus élevé que le diesel (**130°C** comparé à **60°C** pour le gazole, ce qui en fait un carburant plus sûr) [83].

Tableau IV.2 : La comparaison de certains paramètres clés pour le carburant B100 par rapport au gazole [83].

Propriété	Diesel	Biodiesel (B100) Unités	Unités
La norme	ASTM D975	ASTM D6751	
Pouvoir calorifique inférieur	~129.050	~118.170	btu/gal
Viscosité cinématique à 40°C	1.3-4.1	1.9-6.0	mm ² /s
Densité à 60°C	0.85	0.88	kg/l
Densité	7.079	7.328	lb/gal

L'eau et les sédiments	0.05 max	0.05 max	% volume
Carbone	87	77	% masse
Hydrogène	13	12	% masse
Oxygène	0	11	% masse
Soufre	0.0015 max	0.0 à 0.0024	% masse
Point d'ébullition	180 - 340	315 - 350	°C
Point d'éclair	60 - 80	130 - 170	°C
Point trouble	(-15) -5	(-3) -12	°C
Point d'écoulement	(-35) - (-15)	(-15) - 10	°C
Indice de cétane	40 - 55	47 - 65	
Lubrifiant SLBOCLE	2.000-5.000	>7.000	grams
Lubrifiant HFRR	300 à 600	<300	microns

IV.5. Synthèse du biodiesel par transestérification à partir de WCO

La transestérification est une procédure standard et largement utilisée pour la production de biodiesel de haute qualité [84]. Elle consiste à transformer les graisses ou huiles à l'aide d'un alcool, en présence d'un catalyseur. L'objectif de cette réaction est l'utilisation des esters obtenus comme carburant diesel, Cette étude vise également à [74] :

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

Dans des études distinctes, Pugazhendhi et al. [84], Mohadesi et al. [85], et Naeem et al. [86] ont produit du biodiesel à partir de WCO par transestérification et ont rapporté des rendements de biodiesel de 90 %, 97,4 % et 98 % respectivement. La conversion de ces déchets en biocarburants est rentable et permet leur minimisation tout en assurant un traitement approprié, ainsi qu'une bonne hygiène et gestion.

Le tableau IV.3 présente certaines des recherches récentes sur la conversion WCO en biodiesel

Tableau IV.3 : les recherches récentes sur la conversion WCO en biodiesel.

Matières premières	Processus	Produit	Raisons de l'adoption	Remarques	Arbitre
WCO	Transestérification	Biodiesel	- Conversion des déchets alimentaires en carburant - Matières premières à faible coût Moyens d'élimination de l'huile usagée - Les matières premières n'affectent pas la sécurité alimentaire	- Rendement biodiesel de 90% - Le produit est conforme aux normes ASTM - Énergie d'activation de 57,82 kJ/mol	[15]
				- Rendement biodiesel de 97,4% - Pureté du biodiesel de 97,47% - Le produit est conforme aux normes	[16]
				- Rendement biodiesel à 98% - Énergie d'activation de 21,65 kJ/mol - Le produit est conforme aux normes ASTM	[17]

IV.5. 1.Définition de la transesterification

La transestérification est une réaction organique dans laquelle le groupe organique **R1** d'un ester est échangé avec un autre groupe organique **R2** d'un alcool pour obtenir un ester alkylique, communément appelé biodiesel et du glycérol (glycérine) selon un mécanisme appelé **alcoolyse** [87].

La réaction globale est donc :

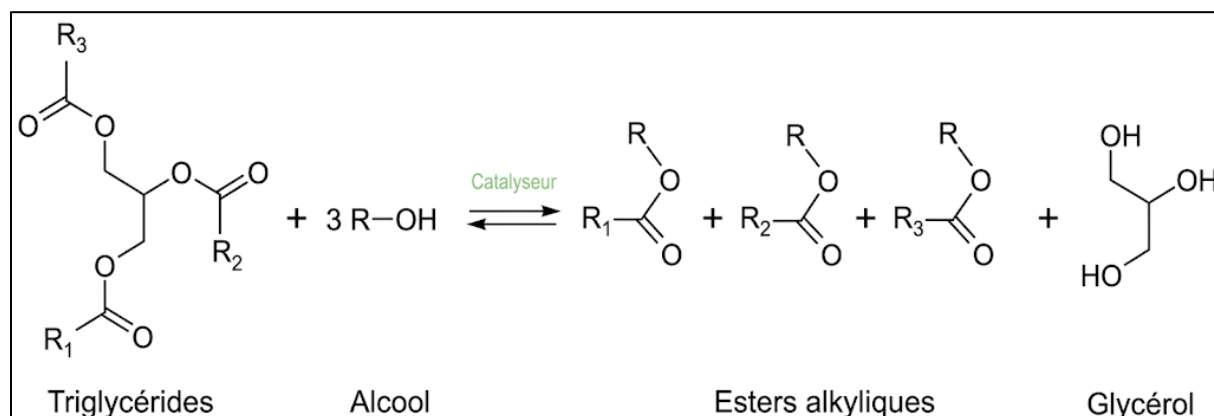


Figure IV.1 : Réaction générale de transestérification de triglycérides avec un alcool (R-OH) avec R₁, R₂ et R₃ des groupements alkyles présents dans les acides gras [74].

IV.5. 2. Les matières premières et ses spécifications

✚ L'huile

Les triglycérides sont constitués d'une molécule de glycérol estérifiée avec 3 molécules d'acides gras semblables ou différents [8].

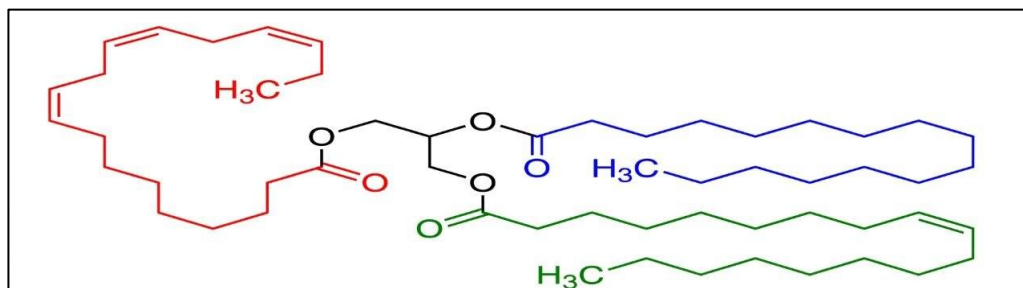


Figure IV.2 : La structure des triglycérides [18].

Les spécifications des huiles pour les catalyses homogènes sont :

- Indice d'acide **IA (exprimé en mg KOH/g huile) < 1.**
- Teneur en phosphore **< 10 ppm.**
- Teneur en eau (**% poids**) **<0,1.**

Pour les catalyses hétérogènes, ces spécifications restent valables sauf l'indice d'acide **IA** (Exprimé en **mg KOH/g huile**) doit être inférieur ou égal à **10**.

✚ L'alcool

Divers alcools, tels que le méthanol, le propanol, l'éthanol et le butanol, servent d'accepteurs d'acyl dans la production de biodiesel [8]. Parmi ceux-ci, les plus fréquemment

utilisés sont le méthanol et l'éthanol.

- **Le méthanol**

Le méthanol, un hydrocarbure dérivé du gaz naturel, est constitué de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, avec une formule chimique CH_3OH . Il s'agit d'un fluide sans couleur, neutre, polaire et inflammable. Il fond vers -95°C , bout à $64,7^\circ\text{C}$ et a une densité de **0,79** à la température de 20°C . Il est soluble dans l'eau, les alcools, les esters ainsi que dans la majorité des autres solvants organiques. Sa solubilité dans les graisses et huiles est faible. A cet effet, il doit avoir les caractéristiques suivantes [88] :

- Teneur en méthanol (% poids) $\geq 99,85$.
- Teneur en eau (% poids) $\leq 0,1$.

- **L'éthanol**

L'éthanol, de formule $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, issu de la classe des alcools primaires, est obtenu par fermentation de solutions sucrées naturelles (comme le jus de raisin ou la canne à sucre) ou artificielles (telles que l'hydrolyse de l'amidon). Toutefois, la majorité de l'éthanol utilisé dans l'industrie est produite à partir de l'éthylène d'origine pétrochimique.

L'éthanol a une température de fusion de $-114,1^\circ\text{C}$, une température d'ébullition de $78,3^\circ\text{C}$ et une densité de **0,789** à 20°C . Il est plus soluble mais moins réactif que le méthanol ce qui a un impact positif sur le rendement mais négatif sur la vitesse, lors des réactions de transestérification.

Le catalyseur

Il existe trois grandes classes de catalyseurs [8] :

- **Les catalyseurs basiques** : hydroxydes, alcoolates ou savons de métaux ou d'alcalinoterreux (Li, Na, K, Ca, Ba, Cs...) et amines de la famille des guanidines.
- **Les catalyseurs acides** : acides minéraux (HCl , H_2SO_4), acides sulfoniques, résines échangeuses d'ions (acides forts), zéolithes, ...
- **Les catalyseurs enzymatiques ou autres** : alcoolates de titane ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$, $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$...), oxydes de divers métaux tels que Sn, Mg, Zn, Ti, Pb...
-

IV.5. 3. Mécanisme de la réaction

La transestérification est une réaction d'équilibre consistant en un certain nombre de réactions réversibles et consécutives dans lesquelles un triglycéride est converti par étapes en

Diglycérides (**DG**), Monoglycérides (**MG**) et enfin le glycérol (**GL**). A chaque étape, une molécule d'esters d'acide gras est formée, comme suit [74] :

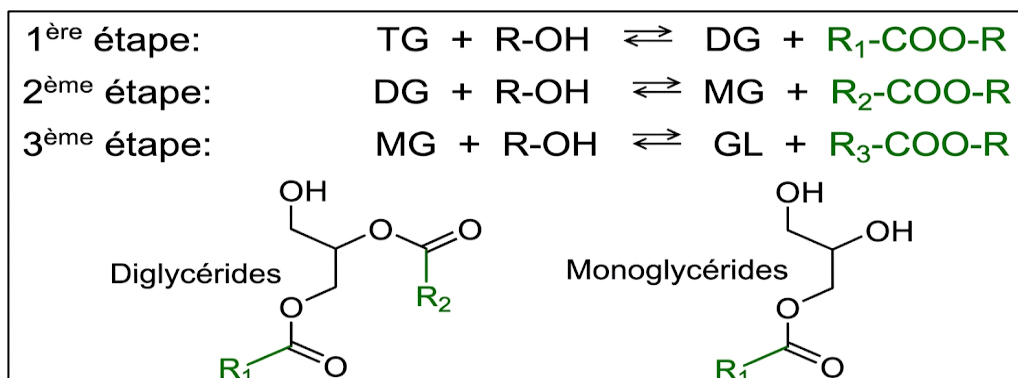


Figure IV.3 : Les trois étapes successives et réversibles de la réaction de transestérification [90].

A température et pression normales, cette réaction se déroule en milieu diphasique : au début de réaction, une phase « huile » et une phase « alcool » sont présentes tandis qu'en fin de réaction, une phase est enrichie en ester et une autre en glycérol. Pour cette réaction dans les proportions stœchiométriques (**rapport molaire alcool/huile de 3**), en raisonnant en quantités massiques, environ **1 tonne d'huile** et **0,1 tonne d'alcool** peuvent donner jusqu'à **1 tonne d'ester d'acides gras** et **0,1 tonne de glycérol** [90].

IV.5. 4. Les facteurs influençant sur la réaction de transestérification

L'efficacité de production du biodiesel et la qualité du carburant final sont fortement influencées par divers paramètres de procédé. Parmi eux, le rapport molaire alcool/huile, le temps de réaction et la température de réaction, la pureté des réactifs, la teneur en acides gras libres et en eau des huiles, etc.

IV.5. 4. 1. Acides gras libres

Les acides gras libres influencent la production de biodiesel en entraînant une augmentation de la formation de savon et d'eau. Une réaction catalysée par acide nécessite des températures basses, tandis que les réactions de transestérification par base nécessitent des matières premières à faible acidité (<1) et exemptes d'eau. Avec **3 %** d'acides gras libres, il n'est pas nécessaire d'utiliser un catalyseur de base homogène lors de la réaction de transestérification [91,92].

IV.5. 4.2. Teneur en eau

La présence d'eau dans la matière première accélère l'hydrolyse tout en diminuant la formation d'ester. Pour atteindre un rendement de **90 %** en biodiesel lors d'une réaction catalysée par acide, la teneur en eau doit être inférieure à **0,5 %**. L'eau sous-produit inhibe la réaction et réduit les performances du moteur. L'élimination de l'eau de l'huile peut être réalisée en préchauffant à **120 °C** (évaporation de l'eau résiduelle) ou bien de séchage en utilisant un agent desséchant comme le sulfate de sodium anhydre ou du sulfate de magnésium anhydre [93].

Par ailleurs, en présence d'eau et d'acides gras libres dans le milieu réactionnel, deux réactions compétitives peuvent avoir lieu en présence d'une base telle que la soude (catalyseur) : une réaction de saponification des triglycérides pour donner des savons et du glycérol et une réaction de salification qui transforme les acides gras libres en savons (sels) en donnant de l'eau

FigureIV.4.

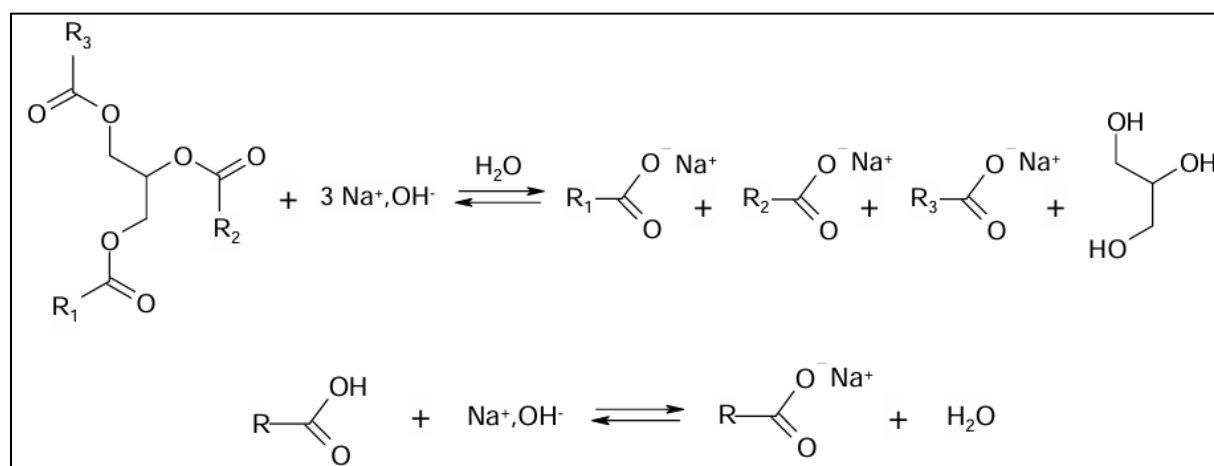


Figure IV.4 : Réactions de saponification des triglycérides et de salification des acides gras libres en milieu basique [90].

IV.5. 4.3. Ratio molaire

Le rapport molaire alcool/huile est l'un des paramètres clés du procédé influençant le rendement du biodiesel et la cinétique des réactions. Il est défini comme le ratio molaire entre l'alcool, généralement le méthanol ou l'éthanol, et la matière première pétrolineuse, telle que les huiles végétales. Ce paramètre affecte non seulement directement l'efficacité de la formation des esters de méthyle des acides gras (**FAME**), mais influence également la pureté du sous-produit du glycérol et la faisabilité économique globale du procédé.

D'un point de vue théorique, le rapport molaire stœchiométrique pour la réaction de transestérification est de **3 :1** [94]. Cependant, l'utilisation uniquement du ratio théorique

entraîne souvent des réactions incomplètes, entraînant de faibles taux de conversion et des quantités significatives de Monoglycérides résiduels (**MAG**), de Diglycérides (**DAG**) ou de triglycérides non réagis dans le produit. Ainsi, en production pratique, un rapport molaire supérieur à la valeur théorique est couramment employé pour orienter la réaction vers la formation des produits souhaités et améliorer le rendement final de la FAME [95].

Cependant, le rapport molaire optimal varie selon le type de matière première et le type d'alcool. Par exemple, les huiles de cuisson usées, les graisses animales ou les huiles à haute valeur acide contenant des niveaux élevés d'acides gras libres (FFA) sont plus susceptibles de réagir aux effets secondaires tels que la saponification. Dans de tels cas, une dose d'alcool plus élevée, généralement 9 :1 ou même 12 :1, est souvent nécessaire pour compenser la cinétique défavorable de la réaction et assurer une transestérification efficace [96].

IV.5. 4.4. Type d'alcool

Parmi les divers alcools, le méthanol est préféré en raison de son coût plus faible, de sa disponibilité industrielle, de sa chaîne de carbone courte et de sa polarité, qui améliorent tous l'efficacité de la transestérification. Alors que le méthanol facilite la production d'esters méthyliques des acides gras (**FAME**), l'éthanol produit des esters éthyliques des acides gras (**FAEE**). Cependant, l'éthanol présente des défis uniques, tels que sa teneur en eau plus élevée (**0,5 % en poids**) et sa tendance à former des mélanges azéotropes avec l'eau, compliquant les processus de séparation. La chaîne de carbone plus courte du méthanol et la réduction de l'obstacle stérique contribuent encore à son efficacité dans la production de biodiesel. Le méthanol est utilisé pour la production de biodiesel pour un taux de conversion plus élevé à partir d'huile de cuisson usée avec une viscosité plus faible et est moins cher que d'autres biocarburants à base d'alcool [21].

IV.5. 4.5. La quantité du catalyseur

La quantité de catalyseur dans une réaction dépend d'autres paramètres comme la température, le temps et le ratio alcool/huile. Elle peut accélérer la réaction et améliorer le rendement de conversion, mais un excès peut provoquer des effets négatifs, comme le lessivage du catalyseur ou des réactions secondaires d'hydrolyse et de saponification. Le rendement de conversion augmente avec la quantité de catalyseur jusqu'à un optimum, au-delà duquel il peut diminuer en raison d'une viscosité élevée du milieu réactionnel [97].

IV.5. 4.6. Temps de la réaction

Le temps de réaction est un paramètre important du processus qui affecte l'efficacité de la réaction de transestérification et le rendement final du biodiesel. Son optimisation est essentielle pour atteindre un processus de production efficace, rentable et durable. Dans la réaction de transestérification la durée de la réaction détermine non seulement l'étendue de la conversion, mais influence également la probabilité de réactions secondaires et le niveau global de consommation d'énergie [21].

La réaction de transestérification, **catalysée par des alcalis** comme le **KOH**, est efficace et peut être réalisée **en 30 à 60 minutes** à une température d'environ **60 °C**, permettant ainsi d'atteindre un taux de conversion supérieur à **90 %** [98].

Les systèmes catalysés par acide, nécessitent des temps de réaction longs (**2 à 6 heures ou plus**), particulièrement avec des matières premières à haute FFA ou viscosité. Alternatives comme **les catalyseurs enzymatiques ou solides** entraînent souvent des temps encore plus longs [98].

Le choix du temps de réaction dépend de divers facteurs, incluant le type de catalyseur, les propriétés de la matière première, la température et le rapport molaire alcool/huile. Un bon contrôle du temps de réaction est crucial, affectant la production, la consommation d'énergie et l'économie : un temps trop court peut mener à une conversion incomplète, tandis qu'un temps trop long augmente la consommation énergétique et réduit l'efficacité [21].

IV.5. 4.7. Température de réaction

La température de réaction est l'un des paramètres clés influençant la vitesse de réaction et l'efficacité de conversion du processus de transestérification dans la production de biodiesel. La température favorise non seulement directement la cinétique de la réaction, mais affecte également le comportement de transfert de masse, la compatibilité des réactifs, l'activité catalyseur et les propriétés du produit final.

Dans les réactions de transestérification **catalysées par alcali**, la température de réaction couramment utilisée varie de **50 °C à 65 °C**, ce qui est proche du point d'ébullition du méthanol (**64,7 °C**), ce qui améliore la miscibilité avec les huiles et réduit la viscosité des réactifs. Cela favorise un taux de conversion des esters méthyliques d'acides gras supérieur à **90 %** en 30 à 60 minutes, avec des concentrations modérées de catalyseur et un ratio adéquat alcool/huile. Toutefois, des températures dépassant le point d'ébullition du méthanol entraînent des pertes de matières premières et augmentent la pression, posant des risques de sécurité. Pour éviter ces

problèmes, des réacteurs scellés ou des systèmes pressurisés sont couramment employés.

En revanche, La transestérification **catalysée par l'acide**, les catalyseurs acides présentent une activité plus faible et nécessitent des conditions opératoires plus sévères, notamment des températures élevées (**70 à 100 °C ou plus**) et des temps de réaction prolongés [21,98].

De plus, lorsque **des catalyseurs enzymatiques** tels que les lipases ou des catalyseurs solides tels que les oxydes métalliques et les hétéropolyacides sont utilisés, la sélection de la température de réaction devient encore plus cruciale. L'activité catalytique de ces catalyseurs est optimale dans une plage de température spécifique [100].

IV.5. 4.8. La vitesse d'agitation

Afin d'obtenir une conversion importante lors de la transestérification, le milieu biphasique de la réaction impose une agitation suffisamment vigoureuse pour que la surface d'échange entre les deux phases soit le plus grand possible. Ceci est d'autant plus nécessaire pour la transestérification pour la simple raison que les réactifs ne sont pas totalement miscibles : l'homogénéisation s'avère donc très intéressante pour cette réaction [21].

✚ La plupart des études ont montré que, dans les systèmes catalysés par des alcalins tels que ceux utilisant **le NaOH, le KOH** avec un rapport molaire alcool/huile entre **6 :1 et 12 :1** peut atteindre des taux de conversion élevés. Par exemple, certaines études ont rapporté qu'un ratio molaire de **6 :1** peut atteindre une conversion de plus de **90 % en 60 minutes**, tandis qu'augmenter le rapport à **9 :1** peut aboutir à une conversion quasi complète en moins de temps. Le tableau suivant montre

Tableau IV.4 : Exemples de catalyseurs basiques homogènes et hétérogènes utilisés dans la production de biodiesel.

Catalyseur	Type	Conditions de réaction	Rendement en Biodiesel (%)	Références
NaOH	Homogène	T = 62,4 °C ; CC% = 1,16 %pds ; M :h = 9,4 :1 ; t = 0,017 h Estérification (1,56 %pds AGL)	99.7	[101]

		Transestérification (0,35 %pds AGL)		
CH₃ONa	Homogène	T = 25 °C ; CC% = 0,75 %pds ; M :h = 6 :1 ; t = 0,05 h ; <2 %pds AGL	87.0	[102]
CH₃ONa	Homogène	T = 65 °C ; CC% = 0,75 %pds ; M :h = 9 :1 ; t = 0,13 h ; 2,4 %pds AGL	97.1	[103]
KOH	Homogène	T = 65 °C ; CC% = 1,2 %pds ; M :h = 6 :1 ; t = 1 h ; 1,25 %pds AGL	93.2	[104]
KOH	Homogène	T = 60 °C ; CC% = 1,2 %pds ; M :h = 5 :1 ; t = 2 h ; 0,41 %pds AGL	92	[105]
KOH	Homogène	T = 60 °C ; CC% = 1 %pds ; M :h = 6 :1 ; t = 0,5 h ; 0,93 %pds AGL	94.01	[106]
KOH/ZnAl₂O₄	Hétérogène	T = 90 °C ; CC = 4 wt% ; M:h = 9:1 ; t = 90 min ;	95,3	[107]
CaO/Al₂O₃	Hétérogène	T = 55 °C ; CC = 1.5 wt% ; M:h = 1:4 ; t = 1 h ;	86,6	[108]
NaOH/γ-Al₂O₃	Hétérogène	T = 60 °C ; CC = 3 wt% ; M:h = 15:1 ; t = 1 h ;	98,0	[109]
CaO/ZnO (nano catalyseur hybride)	Hétérogène	T = 60 °C ; CC = 3 wt% ; M:h = 8.45:1 ; t = 97 min ;	92,26	[110]

IV.5. 5. Processus de production du biodiesel par transestérification

La production du biodiesel par transestérification se passe par plusieurs étapes, les suivantes :

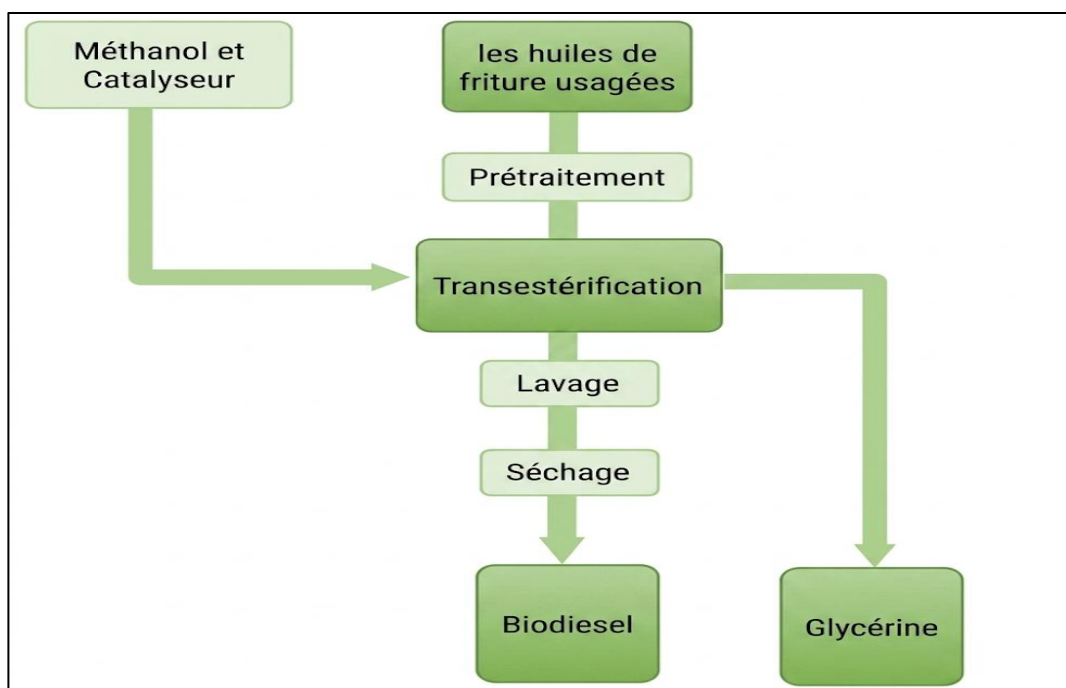


Figure IV.5 : Procédé de production de biodiesel à partir des huiles de friture usagées [21].

IV.5. 5. 1. Valorisation du co-produit de synthèse : le glycérol

La transestérification pour la production de biodiesel a l'avantage de générer du glycérol en complément des esters. Ce glycérol peut être valorisé dans plusieurs secteurs et, une fois traité, peut être vendu à différentes entreprises. Ainsi, il peut être exploité dans les secteurs du cosmétique, de la médecine, de la papeterie et même de l'agroalimentaire. On peut l'utiliser dans les crèmes pour la peau, les savons, les super absorbants, ou encore comme agent dégraissant dans les produits de nettoyage [90].

Johnson et Taconi ont publié une liste de **21 produits** dérivés du glycérol, obtenus par réduction ou oxydation, comprenant des substances courantes telles que l'acétone, le propylène glycol, l'acide acrylique, le propanol et l'acroléine, ainsi que des composés médicaux comme l'acide glyérique. Il faut cependant noter que le glycérol connaît **une baisse de prix importante due au développement de ces méthodes de synthèse par transestérification**.

Là où en **2006, 113 000 tonnes** de glycérol étaient produites aux **USA**, il est estimé que si la production de biodiesel par transestérification atteignait les **2 %** de la demande en Diesel du pays, le glycérol serait produit à plus de **470 000 tonnes par an**. La consommation en glycérol aux **USA en 2006** était estimée à **270 000 tonnes**. La demande est donc inférieure à l'offre [90].

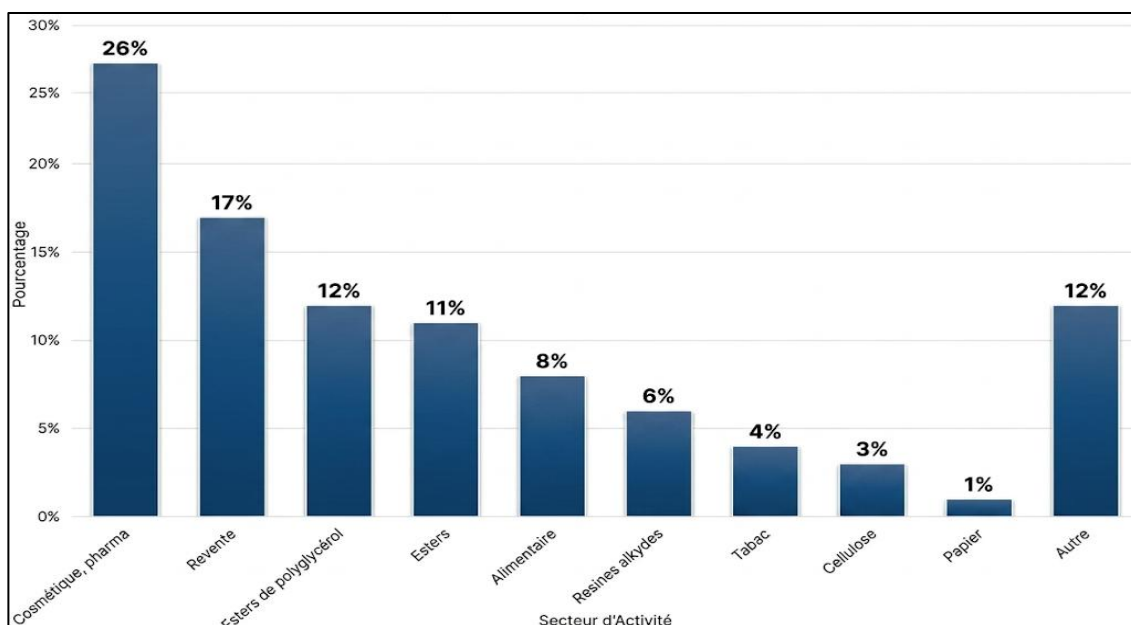


Figure IV.6: Distribution de l'utilisation du glycérol dans les différentes industries [90].

➤ Le glycérol

La production d'esters alkylés par transestérification d'huile végétale génère un produit qui est notamment miscible dans l'eau et l'éthanol [90].

La glycérine brute est utilisée après purification dans les domaines suivants :

- Cosmétiques (après raffinage),
- Pharmaceutiques,
- Fabrication de savons,
- Additifs alimentaires,
- Bioplastiques,
- Biogaz (après fermentation).

➤ Caractéristiques de la glycérine brute :

- **Apparence** : Liquide visqueux, brun foncé, avec une odeur caractéristique.
- **Pureté** : Typiquement 50 à 80 % de glycérine, le reste étant des résidus de catalyseur, des savons, des alcools non réagis, des acides gras libres et de l'eau.
- **PH** : Généralement basique en raison des résidus de catalyseurs comme NaOH ou KOH.
- **Densité** : Plus élevée que celle du biodiesel [59].

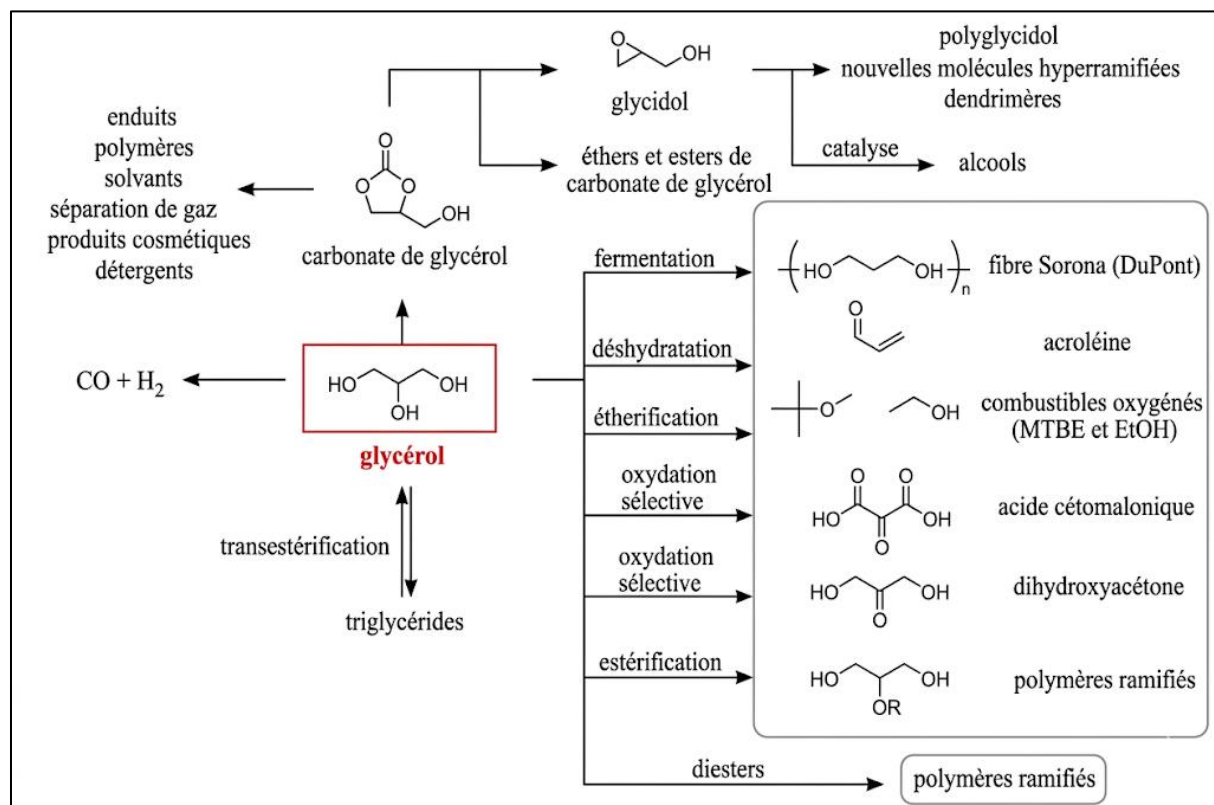


Figure IV.7 : Le glycérol, molécule plateforme pour la synthèse de nombreux produits [90].

Pour l'ensemble de ces marchés, le glycérol, dont la capacité de production ne cesse d'augmenter, est appelé à remplacer les polyols tels que les glycols (d'origine pétrochimique) ou encore le sorbitol.

IV.6. Conclusion

Par ses caractéristiques et son origine renouvelable, le biodiesel constitue une alternative potentielle au diesel conventionnel. D'après les travaux rapportés dans la littérature, la transestérification reste la méthode la plus employée pour sa production en raison de son efficacité et des rendements qu'elle permet d'atteindre. En outre, la formation de glycérol comme sous-produit offre des possibilités de valorisation dans plusieurs secteurs, ce qui représente un avantage supplémentaire pour cette filière.

Chapitre V :

La catalyse homogène et hétérogène (Déchets de marbre) dans la production de biodiesel

V.1.Introduction

Dans ce chapitre, la question centrale abordée est : **comment les propriétés physico-chimiques des catalyseurs homogènes et hétérogènes influencent-elles l'efficacité, le rendement et la durabilité de la production de biodiesel ?**

Cette partie du mémoire traite de la synthèse du biodiesel par transestérification en utilisant un catalyseur homogène basique, ainsi qu'un catalyseur hétérogène obtenu à partir de déchets de marbre calcinés. Une attention particulière est accordée aux déchets de marbre, à leur caractérisation physico-chimique, ainsi qu'à leur valorisation en tant que catalyseur solide dans la réaction de transestérification et à leur rôle dans l'amélioration des performances catalytiques. L'objectif est d'analyser l'effet des propriétés de ces catalyseurs sur le rendement du biodiesel, tout en mettant en évidence leurs avantages, leurs limites et leur intérêt dans une perspective de production durable et efficace.

V.2. La catalyse dans la réaction de transestérification

La catalyse joue un rôle important dans l'augmentation de la vitesse de la réaction, ainsi que dans l'amélioration du rendement en biodiesel. On utilise généralement deux types de catalyse : la catalyse homogène et la catalyse hétérogène.

Le schéma V.1 présente les différents types de catalyseurs utilisés dans la production du biodiesel ainsi que leurs principales caractéristiques.

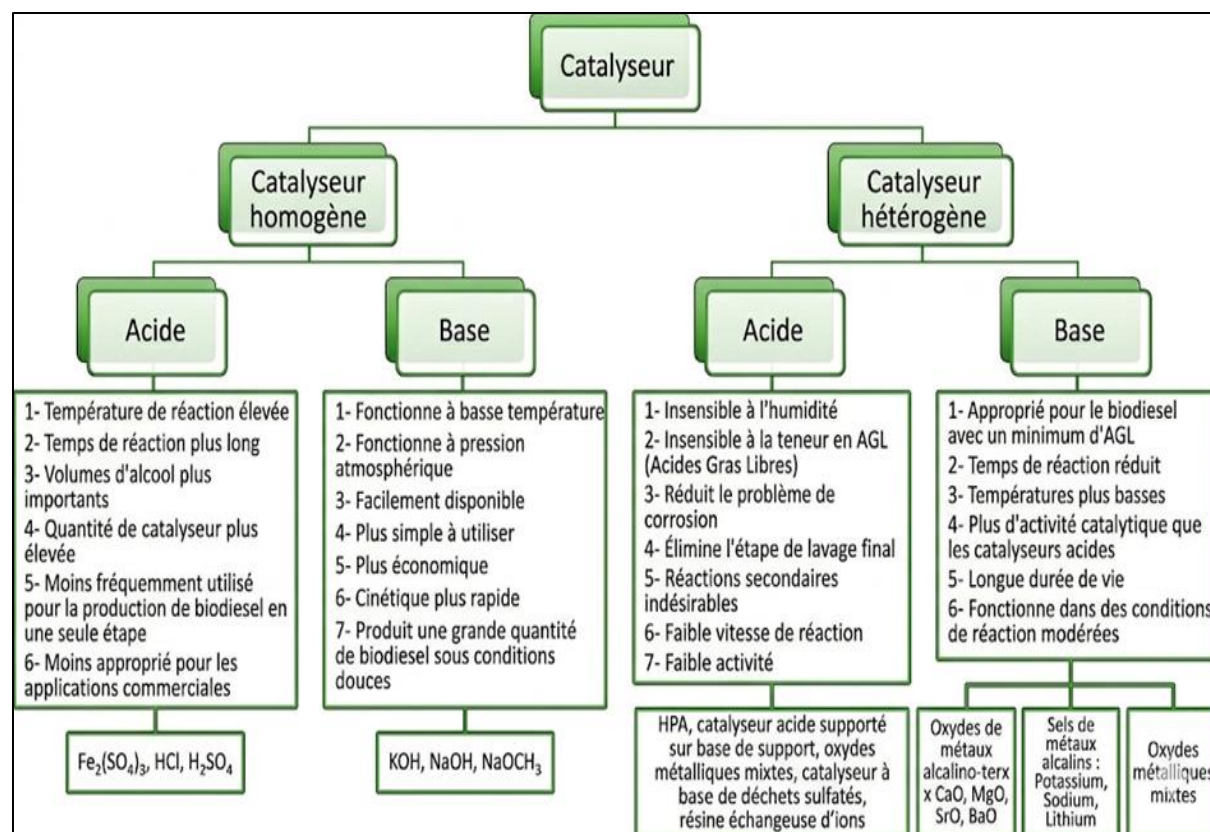


Figure V.1 : Différents types de catalyseurs homogènes et hétérogènes [111].

V.2.1. Mécanisme des catalyseurs basiques

Suite à la libération du proton de l'alcool par l'interaction avec le catalyseur basique, un ion alcoolate (RO^-) se forme (1). La phase d'addition implique par la suite une attaque nucléophile du carbonyle (**du TG**) par l'anion alcoolate, menant à la formation d'un carbanion intermédiaire tétraédrique ionique (2). Puis, l'intermédiaire est réorganisé pour donner un ion Diglycérides et une molécule d'ester d'alkyle. Dès que l'alcoolate de glycérol est créé, il est alors régénéré (3). Finalement, l'ion Diglycérides interagit avec la base protonée pour former une molécule de Diglycérides, ce qui permet au catalyseur de revenir à son état d'origine (4) [58].

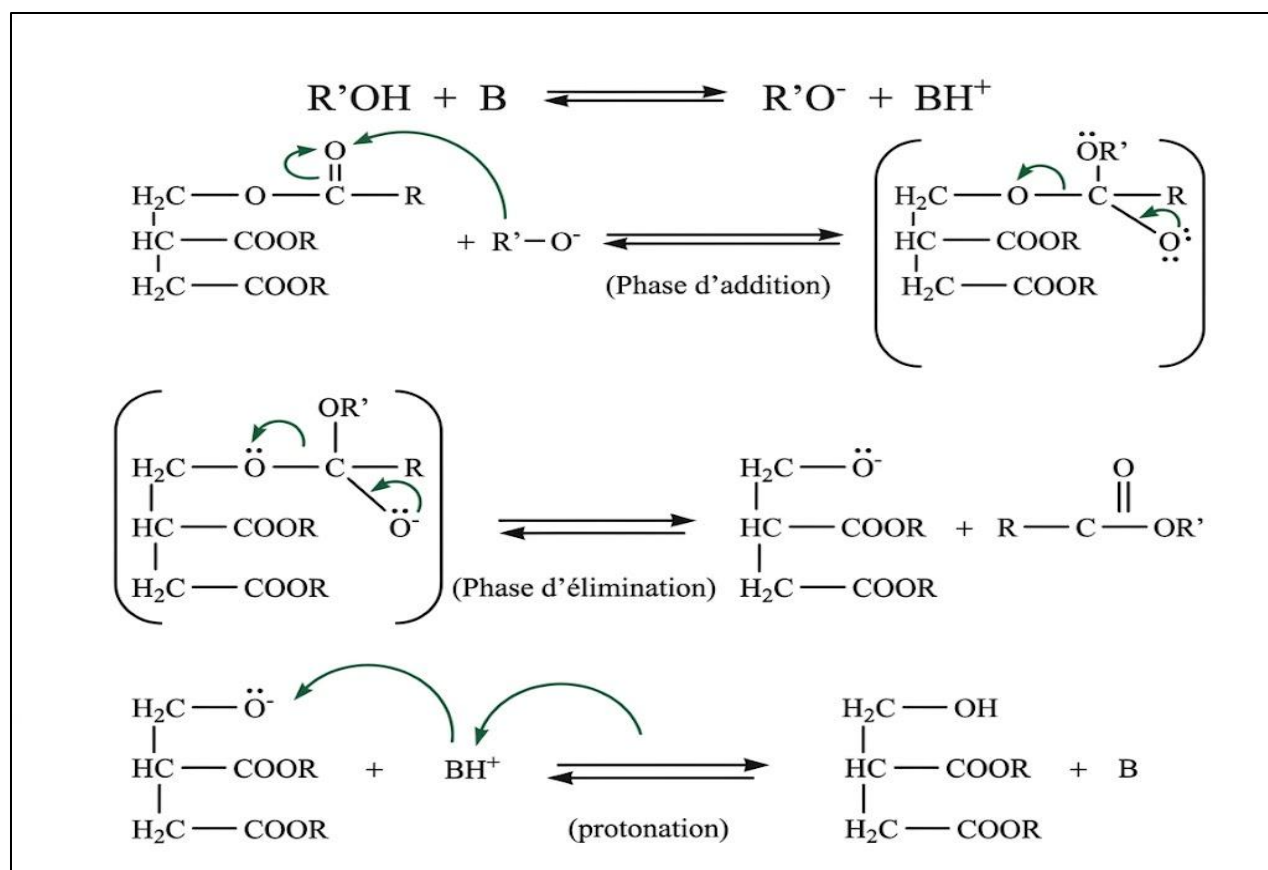


Figure V.2 : Mécanisme de la réaction de transestérification des triglycérides par un alcool en présence d'un catalyseur basique [58].

V.2.2. Mécanisme des catalyseurs acide

L'étape initiale consiste à protoner le groupement carbonyle grâce au proton provenant du catalyseur acide (5), ce qui est ensuite suivi par l'attaque nucléophile de l'alcool qui crée un intermédiaire tétraédrique (6). Finalement, le déplacement du proton et la libération de l'intermédiaire tétraédrique donnent naissance à un ester d'alkyle et un Diglycérides (7). Le processus est réitéré deux fois jusqu'à l'obtention de trois molécules d'esters d'alkyle d'acides gras et d'une molécule de glycérol [58].

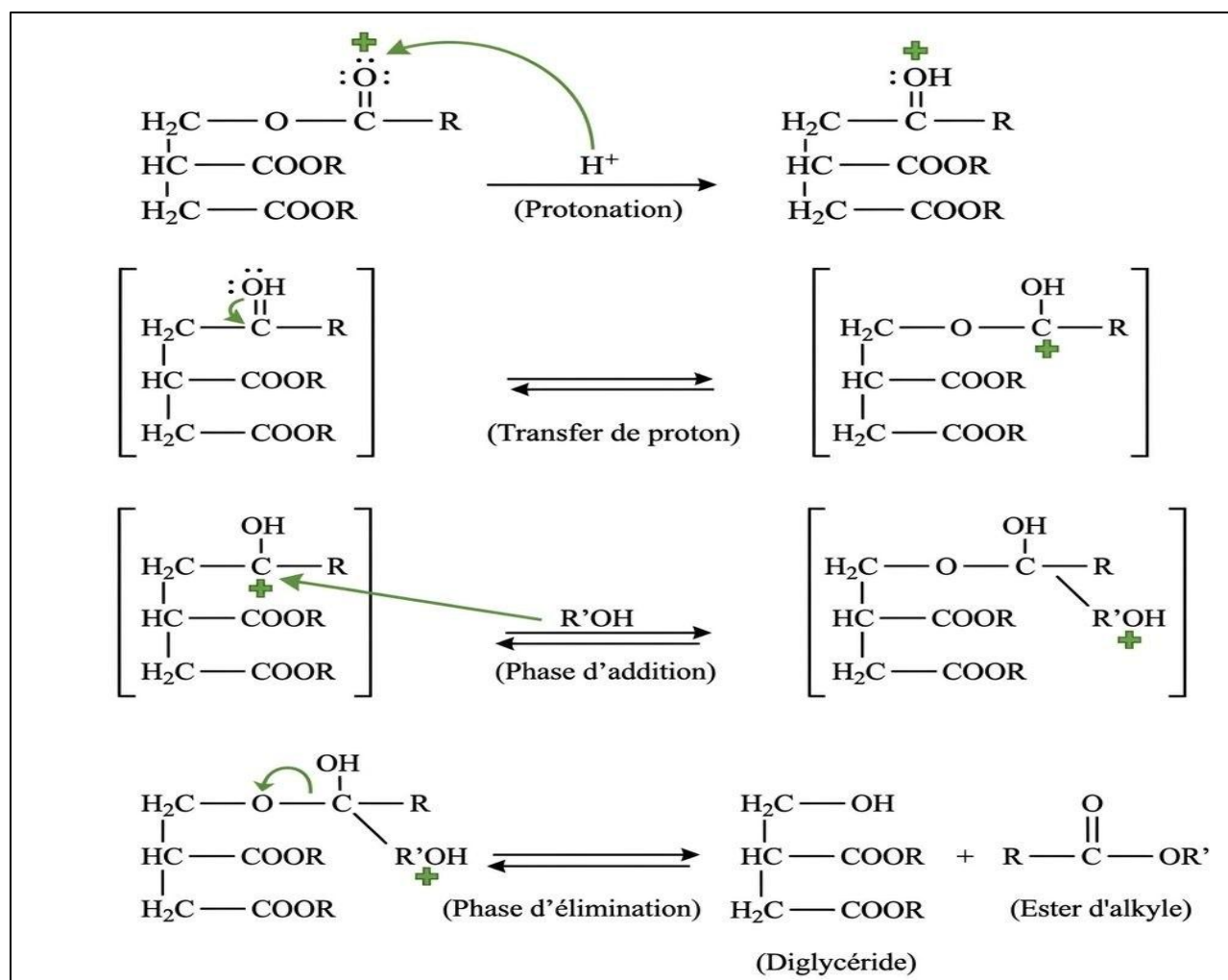


Figure V. 3 : Mécanisme de la transtérification acide des triglycérides conduisant à la formation de biodiesel [58].

V.2.3. Les avantages et les inconvénients des catalyseurs basiques et acides

Tableau V.1 : Les avantages et les inconvénients des catalyseurs basiques et acides [8].

Catalyseur basique		Catalyseur acide	
Avantages	Inconvénients	Avantages	Inconvénients
Catalyseurs disponibles (NaOH,	- Sensible aux AGL. - Existence de réaction de saponification.	Insensible aux AGL et à l'eau contenue dans l'huile.	Réaction très lente.

KOH), moins coûteux. • Conditions réactionnelles modérées (T et P faibles). • Réaction 4000 fois plus rapide que la catalyse acide.	• Difficulté de purification du produit final pour cause d'émulsion savonneuse.	• Estérification et transestérification simultanées, ce qui améliore le rendement.	• Réactions coûteuses en énergie. • Corrosion des installations. • possibilité de récupérer le catalyseur.
---	---	--	--

V.3.Les catalyseurs homogènes

Les catalyseurs homogènes ont été largement utilisés dans la production industrielle de biodiesel en raison de leur **forte activité catalytique, de leur faible coût** et de leur facilité d'utilisation. Comme ces catalyseurs existent dans **la même phase que les réactifs**, généralement la phase liquide, ils favorisent une meilleure miscibilité et une meilleure interaction moléculaire, ce qui améliore la vitesse de réaction et réduit le temps de traitement. En transestérification, étape clé dans la synthèse du biodiesel, bénéficie de l'utilisation de catalyseurs homogènes qui augmentent l'efficacité de conversion et la cinétique des réactions. Ces catalyseurs sont généralement classés en deux types : **alcalins et acides** [21].

V.3.1. Les catalyseurs alcalins homogènes

Les catalyseurs alcalins homogènes tels que l'hydroxyde de sodium (**NaOH**), l'hydroxyde de potassium (**KOH**) et le méthoxyle de sodium (**CH₃ONa**) sont très efficaces pour la transestérification dans la production de biodiesel, atteignant plus de **90 %** de rendement en esters méthyliques d'acides gras (**FAME**) dans des conditions opératoires appropriées. Bien qu'ils soient économiques et faciles à utiliser, leur performance est sensible à la qualité des matières premières, notamment la teneur en acides gras libres (**FFA**), **qui ne doit pas dépasser 1 %** pour éviter des réactions de saponification. Cela évite la formation de sous-produits savonneux qui peuvent réduire l'efficacité catalytique et compliquer la purification, entraînant des coûts supplémentaires et potentiellement désactivant le catalyseur.

V.3.2. Les catalyseurs acides homogènes

Les catalyseurs acides homogènes tels que l'acide sulfurique (H_2SO_4) et l'acide chlorhydrique (HCl) présentent des vitesses de réaction plus lentes et une activité catalytique relativement plus faible, mais ils offrent des avantages distincts lors du traitement de matières premières à forte teneur en acides gras libres (**FFA**), telles que l'huile de cuisson usagée.

V.4. Les catalyseurs hétérogènes

Des catalyseurs hétérogènes (**solides**) peuvent aussi être utilisés dans le cadre de réactions de transestérification d'huiles végétales. Leur intérêt principal est leur séparation aisée du milieu réactionnel, par simple filtration, ainsi que leur durée de vie plus ou moins élevée selon le catalyseur. La possibilité de réutiliser des catalyseurs hétérogènes dans plusieurs cycles de réaction présente un avantage non négligeable pour la production de biodiesel à l'échelle industrielle : la consommation réduite de catalyseur implique une réduction des coûts de production et de traitement. Le procédé résultant serait, à terme, plus sûr, moins coûteux et plus respectueux de l'environnement. Les catalyseurs hétérogènes testés jusqu'à présent peuvent être **acides ou basiques** [112].

V.4.1. Classification des catalyseurs hétérogènes

Les catalyseurs hétérogènes sont généralement classés en trois catégories : alcalins, acides et bifonctionnels.

- **Catalyseurs hétérogènes basiques**

Les catalyseurs de bases hétérogènes, bien que généralement moins actifs que leurs homologues homogènes, sont en plein essor dans la recherche en raison de leurs avantages comme la faible toxicité, la corrosion minimale, la séparation facile, ainsi que la recyclabilité et la réutilisabilité. Il existe des catalyseurs hétérogènes basiques qui peuvent être classés en sept catégories [113] :

- **Les zéolites échangées avec des cations basiques forts** (Cs^+ , K^+)
- **Les hydrotraites de Mg-Al ou Li-Al** : $[\text{Mg}(1-x) \text{Al}_x(\text{OH})_2]^{x+}(\text{CO}_3)^{x/n} 2-$
- **Les oxydes alcalino-terreux ou autres** : CaO , MgO , ZnO , $\text{Ca}(\text{OMe})_2$, $\text{Ca}(\text{OEt})_2$, La_2O_3
- **Les sels de métaux immobilisés et hydroxydes** : Al-KI , $\text{Al-K}_2\text{CO}_3$, $\text{Na/NaOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, CaCO_3 .

- **Les bases organiques solides** : guanidines immobilisées sur polymères
- **Les oxydes basiques supportées sur des matériaux à haute surface d'échange** : SBA-15 et MCM-41.
- **Les complexes métal/I₂** : par exemple Zn/I₂.

Les catalyseurs alcalins hétérogènes courants incluent des oxydes métalliques tels que l'oxyde de calcium (CaO), l'oxyde de magnésium (MgO) et l'oxyde de baryum (BaO), ainsi que des carbonates métalliques alcalins et alcalino-terreux tels que le carbonate de potassium (K₂CO₃), carbonate de sodium (Na₂CO₃), et du carbonate de calcium (CaCO₃).

Ces dernières années, afin de réduire encore le coût de fabrication des catalyseurs de bases hétérogènes, les chercheurs ont commencé à dériver un certain nombre de catalyseurs de **bases hétérogènes utilisant la biomasse**, basés sur le concept de fabrication économique et respectueuse de l'environnement.

- **Catalyseurs hétérogènes acides**

Lors de la transestérification, les catalyseurs acides hétérogènes, facilement récupérables, disposent de nombreux sites actifs et modèrent l'acidité et l'hydrophobie, augmentant ainsi le rendement en biodiesel. Ils comprennent des sites acides de Brønsted, favorisant l'estérification, et des sites de Lewis, améliorant les réactions d'échange d'esters. Ces catalyseurs sont réutilisables, offrent une conversion efficace et simplifient la séparation du biodiesel. Ils sont idéaux pour les matières premières riches en acides gras libres (FFA) et en eau, avec des exemples comprenant des oxydes métalliques sulfurés et des résines.

Les catalyseurs acides peuvent être répertoriés en cinq classes :

- **Les zéolites acides** : des zéolites échangeuses de protons H-MOR, H-MFI, H-FAU et H-BEA employées avec des silicates sans site acide fort [48], des complexes La/zéolite béta ou encore des zéolites NH₄CsY.
- **Les hétéropolyacides** : H_nXM₁₂O₄₀ (avec X = P, Si et M = Mo, W) et leurs sels.
- **Les oxydes métalliques** : ZrO₂ (TiO₂/ZrO₂, Al₂O₃/ZrO₂, K₂O/ZrO₂) et SnO.
- **Les résines échangeuses d'ions et les acides sulfoniques immobilisés.**
- **Les complexes cyanure-Fe/Zn.**
- **Les catalyseurs nanostructures** : qui allient sites acides et basiques, comme TiO₂ et ZnO, pour améliorer l'efficacité.

V.4.2. Propriétés générales des catalyseurs hétérogènes

Une exploration de divers catalyseurs hétérogènes a révélé leurs excellentes capacités

catalytiques pour la production de biodiesel. Comparés aux catalyseurs homogènes, ils présentent des avantages tels qu'une séparation facile, un recyclage simple, une consommation d'énergie réduite, une moindre corrosivité et un impact environnemental réduit. L'utilisation de ces catalyseurs permet de générer peu d'eaux résiduelles et facilite l'obtention d'un glycérol de haute qualité à partir du mélange final.

L'efficacité du catalyseur est influencée par ses propriétés physiques, notamment sa surface, la taille des particules, la morphologie, la porosité, la forme et l'intégrité mécanique.

Ces propriétés sont examinées à l'aide de plusieurs techniques, telles que :

- La diffraction des rayons **X (XD)**
- **La XPS** (spectroscopie photo électronique aux rayons X)
- **Le SEM** (microscopie électronique à balayage)
- **Le BET** (Brunauer–Emmett–Teller)
- **La TGA** (analyse thermogravimétrique)
- La méthode de fondamentalité de Hammett.

V.4.3. Le mécanisme des catalyseurs hétérogènes

La réaction de transestérification par des catalyseurs hétérogènes implique une étape essentielle d'adsorption des réactifs sur les sites actifs du catalyseur. Dans le cas de la catalyse acide, les sites acides favorisent l'adsorption des **FFA/triglycérides** et l'interaction de l'oxygène carbonyle avec les sites acides de Lewis, ce qui active la molécule et initie la réaction entre le méthanol et les triglycérides adsorbés. Les nucléophiles issus de la déprotonation du méthanol attaquent alors le carbone électrophile, conduisant à la formation d'un intermédiaire qui se transforme ensuite en ester méthylique.

Dans la catalyse hétérogène basique, les sites basiques permettent l'adsorption du méthanol et la formation d'ions alkoxide. Ces derniers réagissent avec les triglycérides pour former un intermédiaire tétraédrique qui, après réarrangement, conduit à la formation de l'ester méthylique [111].

Le mécanisme hétérogène du catalyseur de base est illustré à la Figure **V.5**.

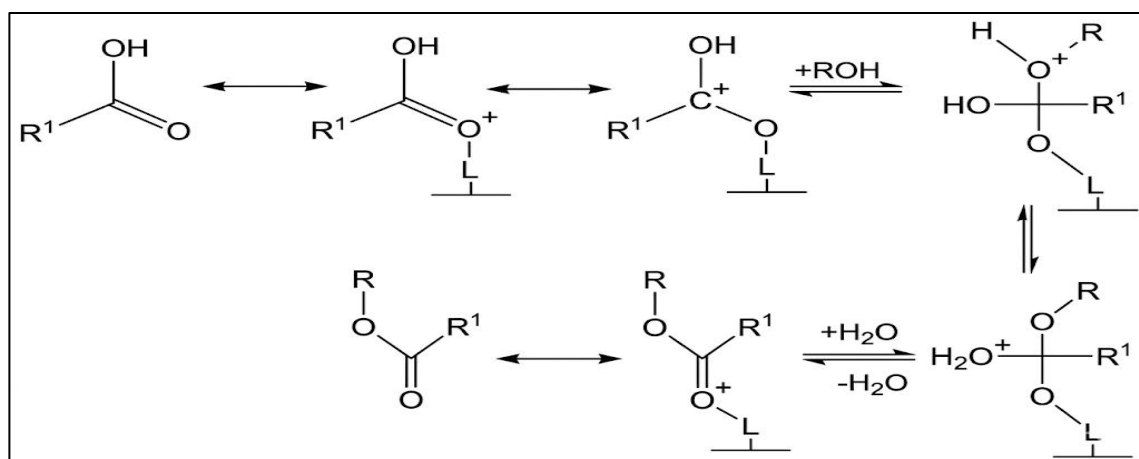


Figure V.4 : Mécanisme de réaction hétérogène de catalyse acide (L , site actif) [111].

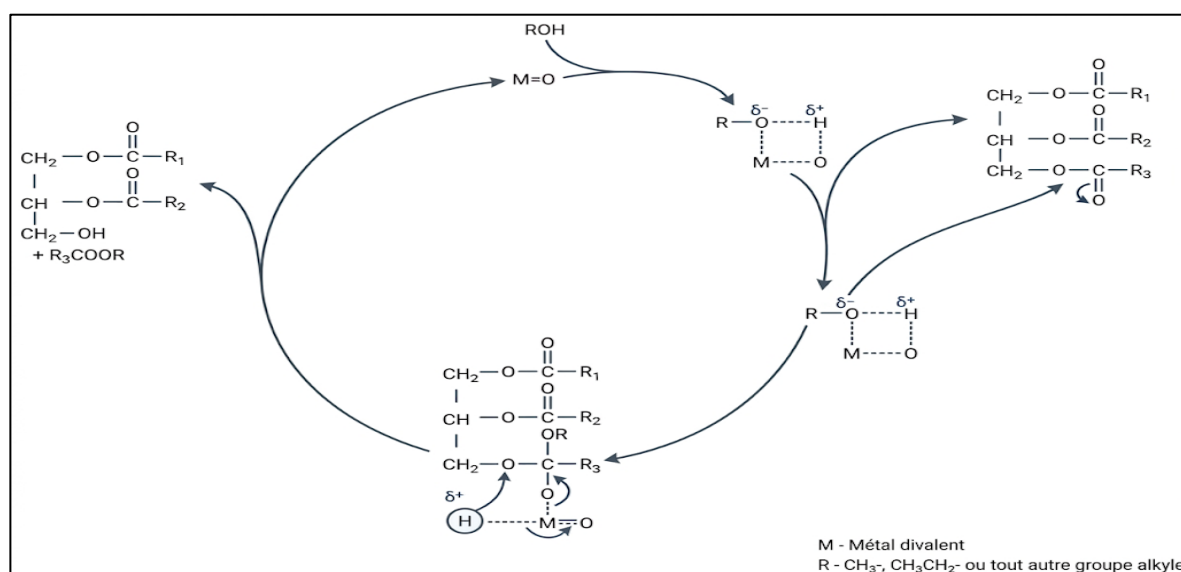


Figure V.5 : Catalyseurs de bases hétérogènes pour la synthèse du biodiesel [111].

V.5. Les déchets de marbre comme catalyseur hétérogène dans la réaction de transestérification du biodiesel

V.5.1. Généralités sur les déchets de marbre

V.5.1.1. Définition et origine des déchets de marbre

Le terme « **marbre** » serait d'abord une appellation traditionnelle dérivée du grec marmaros, qui signifie "**Pierre resplendissante**", (ensuite du latin **marmor**) et indiquait n'importe quelle pierre «**lustrable** », c'est-à-dire dont la surface pouvait être lustrée au moyen de polissage. À ce titre, le terme ne possède pas de définition géologique exacte et fait simplement référence à la faculté d'une roche à être polie et à renvoyer la lumière. Selon les experts, le marbre est une roche métamorphique issue d'un calcaire ou d'une dolomie

sédimentaire, qui est habituellement modifiée par le métamorphisme régional ou plus rarement par le métamorphisme de contact [113].



Figure V.6: Le marbre [114].

La densité du marbre est en moyenne de **2,7**. En atmosphère sèche, il est pratiquement inaltérable, mais il peut s'effriter en milieu humide ou légèrement acide en raison de sa dureté médiocre. La pureté du marbre détermine sa couleur et son aspect, principalement influencés par des oxydes métalliques du fer, le marbre étant blanc si sa roche d'origine est composée uniquement de calcite [113].

Le produit marbrière Algériens sont extraits et transformés conformément aux normes européennes : Italienne et françaises en particulier.

En Algérie, les méthodes de travail du marbre sont similaires à celles employées à l'échelle mondiale.

En Algérie, l'exploitation des marbres est assurée par l'entreprise nationale du marbre « **ENAMARBRE** », qui se compose de six carrières à bloc, de cinq carrières pour les granulats et dérivés de marbre, et de cinq unités de transformation.

Le taux de déchets est de **50.000m³** (carrière à bloc) et **12000t** dérivés de marbre à Oran, **10.000m³** (carrière à bloc) à Guelma et **8.000m²** (usine de transformation) à Sig [115].



Figure V.7 : Les déchets de marbre [116].

V.5.1. 2.L'impact environnemental des déchets marbriers

L'exploitation et la transformation du marbre produit de grandes quantités de déchets solides et de boues marbrières, constituant ainsi un enjeu environnemental considérable. Ces déchets provoquent plusieurs impacts négatifs comme la contamination des sols et la pollution des eaux, la libération de particules fines et l'altération des paysages naturels.

De plus, les activités d'extraction et de transformation du marbre requièrent une grande quantité d'eau et d'énergie, ce qui participe à l'épuisement des ressources naturelles. Les résidus issus du sciage et du polissage ont le potentiel de polluer les environnements aquatiques, nuisant ainsi à la biodiversité locale et à certaines activités économiques, y compris l'agriculture.

Pour limiter ces impacts environnementaux, plusieurs méthodes de valorisation des déchets marbriers ont été mises en place, y compris leur emploi dans la fabrication de matériaux de construction et en tant que catalyseurs hétérogènes dans la production du biodiesel. Cette méthode contribue à diminuer la pollution environnementale tout en mettant en valeur un déchet industriel qui a une haute valeur ajoutée [117].

V.5.1. 3.Valorisation des déchets marbriers dans la production du biodiesel

Les déchets de marbrerie représentent une source importante de pollution pour l'environnement. Grâce à leur forte teneur en carbonate de calcium CaCO_3 , ils peuvent être utilisés comme catalyseurs hétérogènes dans la production du biodiesel [68].

V.5.1. 4.Composition chimique et propriétés des déchets de marbre

Le déchet de marbre est essentiellement composé de carbonate de calcium (CaCO_3) sous sa forme calcite. Ce dernier peut représenter jusqu'à 99 % de la composition de cette roche gazeuse, qui peut également contenir du MgO , du SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , et Na_2O et, dans des proportions moindres, K_2O , P_2O_5 , MnO , S, F, Cu, Pb et Zn.

La composition chimique ainsi que les propriétés physiques et mécaniques de ces déchets sont regroupées dans les tableaux V.2 et V.3.

Tableau V.2 : La composition chimique des déchets de marbre [118].

Composant	Formule	Typique (%)
Oxyde de calcium	CaO	50–56%
Carbonate de calcium	CaCO ₃	95–99%
Dioxyde de carbone	CO ₂	40–44%
Oxyde de magnésium	MgO	0,5–3%
Impuretés	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃	< 1%

Tableau V.3 : Propriétés physiques et mécaniques [119–121].

Propriété	Valeur/Caractéristique
Densité	2,6–2,8 g/cm ³
Dureté (Mohs)	3–4
Granulométrie des déchets	Fines (poudre) à granulats, selon le processus de découpe.
Solubilité	Faible dans l'eau, soluble dans les acides
Réactivité	Chimiquement inerte dans un environnement neutre ; peut servir de charge minérale.
Couleur	Généralement blanc à gris clair (marbre blanc commun)

V.5.2. Synthèse du biodiesel à l'aide d'un catalyseur de boue de marbre provenant de WCO.

Cette étude propose de valoriser un déchet industriel, la poudre de marbre résiduelle, en la transformant en un catalyseur hétérogène simple et respectueux de l'environnement. Après calcination, cette poudre donne de l'oxyde de calcium (**CaO**), qui est ensuite utilisé comme catalyseur dans la production de biodiesel à partir d'huile de cuisson usagée (**WCO**) par réaction de transestérification. L'objectif est de réduire le coût de production tout en donnant une seconde vie à un déchet industriel. Le procédé complet de synthèse du biodiesel avec ce catalyseur est présenté dans la **Figure V.4**.

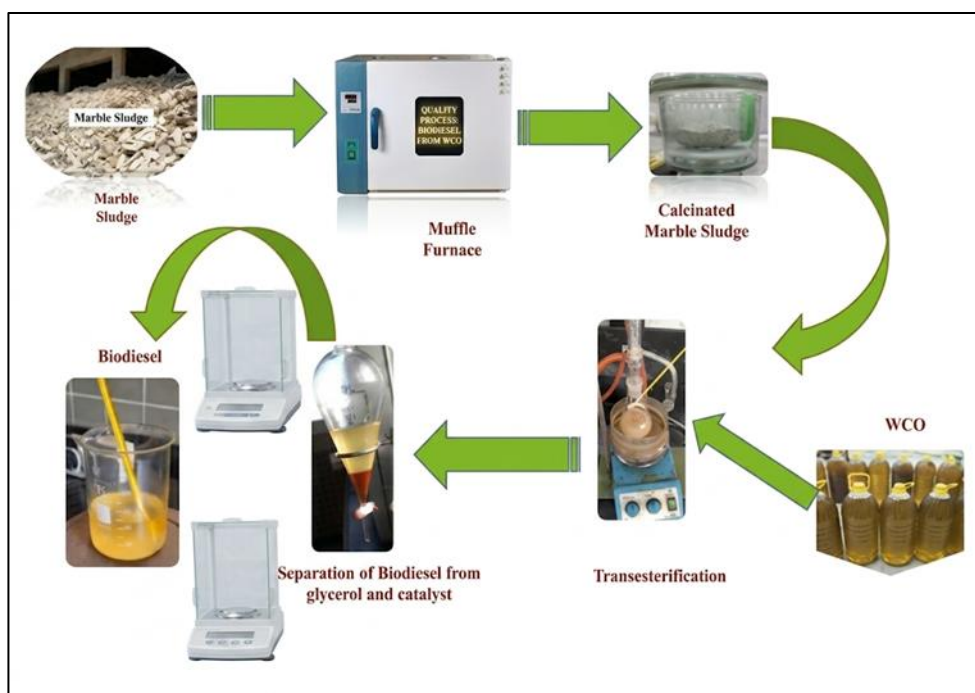


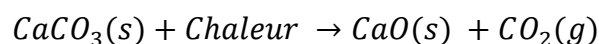
Figure V.8 : Synthèse du biodiesel à l'aide d'un catalyseur de boue de marbre provenant de WCO [68].

V.5.2.1. Calcination de carbonate de calcium (calcaire, CaCO_3) en oxyde de calcium (chaux vive, CaO)

La calcination du calcaire, ou carbonate de calcium (CaCO_3), est un processus industriel fondamental qui transforme le calcaire en chaux vive (CaO).

Ce processus se déroule à des températures élevées, généralement entre 850°C et $1\,300^\circ\text{C}$, et nécessite un apport continu d'énergie pour se dérouler.

L'équation équilibrée de la réaction est :



Ce processus est **exothermique**, ce qui signifie qu'il libère de la chaleur. L'oxyde de calcium, produit par cette réaction, est un solide cristallin blanc, caustique et très alcalin.

Dans le cadre de notre travail, il est utilisé comme catalyseur hétérogène pour la production de biodiesel [122].

V.5.2.2. Propriétés catalytiques du CaO obtenu

L'oxyde de calcium (CaO), connu pour ses propriétés catalytiques basiques élevées. La présence de sites basiques actifs favorise la réaction de transestérification entre l'huile usagée

et le méthanol, ce qui améliore le rendement en biodiesel. Les analyses de caractérisation ont montré que la calcination augmente l'activité catalytique grâce à la formation de **CaO** actif ; à l'augmentation de la surface réactive ; et à la présence de pores facilitant le contact entre les réactifs.

Ces propriétés permettent au catalyseur issu des déchets de marbrerie d'assurer une bonne conversion des triglycérides en esters méthyliques (biodiesel).

La caractérisation du catalyseur est réalisée à travers plusieurs techniques d'analyse, notamment la fluorescence des rayons X (**XRF**), la diffraction des rayons X (**XRD**), le tamisage granulométrique selon les normes **ASTM**, la microscopie électronique à balayage (**SEM**) et l'analyse **BET**. Ces différentes méthodes sont présentées ci-dessous.

- **Analyse XRD**

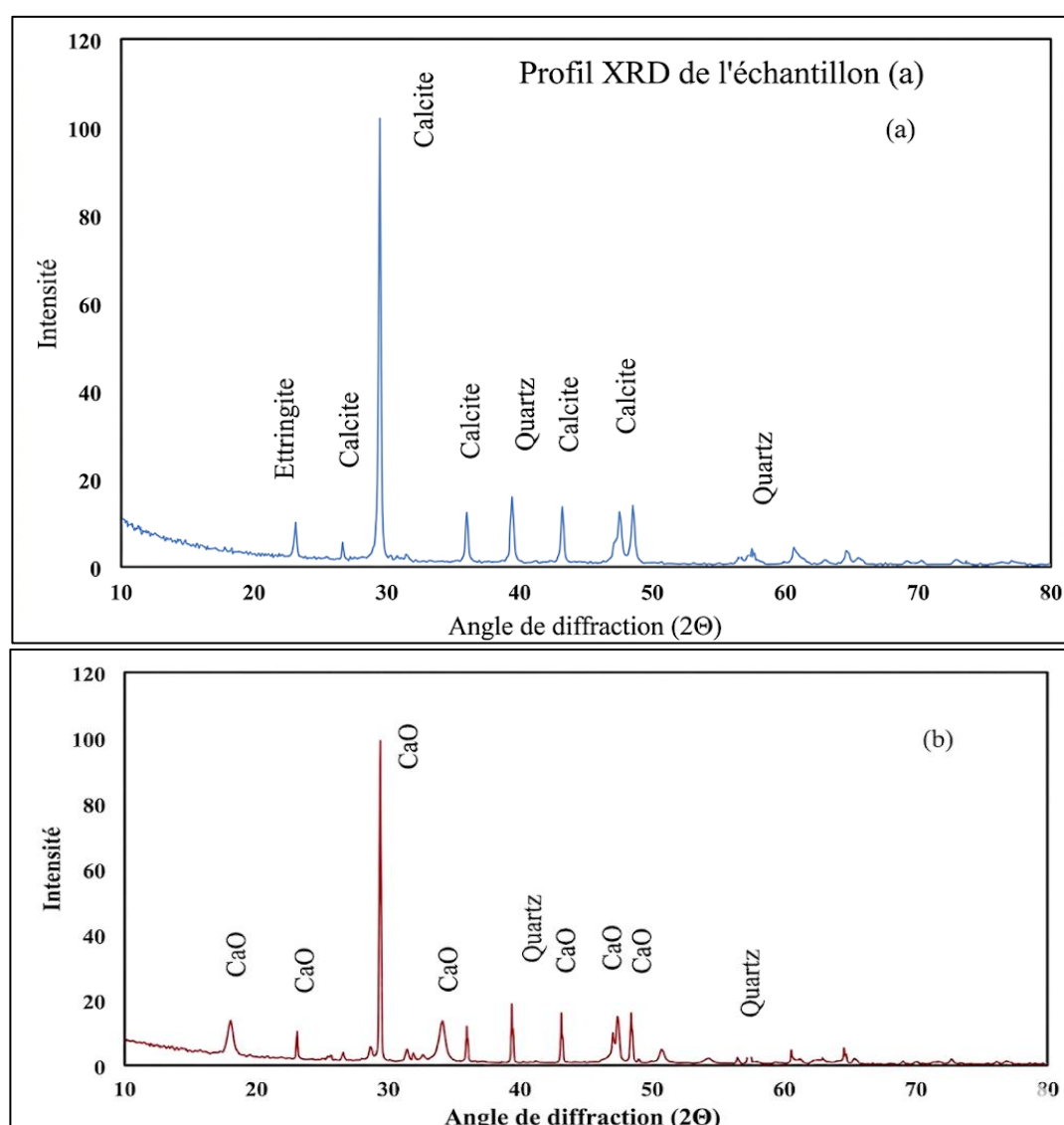


Figure V.9 : Analyse XRD : a déchet de boue de marbre, b des déchets de boue de marbre calcinés.

- **Analyse au tamis du catalyseur d'oxyde de calcium**

L'analyse cumulative par tamis des déchets de boue de marbre calcinés (**catalyseur CaO**) est présentée dans la Figure V.6 , on constate que la taille moyenne des particules du catalyseur est de **0,09 mm**, ce qui indique que le catalyseur est très fin.

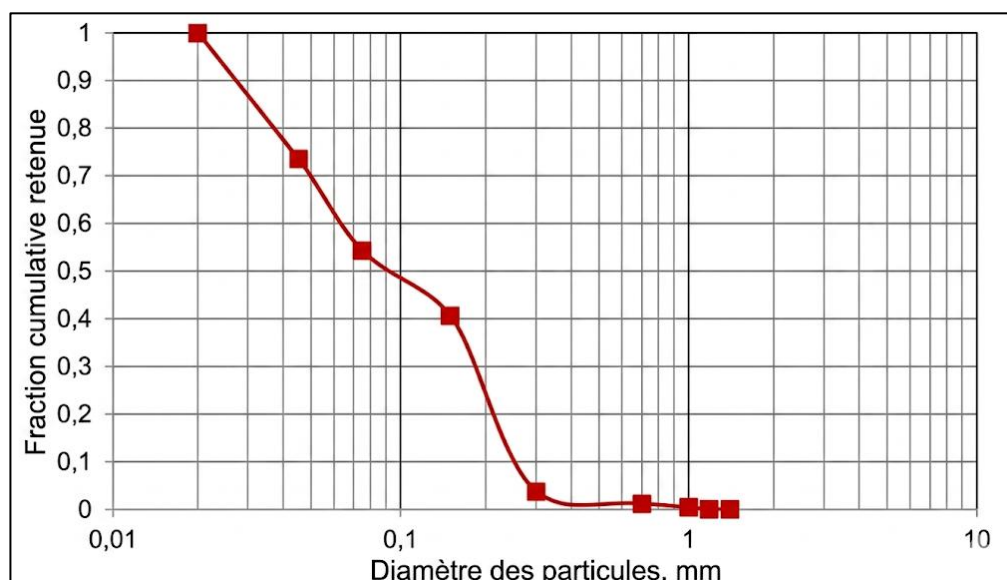


Figure V.10 : Fraction cumulative conservée pour les boues de marbre calcinées.

- **Analyse SEM du catalyseur à oxyde de calcium**

La figure V.11 montre l'analyse SEM du catalyseur de boue de marbre calciné (**CaO**). Le catalyseur a une forme irrégulière et une structure poreuse avec différentes formes et tailles de particules. Il est indiqué que le catalyseur constitue une grande surface adaptée à la réaction du biodiesel.

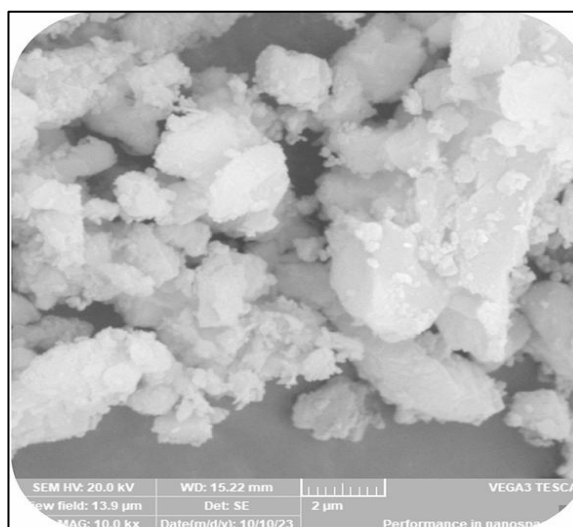


Figure V.11 : Analyse SEM de la boue de marbre calcinée (CaO).

- **Analyse de la surface spécifique (BET) des boues de marbre calcinées**

La méthode **BET** a été appliquée pour analyser la surface spécifique de la boue de marbre **calcinée à 900°C**, révélant une surface de **16,16 m²/g**, un diamètre des pores de **3,34 nm**, et un volume poreux de **0,0287 cm³/g**. Ce **MS** calciné, avec une surface élevée, est prometteur comme catalyseur. Selon les normes IUPAC, les pores sont classés en micropores, mésopores et macropores. Les résultats indiquent que le catalyseur est principalement de type mésopore, adapté à une utilisation catalytique.

Tableau V.4 : Analyse de la surface spécifique (BET) des boues de marbre calcinées.

	Surface spécifique BET, (m²/g)	Diamètre des pores, (nm)	Volume des pores, (cm³/g)	Volume poreux total, (cm³/g)
Boues de marbre calcinées, CaO	16,16	3,34	0,0287	0,0327

V.5.2.3. Mécanisme de la réaction de transestérification catalysée par CaO

De nombreuses études différentes ont montré que le mécanisme de réaction de la transestérification catalysée par CaO suit quatre étapes successives, comme montré à la figure **V.12**.

- La réaction commence par l'attaque de l'ion méthoxyde, attaché à la surface du catalyseur, au carbone carbonyle de la molécule de triglycéride pour former un intermédiaire tétraédrique.
- Lors de la deuxième étape, l'intermédiaire tétraédrique instable formé est réarrangé et se décompose en anion diglycéride et ester méthylique d'acide gras.
- L'anion diglycéride est ensuite stabilisé par un proton de la surface du catalyseur pour former le diglycéride, tout en assurant la régénération du site actif à la surface du catalyseur.

- Ensuite, l'ion méthoxyde attaque un autre atome de carbone carbonyle du diglycéride, formant une nouvelle molécule d'ester méthylique et de Monoglycérides.
- À la dernière étape, la formation de diglycéride et la régénération des sites actifs de CaO se produisent lorsque l'ion méthoxyde attaque l'anion diglycéride [123].

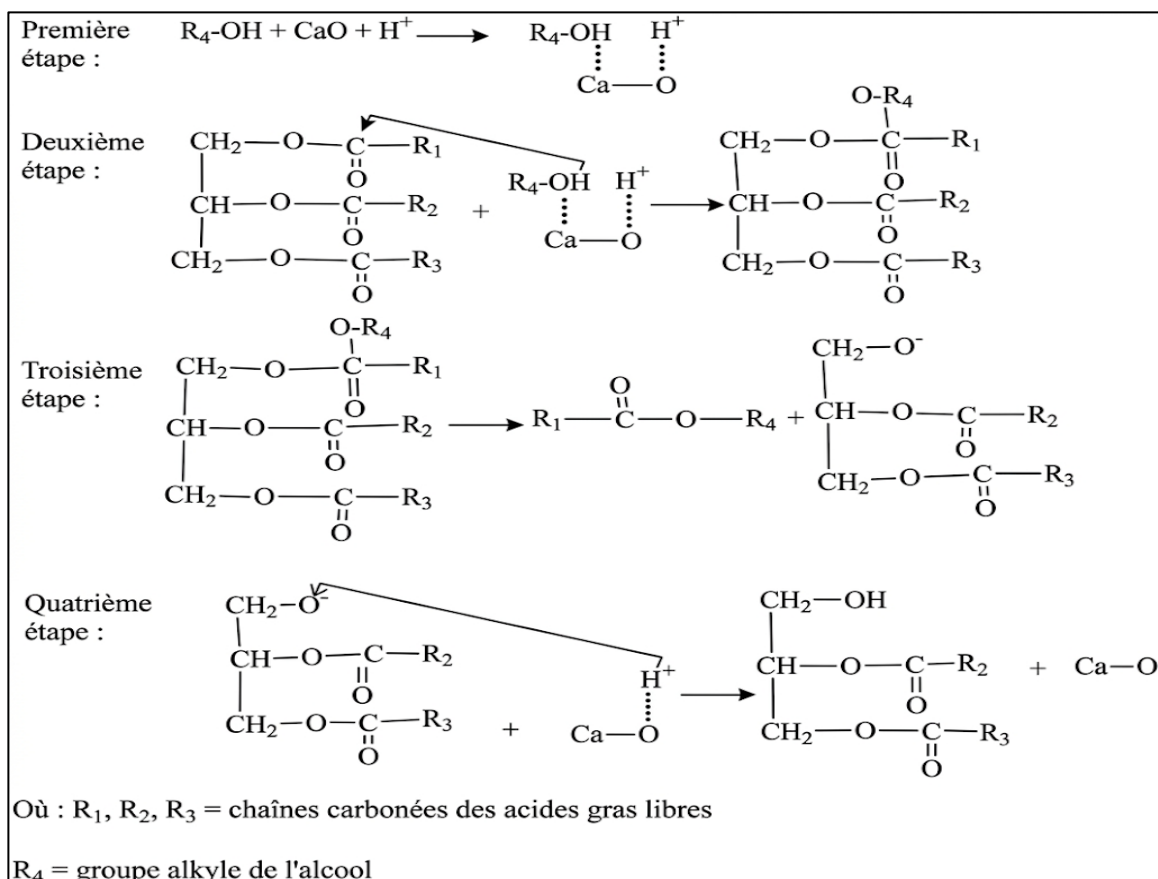


Figure V.12 : Mécanisme de catalyse de CaO dans la transestérification des triglycérides
 R_1, R_2 et R_3 : Chaîne carbone des acides gras libres, R_4 : Groupe alkyl de l'alcool [123].

V.5.2.4. Facteurs affectant la transestérification catalysée par des catalyseurs à base de CaO

La température, le rapport alcool/molaire huileuse, la quantité de catalyseur et le temps de réaction sont essentiels pour le taux de transestérification et la conversion de la FAME. D'autres critères importants incluent la réutilisation du catalyseur, la température de calcination, les sites basiques, la teneur en eau, le support du catalyseur et la FFA, qui affectent la vitesse de réaction et le rendement.

• Effet de la réutilisabilité du catalyseur

La réutilisation des catalyseurs à base de CaO, présente des avantages significatifs.

Toutefois, lors de la transestérification, la structure cristalline du catalyseur peut se détériorer, comme l'indiquent les résultats de la **XRD** après **quatre cycles**. Malgré une diminution de la base du catalyseur, un rendement de **90 %** en FAME a été maintenu sur **quatre cycles**, bien que la plupart des études montrent que les catalyseurs à base de **CaO** sont réutilisables jusqu'à **cinq cycles**.

- **Effet de la charge du catalyseur**

La quantité de charge du catalyseur est cruciale pour le procédé, avec un rendement de biodiesel accru par une teneur de **5 à 10 %**. Cependant, au-delà de **11 %**, la viscosité élevée rend le mélange difficile et fait chuter le rendement. Une charge élevée de concentrations de catalyseurs peut rendre le catalyseur moins fondamental, ce qui conduit alors à une faible activité catalyseur.

- **Effet de la teneur en eau sur l'activité catalytique**

L'eau influence fortement l'activité catalytique et le rendement des réactions. Une teneur en eau accrue peut augmenter la saponification par hydrolyse des triglycérides, mais le rendement en biodiesel à partir d'huile usagée (**WCO**) a diminué lorsque la teneur en eau est passée de **0,6 % à 2,5 %**. Toutefois, la présence d'eau dans le méthanol peut augmenter le rendement en raison de la formation d'anions méthoxyde grâce à l'adsorption de l'eau sur la surface du **CaO**. Hydrater le **CaO** avant calcination améliore la performance catalytique et le taux de conversion, augmentant ainsi le rendement en biodiesel.

- **Effet du ratio alcool/huile**

Le rapport alcool/huile influence significativement le rendement du biodiesel, avec une augmentation de **55,5 % à 88,1 %** observée lors de l'élévation progressive du ratio. Toutefois, un taux trop élevé peut réduire l'interaction entre le catalyseur et l'huile, diminuant ainsi le rendement. De plus, l'impureté des matières premières affecte l'activité catalytique, et l'ajout d'un co-solvant peut réduire le temps de réaction et les coûts de production. Le rapport molaire alcool/huile a donc un impact direct sur le rendement.

- **Effet du soutien**

L'utilisation de supports de catalyseur, comme le **MgO** et le **MgCO₃**, améliore l'activité et la stabilité des catalyseurs à base de **CaO**, réduisant ainsi les problèmes de lixiviation. Ces supports entraînent une augmentation de la fondamentale et de la surface, conduisant à une meilleure performance dans la production de biodiesel.

- **Effet de la FFA sur l'activité catalytique**

La FFA peut influencer les catalyseurs à base de **CaO**, et il est préférable d'utiliser des huiles à faible teneur en FFA comme matières premières pour la transestérification catalysée par **CaO**. L'existence de FFA diminue l'activité du catalyseur et impacte sa réutilisabilité. La présence élevée de FFA dans la WCO a eu un impact défavorable sur la réutilisation du catalyseur, provoquant une baisse de son activité après le cinquième cycle. En revanche, ce même catalyseur avec de l'huile de soja fraîche a montré une efficacité jusqu'à dix cycles.

- **Effet des sites de base**

La fundamentalité joue un rôle important dans la productivité du catalyseur, ce qui peut contribuer à la production de biodiesel. Plus la fundamentalité du catalyseur est élevée, plus l'activité du catalyseur est élevée. La transestérification assistée par ultrasons améliore l'efficacité du catalyseur **CaO** en réduisant sa taille et en augmentant les sites de base, cruciales pour améliorer la conversion d'huile en biodiesel. L'utilisation de zéolites comme support, notamment **NaY**, **KL** et **NaZSM-5**, modifiées par irradiation micro-ondes, augmente la surface et l'activité catalytique du **CaO**. Toutefois, une surcharge de **Ba** peut obstruer les sites de base, diminuant ainsi l'activité en gênant la diffusion des réactifs.

Cependant, l'activité du catalyseur ne dépend pas uniquement des sites de base du catalyseur et d'autres paramètres tels que la matière première utilisée, le temps, la température, etc., peuvent affecter le rendement.

- **Effet de la température de calcination**

La température de calcination influence l'efficacité du catalyseur, avec une température optimale de **600 °C** favorisant la surface et la porosité, ce qui améliore l'activité catalytique du **CaO**. Bien que des températures plus élevées augmentent la réactivité, des températures supérieures à **800 °C** réduisent la surface et le volume poreux. Divers critères affectent également la performance du catalyseur, impactant le rendement du FAME [124].

V.6. Conclusion

Ce chapitre a montré l'importance de la catalyse dans la production du biodiesel par transestérification. Les catalyseurs hétérogènes représentent une alternative intéressante aux catalyseurs homogènes grâce à leur facilité de récupération et de réutilisation. Par ailleurs, les déchets de marbre offrent une possibilité de valorisation pour la préparation de catalyseurs à faible coût. Ces différents aspects ont conduit à mener une étude expérimentale afin d'évaluer leur efficacité dans la production du biodiesel.

Chapitre VI :
Présentation du complexe
RA1/K –Département
laboratoire

VI.1. Introduction

VI.1.1. Présentation de la Raffinerie de Skikda

VI.1.1.1. Historique

A l'origine, le raffinage de Skikda était une activation intégrée dans SONATRACH.

En 1982, le raffinage et la distillation des produits pétroliers sont séparés et érigés en entreprise nationale de raffinage et de distribution des pétroliers ERDP-NAFTAL.

En 1988 le raffinage, est à son tour, séparé de l'activité distribution et érigé en entreprise nationale de raffinage du pétrole NAFTEC.

Depuis le 18/04/1989 l'entreprise devient une filiale dont les actions sont détenues à 100% par le Holding raffinage et chimie du groupe SONATRACH avec un capital social de 12 milliards de Dinars, dénommé société nationale de raffinage de pétrole NAFTEC-SPA.

Mise en service **le 15/02/1964** avec une capacité de traitement du pétrole brut de **2700000t/an**, elle est orientée vers la production du GPL et carbures.

Le choix de SKIKDA pour accueillir la zone industrielle de l'est algérien a été concrétisé par l'ordonnance N° **70/13 du 22/01/1970 [125]**.

VI.1.1.2. Situation

La raffinerie est située dans la zone industrielle à **7 Km** à l'est de Skikda et à **2 Km** de la mer, elle est aménagée sur une superficie de **190 hectares** avec un effectif à l'heure actuelle de 1500 travailleurs environ.

Elle est alimentée en brut algérien par l'unité de transport **UTE** de Skikda (c'est une station intermédiaire de Hassi Massoud).

Le transport du pétrole brut est réalisé à l'aide d'un **Pipe-line de 27 pouces** de diamètre à une distance de champs pétroliers jusqu'à le complexe de **760 Km [125]**.

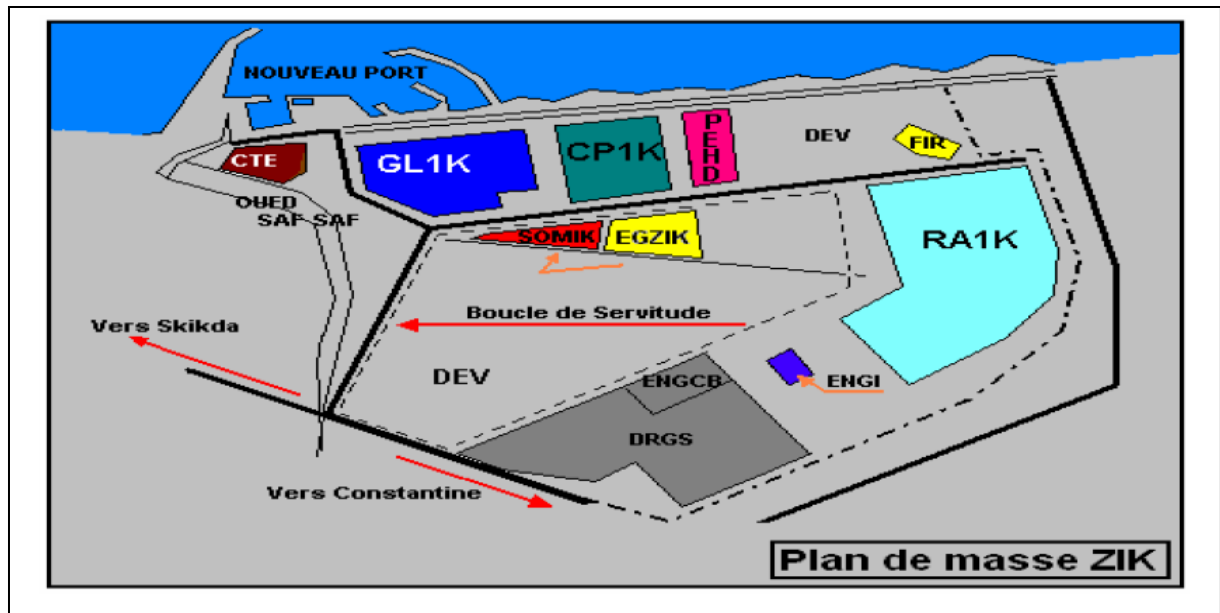


Figure VI.1 : Situation géographique de la RA1/k dans la zone industrielle de Skikda [125].

VI.1.1.3. Organigramme générale du complexe de raffinage de Skikda

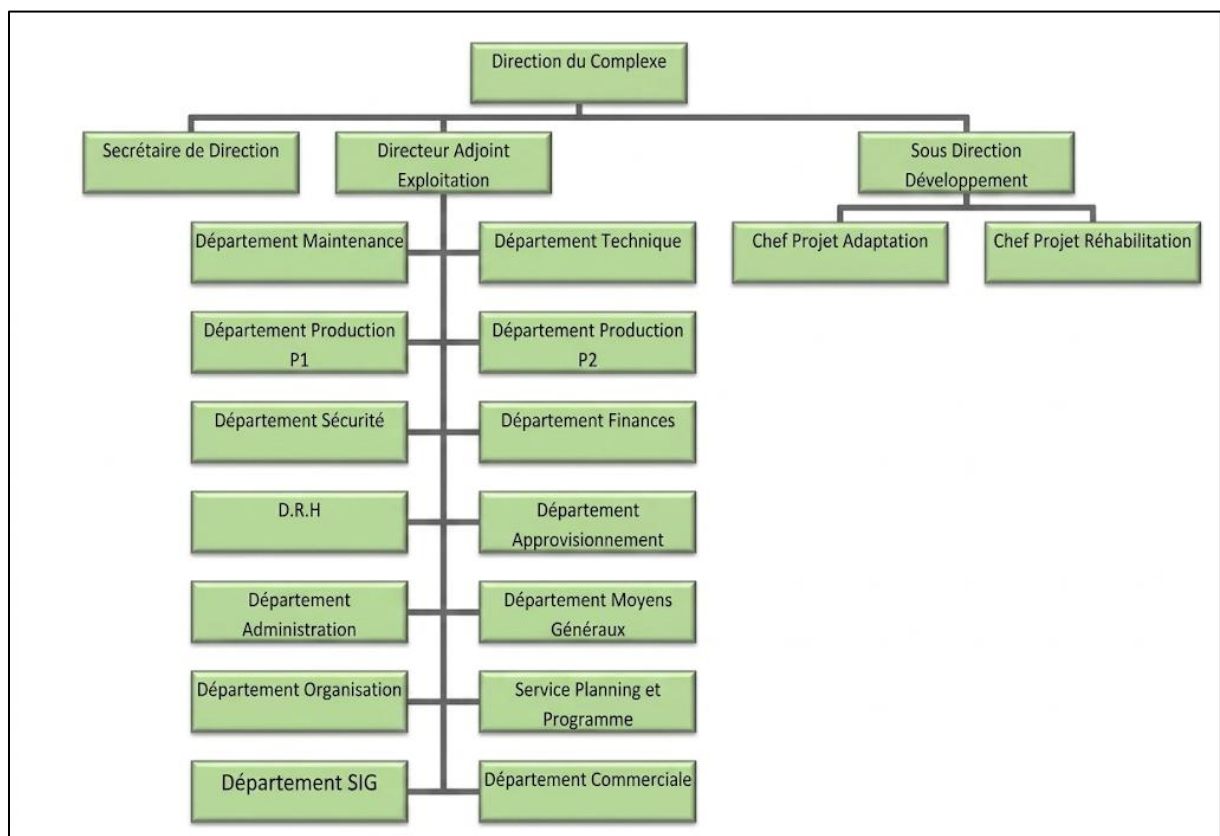


Figure VI.2: Organigramme générale de la Raffinerie de Skikda [125].

VI.2. Présentation des unités de production

La raffinerie de Skikda est divisée en différentes Unités de production, et en outre elle comprend 22 unités :

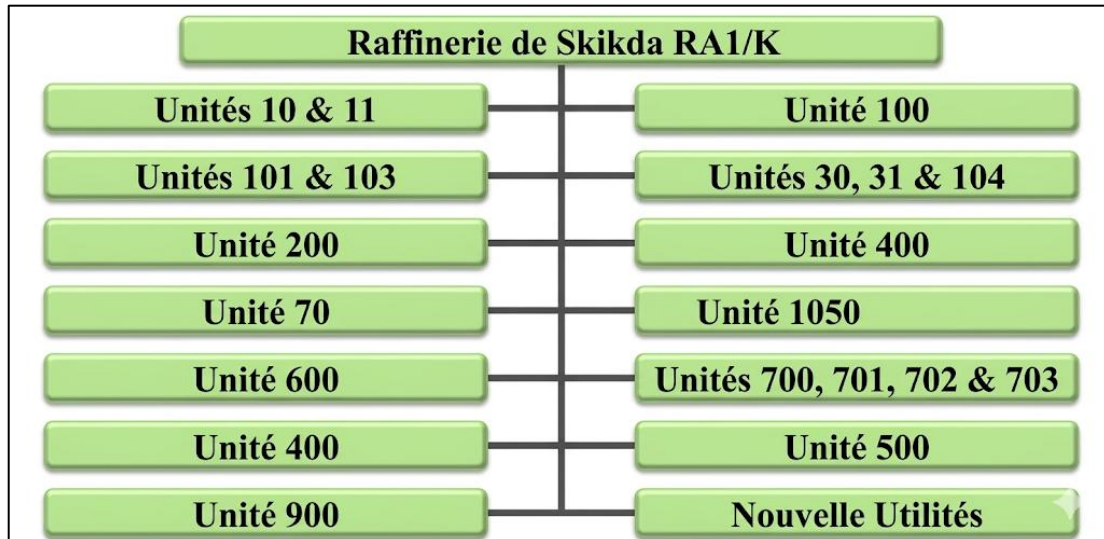


Figure VI.3: Les différentes unités du complexe RA1/K [125].

- Unités 10 & 11 de distillation atmosphérique (**Topping**).
- Unité 100 de prétraitement et de reforming catalytique (**Magnaforming**).
- Unités 101 & 103 de prétraitement et de reforming catalytique (**Platforming**).
- Unités 30, 31 & 104 de traitement et séparation des gaz (**GPL**).
- Unité 200 d'extraction des aromatiques.
- Unité 400 de cristallisation et séparation du paraxylène.
- Unité 500 d'isomérisation du xylène.
- Unité 70 de distillation sous vide (**Bitume**).
- Unité 1050 centrale thermique (CTE),
- Unité 1070 distribution du gaz (**Rampe de gaz**).
- Unité 600 de stockage, mélange et expédition (**Melex**).
- Unités 700, 701, 702 et 703 d'hydrotraitement et isomérisation du NAPHTA.
- Unité 900 de purification d'hydrogène [125].

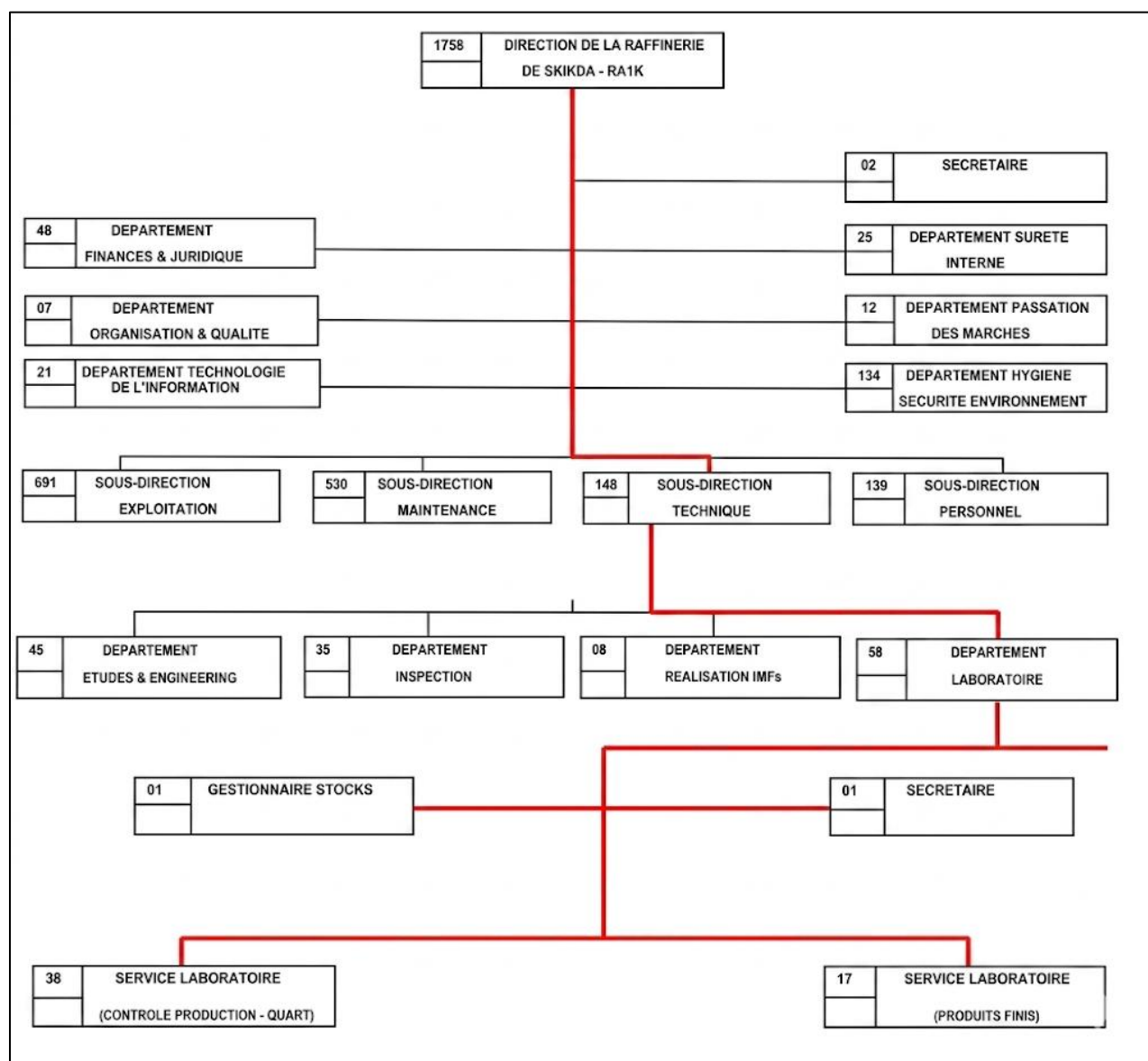
VI.3. Le laboratoire de la RA1/k

Le laboratoire est un service du département technique de la raffinerie qui comporte deux sections :

- **Section contrôle.**

- Section analyse.

Le schéma ci-dessous illustre l'Organisation de la Raffinerie de Skikda, et organisation interne du laboratoire



Figures VI.4 : l'Organigramme de la Raffinerie de Skikda, et organisation interne du laboratoire du RA1K [125].

Le laboratoire est un outil de contrôle pour les unités opérationnelles de la raffinerie. Son activité comporte essentiellement :

- Le suivie régulier de la marche des unités et le contrôle de la qualité des produit finis et semi-finis.

- L'assistance au processus d'exploitation, visant essentiellement à déterminer les caractéristiques contribuant au choix des paramètres adéquats et, par conséquent, à l'optimisation de la production.

Il dispose des moyens matériels qui s'accommodent avec la technologie de pointe que nécessite le domaine de raffinage actuel. L'encadrement du laboratoire se compose d'agents hautement spécialisés, formés en Algérie et à l'étranger, ils assurent la maîtrise des opérations qu'engendre l'activité du laboratoire.

Le laboratoire utilise, dans ses analyses, des méthodes standardisées telles que **ASTM, IP et UOP**, universellement appliquées dans la technologie du pétrole.

L'importante gamme d'appareillage et outillage existante permet aussi d'assurer la formation des différents élevés ingénieurs et techniciens supérieurs en contribuant à la réalisation de leurs thèses.

La programmation des analyses de contrôle est établie par une commission composée des responsables du laboratoire, département technique et des unités de production respectives cependant le programme établi est sujet à des changements périodiques, notamment lors des démarrages des unités.

Pour ce qui est du choix et de la fréquence des essais effectués sur les produits finis, il dépend directement sur le nombre des prélèvements, les exigences du client et du service planning qui travaille en collaboration étroite avec la section analyse des produits finis.

Tableau VI.1 : Liste globale des analyses et normes utilisés au niveau de laboratoire de RA1K [125].

N°	ESSAIS	APPAREILLAGES	NORMES
1	PENETRATION	PENETROMETRE	ASTM D 5
			NF - T66 -004
2	POINT DE RAMOLLISSEMENT	BILLE et ANNEAU	ASTM D 36
			NF- T66 -008
3	POINT D' ECLAIR (jet)	APPAREIL ABEL	ASTM D 56
			F n° 7-019
			NA 2545

4	DENSITE (BITUMES)	PYCNOMETRE	ASTM D 70
5	DISTILLATION (PRODUIT)	DISTILLATEUR	ASTM D 86
			NA 1445
6	POINT D'ECLAIR (VASE OUVERT)	APPAREIL CLEVELAND	ASTM D 92
			NF- T60 -118
7	POINT D'ECLAIR (PM)	APPAREIL PENSK-MARTENS	ASTM D 93
			NA 2658
8	EAU MARCUSSON	DISTILLATEUR A REFLUX	ASTM D 95
			NA 421
9	B S W (eaux et sédiments dans le brut)	CENTRIFUGEUSE	ASTM D 96
10	POINT D'ECOULEMENT	BAIN REFRIGERANT	ASTM D 97
			NA 2660
11	DUCTILITE	DUCTILOMETRE	ASTM D 113
			NF- T66 -006
12	CORROSION CUIVRE	LAMES	ASTM D 130
			NF- M07- 015
			NA 566
13	COULEUR SAYBOLT	COLORIMETRE	ASTM D 156
			NF- 07 -003
			NA 1145
14	RESIDU CARBONE CONRADSON	APPAREIL CONRADSON	ASTM D 189
15	DENSITE A. P. I	CALCULE	ASTM D 287
16	TENSION DE VAPEUR REID	BOMBE REID	ASTM D 323

			NF- T60 -007
			NA 422
17	TENTION DE VAPEUR RELATIVE	CALCULE	
18	VISCOSITE CINEMATIQUE	VISCOSIMETRE	ASTM D 445
19	TENEUR EN CENDRES	APPAREIL CONRADSON	ASTM D 482
20	DOCTOR TEST (naphta)	EPROUVETTE	ASTMD484
			NA8115
21	POINT D ANILINE	MELANGEUR	ASTM D 611
22	NOMBRE DE CETANE MOTEUR	MOTEUR C F R	ASTM D 613
23	ACIDITE Mg Na OH /100MI	TITRAGE	ASTM D 847
24	COULEUR ACIDE LAVAGE	COMPARATEUR VISUEL	ASTM D 848
25	CORROSION CUIVRE (AROMATIQUE)	LAMES	ASTM D 849
26	DISTILLATION (aromatiques)	DISTILATTEUR	ASTM D 850
27	COMPOSES SOUFRES QUAL	DISTILLATEUR	ASTM D 853
28	DENSITE (aromatiques)	DENSIMETRE	ASTM D 891
			NF- T07-002
29	INDICE DE CETANE	CALCUL	ASTM D 976
			ASTM D 4737
30	POINT DE FUMEE	APPAREIL (point fumée)	ASTM D 1322

31	INDICE DE BROME	KARL FICHER	ASTM D 1491
32	COULEUR ASTM	COLORIMETRE	ASTM D 1500
33	THIOPHENE	TITRAGE	ASTM D 1685
34	HUMIDITE (dans les liquides)	KARL FISCHER	ASTM D 1744
35	B S W (eaux et sédiments dans fuel)	CENTRIFUGEUSE	ASTM D 1796
36	COMPOSITION GAZ	CHROMATO (Carlo erba 410)	ASTM D 2163
37	INDICE DE VISCOSITE	CALCUL	ASTM D 2270
38	COMPOSITION AROMATIQUE	CHROMATO (carlo erba 4200)	ASTM D 2360
39	POINT DE CONGELATION (jet)	CONGELATEUR	ASTM D 2385
40	POINT DE TROUBLE	BAIN REFRIGERANT	ASTM D 2500
41	CONDUCTIVITE ELECTRIQUE	CONDUCTIVIMETRE	ASTM D 2624
42	INDICE D'OCTANE RECHERCHE	MOTEUR C F R	ASTMD2699
43	INDICE D'OCTANE MOTEUR	MOTEUR C F R	ASTM D 2700
44	PLOMB	SPECTRO (absorption atomique)	ASTM D 3237
45	SODIUM	SPECTRO (absorption atomique)	IP288
46	JFTOT (filtre pressure différentiel)	□J.F.T.O.T	ASTM D 3241

47	ACIDITÉ TOTAL (jet a1)	TITRAGE	ASTM D 3242
48	M S E P (JETA1)	WATER SEPAROMETRE	ASTM D 3948
49	DENSITE A 15 °C	DENSIMETRE AUTO-DMA	ASTM D 4052
			NA 417
50	SOUFRE en ppm (fuel oil)	ANTEK	ASTM D 4294
51	COMPOSITION AROMATIQUE	CHROMATO (BTX)	ASTM D 4492
52	POUVOIR CALORIFIQUE	CALCULE	ASTM D 4809
53	DOCTEUR TEST (jet)	VERRERIE	ASTM D 1952
			□□□□□□□□
54	TENSION DE VAPEUR BAR	MANOMETRES	ASTM D 5191
55	SOUFRE en ppm	ANTEK 9000S	ASTM D 5453
56	P I O N A (NAPHTA)	CHROMATO (reformulyser)	ASTM D 5443
57	INDICE DE LUBRICITE	APPAREIL LUBRICITE	HFRR
			ASTM D 6079
58	INDICE DE DIESEL	CALCUL	IP 21
59	POLY- AROMATIQUES	CHROMATOGRAPHE (HPLC)	IP 39
60	CFPP	CFPP	IP 309
61	DENSITE (SHILLING)	VARIAN	UOP 114
62	O2 ET CO2 (dans les gaz)	APPAREIL O R S A T	UOP 172
63	SELS DANS LE BRUT	SALINOMETRE	IP 77
64	P I O N A (NAPHTA)	CHROMATO (shimadzu)	UOP 273
65	CHLORURES DANS LES GAZ	TITRAGE	UOP 317

66	PLOMB en ppm (naphta)	EXTRACTEUR	UOP 350
67	SOUFRE en ppm (naphta)	NICKEL – RANEY	UOP 357
68	APPARENCE	VISUEL	
69	SULFOLANE (aromatiques)	CHROMATO (BTX)	
70	EVAPORATION GAZ	VERRERIE	
71	DURETE (EAUX)	TITRAGE	ASTM D 511
72	CALCIUM (EAUX)	TITRAGE	ASTM D 511
73	PHOSPHATES (EAUX)	SPECTROPHOTOMETRE (UV)	ASTM D515
74	SULFATES (EAUX)	SPECTROPHOTOMETRE (UV)	ASTM D 516
75	CHLORURES (EAUX)	TITRAGE	ASTM D 518
76	ZINC (EAUX)	SPECTROPHOTOMETRE (UV)	ASTM D 1691
77	SULFITES (EAUX)	SPECTROPHOTOMETRE (UV)	ASTM D 1339
78	NITRATES (EAUX)	SPECTROPHOTOMETRE (UV)	ASTM D 992
79	HUILES (EAUX)	SPECTROPHOTOMETRE (UV)	
80	CONDUCTIVITE (EAUX)	CONDUCTIVIMETRE	ASTM D 1125
81	MAGNESIUM (EAUX)	CALCUL	ASTM D 511
82	COD (demande chimique en O2)	TITRAGE	ASTM D 1252
83	CHLORE RESIDUEL (EAUX)	SPECTROPHOTOMETRE (UV)	ASTM D 1253
84	NITRITES (EAUX)	SPECTROPHOTOMETRE (UV)	ASTM D 1254

85	PH (EAUX)	PH -METRE	ASTM D 1293
86	SILICE (EAUX)	SPECTROPHOTOMETRE (UV)	ASTM D 859
87	HYDRAZINE (EAUX)	SPECTROPHOTOMETRE (UV)	ASTM D 1385
88	FER TOTAL (EAUX)	SPECTROPHOTOMETRE (UV)	ASTM D 1068
89	BOD ₅ (EAUX)	INCUBATEUR	ASTM D 1889
90	HUILES (EAUX)	SPECTRO-INFRA-ROUGE	ASTM D 3414
91	TA (ALCALINITE P) (EAUX)	TITRAGE	PRODECO
92	TAC (ALCALINITE M) (EAUX)	TITRAGE	PRODECO
93	AMMONIAQUE (EAUX)	SPECTROPHOTOMETRE (UV)	ASTM D 1426
94	INDICE DE SATURATION (EAUX)	CALCUL	
95	INDICE DE STABILITE (EAUX)	CALCUL	
96	CUIVRE (EAUX)	SPECTROPHOTOMETRE (UV)	ASTM D 1688
97	SUBSTANCES ORGANIQUES	SPECTROPHOTOMETRE (UV)	STM D 1888
98	ANALYSES DES DEPOTS		

VI.4. Conclusion

Notre stage ainsi que l'ensemble de notre travail de recherche ont été réalisés au sein du laboratoire de la raffinerie de Skikda. Cette expérience nous a permis de mieux comprendre l'importance des analyses physico-chimiques dans l'évaluation de la conformité des produits pétroliers selon les normes en vigueur, notamment ASTM, UOP et IP.

La diversité des équipements analytiques et des techniques utilisées au sein de laboratoires nous a offert l'opportunité de travailler dans des conditions proches de celle de l'industrie. Les

analyses réalisées avaient pour objectif de vérifier la conformité de notre produit aux spécifications requises et d'assurer la fiabilité ainsi que la précision des résultats obtenus.

Chapitre VII :

Partie expérimentale

Dans ce chapitre, l'opportunité d'utiliser un carburant à base d'une ressource locale non conventionnelle sera présentée. Il s'agit d'une huile issue des huiles de friture usagées (WCO – Waste Cooking Oil), récupérées après usage domestique ou industriel. Une fois que cette huile a été prétraitee et caractérisée, une procédure chimique sera appliquée pour optimiser la valorisation de cette substance en biocarburant, qui pourrait servir d'alternative au diesel.

Notre travail est organisé en trois parties.

La première partie consiste à produire un biodiesel en utilisant un catalyseur homogène (KOH), par réaction de transestérification. Nous avons ensuite caractérisé le biodiesel obtenu et cherché à l'améliorer.

La deuxième partie, qui représente le cœur de notre travail et son originalité, porte sur la collecte des déchets de marbre, leur prétraitement, puis la réalisation d'une transestérification hétérogène.

Enfin, la troisième partie est sur la valorisation du sous-produit de la réaction, la glycérine, à travers la production d'un savon liquide.

VII .1. La collecte et le prétraitement des huiles de fritures usagées

VII .1. 1.Collecte d'échantillons

Un échantillon d'huile de cuisson usagée a été prélevé au restaurant situé au SKIKDA. L'huile de cuisson usée servait à la préparation de différents plats et aliments de restauration rapide, tels que les fritures, le poulet et la viande. Les solides en suspension ou résidus alimentaires dans l'huile de cuisson usée étaient filtrés à l'aide d'un tissu filtrant avant d'être utilisés pour l'expérimentation de biodiesel.



Figure VII.1 : Filtration d'un échantillon d'huile de cuisson usée (WCO) à l'aide d'un papier filtre.

VII.1. 2.Caractérisations de l'huile de cuisson usagée

- **Détermination de l'eau et des sédiments (BS&W)**

Cette analyse a été faite par une **centrifugeuse NCP TECH.**

1. Principe

La prise d'essai est mélangée dans un tube gradué avec un égal volume de toluène (**50/50**). L'eau et les sédiments sont séparés par centrifugation (**1500 tour/min**) pendant **30 min** à **60°C**.

2. Mode opératoire

La prise d'essai utilisée doit être représentative de l'échantillon ce qui implique son homogénéisation par les moyens appropriés. Immédiatement avant son introduction dans le tube de centrifugation. Dans deux tubes de centrifugation de masses approximativement égales, introduire du toluène jusqu'au repère **50**, compléter avec le produit à examiner jusqu'à repère **100**, boucher les tubes d'une manière étanche, les agiter vigoureusement, jusqu'à ce que le contenu soit complètement mélangé et les immerger pendant environ **15 min** jusqu'à la graduation supérieure du tube dans le bain chauffant maintenu à **60°C $\pm$ 1°C** retirer les tubes du bain, les agiter vigoureusement, pendant 10s et les placer dans deux portes tubes de la centrifugeuse diamétralement opposés, centrifuger pendant **30 min** à une vitesse constante telle que l'accélération centrifuge soit de **1500 tour/min**.



Figure VII.2: Centrifugeuse NCP TECH.

3. Expression des résultats

La valeur de **BS&W** est inférieure à **0,05 %**, ce qui montre que l'eau est pratiquement absente dans l'huile usagée.

Selon les exigences pour la production de biodiesel, la teneur en eau doit être $< 0,1 \%$ afin d'éviter les réactions indésirables, notamment la saponification lors de la transestérification.

Ainsi, la valeur obtenue ($BS\&W < 0,05 \%$) est conforme aux spécifications requises ($< 0,1 \%$), ce qui démontre que l'échantillon est **apte et favorable** à une utilisation dans les procédés de production de biodiesel.



Figure VII.3 : BS&W d'huile de cuisson usagée.

- **Mesure de la densité et viscosité**
- **La densité**

Cette analyse a été faite par le densimètre **DMA4500M**.

1.Principe de la méthode :

Le principe des densimètres numériques s'appuie sur le maintien en oscillation d'un tube en U généralement en verre borosilicate (**volume environ 1 mL**) dont la mesure de la fréquence résultante est directement proportionnelle à la masse volumique du liquide ou gaz injecté. Afin de mesurer la densité de nos échantillons nous avons utilisé un densimètre de type Anton par **DMA 4500 M**.

2.Mode opératoire :

- Après la mise en marche du bain thermostaté, la température de mesure est stabilisée à **20°C**, puis la pompe à air est mise en fonctionnement et la cellule est nettoyée. Cette opération est nécessaire afin d'enlever toutes les saletés adhérentes aux parois du tube en U. En second lieu, une prise d'essai **d'1 mL** est injectée à l'aide d'une seringue dans

le trou d'injection inférieur, puis la mesure est lancée et l'appareil nous affiche directement la valeur de la densité de l'échantillon.



Figure VII.4 : Densimètre DMA 48



Figure VII.5 : Détermination de la densité
D'huile de cuisson usagée.

- **La viscosité ASTM D445**

Cette analyse a été faite par le **Viscosimètre CANON-FENSKE ROUTINE**.

1.Principe de la méthode :

La viscosité cinématique de l'échantillon est déterminée selon la norme **ASTM D445-24** à l'aide d'un viscosimètre capillaire placé dans un bain thermostaté à température contrôlée.

Le principe de cette méthode consiste à mesurer le temps d'écoulement d'un volume donné de liquide à travers un tube capillaire sous l'effet de la gravité. Le temps mesuré permet ensuite de calculer la viscosité cinématique de l'échantillon à l'aide du coefficient d'étalonnage du viscosimètre.

2.Modes opératoires

- Avant toute manipulation, le viscosimètre est soigneusement nettoyé à l'aide d'un solvant approprié, puis rincé avec de l'eau distillée et de l'acétone avant séchage par air propre et sec.
- L'échantillon d'huile est ensuite homogénéisé et amené à la température d'essai afin d'assurer une bonne fluidité. En présence d'impuretés solides ou de particules, l'échantillon est filtré avant l'analyse.

- Le viscosimètre est rempli avec l'échantillon puis placé verticalement dans un bain thermostaté dont la température est maintenue constante. Après stabilisation thermique, le liquide est aspiré jusqu'au repère indiqué puis laissé s'écouler librement à travers le capillaire.
- À l'aide d'un chronomètre calibré, le temps d'écoulement du ménisque entre les deux repères est mesuré. L'opération est répétée une seconde fois afin d'assurer la reproductibilité des résultats. Enfin, la viscosité cinématique est calculée à partir du temps d'écoulement mesuré et du coefficient d'étalonnage du viscosimètre, Selon l'équation suivante :

$$\vartheta = C \times t$$

Avec :

ϑ : Viscosité cinématique (en mm²/s ou cSt).

C : Coefficient d'étalonnage constant du tube.

t : Temps d'écoulement mesuré (en secondes).

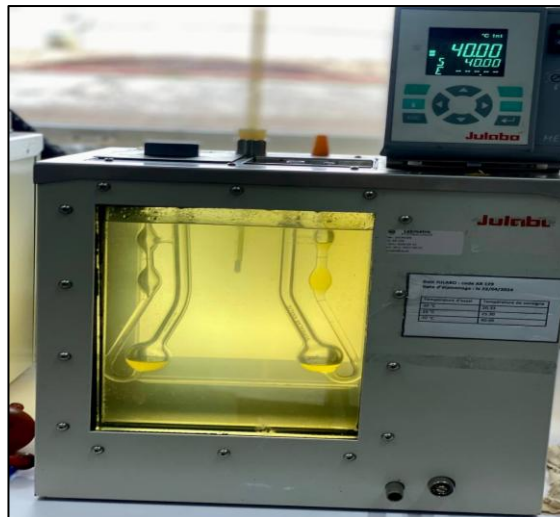


Figure VII.6: Viscosimètre CANON-FENSKE ROUTINE.

3.Expression des résultats

Tableau VII.1 : Caractéristiques physiques de l'huile de cuisson usagée.

Propriétés	Valeurs
Densité à 20 °C (g /cm ³)	0,9313
Viscosité à 40 °C (g /cm ³)	5,53304 (Très visqueux)

➤ **L'acidité TAN**

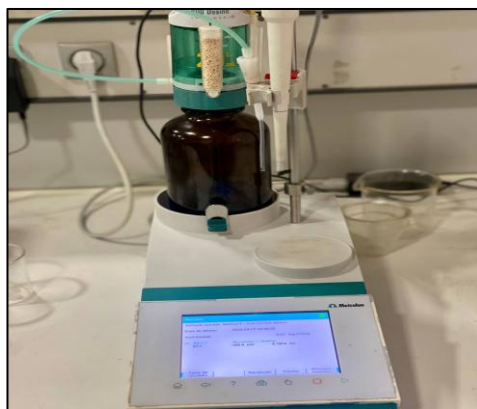
1. Principe

La **T.A.N.** total Acid Number est la quantité de base exprimée en **mg de KOH** utilise pour neutraliser tous les constituants acides présents dans un échantillon.

L'échantillon est dissous dans un solvant de titrage et en suite subit un titrage potentiometrique avec hydroxyde de potassium alcoolique en utilisant une électrode de verre combinée. Une courbe est tracée en fonction de volume de titrage.

2. Mode opératoire

- Mettre l'appareil sous tension ;
- Prendre un bécher de 125ml et pesé une quantité d'échantillons ;
- Ajouter **75 ml** du solvant de titrage ;
- Préparer l'électrode et essuyé soigneusement avec du papier ;
- Placer le bécher sur l'appareil et positionner l'agitateur et l'électrode de tel sorte que l'électrode soit à moitié émergé ;
- Cliquer sur **TAN** et entrer l'identification d'échantillons et son poids.
- Start ;
- Un graph s'affiche sur l'écran, la fin du titrage correspond l'affichage de **EP1** qui correspond au point d'inflexion, arrêter le titrage et le résultat s'affiche sur l'écran en **mg KOH/g**.
- **Préparation de solvant de titrage :** Ajoutez **5ml ± 0.2ml** de l'eau distillée a **495 ml ± 5ml propanol-2** ensuite ajoutez à **500ml ± 5 ml de toluène** et agitez bien la solution préparée.



FigureVII.7 : Triturateur potentiométrique Metrohm pour la détermination de l'indice d'acide.

3. Expression des résultats

La valeur de TAN affichée sur l'écran est de l'ordre de **6.85 mg KOH/g**.

VII .2. Production du biodiesel par transestérification homogène

Pour cette partie, la catalyse homogène basique a été utilisée pour la production du biodiesel. Le catalyseur basique utilisé est l'hydroxyde de potassium (**KOH**). Le choix de l'alcool a une importance cruciale dans la réussite de la réaction de transestérification. Pour cela **le méthanol** est le meilleur solvant pour notre étude.

➤ Calcul des masses du méthanol et du catalyseur

La quantité de méthanol à utiliser pour chaque expérience est déterminée en utilisant l'équation suivante :

$$m_{\text{méthanol}} = \frac{(M_{\text{méthanol}} \times \text{rapport} \times m_{\text{huile}})}{M_{\text{huile}}}$$

Avec :

- $M_{\text{méthanol}}$: masse molaire du méthanol = 32,04 g/mol
- m_{huile} : masse de l'huile utilisée pour chaque expérience = 93,13g
- M_{huile} : masse molaire de l'huile (g/mol)
- Rapport : ratio molaire méthanol/huile

La masse du catalyseur à utiliser pour chaque expérience est calculée en fonction du pourcentage de celui-ci par rapport à la masse d'huile (93,13g), selon l'équation suivante :

$$m_{\text{cat}} = \frac{(m_{\text{huile}} \times \%_{\text{cat}})}{100}$$

Le Tableau suivant résume les conditions opératoires choisies pour les expériences menées :

Tableau VII.2 : Conditions opératoires choisies pour les quatre expériences réalisées à partir de 100 mL d'huile de cuisson usée (WCO).

Masse de catalyseur en %	Masse du catalyseur (g)	Ratio molaire MeOH: huile	Masse du Méthanol (g)	Temps de la réaction (min)	Température de la réaction (°C)
0,4	0,37	10 :1	33,7	60	60
1	0,9313	6 :1	20,2	90	60
1	0,9313	9 :1	30,3	120	60
1,5	1,396	10 :1	33,7	60	60

VII .2. 1.Protocol expérimental de transesterification

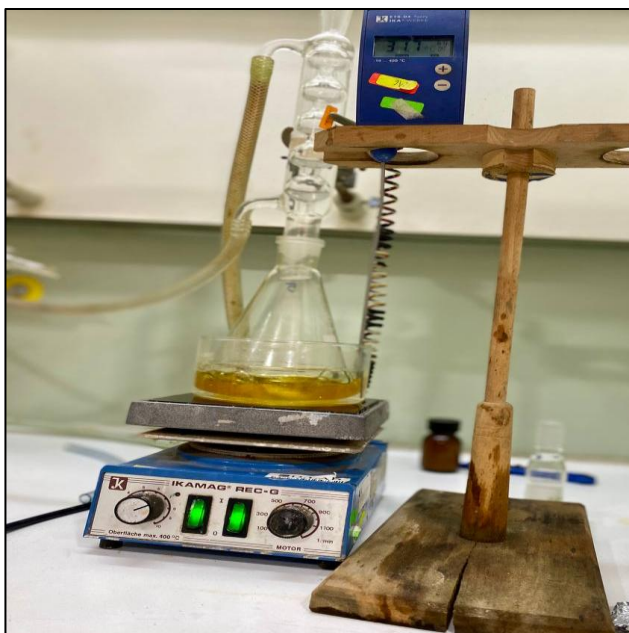
Nous avons réalisé **4 expériences**. Elles ont toutes été réalisées suivant le même protocole en faisant varier les quantités du catalyseur, du méthanol et de la température et la durée de la réaction. Les étapes suivies sont décrites dans ce qui suit.

➤ Préparation du mélange catalyseur/alcool

Une masse du catalyseur est pesée sur un verre de montre. Le catalyseur est dissout dans un volume de méthanol sous agitation magnétique et chauffage modéré.

➤ Processus de la transestérification

Dans un ballon de **100 ml**, auquel est adapté un réfrigérant, **100 g d'huile de friture usagée** sont chauffés à la température de **60 °C** sous agitation magnétique. La température étant stabilisée, une solution de méthylate de potassium (**KOH**) préalablement préparée est ajoutée à l'huile sous agitation.



Figur VII.8 : Montage expérimental de la transestérification.

➤ **La décantation :**

Après chaque essai, le mélange a été versé dans une ampoule à décanter. La glycérine et le biodiesel ont été laissés à se séparer en deux phases distinctes pendant **24 heures**. La couche de biodiesel, qui se trouvait dans la phase supérieure, a ensuite été séparée par décantation. La glycérine a été recueillie dans un flacon, tandis que le biodiesel a été conservé dans l'ampoule à décanter (Figure VII.8).

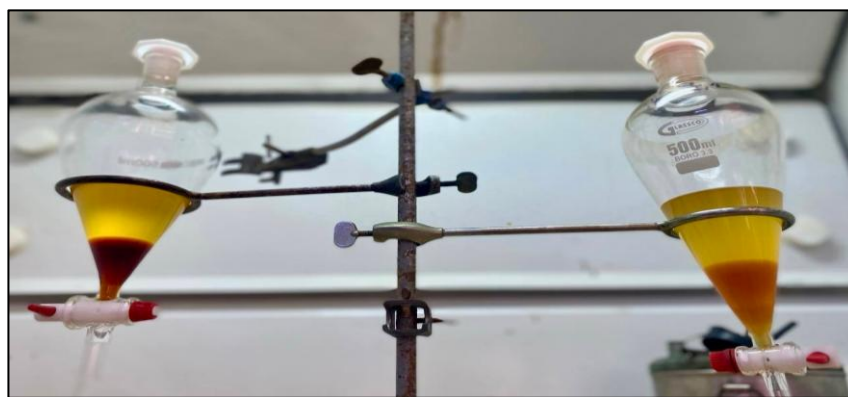


Figure VII.9 : La décantation de biodiesel après 24 h.

➤ **Purification de biodiesel :**

L'étape de purification est indispensable pour éliminer les impuretés résiduelles, incluant notamment l'excès d'alcool, les traces de catalyseur (souvent sous forme de savons) et d'autres sous-produits mineurs issus de la réaction de transestérification, qui pourraient altérer la qualité

du biodiesel final. Dans cette étude, la purification a été réalisée par un lavage à l'eau suivi d'un séchage.

- **Lavage à l'eau :**

50 ml d'eau distillée chaude sont ajoutés au biodiesel décanté, permettant aux impuretés polaires de se dissoudre dans la phase aqueuse et d'être ainsi séparées du biocarburant. Ce processus peut être visuellement représenté dans la Figure, qui illustre l'ajout d'eau et la formation potentielle de phases.



FigureVII.10 : étape de lavage.

- **Le séchage :**

Le séchage permet d'évacuer l'eau présente. Elle est réalisée par chauffage à une forte température de séchage pouvant atteindre **140°C** du biodiesel lavé.

➤ **Expression des résultats**

Le biodiesel obtenu à l'issue des différentes expériences est pesé afin de déterminer le rendement de conversion à l'aide de la formule suivante :

$$R = \left(\frac{m_{\text{biodiesel}}}{m_{\text{huile}}} \right) \times 100$$

Avec :

- R : rendement de conversion (%)
- $m_{\text{biodiesel}}$: masse de biodiesel obtenue (g)
- m_{huile} : masse initiale d'huile utilisée (g)

Les valeurs des rendements des 4 expériences menées sont regroupées dans le Tableau VII.2.

Tableau VII.3 : Les rendements des 4 expériences.

Expériences	Ratio molaire	Temps de réaction (min)	Température de la réaction (°C)	Masse de catalyseur en %	Rendement en %
N° 1	6 :1	90	60	1	92,3
N° 2	10:1	60	60	0,4	97
N° 3	10:1	70	60	0,75	89,1
N° 4	12:1	60	60	1	85



Figure VII.11 : Produit final : le biodiesel.

VII .2. 2.Caractérisation de biodiesel obtenu

Les caractérisations du biodiesel, notamment la viscosité, la densité, l'indice d'acide, la teneur en eau et l'indice d'iode, ont été réalisées selon les mêmes méthodes citées précédemment.

Par contre, l'indice de saponification est déterminé selon la méthode suivante.

➤ Indice de saponification

1.Principe

Un excès d'hydroxyde de potassium dans un alcool est chauffé avec un échantillon de corps gras solubilisé dans un solvant jusqu'à saponification complète. L'excès d'alcalin est ensuite titré avec une solution d'acide chlorhydrique.

2.Mode opératoire

- 2 solutions de **KOH à 0,5 M** et de **HCl (0,5 M)** sont préparées au préalable.
- Une masse d'**1g** du corps gras pesée dans un bécher est solubilisée dans **12,5 ml** du même solvant utilisé pour l'indice d'acide, puis **25 ml de KOH (0,5 M)** sont ajoutés en prenant soin de maintenir une bonne agitation. Cette solution du corps gras est placée dans un bain marie bouillant pendant **45 à 60 minutes**. A l'issue de cette étape, la solution est refroidie puis **2 à 3 gouttes** de phénolphthaléine lui sont additionnées.
- Nous notons ici qu'un essai à blanc (sans le corps gras) est traité dans les mêmes conditions. L'excès de potasse est ensuite dosé par la solution de l'acide chlorhydrique (**0,5 M**) sous agitation magnétique jusqu'au virage ou à la décoloration de la phénolphthaléine aussi bien pour la solution de biocarburant que de l'essai à blanc.

Les volumes d'HCl utilisés pour les divers essais ont permis grâce à l'équation suivante de calculer les indices de saponification correspondant.

$$IS = \frac{(V_0 - V) \times C_{HCl} \times 56.1}{m}$$

Avec :

- V_0 : Volume en ml de **HCl** utilisé pour l'essai à blanc.
- V : Volume en ml de **HCl** utilisé pour l'échantillon à analyser.
- m : Masse du corps gras.
- C_{HCl} : Concentration de la solution de **HCl**.
- 56,1 : Masse molaire de **KOH**

Les résultats de ces caractérisations sont résumés dans le tableau **VII.3**.

Tableau VII.4 : Résultats des caractéristiques physico-chimiques des 2 échantillons de biodiesel.

Exp N°	Densité (g/cm ³)	Viscosité à 40°C (mm ² /s)	IA (mg KOH/g)	IS (mg KOH/g)	Teneur en eau (%)
1	0.82674	4.595	0,5	193,545	0,02
2	0.82694	4.572	0,5	196,53	0,01
Norme ASTM D 6751	0,81-0,86	1,9-6,0	<0,8	-	<0,05
Norme EN 14214	0,86-0,9	3,5-5,0	<0,5	-	<0,05
Biodiesel huile de soja (littérature)	0,885	4,08	0,15	201	-

3.Interprétation du résultat

➤ La densité

Les valeurs de densité obtenues pour les deux échantillons sont respectivement de **0,82674 g/cm³** pour l'échantillon **1** et **0,82694 g/cm³** pour l'échantillon **2**. Ces résultats sont très proches entre eux, ce qui confirme la fiabilité des mesures.

En les comparant aux normes, on constate qu'ils sont conformes à la norme **ASTM D6751 (0,81–0,86 g/cm³)**, puisqu'ils se situent dans cette plage. En revanche, ils restent légèrement inférieurs à la norme **EN 14214 (0,86–0,90 g/cm³)**.

Par rapport à la littérature (**≈ 0,885 g/cm³ pour le biodiesel d'huile de soja**), les valeurs obtenues sont plus faibles, ce qui peut être lié à la nature de l'huile utilisée ou aux conditions de production du biodiesel.

➤ La viscosité

Les valeurs de viscosité à 40°C obtenues sont de **4,595 mm²/s** pour l'échantillon 1 et **4,572 mm²/s** pour l'échantillon 2.

En comparaison aux normes, les deux échantillons respectent largement **la norme ASTM D6751 (1,9–6,0 mm²/s)** et se situent également dans l'intervalle de **la norme EN 14214 (3,5–5,0 mm²/s)**. Cela montre que le biodiesel produit présente une viscosité adaptée à une utilisation correcte dans les moteurs diesel, ce qui confirme l'efficacité de la réaction de transestérification pour réduire la viscosité des huiles.

➤ L'indice d'acide

Les indices d'acide des deux échantillons de biodiesel obtenus sont de **0,5 mg KOH/g**. Ces valeurs sont conformes aux normes **ASTM D6751** et **EN 14214**, qui fixent des valeurs maximales respectives de **0,8** et **0,5 mg KOH/g**.

➤ L'indice de saponification

Pour neutraliser l'excès de **KOH** qui n'a pas intervenu dans la saponification des esters d'acides gras (**EAG**), une solution **d'HCl** a été utilisée. Le volume **d'HCl** du test à blanc est de **20,5 mL**.

Tableau VII.5 : Volumes d'HCl des 2 échantillons.

Echantillon	Volume d'HCl (mL)
1	13,2
2	13,1

Les volumes **d'HCl** nécessaires pour neutraliser l'excès de **KOH** sont de **13,2 mL** pour l'échantillon 1 et de **13,1 mL** pour l'échantillon 2, contre **20,5 mL** pour le test à blanc. Cette différence indique qu'une partie du **KOH** a réagi avec les esters d'acides gras présents dans le biodiesel. Les indices de saponification calculés sont de **193,54 mg KOH/g** et **196,35 mg KOH/g** pour les échantillons 1 et 2, respectivement. Ces valeurs restent proches de celle rapportée dans la littérature (**201 mg KOH/g**), ce qui témoigne de la présence d'une quantité importante d'esters d'acides gras dans le biodiesel obtenu.

➤ La teneur en eau

Les résultats obtenus montrent uniquement de très faibles traces d'eau dans les deux échantillons., avec **0,02 %** pour l'échantillon **1** et **0,03 %** pour l'échantillon **2**. Ces valeurs sont conformes aux normes de qualité du biodiesel, qui exigent généralement une teneur en eau inférieure à **0,5 %**.

Cette faible présence d'eau a été confirmée par deux méthodes complémentaires, la **centrifugation NCP TECH** et la méthode de **Karl Fischer (eau de Marcusson)**.

Cela indique que les étapes de lavage et de séchage ont été efficaces. Le biodiesel obtenu est donc bien déshydraté, ce qui est important pour éviter les problèmes d'instabilité et garantir de bonnes performances lors de son utilisation dans les moteurs diesel.

➤ **La distillation ASTM D86**

Cette méthode s'applique qu'aux produits blancs distillés à pression atmosphérique dont les températures d'ébullition s'étendent de **0 à 400 °C**, elle caractérise la volatilité du produit. Et à partir des températures obtenues en fonction des volumes recueillis dans un appareillage approprié à la norme **ASTM D 86**, qu'on peut tracer la courbe de distillation qui représente l'évolution de la fraction distillée. Le plus souvent, on définit sur cette courbe **28** quelques repères : **PI**, **PF** et les fractions distillées en pourcentage (volume) à une température donnée.

1.Principe de méthode d'essai distillation ASTM D86

La distillation (**ASTM**) est utilisée pour les fractions pétrolières. L'opération consiste à chauffer dans un ballon normalisé **100 ml** de produit et à recueillir après passage dans un condenseur les différentes fractions évaporées. Le mode opératoire prévoit des spécifications limites pour la vitesse de distillation **4 à 5 ml** par minute afin que les résultats soient reproductibles avec une précision définie par la norme. Le point initial (**PI**) de distillation correspond à la température à laquelle la première goutte tombe dans l'éprouvette. On relève ensuite les températures pour les pourcentages de distillat recueillis (**5%, 10%, 20%,90%, 95%**). En fin de distillation on suit uniquement la variation de température. Celle-ci passe par un maximum puis décroît par suite de cracking de la fraction résiduelle dans le ballon. Ce maximum est appelé point final (**P.F**) de distillation. On mesure ensuite la fraction totale recueillie dans l'éprouvette, puis, après refroidissement, le résidu dans le ballon. Le bilan volumétrique par différence avec le volume initial de l'échantillon donne un certain pourcentage de pertes imputables aux constituants légers p (**C₃, C₄ et C₅**) Qui sont distillés au début de l'opération et travers le condenseur sans se condenser. Le bilan de matière sera :

$$\% \text{ Distillat} + \% \text{ Résidu} + \% \text{ Pertes} = 100 \%$$

2. But de l'essai

La courbe de distillation ASTM reflète la composition du produit et permet de tirer des conclusions sur la répartition des hydrocarbures dans les échantillons analysés. C'est un critère d'identification utilisé par la douane pour caractériser chaque produit. Elle est aussi précieuse pour le réglage des colonnes de distillation en mettant en évidence la qualité de fractionnement entre deux soutirages successifs.

3. Mode opératoire

- Noter les conditions ambiantes (température, pression et humidité) du milieu ambiant au début et à la fin de l'essai ;
- Mesurer précisément une prise d'essai de **100 ml** d'échantillon dans une éprouvette graduée et la transvaser dans un ballon de distillation de **125 ml** ;
- Placer le thermomètre de telle façon que la naissance du mercure soit en face de la tubulure ;
- Fixer le ballon muni du thermomètre dans le distillateur ;
- Régler le chauffage de telle façon que la vitesse de distillation soit de **4 à 5 ml/min** entre **5% v/v** récupéré et **5 ml** de résidus dans le ballon en utilisant un chronomètre étalonné ;
- Relever le point initial de distillation, le point final de distillation et les indications du thermomètre à **5%, 65%, 85% et 95%** de volume de Condensat, ainsi qu'à chaque multiple de **10% entre 10% et 90% inclus** ;

PI : c'est la température de la première goutte de distillat ;

PF : c'est la température maximale relevée au cours de l'essai

- Après le refroidissement du ballon de distillation et dissipation complète des vapeurs, déconnecter le ballon du condenseur, transvaser son contenu dans l'éprouvette graduée de **5 ml**, suspendre le ballon au-dessus de l'éprouvette et le laisser s'égoutter jusqu'à observer un volume de liquide constant dans l'éprouvette ;
- Noter à **0,1 ml** près le volume recueilli dans l'éprouvette comme pourcentage de résidu ;

- Le pourcentage total de récupération est la somme du pourcentage récupéré et du pourcentage du résidu. Soustraire de **100** le pourcentage total de récupération pour obtenir le pourcentage de pertes ;
- Ramener les indications thermométriques à pression de **101.3 kPa** selon l'équation suivante :

$$T_c = 0.0009(101.3 - P_K)(273 + t) + T$$

T_c : Température corrigée.

T : Indication de la température, en degrés Celsius.

k : Pression barométrique au moment de l'essai, en kPa.



Figure VII.12 : L'appareillage de la distillation ASTM D 86.

4.Expression de résultat

Les résultats de la distillation ASTM D86 du biodiesel des expériences **1 et 2** sont présentés dans le tableau suivant.

Tableau VII.6: Distillation ASTM de biodiesel.

Volume distillé (%)	Température (°C)	
	Échantillon 1	Échantillon 2
PI	280	286
5	315	315
10	317	318
20	321	322
30	325	326
40	329	330
50	333	333
60	336	337
70	340	341
80	344	344
90	348	348
95	350	350
PF	355	357

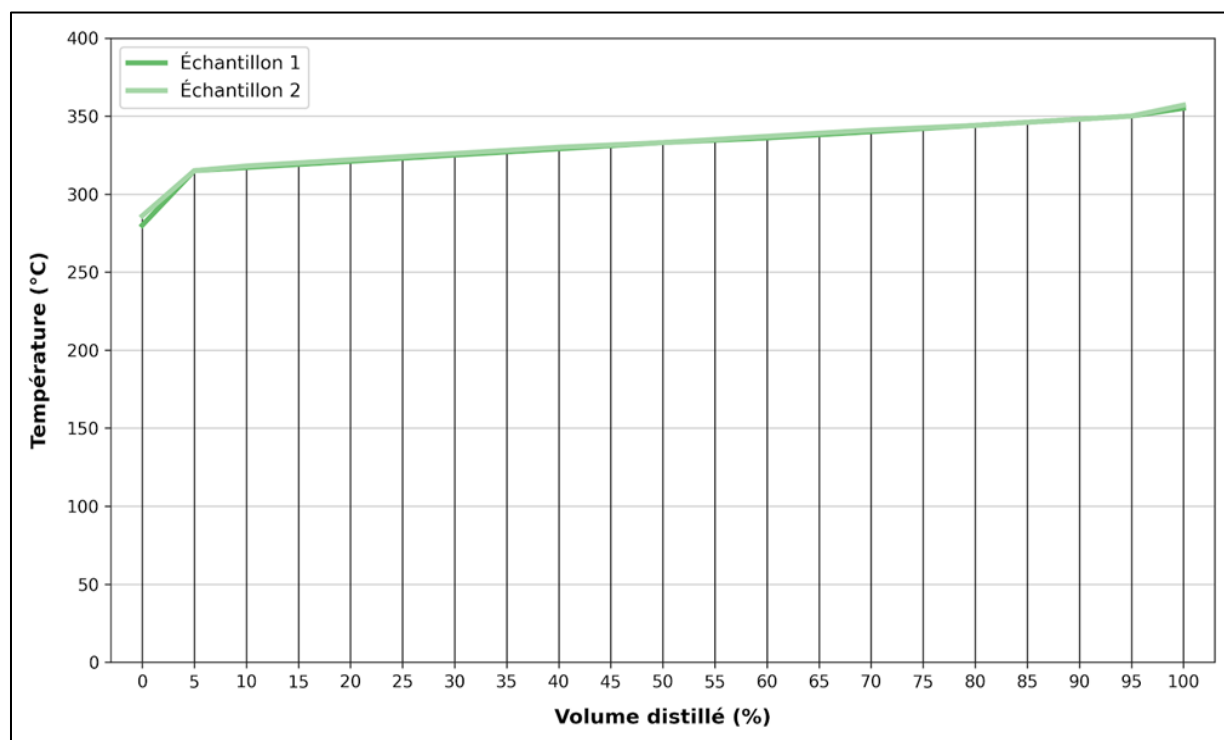


Figure VII.13 : Courbe distillation ASTM de biodiesel.

➤ **Mesure de nombre de cétane****1.L'indice cétane calculé par méthode ASTM D976**

Plusieurs méthodes existe-t-il permettant d'estimer l'indice de cétane des gazoles à partir de leurs caractéristiques physiques et de leur structure chimique. L'indice de cétane calculé, appelé cétane index en anglais, s'exprime par deux formules, conduisant à des résultats très proches. La plus anciennement utilisée est :

$$ICC=454,74-1641,416\rho+774.74\rho^2-0,554(T50) +97,803(\log T50)^2$$

Avec

- ICC : indice de cétane calculé ;
- ρ : masse volumique (kg/dm^3) à 15 °C selon ASTM D1296 ;
- T_{50} : température (°C) correspondant à **50 % distillés selon ASTM D 86.**

2.Expression de résultat

Tableau VII.7 : L'indice de cétane pour les 2 échantillons de biodiesel.

Echantillon	1	2
Indice de cétane	65,06	64,99
Biodiesel (B100)		
ASTM D6751	47-65	

Les indices de cétane calculés sont de **65,06** et **64,99** pour les deux échantillons. Ces valeurs sont supérieures à la valeur minimale recommandée par les normes internationales, ce qui témoigne d'une excellente qualité d'allumage. Cette amélioration est liée à la présence des esters méthyliques à longues chaînes carbonées, connus pour leur aptitude à s'enflammer rapidement dans les moteurs diesel. Les deux échantillons présentent des indices de cétane très proches, ce qui confirme la reproductibilité du procédé de production et la stabilité des propriétés du biodiesel obtenu.

➤ **Point d'éclair manuel vase clos selon la norme ASTM D93-20**

1.Principe de méthode d'essai PM ASTM D 93

Les méthodes **ASTM D 93** et **ISO 2719** suivent pratiquement le même protocole, mais ne s'appliquent qu'aux gazoles de point d'éclair supérieur à **50 °C** et utilisent un appareil de type Pensky-Martens. Celui-ci est constitué d'un creuset fermé par un couvercle, dont l'orifice ne s'ouvre qu'à chaque essai, c'est-à-dire quand une flamme est approchée. a chauffé à une vitesse bien déterminer un échantillon du produit jusqu'à ce qu'une quantité suffisante d'éléments volatils soit vaporisé et puisse être enflammée, on note la température du produit qui correspond au point d'éclair ou Flash point, si l'on continue à chauffer, on obtient alors une flamme stable, la température correspondante est le point d'inflammabilité ou Fire point qui est de quelques degrés supérieurs au point d'éclair.

2.Mode opératoire

- Noter les conditions ambiantes (température, pression et humidité) du milieu ambiant au début et à la fin de l'essai ;
- Remplir le vase avec la prise d'essai jusqu'au trait de jauge ;
- Placer le vase rempli dans le bloc chauffant et le serrer avec le levrier de fixation ;
- Mettre le couvercle sur le vase ;
- Insérer la sonde de température et connecter le tube flexible de l'agitateur ;
- Mettre l'appareil sous tension ;
- Allumer la flamme d'essai et la régler de façon qu'elle est un diamètre compris entre **3 mm et 4 mm** ;
- Par mesure de sécurité, faire un test pour vérifier la contamination de l'échantillon par des produits volatils ;
- Choisir la vitesse de l'agitation en utilisant le sélecteur à trois positions placé sur la droite de l'appareil (**100 RPM pour la méthode A et 250 RPM pour la méthode B**) ;
- Démarrer l'essai en utilisant le régulateur électronique pour chauffer l'échantillon selon la rampe définie par la méthode A (**5 à 6°C/Min**) et de **1 à 1,6°C** pour la méthode B) en utilisant un chronomètre ;
- Effectuer la première présentation de la source d'inflammation lorsque la température de la prise d'essai est de **23±5°C** au-dessous du point d'éclair présumé ;

- Si le point d'éclair présumé est inférieur à **110°C**, faire le test tous les **1°C** ;
- Si le point d'éclair présumé de la prise d'essai est supérieur à **110**, faire le test tous les **2°C** ;
- Noter, comme point d'éclair observé, la température de la prise d'essai lue au moment où la présentation de la source d'inflammation provoque un éclair net à l'intérieur du vase d'essai ;
- Corriger le point d'éclair observé à la pression atmosphérique normale à l'aide de l'équation suivante :

$$T_c = T_0 + 0.25(101.3 - P)$$

Où

T_0 : est le point d'éclair à la pression barométrique

P : est la pression barométrique en Kilo pascal.

3. Expression de résultat

Tableau VII.8 : Les valeurs de point d'éclair pour l'échantillon 1 et 2.

Echantillon	1	2
Point d'éclair	162	163
Biodiesel (B100)	130-170	
ASTM D6751		

Les points d'éclair des deux échantillons de biodiesel (**B100**) sont de **162 °C** et **163 °C**. Ces valeurs respectent les exigences de la norme **ASTM D6751 (130–170 °C)**, ce qui confirme la conformité du produit obtenu.

Ces résultats montrent que le biodiesel présente une bonne sécurité d'utilisation, avec une faible volatilité. Le point d'éclair élevé traduit un carburant stable et peu inflammable à température ambiante, ce qui est un avantage important pour le stockage et la manipulation.

➤ Le point d'écoulement

1.Principe de méthode d'essai (pour point PP ASTM D97)

Le **PP** de méthode d'essai **ASTM97** c'est une méthode manuelle de réfrigération rapide, Cette méthode d'essai est destinée aux tous les produits pétroliers. Après

l'échauffement préliminaire, l'échantillon est refroidi à une vitesse spécifiée et examiné à des intervalles de 3°C pour les caractéristiques de l'écoulement. La température minimale à laquelle le mouvement de l'échantillon observé est enregistré comme le point d'écoulement. Le point d'écoulement est un guide utile pour la température minimale à laquelle un carburant peut-être utilisé/pompé. Il indique également la nature cireuse de l'huile.

2.Mode opératoire

- Noter les conditions ambiantes du milieu au début et à la fin de l'essai ;
- Verser l'échantillon dans le tube à essais jusqu'au trait de jauge et le chauffer suffisamment au bain d'eau pour permettre son écoulement ;
- Refermer hermétiquement le tube à essais avec un bouchon muni du thermomètre **ASTM 5C**, maintenu verticalement et bien centré, la naissance du capillaire du thermomètre étant 3 mm au-dessous de la surface d'échantillon ;
- Pour un point d'écoulement inférieur ou égale (**-33°C**), chauffer sans agiter jusqu'à une température de **45 °C** dans un bain d'eau maintenu à une température de **48°C±1.5°C** au maximum ;
- Refroidir ensuite l'échantillon à **27°C** soit dans l'air, soit dans un bain-marie maintenu approximativement à **24°C±1.5°C** ;
- Si l'échantillon n'a pas cessé de couler quand la température atteint **27°C**, placer le tube à essais dans la jaquette d'un second bain réglé à (**0°C ± -1.5°C**) ; Commencer les mesures à une température de préférence multiple de 3°C et supérieure de **12°C** à celle du point d'écoulement présumé ;
- Examiner le tube à essais avec précaution et l'incliner juste assez pour rendre compte s'il y a encore un mouvement de l'échantillon dans le tube à essais toutes les fois que la température baisse de **3°C** ;
- Si l'échantillon n'a pas cessé de couler quand la température atteint **9°C**, placer le tube à essais dans la jaquette d'un second bain réglé à (**-18°C ±1.5°C**) ;
- Si l'échantillon n'a pas cessé de couler quand la température atteint **-6°C**, placer le tube à essais dans la jaquette d'un second bain réglé à (**-33°C ± -1.5°C**) ;
- Si l'échantillon n'a pas cessé de couler quand la température atteint **-24°C**, placer le tube à essais dans la jaquette d'un second bain réglé à (**-51°C ± -1.5°C**) ; Si dans l'échantillon contenu dans le tube à essai apparaît un mouvement quelconque dans

ces conditions, remplacer immédiatement le tube à essais dans la jaquette et répéter l'essai d'écoulement à une température inférieure de **3°C** ;

- Continuer l'essai de la même manière jusqu'à ce que la surface d'échantillon ne se déforme pas pendant cinq secondes (**5 s**) durant lesquelles le tube à essais est maintenu horizontalement ;
- Noter à ce moment la température indiquée par le thermomètre, le point d'écoulement s'obtient en ajoutant **+3°C** à cette température.

3.Expression de résultat

Tableau VII.9: Les valeurs de point d'écoulement pour l'échantillon 1 et 2.

Echantillon	1	2
Point découlement °C	-3	-5
Biodiesel (B100)	(-15) -10	
ASTM D6751		

VII .2. 3.Effet de l'ajout de Keroflux sur l'abaissement de PP du biodiesel

L'échantillon 2 présente un meilleur point d'écoulement que l'échantillon 1 ; c'est pourquoi son amélioration à l'aide du Keroflux a été réalisée.

➤ Les résultats d'analyses d'addition de Keroflux 6160 au biodiesel

Tableau VII.10 : Les résultats d'analyses d'addition (Masse volumique en kg/l) de Keroflux 6160 au biodiesel.

Additif Keroflux6160 au biodiesel	50 µl	100 µl
Masse volumique en kg/l	0,8346	0,8345

Tableau VII.11 : Les résultats d'analyses (Point d'écoulement) d'addition de Keroflux 6160 au biodiesel.

Additif Keroflux 6160 au biodiesel	50 µl	100 µl
Point d'écoulement en °C	-9	-12

➤ **Expression des résultats**

L'ajout de **Keroflux 6160** a permis d'abaisser le point d'écoulement du biodiesel de -5°C à -12°C , soit une amélioration de 7°C . Cette baisse apparaît dès $50\ \mu\text{L}$ et devient plus importante à $100\ \mu\text{L}$, montrant que l'efficacité de l'additif augmente avec la dose.

Ces résultats montrent que le biodiesel conserve mieux sa fluidité à basse température, ce qui est essentiel pour les biocarburants issus d'huiles usagées. L'additif **KeroFlux 6160** améliore donc clairement le comportement à froid, avec de meilleures performances à $100\ \mu\text{L}$.

VII .3. La transestérification hétérogène utilisant les déchets de marbre comme catalyseur

VII .3.1. Collecte d'échantillons

Un échantillon de l'huile utilisée est le même que celui employé dans la partie suivante consacrée à la transestérification homogène ; il a été prétraité et caractérisé (voir la première partie). Les déchets de marbre ont été obtenus sous forme de poudre auprès d'un atelier de marbrerie situé à Skikda.



Figure VII.14 : Échantillon de marbre à l'origine des déchets utilisés.



Figure VII.15 : Les déchets de marbre collectés sous forme de poudre.

VII .3.2. Préparation du Catalyseur

- La poudre de marbre a d'abord été nettoyée **2 à 3 fois** avec de l'eau du robinet afin d'éliminer les impuretés et les saletés.
- Elle a ensuite été séchée dans un four à **105 °C** pendant **1 à 2 heures**.
- Le marbre blanc a été broyé à l'aide d'un pilon et d'un mortier afin d'obtenir une poudre fine.
- La poudre obtenue a été calcinée à **900 °C** pendant **2 heures** dans un four à moufle.
- Après calcination, l'échantillon a été laissé refroidir à température ambiante.
- Le matériau obtenu a été réutilisé comme catalyseur solide pour la synthèse du biodiesel.

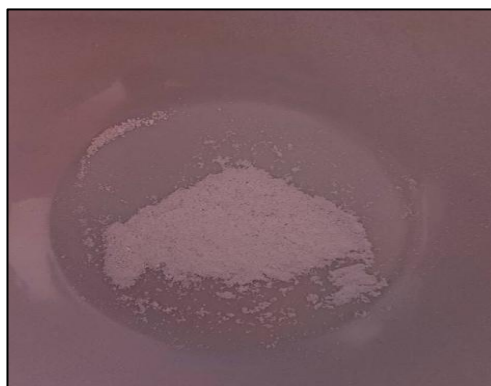


Figure VII.16 : Les déchets de marbre après calcination.

VII .3.3. Méthode de réaction transestérification

La réaction de transestérification a été réalisée selon le même montage que celui utilisé précédemment pour la transestérification homogène. Un catalyseur à **3,5 %** en masse a d'abord été dispersé dans le méthanol sous agitation continue pendant **30 à 40 minutes** afin d'assurer une bonne activation du milieu réactionnel. Ensuite, **100 mL** d'huile de friture usagées prétraitée ont été introduits dans le mélange méthanol–catalyseur. La réaction a été maintenue sous agitation constante à **65 °C** pendant **2,5 heures**. Le rapport molaire méthanol/huile a été fixé à **9 :1** afin de favoriser la conversion des triglycérides en esters méthyliques.

À l'issue du temps de réaction, le mélange a été refroidi à température ambiante puis transféré dans une ampoule à décanter pour permettre la séparation des phases. Deux phases distinctes se sont formées : la phase supérieure correspondant au biodiesel brut, récupérée et stockée pour analyses ultérieures. La partie inférieure de l'entonnoir séparateur est composée

de glycérol et d'un catalyseur solide. Un séparateur centrifuge séparait le catalyseur du glycérol. Le rendement du biodiesel a été calculé comme indiqué dans l'équation suivante :

$$R = \left(\frac{m_{\text{biodiesel}}}{m_{\text{huile}}} \right) \times 100$$

La capacité de réutilisation du catalyseur a aussi été examinée à travers des essais répétitifs de la réaction de transestérification. Le catalyseur a été centrifugé, isolé et séché à partir du mélange, avant d'être employé pour la prochaine session. Les conditions de réaction ont été appliquées à chaque exécution : dosage du catalyseur **3,5 %** en masse ; Proportion méthanol/huiles : **9 : 1** ; température de réaction : **65°C**, durée de réaction **2,5 heures**.

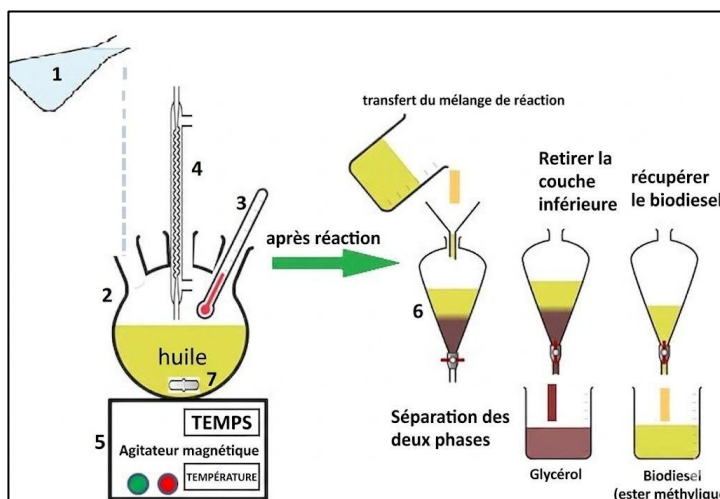


Figure VII.17 : Procédure de réaction de transestérification pour la production de biodiesel.

1. Mélange méthanol et catalyseur 2. Fiole à fond rond à 3 cols 3. Capteur de température 4. Condenseur 5. Agitateur magnétique avec plaque chauffante 6. Entonnoir de séparation pour séparation du biodiesel et du glycérol 7. Barre-agitateur magnétique.

➤ Expression des résultats

Un bon rendement de **93,9 %** a été obtenu lors de la production de biodiesel à partir d'huiles de friture usagées, en utilisant de la poudre de marbre usée comme catalyseur hétérogène.

Et pour le test de recyclabilité

Les résultats montrent que la poudre de marbre calcinée conserve une bonne efficacité catalytique lors des premiers cycles de réutilisation, mais son activité diminue progressivement,

passant de **93,9 % à 73 %** après **4** passages. Cette baisse est principalement liée à la lixiviation du calcium actif (**CaO**) dans le milieu réactionnel, favorisée par le contact avec le méthanol et la formation de composés solubles, ainsi qu'à la dégradation mécanique du catalyseur sous l'effet du mélange intense. Ainsi, même si le catalyseur présente une recyclabilité acceptable sur quelques cycles, sa stabilité reste limitée, ce qui entraîne une perte progressive de performance au cours des utilisations successives.

VII .3.4. Caractérisation du biodiesel

Les propriétés du biodiesel à l'huile de friture usagées ont été testées manuellement et comparées à **ASTMD6751** norme illustrée dans le tableau.

Tableau VII.12 : Propriétés mesurées du biodiesel.

Propriétés	Biodiesel	ASTM Standard
Densité (g/cm ³)	0.8467	0,81-0,86
Viscosité à 40°C(mm ² /s)	4.75	1,9-6,0
Indice d'acide (mg KOH/g d'huile)	0.42	<0,8
Point d'écoulement (°C)	-4	-15 à 10
Point d'éclair (°C)	165	130–170
Point d'inflammation (°C)	185	140–215

➤ La densité et la viscosité

La densité (**0,8467 g/cm³**) et la viscosité (**4,75 mm²/s**) sont dans les limites de la norme **ASTM D6751**.

Cela montre que le biodiesel obtenu a des propriétés adaptées : il s'écoule correctement et garde une composition cohérente avec un biodiesel bien formé.

➤ L'indice d'acide

L'indice d'acide est passé de **6,85 mg KOH/g** pour l'huile de friture à **0,42 mg KOH/g** pour le biodiesel obtenu. Cette forte diminution montre que le procédé de transestérification avec le catalyseur à base de déchets de marbre a bien fonctionné.

Le taux de réduction est calculé par :

$$\text{Taux de réduction} = \frac{IA_{\text{avant}} - IA_{\text{après}}}{IA_{\text{avant}}} \times 100$$

Soit :

$$\text{Taux de réduction} = 93,868 \%$$

Le taux de réduction est de **93,87 %**, ce qui signifie que la majorité des acides gras libres a été éliminée pendant la réaction grâce à l'action du catalyseur.

La valeur finale, inférieure à la norme (**0,8 mg KOH/g**), confirme que le biodiesel obtenu est stable et conforme.

➤ **Point d'écoulement (°C)**

Le point d'écoulement est de **-4 °C**, ce qui est dans la plage de la norme (**-15 à 10 °C**). Cela montre que le biodiesel reste fluide à basse température et peut être utilisé sans problème de circulation dans des conditions climatiques normales.

➤ **Point d'éclair**

Le point d'éclair mesuré est de **165 °C**, valeur conforme aux exigences de la norme (**130–170 °C**). Cette température relativement élevée montre que le biodiesel contient très peu de composés volatils, notamment du méthanol résiduel.

Cela traduit un produit sûr à manipuler et à stocker, avec un risque d'inflammabilité réduit, ce qui confirme la bonne qualité du biodiesel obtenu.

➤ **Point d'inflammation**

Le point d'inflammation est de **185 °C**, valeur conforme à la norme (**140–215 °C**). Il est déterminé à partir du point d'éclair selon la relation suivante :

$$T_{\text{inflammation}} = T_{\text{eclair}} + 20$$

Cette valeur indique une bonne stabilité thermique du biodiesel et confirme sa sécurité et son efficacité lors de la combustion dans les moteurs diesel.

➤ **Conclusion**

La conversion des huiles de friture usagées en biodiesel en présence de poudre de marbre usée comme catalyseur hétérogène a donné de très bons résultats. Dans des conditions optimisées (**2,5 h de réaction, rapport molaire méthanol/huile de 9 :1, température de 65 °C et charge de catalyseur de 3,5 %**), un rendement de **93,9 %** a été obtenu. Ces résultats confirment l'efficacité de ce catalyseur, caractérisé par une bonne activité et une stabilité

satisfaisante, tout en permettant la valorisation des huiles de friture usagées pour une production de biodiesel à la fois rentable et durable.

VII .4. La valorisation de co produit : la glycérine

Cette partie traite de la valorisation de la glycérine, sous-produit de la réaction, par sa conversion en savon liquide.

VII .4.1. Fabrication de savon liquide avec glycérine brute et savon solide :

Utiliser de la glycérine brute et du savon solide est une méthode simple pour créer un savon liquide naturel, tout en tirant parti des propriétés hydratantes de la glycérine.

Matériel et ingrédients

Tableau VII.14 : Matériel et ingrédients utilisés pour la fabrication du savon liquide.

Matériel utilisé	Ingrédients (pour environ 1 L de savon liquide)
• Récipient résistant à la chaleur • Casserole • Bâton mélangeur ou fouet • Flacon pompe ou bouteille pour le savon • Gants et lunettes de protection (surtout si la glycérine brute est encore impure)	• 100 g de savon solide naturel (savon de Marseille, savon d'Alep ou tout autre savon sans additifs chimiques) • 200 g de glycérine brute • 800 ml d'eau distillée • 10 à 20 gouttes d'huile essentielle (optionnel, pour le parfum) • 20 g de sel (chlorure de sodium) (optionnel, pour épaissir)

➤ Étapes de fabrication

1.Préparation de la glycérine brute :

Si la glycérine brute est encore très visqueuse et impure, il est recommandé de la purifier :

- Chauffez la glycérine à **80-90°C**.
- Ajoutez **20 g** de sel pour aider à séparer les impuretés.
- Remuez bien, puis laissez refroidir et filtrez pour récupérer la glycérine purifiée.

2.Préparation du savon :

- Râpez **100 g** de savon solide pour faciliter sa dissolution.

- Faites chauffer **800 ml** d'eau distillée dans une casserole jusqu'à frémissement (ne pas faire bouillir).

3.Mélange des ingrédients :

- Ajoutez les copeaux de savon à l'eau chaude et remuez doucement jusqu'à dissolution complète.
- Ajoutez ensuite **200 g** de glycérine brute (purifiée ou non, selon votre choix).
- Continuez à remuer jusqu'à obtenir un mélange homogène.

4.Ajustement de la consistance :

- Si le savon est trop liquide, ajoutez un peu de sel pour épaissir.
- Si le savon est trop épais, ajoutez un peu plus d'eau chaude et mélangez bien.

5.Parfum et finition :

- Retirez du feu et laissez refroidir légèrement.
- Ajoutez **10 à 20 gouttes** d'huile essentielle pour le parfum, si vous le souhaitez.
- Versez le mélange dans un flacon propre.

6. Repos et test final :

- Laissez reposer **24 heures** pour que le savon atteigne sa consistance finale.
- Testez la texture et l'épaisseur, puis ajustez si nécessaire avec de l'eau ou du sel.

7.Utilisation :

- Ce savon liquide est parfait pour les mains, le corps et même comme nettoyant multi usage pour la maison.



Figure VII.18 : Le savon liquide.

Interprétation globale des résultats

Les rendements obtenus montrent que les huiles de friture usagées peuvent être utilisées efficacement pour la production de biodiesel. Le rendement maximal de **97 %** obtenu avec le catalyseur homogène **KOH** traduit une conversion importante des triglycérides en esters méthyliques. Cette performance est liée à la dissolution complète du catalyseur dans le milieu réactionnel, ce qui favorise les interactions entre le méthanol et l'huile. Cependant, l'utilisation du KOH nécessite plusieurs étapes de lavage et de purification afin d'éliminer les résidus de catalyseur et les savons formés au cours de la réaction. Le catalyseur hétérogène préparé à partir des déchets de marbre a permis d'atteindre un rendement de **93,9 %**, légèrement inférieur à celui obtenu avec le **KOH**. Cette différence peut être attribuée au fait que la réaction se déroule uniquement à la surface du solide, ce qui limite les transferts de matière entre les réactifs et les sites actifs. Malgré cela, les performances obtenues restent satisfaisantes compte tenu des avantages offerts par ce catalyseur, notamment sa récupération facile après réaction, sa réutilisation et la réduction des opérations de séparation. Les résultats observés sont cohérents avec les données rapportées dans la littérature, selon lesquelles le rendement de la transestérification dépend principalement du rapport molaire méthanol/huile, de la quantité de catalyseur, de la température et du temps de réaction. L'augmentation du rapport molaire favorise le déplacement de l'équilibre vers la formation du biodiesel, tandis qu'une quantité adéquate de catalyseur assure un nombre suffisant de sites actifs. De même, l'élévation de la température réduit la viscosité de l'huile et améliore la miscibilité des réactifs, ce qui accélère la réaction. Quant au temps de réaction, il permet d'augmenter progressivement la conversion jusqu'à l'atteinte de l'équilibre. Les propriétés physicochimiques mesurées ont montré que le biodiesel produit satisfait aux exigences de la norme ASTM, ce qui confirme sa qualité. Enfin, l'utilisation des déchets de marbre comme catalyseur et la transformation du glycérol en savon liquide permettent de valoriser des sous-produits du procédé et de réduire la quantité de déchets générés.

Conclusion générale

Conclusion générale

Face à la diminution progressive des ressources fossiles, à l'augmentation des besoins énergétiques et aux préoccupations croissantes liées à l'environnement, la recherche de sources d'énergie renouvelables devient indispensable. Parmi les alternatives disponibles, le biodiesel suscite un intérêt particulier grâce à son origine renouvelable, sa biodégradabilité et sa compatibilité avec les moteurs diesel.

Ce travail avait pour objectif de valoriser les huiles de friture usagées pour la production de biodiesel tout en exploitant les déchets de marbre comme catalyseur hétérogène. Cette approche permet de donner une seconde vie à deux types de déchets et s'inscrit dans une démarche de développement durable et d'économie circulaire.

Dans un premier temps, le biodiesel a été produit par transestérification en présence d'un catalyseur homogène à base de **KOH**. L'étude des conditions opératoires a permis d'atteindre un rendement maximal de **97 %**, montrant l'efficacité de ce procédé.

Par la suite, un catalyseur hétérogène obtenu à partir de déchets de marbre calcinés a été préparé puis utilisé dans la réaction de transestérification. Les résultats obtenus ont montré une activité catalytique satisfaisante avec un rendement maximal de **93,9 %**. Le catalyseur a également conservé de bonnes performances après plusieurs cycles d'utilisation, ce qui représente un avantage aussi bien économique qu'environnemental.

Les analyses réalisées sur le biodiesel produit ont montré que ses propriétés physicochimiques répondent aux principales exigences des normes **ASTM**, confirmant sa qualité et son potentiel d'utilisation comme carburant de substitution. L'ajout de l'additif Keroflux a par ailleurs permis d'améliorer ses propriétés à basse température et son comportement lors des conditions climatiques froides.

Dans le souci de valoriser l'ensemble du procédé, les coproduits issus de la transestérification ont également été exploités pour la fabrication d'un savon liquide. Cette valorisation complémentaire contribue à limiter les rejets tout en apportant une valeur ajoutée supplémentaire au procédé.

L'ensemble des résultats obtenus montre qu'il est possible de produire un biodiesel de qualité à partir d'huiles de friture usagées tout en utilisant des déchets de marbre comme catalyseur efficace. Cette démarche permet à la fois de produire un carburant renouvelable et de participer à une meilleure gestion des déchets, contribuant ainsi à la réduction des impacts environnementaux.

Pour la suite, il serait intéressant d'approfondir l'étude du catalyseur en optimisant davantage sa préparation et en évaluant sa stabilité sur un plus grand nombre de cycles d'utilisation. D'autres travaux pourraient également porter sur l'évaluation des performances du biodiesel dans des moteurs diesel réels ainsi que sur la recherche de nouvelles voies de valorisation des coproduits issus du procédé.

Les références bibliographiques

Les références bibliographiques

- [1] BOUKIOURA, S. *Les carburants verts : Comparaison des caractéristiques de biocarburant synthétisé à partir des noyaux d'olive et des huiles de friture usagées par deux voies* (Mémoire de Master, Filière Industries pétrochimiques, Spécialité Raffinage et pétrochimie). Université 20 Aout 1955 Skikda.
- [2] Lancheros, H. R. (2012). *Etude expérimentale et modélisation cinétique de l'oxydation, l'auto-inflammation et la combustion de carburants Diesel et bio-Diesel* (Doctoral dissertation, Université d'Orléans).
- [3] ResearchGate. (s.d.). Schéma du procédé de distillation atmosphérique (Figure AII1). Disponible sur : https://www.researchgate.net/figure/Figure-AII1-Scheme-of-atmospheric-distillation-process_fig26_48907693
- [4] Energy Education. (S.d.). *Distillation fractionnée*. https://energyeducation.ca/Encyclopedie_Energie/index.php/Distillation_fractionn%C3%A9e
- [5] BARA, K. (2025). *Caractérisation et modélisation des propriétés physiques du gazole* (Mémoire de Master en Génie des Procédés, Spécialité Génie chimique). Université Blida 1, Faculté de Technologie, Département de Génie des Procédés.
- [6] Khiari, K. (2016). *Contribution à l'étude des propriétés thermo-physiques des biocarburants de seconde génération et leur influence sur le comportement des moteurs* (Doctoral dissertation, Ecole des Mines de Nantes).
- [7] BOULHOUT, S. & BOUKERCHA, I. (2023). *Synthèse et évaluation d'un additif copolymère (Gasoil-21) comme abaisseur du point d'écoulement et CFPP dans le gasoil (Mémoire de Master, Spécialité Chimie des matériaux)*. Faculté des sciences, Département de chimie. Université 20 Août 1955 Skikda.
- [8] GHAREZ, D. E. K. & MIMOUNI, R. (2023). *Les carburants verts : comparaison des caractéristiques de biocarburant synthétisé à partir des noyaux de dattes et des huiles de fritures usagées par deux voix* (Mémoire de Master, Filière Industries pétrochimiques, Spécialité Raffinage et pétrochimie). Faculté de Technologie, Département de Pétrochimie. Université 20 Août 1955 Skikda.
- [9] KHELILI, M. (2022). *Amélioration du point d'écoulement du Gasoil par l'ajout d'additifs* (Mémoire de Master en Génie des Procédés, Option Génie chimique). Faculté de Technologie, Département de Génie des Procédés. Université Blida 1.
- [10] Delhaès, P. (2023). Le polymorphisme des solides carbones. In Carbone Dans Tous Ses

Etats (pp. 41-82). Routledge.

[11] R. A. KISHORE NADKARNI. Guide to ASTM Test Methods for the Analysis of Petroleum Products and Lubricants, Millennium Analytics, Inc., East Brunswick NJ 2000. ASTM Stock Number : MNL44

[12] JAMES G, SPEIGHT. - The Chemistry and Technology of Petroleum. 4th Edition, New York, 2006.

[13] SURINDER PARKAS. - Refining Processes Handbook. New York, 2003.

[14] Belhadj, S., & Yazi, A. *Amélioration du rendement en gasoil dans la région de Hassi Messaoud/RHM2* (Doctoral dissertation, UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA).

[15] **Fiche technique de Keroflux®6103**

[16] ASJP CERIST. (n.d.). *Article scientifique disponible sur la plateforme Algerian Scientific Journal Platform (ASJP)*. Disponible sur : <https://asjp.cerist.dz/en/downArticle/154/11/2/63735>

[17] Radio Algérienne. (2024, janvier 16). *La consommation des produits pétroliers en hausse de 3,5 % en 2023*. <https://news.radioalgerie.dz/fr/node/38920>

[18] Algérie 360. (2022). *Prix des carburants en Algérie (essence, diesel, GPL)*. <https://www.algerie360.com/wp-content/uploads/2022/10/essence-diesel-gpl-prix-algerie-2022.jpg>

[19] (IEA, 2023 ; IPCC, 2022)

[20] : Neupane, D. (2023). Biofuels from renewable sources, a potential option for biodiesel production. *Bioengineering*, 10(1), 29. <https://doi.org/10.3390/bioengineering10010029>

[21] : Zheng, F., & Cho, H. M. (2025). Study on biodiesel production : Feedstock evolution, catalyst selection, and influencing factors analysis. *Energies*, 18(10), 2533. <https://doi.org/10.3390/en18102533>.

[22] : Panahi, H. K. S., Hosseinzadeh-Bandbafha, H., Dehhaghi, M., Orooji, Y., Mahian, O., Shahbeik, H., Kiehbardroudzehad, M., Kalam, M. A., Karimi-Maleh, H., & Jouzani, G. S., et al. (2024). Nanotechnology applications in biodiesel processing and production : A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 192, 114219. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.114219>

- [23] : Awogbemi, O., Kallon, D. V. V., Onuh, E. I., & Aigbodion, V. S. (2021). A review of the classification, production, and utilization of biofuels for internal combustion engine applications. *Energies*, 14(18), 5687. <https://doi.org/10.3390/en14185687>
- [24] : Ingle, A. P., Ingle, P., Gupta, I., & Rai, M. (2019). Socioeconomic impacts of biofuel production from lignocellulosic biomass. In M. Rai & A. P. Ingle (Eds.), *Sustainable bioenergy : Advances and impacts* (pp. 347–366). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817654-2.00013-7>
- [25] : Adewuyi, A. (2020). Challenges and prospects of renewable energy in Nigeria : A case of bioethanol and biodiesel production. *Energy Reports*, 6, 309–316. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2019.12.002>
- [26] Science amusante. (S.d.). Les biocarburants. https://wiki.scienceamusante.net/index.php?title=Les_biocarburants
(Consulté le 23 mars 2026).
- [27] Science amusante. (2007–2008). Les biocarburants. <https://www.lumni.fr/article/c-est-quoi-un-biocarburant#:~:text=Qu%2Dce%20qu%2Dde%20fabrication%20et%20leurs%20usages>. (Consulté le 23 mars 2026)
- [28] : Knapczyk, A., Francik, S., Frączek, J., & Ślipek, Z. (2019). Analysis of research trends in production of solid biofuels. In *Engineering for Rural Development* (Vol. 18, pp. 1503–1509). Latvia University of Life Sciences and Technologies. <https://doi.org/10.22616/ERDev2019.18.N415>
- [29] : Doshi, A. ; Pascoe, S. ; Coglán, L. ; Rainey, T.J. Questions économiques et politiques dans la production de biocarburants à base d’algues : une revue. *Renouveler. Maintenir. Energy Rev.* 2016, 64, 329–337. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032116302386>
- [30] : Oh, Y.K. ; Hwang, K.R. ; Kim, C. ; Kim, J.R. ; Lee, J.S. Développements récents et obstacles clés aux biocarburants avancés : une brève revue. *Bioressource. Technol.* 2018, 257, 320–333. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852418302864>
- [31] : Zabed, H., Sahu, J. N., Suely, A., Boyce, A. N., & Faruq, G. (2017). Bioethanol production from renewable sources : Current perspectives and technological progress.

Renewable and Sustainable Energy Reviews, 71, 475–501.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.076>

[32] : Binod, P., Gnansounou, E., Sindhu, R., & Pandey, A. (2019). Enzymes for second generation biofuels : Recent developments and future perspectives. Bioresource Technology Reports, 5, 317–325. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2018.06.005>

[33] : Demirbas, A. (2011). Competitive liquid biofuels from biomass. Energy, 36(2), 1255–1262. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.12.016>

[34] : Callegari, A., Bolognesi, S., Cecconet, D., & Capodaglio, A. G. (2020). Production technologies, current role, and future prospects of biofuels feedstocks : A state-of-the-art review. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 50(4), 384–436. <https://doi.org/10.1080/10643389.2019.1629801>

[35] : Ekeoma, M. O., Okoye, P. A. C., Ajiwe, V. I. E., & Hameed, B. H. (2020). Modified coconut shell as active heterogeneous catalyst for the transesterification of waste cooking oil. Journal of Chemical Society of Nigeria, 45(2), 346–353.

[36] : Malik, K., Capareda, S. C., Kamboj, B. R., Malik, S., Singh, K., Arya, S., & Bishnoi, D. K. (2021). Production de biocarburants : un examen des alternatives durables aux carburants et sources d'énergie traditionnels. Energies, 14(18), 5687. <https://doi.org/10.3390/fuels5020010>

[37] : Cavelius, P., Engelhart-Straub, S., Mehlmer, N., Lercher, J., Awad, D., & Brück, T. (2023). The potential of biofuels from first to fourth generation. PLOS Biology, 21(3), e3002063. <https://doi.org/10.1371/journal.pbio.3002063>

[38] : Malik, K., Capareda, S. C., Kamboj, B. R., Malik, S., Singh, K., Arya, S., & Bishnoi, D. K. (2021). Production de biocarburants : un examen des alternatives durables aux carburants et sources d'énergie traditionnels. Energies, 14(18), 5687. <https://doi.org/10.3390/en14185687>

[39] : Mohamed, R. E. G. A. G. B. A. (2020). Doctorat en sciences. Propriétés structurale, élastiques et électronique d'alliages de nitrure des métaux de transitions », Université Sétif.

- [40] : Muhammad, U. L., Shamsuddin, I. M., Danjuma, A., Musawa, R. U. S., & Dembo, U. H. (2018). Les biocarburants comme substitut principal aux combustibles fossiles. *Pet. Sci. Eng*, 2(1), 44-49.
- [41] : Le, L. T., van Ierland, E. C., Zhu, X., & Wesseler, J. (2013). Energy and greenhouse gas balances of cassava-based ethanol. *Biomass and bioenergy*, 51, 125-135.
- [42] : Lagacé, É. (2017). Évaluation de l'utilisation des matières organiques résiduelles comme source d'énergie pour le secteur des transports (Doctoral dissertation, École de technologie supérieure).
- [43] : Camille, A. (2025). Ressources, changements climatiques et transition énergétique : impacts économiques et incidences des inégalités (Doctoral dissertation, Université de Lille).
- [44] : 44 .Cadoux, S. (2007). Puiser le carburant dans les plantes. *INRA Magazine*, (1 Juin 2007), 13-24.
- [45] : Rakotovao, M. (2019). Impacts socio-économiques des bioraffineries rurales : une approche territoriale (Doctoral dissertation, Université de Technologie de Troyes).
- [46] : Nicolas, J. (1993). **Production d'énergie et environnement.**
- [47] : Pointereau, P. (2026). Changer le monde à chaque repas : Un nouveau pacte entre agriculteurs et citoyens. Les Éditions Utopia.
- [48] : Market Reports World. (2024). Biofuels and biodiesel market. <https://www.marketreportsworld.com/market-reports/biofuels-and-biodiesel-market-14720574>
- [49] : Energy Institute. (2025). Statistical Review of World Energy 2025. Planète Énergies. <https://www.planete-energies.com/fr/media/chiffres/production-mondiale-biocarburants>
- [50] : Kedri, K., & Nessah, F. Z. (2020). Production du biodiesel à partir des huiles de friture usagée et des algues (Mémoire de master, Université M'Hamed Bougara de Boumerdès, Faculté de Technologie, Département de Génie des procédés, Algérie).
- [51] : Van Grinsven, Anouk, et al. "Used Cooking Oil (UCO) as biofuel feedstock in the EU." CE Delft: Delft, The Netherlands 200247 (2020).
- [52] : Biodiesel, E. U. "Towards HVO." Oils Fats International: Redhill (2022).
- [53] : Claeys, C. "Used Cooking Oil (UCO) feedstock now accounts for one-fifth of all

European biofuels." Proceedings of the ACI Oleofuels Conference, Marseille, France.

2022.

[54] : Global Information, Inc. (GII)—Premium Market Research Reports. Used Cooking Oil Market Size, Share, Price & Report 2023–2028.

[55] : Ighil, F., & Mani, D. (2016). Evolution de la fraction saponifiable et insaponifiable d'une huile végétale raffinée «Afia» au cours des fritures répétées (Doctoral dissertation, Université Mouloud Mammeri).

[56] : Boumahdia, H., & Ghernou, H. (2022). Synthèse de biocarburants par voie chimique et biologique à partir de résidus organiques (Mémoire de master, Université de Tissemsilt, Faculté des Sciences et de la Technologie).

[57] : Saha, D., & Ghosh, P. (2018). *Almond oil as potential biodegradable lube oil additive : A green alternative. Journal of Polymers and the Environment*, 26(3). <https://doi.org/10.1007/s10924-017-1135-x>

[58] : Achouri, M., & Zaouali, N. (2024). *La production de biodiesel à partir des huiles végétales usagées en utilisant des catalyseurs homogènes et hétérogènes* (Mémoire de master, Université 20 août 1955 Skikda, Faculté de Technologie, Département de Pétrochimie et de Génie des Procédés).

[59] : Rouane, M. I., & Belbachir, A. (2025). *La production du biodiesel à partir du recyclage des huiles de friture usagées* (Projet de fin d'études, Université Belhadj Bouchaïb Aïn Témouchent, Faculté des Sciences et de la Technologie, Département de Science de la Matière).

[60] : AND (AND Algeria). (n.d.). *Fiche huile alimentaire* [PDF]. <https://and.dz/site/wp-content/uploads/fiche-huile-alimentaire.pdf>

[61] : Guerairia, R. (2025). *Étude de la production de biodiesel à partir d'huile de cuisson usagée par transestérification* (Mémoire de master, Université 8 Mai 1945 Guelma, Faculté des Sciences et de la Technologie, Département de Génie des Procédés).

[62] : MEFTI, A., CHENAH, M. A., SELATNIA, A., AHMED ZAID, T., KIES, F., & MEFTI, A. (2011). *Caractérisation physico-chimique des huiles végétales*. École Nationale Polytechnique, Département Génie Chimique, Projet de fin d'études, Alger, Algérie.

[63] : Bodiang, S. (2023). Méthodes de caractérisation de la biomasse oléagineuse pouvant

permettre la synthèse des biocarburants.

[64] : Le Floch, E., Acker, P., Ramel, P., LANTEAUME, M. T., & LE CLERC, A. M. (1968, January). LES EFFETS D'UN CHAUFFAGE DE TYPE CULINAIRE SUR LES PRINCIPAUX CORPS GRAS ALIMENTAIRES SES INCIDENCES PHYSIOLOGIQUES ET NUTRITIONNELLES. In *Annales de la nutrition et de l'alimentation* (pp. 249-265). CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.

[65] : Espace Bio. (s. d.). *Déchets d'huile de friture : recyclage et solutions*. <https://espace-bio.com/recyclage/dechets-huile-friture/?nowprocket=1>

[66] : Ben Abdi, N., & Semssoum, L. (2021–2022). *Valorisation des huiles alimentaires usagées* [Mémoire de Master, Université Yahia Fares de Médéa, Faculté de Technologie, Département de Génie des procédés].

[67] : Cantin, I. (2010). *La production de biodiesel à partir des microalgues ayant un métabolisme hétérotrophe*. *Maîtrise en environnement (M. Env)*, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, 1-82.

[68] : Abdel-Ghazala, A. H., Abdelhady, H. H., Abd El-Moghny, M. G., Saied, B. B., Sayed, A. H., Kenawy, S. T., Khalifa, O. H., Rwash, M. A., & El-Deab, M. S. (2025). *Boosting biodiesel production from WCO utilizing marble waste powder as precursor for CaO/K₂CO₃ nanocatalyst at low temperature via RSM optimization*. *RSC Advances*, 15, 30829–30848. <https://doi.org/10.1039/d5ra04881h>

[69] : OUANJI, F. (2018). *Production du biodiesel à partir des huiles végétales usagées Marocaines par voies catalytiques homogène et hétérogène*.

[70] : *Biodiesel production from waste cooking oil : A comprehensive review on the application of heterogeneous catalysts*. (2023). *Energy Nexus*, 10, 100209. <https://doi.org/10.1016/j.nexus.2023.100209>

[71] : Neupane, D. (2023). *Biofuels from renewable sources, a potential option for biodiesel production*. *Bioengineering*, 10(1), 29. <https://doi.org/10.3390/bioengineering10010029>

[72] : Mittelbach, M. (1996). *Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: Specifications and quality control of biodiesel*. *Bioresource Technology*, 56(1), 7–11. [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(95\)00172-7](https://doi.org/10.1016/0960-8524(95)00172-7)

[73] : Demirbas A., *Biodiesel :A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines* , Chapter 6 Fuel Properties of Biodiesels, 2008, p. 141.

- [74] : Kellou, H., & Mansour, R. (2016). *Synthèse et caractérisation du biodiesel issu d'une huile de friture usagée* [Mémoire de projet de fin d'études, École Nationale Polytechnique, Département de Génie Chimique, LAVALEF]. École Nationale Polytechnique.
- [75] : Fattah, I. R., Masjuki, H. H., Kalam, M. A., Wakil, M. A., Rashedul, H. K., & Abedin, M. J. (2014). Performance and emission characteristics of a CI engine fueled with Cocos nucifera and Jatropha curcas B20 blends accompanying antioxidants. *Industrial crops and products*, 57, 132-140.
- [76] : Muhammad, N., Bamishaiye, E., Bamishaiye, O., Usman, L. A., Salawu, M. O., Nafiu, M. O., & Oloyede, O. (2011). Physicochemical properties and fatty acid composition of cyperus esculentus (Tiger Nut) Tuber Oil. *Biores Bull*, 5, 51-4.
- [77] : Nduka, J. K. C., Omozuwa, P. O., & Imanah, O. E. (2021). Effet du temps de chauffage sur les propriétés physico-chimiques de certaines huiles végétales. *Arabian Journal of Chemistry*, 14(4), 103063.
- [78] : Knothe, G. (2006). Analyzing biodiesel : standards and other methods. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 83(10), 823-833.
- [79] : Kyriakidis, N. B., & Katsiloulis, T. (2000). Calculation of iodine value from measurements of fatty acid methyl esters of some oils: comparison with the relevant American oil chemists society method. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77(12), 1235-1238.
- [80] : Environnement et Changement climatique Canada. (2020, 9 juin). *Questions sur le biodiesel*. Gouvernement du Canada. <https://www.canada.ca/fr/environnement-changement-climatique/services/registre-environnemental-loi-canadienne-protection/publications/guide-reglement-soufre-carburant-diesel/questions-biodiesel.html>
- [81] : BEZZAZI, C. (2019). Influence des paramètres affectant la synthèse de biodiesel obtenu à partir des huiles végétales usagées.
- [82] : Malainine, M. M. C. (2011). Désulfuration du Gasoil Algérien Selon les Nouvelles Normes Européennes.

- [83] : Kambale Vitsenge, C. (2024). Production du biodiesel par transestérification à catalyse hétérogène de l'huile de friture usagée [Mémoire de bachelier, Université de Lubumbashi].
- [84] : Pugazhendhi, A., Alagumalai, A., Mathimani, T., & Atabani, A. E. (2020). Optimization, kinetic and thermodynamic studies on sustainable biodiesel production from waste cooking oil : An Indian perspective. *Fuel*, 273, 117725.
- [85] : Mohadesi, M., Aghel, B., Maleki, M., & Ansari, A. (2020). The use of KOH/Clinoptilolite catalyst in pilot of microreactor for biodiesel production from waste cooking oil. *Fuel*, 263, 116659.
- [86] : Naeem, A., Khan, I. W., Farooq, M., Mahmood, T., Din, I. U., Ghazi, Z. A., & Saeed, T. (2021). Kinetic and optimization study of sustainable biodiesel production from waste cooking oil using novel heterogeneous solid base catalyst. *Bioresource Technology*, 328, 124831.
- [87] : Hamad, B. (2009). *Transestérification des huiles végétales par l'éthanol en conditions douces par catalyses hétérogènes acide et basique* (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I).
- [88] : BELAIB, A. (2015). Etude de la réaction de l'oxydation partielle du méthanol pour la production d'hydrogène (Doctoral dissertation).
- [89] : Fatima, H. (2019). Utilisation d'une ressource végétale pour la production du bioéthanol : cas de la betterave.
- [90] : Richard, R. (2011). *Transestérification éthanolique d'huile végétale dans des microréacteurs : transposition du batch au continu* (Doctoral dissertation, Institut National Polytechnique de Toulouse-INPT).
- [91] : Adenuga, A. A., Oyekunle, J. A. O., & Idowu, O. O. (2021). Pathway to reduce free fatty acid formation in Calophyllum inophyllum kernel oil: A renewable feedstock for biodiesel production. *Journal of cleaner production*, 316, 128222.
- [92] : Chang, M. Y., Chan, E. S., & Song, C. P. (2021). La production de biodiesel catalysée par l'enzyme liquide à faible coût Eversa® Transform 2.0 : Effet de la teneur en acides gras libres sur la tolérance et le modèle cinétique à la lipase méthanol. *Carburant*, 283, 119266.

- [93] : Fregolente, P. B. L., Fregolente, L. V., & Wolf Maciel, M. R. (2012). Water content in biodiesel, diesel, and biodiesel–diesel blends. *Journal of chemical & engineering data*, 57(6), 1817-1821.
- [94] : Maneerung, T., Kawi, S., Dai, Y., & Wang, C. H. (2016). *Sustainable biodiesel production via transesterification of used cooking oil by using CaO catalysts prepared from chicken manure. Energy Conversion and Management*, 123, 487–497. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.06.071>
- [95] : Okolie, J. A., Escobar, J. I., Umenweke, G., Khanday, W., & Okoye, P. U. (2022). Continuous biodiesel production : A review of advances in catalysis, microfluidic and cavitation reactors. *Fuel*, 307, 121821.
- [96] : Helwani, Z., Othman, M. R., Aziz, N., Fernando, W. J. N., & Kim, J. (2009). Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques : à review. *Fuel Processing Technology*, 90(12), 1502-1514.
- [97] : Boukiooura, S. (2022). *Synthèse et caractérisation des catalyseurs à base d'oxyde de cuivre supporté sur un support naturel (argile) et application dans une réaction d'oxydation avancée* [Mémoire de master, Université 20 Août 1955 Skikda]. Faculté de Technologie, Département de Pétrochimie.
- [98] : Latchubugata, C. S., Kondapaneni, R. V., Patluri, K. K., Virendra, U., & Vedantam, S. (2018). Kinetics and optimization studies using Response Surface Methodology in biodiesel production using heterogeneous catalyst. *Chemical Engineering Research and Design*, 135, 129-139.
- [99] : Ansari, M., Jamali, H., Ghanbari, R., Ehrampoush, M. H., Zamani, P., & Hatami, B. (2025). Catalyseurs d'acides solides hétérogènes pour la production durable de biodiesel à partir de boues issues des eaux usées : une revue systématique et critique. *Chemical Engineering Journal Advances*, 22 100718.
- [100] : Gog, A., Roman, M., Toşa, M., Paizs, C., & Irimie, F. D. (2012). Biodiesel production using enzymatic transesterification—current state and perspectives. *Renewable energy*, 39(1), 10-16.
- [101] : Mohadesi, M., et al. (2019). Production of biodiesel from waste cooking oil using a homogeneous catalyst: Study of semi-industrial pilot of microreactor. *Renewable Energy*, 136, 677–682. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.01.059>

- [102] : Chen, K.-S., et al. (2012). Improving biodiesel yields from waste cooking oil by using sodium methoxide and a microwave heating system. *Energy*, 38(1), 151–156. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.09.019>
- [103] : Hsiao, M.-C., et al. (2018). Improving biodiesel conversions from blends of high- and low-acid-value waste cooking oils using sodium methoxide as a catalyst based on a high-speed homogenizer. *Energies*, 11(9), 2298. <https://doi.org/10.3390/en11092298>
- [104] : Ouanji, F., et al. (2017). Production of biodiesel at small-scale (10 L) for local power generation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(13), 8914–8921. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.085>
- [105] : Dias, J. M., Alvim-Ferraz, M. C. M., & Almeida, M. F. (2008). Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality. *Fuel*, 87(17–18), 3572–3578. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.06.006>
- [106] : Miyuranga, K. A. V., et al. (2022). Comparison of performance of various homogeneous alkali catalysts in transesterification of waste cooking oil. *Asian Journal of Chemistry*, 34, 3157–3161.
- [107] : Erwa, A. O., Abo El-Khair, M. A., El Saied, M., Abo El Naga, A. O., & Morshedy, A. S. (2024). *Rapid and low-temperature biodiesel production from waste cooking oil: Kinetic and thermodynamic insights using a KOH/ZnAl₂O₄ nanocatalyst derived from waste aluminum foil. Energy Conversion and Management*, 318, 118898. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2024.118898>
- [108] : Erwa, A. O., et al. (2023). Biodiesel production from waste cooking oil using CaO/Al₂O₃ catalyst: Process optimization and kinetic study. *Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry*, 10(4), 1163670. <https://doi.org/10.18576/jotcsa.1163670>
- [109] : Garg, P., & Pal, A. (2023). Enhanced biodiesel production from waste cooking oil using aluminum industrial waste derived CaO/Al₂O₃ catalyst. *International Journal of Engineering, Management and Sciences*, 30(2), 1361. <https://doi.org/10.56042/ijems.v30i2.1361>
- [110] : Weldeslase, A. A., et al. (2023). Waste-derived CaO/ZnO nanocatalyst for efficient biodiesel production from waste cooking oil: Optimization and kinetic study. *Scientific Reports*, 13, 30961. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-30961-w>

- [111] : Yaghi, M., Chidiac, S., Awad, S., El Rayess, Y., & Zgheib, N. (2025). An overview of biodiesel production via heterogeneous catalysts: Synthesis, current advances, and challenges. *Clean Technologies*, 7(3), 62. <https://doi.org/10.3390/cleantechnol7030062>
- [112] : Richard, R. (2011). *Transestérification éthanolique d'huile végétale dans des microréacteurs : transposition du batch au continu* (Doctoral dissertation, Institut National Polytechnique de Toulouse-INPT).
- [113] : Belmiloud, L., & Benkanoun, D. (2017). *Recyclage des déchets inertes de marbre et de granite de la marbrerie YAHIAOUI-DBK dans la fabrication des dallages de sol* (Doctoral dissertation, Université Mouloud Mammeri).
- [114] : Wikipédia. (s. d.). *Marbre*. Consulté le 23 mai 2026, à partir de <https://fr.wikipedia.org/wiki/Marbre>
- [115] : MAA, A. C., Oualid, M. B., Abdelbasset, M. G., & de Bouira, H. A. D. J. REPUBLIQUE ALGERIEN MINISTERE DE L'ENSEIGNEM.
- [116] : Edison Stone. (2025, 14 janvier). *How much waste needed for marble slab?* <https://www.edisonstone.com.au/fr/how-much-waste-needed-for-marble-slab.html>
- [117] : Xiamen SRS Stone. (s. d.). *Environmental impact of marble quarrying*. <https://fr.xiamensrsstone.com/info/environmental-impact-of-marble-quarrying-99427409.html>
- [118] : 118.Silva, R. V., De Brito, J., Dhir, R. K., Pereira, M. F. C., & Flores-Colen, I. (2019). *Waste marble dust: An interesting residue to produce cement*. **Construction and Building Materials**, 224, 99–108. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.031>
- [119] : Abdellaoui, A., & Abiza, Y. (2020). *Valorisation des déchets de marbre et de granite de l'entreprise Timgad Marbre dans les bétons* [Mémoire de fin d'études, École Nationale Polytechnique].
- [120] : Université Mohamed Khider de Biskra. (s. d.). *Notice bibliographique* (Document n°112602). https://documentation.univ-biskra.dz/opac_css/index.php?lvl=notice_display&id=112602
- [121] : elhadj, B., Bahlouli, M. I., & autres auteurs. (2016). *[Titre de l'article]*. *Journal of Materials and Environmental Science*, 7(2). https://www.jmaterenvironsci.com/Document/vol7/vol7_N2/48-JMES-Belhadj-2016.pdf

[122] : Knowway. (s. d.). *Comprendre la calcination : Un processus clé dans les applications industrielles*. Consulté le 24 mai 2026, à partir de <https://www.knowway.org/fr/comprendre-la-calcination-un-processus-cle-dans-les-applications-industrielles>

[123] : *Nanostructured heterogeneous calcium oxide alkaline catalysts supported on porous materials for transesterification reaction: A review*. (2023). *Fuel Processing Technology*, 247, 107798. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2023.107798>

[124] : Mazaheri, H., Ong, H. C., Amini, Z., Masjuki, H. H., Mofijur, M., Su, C. H., Badruddin, I. A., & Khan, T. M. Y. (2021). *An overview of biodiesel production via calcium oxide-based catalysts: Current state and perspectives*. *Energies*, 14(13), 3950. <https://doi.org/10.3390/en14133950>

[125] : Raffinerie de Skikda (RA1K) : Présentation générale du complexe de raffinage. Société Nationale pour la Recherche, la Production, le Transport, la Transformation et la Commercialisation des Hydrocarbures (Sonatrach).

Les annexes

SOMMAIRE

PREMIER AXE : PRESENTATION DU PROJET

1. Présentation du projet	159
1.1. L'idée du projet.....	159
1.2. Les valeurs proposées	160
2. Équipe de travail.....	161
4. Calendrier de réalisation du projet.....	162

DEUXIEME AXE : ASPECTS INNOVANTS

1. Nature des innovations	164
2. Domaines d'innovation.....	164

TROISIEME AXE : ANALYSE STRATEGIQUE DU MARCHÉ

1. Diagnostic et analyse stratégique du marché.....	166
1.1. Marché potentiel	166
1.2. Marché cible.....	166
1.3. Mesure de l'intensité de la concurrence.....	166
1.2.1 Situation des concurrents directs et positionnement de marché.....	167
1.2.2 L'inertie du marché et les solutions de substitution (Concurrents indirects).....	167
1.2.3. Analyse SWOT globale du projet	168
2. La stratégie marketing	169

QUATRIEME AXE : PLAN DE PRODUCTION ET D'ORGANISATION

1. Le processus de production	171
2. L'Approvisionnement.....	172
3. La main d'œuvre	173
4. Les principaux partenaires.....	173

CINQUIEME AXE : PLAN FINANCIER

1. Coûts Initiaux et Investissements de Lancement (CapEx)	174
2. Plan des Charges de Personnel Snoo (Masse Salariale - 5 Employés).....	174
3. Consommables et Autres Charges Opérationnelles (Incluses dans le Fichier)	175
4. Prévisions du Chiffre d'Affaires (Vente de Biodiesel & Coproduits)	176

SIXIEME AXE : PROTOTYPE EXPERIMENTAL

Le prototype.....	179
Business Model Canvas.....	180
1. Partenaires clés	180
2. Activités clés.....	181
3. Ressources clés	182
4. Proposition de valeur	183
5. Canaux de distribution.....	184
6. Relations clients.....	185
7. Segments de clients	186
8. Sources de revenus	186
9. Structure des coûts.....	187

Premier axe : Présentation du projet

1. Présentation du projet

Cette section présente l'essence du projet ECONOVA à travers son idée fondatrice, ses valeurs proposées, son équipe, ses objectifs et son calendrier de réalisation.

1.1. L'idée du projet

Le projet **EcoNova** se lance dans le secteur du recyclage industriel et des énergies renouvelables en Algérie. L'objectif est de créer une unité de transformation locale qui récupère et valorise ensemble deux types de déchets très différents mais très abondants : les huiles de friture usagées et les résidus de marbre.

L'idée d'**EcoNova** vient d'un constat tout simple, fait sur le terrain : le secteur de la restauration et l'industrie du marbre tournent à plein régime en Algérie, mais ils génèrent d'énormes volumes de déchets que personne ne sait vraiment comment gérer.

Ce problème engendre des conséquences bien réelles au quotidien : les huiles de friture finissent souvent dans les canalisations, ce qui bouche les réseaux d'égouts et pollue l'eau, tandis que la poussière et les débris de marbre s'accumulent dans les zones industrielles, prenant de la place et polluant l'air. Pourtant, ces déchets cachent un vrai potentiel. En parallèle, notre pays cherche de plus en plus à diversifier ses sources d'énergie et à trouver des alternatives plus propres au carburant classique.

C'est là qu'**EcoNova** intervient. Plutôt que de voir ces matières comme des détritiques bons à jeter, nous les traitons comme des matières premières pour fabriquer du biodiesel et des produits dérivés.

Notre activité apporte des solutions à trois niveaux :

- **Un impact direct sur l'environnement** : En collectant ces déchets à la source, nous évitons qu'ils ne finissent dans la nature. Le biodiesel que nous produisons émet moins de gaz polluants que le diesel classique, et le marbre récupéré trouve enfin une seconde vie.

- **Un modèle économique rentable** : Pour assurer la viabilité financière de l'usine, nous ne comptons pas sur un seul produit. La transformation de l'huile produit du biodiesel, mais elle génère aussi de la glycérine. Nous réutilisons immédiatement cette glycérine sur place pour fabriquer du savon liquide de consommation courante, ce qui crée une deuxième source de revenus solide.
- **Un coup de pouce à l'économie locale** : EcoNova propose une alternative locale aux carburants fossiles, aide les entreprises à devenir plus propres et crée des emplois industriels directs et indirects (notamment pour la collecte) ici en Algérie.

Pour que tout fonctionne de manière fluide, de la collecte jusqu'à la vente, nous nous appuyons sur une plateforme numérique interne. Elle permet d'organiser les tournées de ramassage de façon intelligente, de suivre les stocks en temps réel et de garantir la qualité de nos produits finis.

1.2. Les valeurs proposées

EcoNova répond à un besoin jusqu'ici non couvert et associe protection de l'environnement, rentabilité industrielle et simplicité d'usage. Sept valeurs résument ce que la solution apporte à ses utilisateurs et partenaires :

- **Modernité** : Nous lançons une idée complètement nouvelle en Algérie. Personne n'avait encore proposé une solution tout-en-un pour récupérer en même temps les huiles de friture des restos et les restes de marbre pour en faire du carburant et des produits utiles.
- **Réduction des risques** : Notre action évite de gros dégâts. En récupérant ces déchets à la source, on empêche les huiles de boucher les égouts et de polluer l'eau, et on nettoie les zones industrielles débarrassées des poussières de marbre qui gâchent le paysage et polluent l'air.
- **Performance** : Notre méthode de travail permet de ne rien gaspiller. Dès que l'huile arrive, elle est filtrée et transformée en biodiesel de super qualité. Au même moment, on récupère la glycérine pour fabriquer tout de suite notre savon liquide. Tout s'enchaîne sans perte de temps.
- **Flexibilité** : Nous n'imposons aucun planning rigide. Nos collectes s'adaptent totalement au rythme réel de nos partenaires : si un restaurant travaille plus en été ou si une marbrerie tourne à plein régime pendant un mois, nous adaptons nos passages selon leurs besoins.

- **Accessibilité** : Grâce à notre organisation, le recyclage n'est plus réservé aux géants de l'industrie. Les petits restos de quartier, les cafétérias et les petits ateliers de marbre peuvent enfin valoriser leurs déchets, ce qui était impossible pour eux auparavant.
- **Facilité d'utilisation** : Pour nous donner vos déchets, c'est un jeu d'enfant. Tout se fait sur internet ou sur smartphone en quelques secondes. On clique pour demander un passage, on valide, et le camion arrive. Pas de paperasse, pas de prise de tête administrative.
- **Réduction des coûts** : Comme nous organisons nos tournées de camions de façon intelligente et que nous gagnons de l'argent en vendant le savon, nous réduisons nos frais au maximum. Cela nous permet de proposer une collecte gratuite ou très économique, évitant ainsi aux professionnels de payer une fortune pour jeter leurs déchets.

2. Équipe de travail

L'équipe du projet est composée des membres suivants :

Maissa LEMRABET : Étudiante en Master Génie Pétrochimique, Elle est la cheffe et la responsable du développement du projet ECONOVA. Elle maîtrise les procédés chimiques réalisés en laboratoire ainsi que les méthodes d'analyse des produits finis, ce qui lui permet de suivre les étapes de production et de vérifier la qualité des résultats. Elle s'occupe aussi du marketing et des relations externes avec les partenaires. Grâce à ses compétences en communication et à ses formations en entrepreneuriat, elle contribue à la valorisation et à l'avancement du projet. Elle participe également à la conception de l'identité visuelle du projet, incluant le design, la conception de site web, l'emballage et la présentation globale de la marque.

Serine KENOUIZ : Étudiante en Master Génie Pétrochimique. Elle maîtrise les opérations de laboratoire, les analyses physico-chimiques, le contrôle qualité ainsi que l'interprétation des résultats expérimentaux. Elle participe à l'optimisation des paramètres de production, à la valorisation des sous-produits, Ainsi que le suivi du plan financier de l'entreprise. Grâce à ses compétences en gestion de projet, en innovation technologique et en respect des normes d'hygiène, sécurité et environnement (HSE), elle participe activement au suivi technique, tout en assurant la fiabilité scientifique et la qualité des résultats obtenus.

3. Objectifs du projet

Les objectifs d'EcoNova sont planifiés sur trois étapes dans le temps, avec une vision claire

de notre progression sur le marché algérien.

- **Objectifs à court terme (1 à 2 ans)**

Au tout début, notre priorité est de construire notre usine pilote, de caler nos machines et de signer nos premiers accords de collecte avec un réseau de restaurants et de marbreries partenaires. Nous voulons valider notre méthode sur le terrain pour être sûrs que le traitement de l'huile se fait bien, que le biodiesel est de qualité parfaite et que la fabrication du savon tourne sans accroc. Durant cette phase de lancement, notre but est de toucher **environ 10 % des restaurateurs et ateliers de marbre de notre région cible** pour sécuriser nos premiers stocks de matières premières.

- **Objectifs à moyen terme (3 à 5 ans)**

Une fois le modèle validé, nous voulons passer à la vitesse supérieure. L'ambition est d'agrandir notre capacité de production et de déployer notre service de collecte à l'échelle nationale. Nous allons élargir notre réseau de partenaires et proposer notre biodiesel aux grandes entreprises de transport et notre savon liquide aux distributeurs locaux. À ce stade, EcoNova vise à devenir la référence de la valorisation de déchets en Algérie, en captant **environ 25 % du marché ciblé** (restos, marbreries et acheteurs de carburant).

- **Objectifs à long terme (au-delà de 5 ans)**

À plus long terme, notre but est de ne plus être seulement une usine locale, mais de devenir la plateforme incontournable de l'économie circulaire et de l'énergie verte dans le pays. Cela veut dire adapter notre savoir-faire à d'autres types de déchets organiques ou industriels non exploités. L'objectif final est de construire un modèle durable qui aide l'Algérie à réduire sa dépendance au pétrole, à nettoyer ses villes à grande échelle et à prouver qu'on peut créer une vraie industrie verte et rentable chez nous.

4. Calendrier de réalisation du projet

La réalisation du projet est décomposée en tâches successives et partiellement chevauchantes, chacune assortie d'une durée estimée et d'un résultat clé attendu.

Le calendrier prévisionnel s'étale sur six mois depuis les études préalables jusqu'au

lancement opérationnel de la plateforme.

Tableau 1.1 : Calendrier de réalisation du projet.

			1	2	3	4	5	6	7
1		Études préalables : choix de l'implantation de l'unité de production, préparation des documents nécessaires	✓	✓					
2		Commande des équipements		✓	✓				
3		Construction d'un siège de production (usine)		✓	✓	✓			
4		Installation des équipements			✓	✓	✓		
5		Achat de matières premières						✓	
6		Réalisation du prototype							✓

Source : Préparé par nous même

Deuxième axe : Aspects innovants

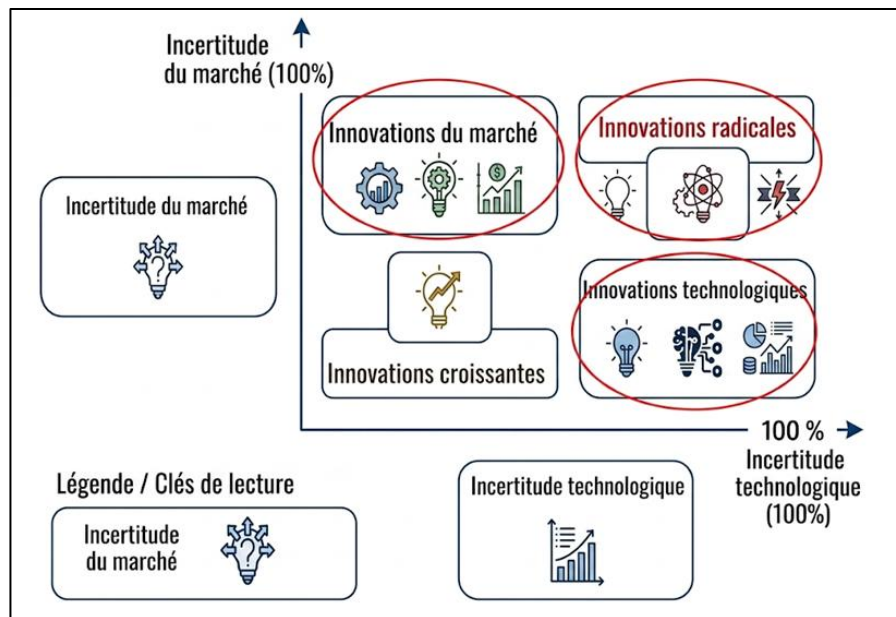
1. Nature des innovations

La nature d'innovation adoptée dans notre projet comporte :

- **Innovation radicale** : parce que c'est un carburant vert et un catalyseur écologique jamais fabriqués de cette manière auparavant en Algérie, ils ne sont pas disponibles sur le marché actuel. La plupart des produits énergétiques vendus sur le marché proviennent de ressources fossiles polluantes ou nécessitent des catalyseurs chimiques coûteux.
- **Innovation technologique** : Le caractère innovant du projet repose également sur la mise en place d'une unité intégrée de production et car le produit et le service de collecte seront accompagnés d'une application et d'un site web permettant aux clients d'effectuer plusieurs opérations telles que l'achat, la planification de la collecte d'huiles, la communication avec l'entreprise, et des conseils aux utilisateurs.
- Le caractère innovant du projet repose également sur la mise en place d'une unité intégrée de production.
- **Innovations du marché** : le produit est nouveau sur le marché avec une formule unique à base d'huiles de friture usagées et d'ingrédients totalement locaux issus de déchets de marbre. Nous nous concentrerons sur l'amélioration continue des formulations de nos produits (biodiesel et savon liquide) pour atteindre la satisfaction du client, en utilisant les dernières recherches dans le domaine de la catalyse hétérogène et de la valorisation des coproduits. Nous utiliserons différentes méthodes modernes de marketing (**numérique, de contenu B2B, LinkedIn**) et de promotion pour faire connaître notre produit.

2. Domaines d'innovation

- Développement d'un catalyseur à partir de déchets de marbre pour le procédé de production.
- Conception d'une unité de production de biodiesel comme carburant alternatif plus propre.
- Mise en place d'une ligne de valorisation des coproduits, notamment la transformation de la glycérine issue du procédé en savon liquide, afin d'augmenter la valeur globale du projet et réduire les déchets.



Source : Préparé par nous même

Troisième axe : Analyse stratégique du marché

1. Diagnostic et analyse stratégique du marché

L'analyse stratégique du marché permet de comprendre l'environnement dans lequel évolue ECONOVA. Elle répond à trois questions simples : à qui s'adresse le produit, quelle concurrence devra-t-il affronter, et comment le faire connaître et le vendre ? Cet axe se compose donc de trois parties : la segmentation du marché, la mesure de l'intensité concurrentielle, et la stratégie marketing.

1.1. Marché potentiel

Le marché potentiel du projet regroupe toutes les personnes et structures qui peuvent utiliser du biodiesel ou des produits issus de la valorisation de la glycérine. Cela concerne les entreprises et secteurs qui consomment du diesel, mais aussi toutes les structures qui ont besoin de produits d'hygiène comme le savon liquide ou de matières premières pour l'industrie chimique. Plus largement, toute activité industrielle, agricole ou même domestique qui cherche des solutions énergétiques plus propres ou des produits durables.

1.2. Marché cible

ECONOVA cherche à fournir du biodiesel aux entreprises de transport routier et de logistique, ainsi qu'au secteur agricole, principaux consommateurs de carburant diesel au quotidien.

Elle propose également du savon liquide issu de la glycérine aux ménages, commerces, écoles, hôpitaux et administrations, à travers une distribution locale simple et accessible.

Enfin, la glycérine brute est destinée aux industries chimiques et cosmétiques, qui l'utilisent comme matière première dans la fabrication de divers produits.

1.3. Mesure de l'intensité de la concurrence

Analyser la concurrence permet d'évaluer les chances de réussite du projet. La particularité de notre modèle est qu'il repose sur une approche de bioraffinerie circulaire produisant trois coproduits (Biodiesel, Savon liquide, Glycérine brute) à partir d'une matière première unique : les huiles de friture usagées (HFU).

La question n'est donc pas seulement de savoir qui propose les mêmes produits, mais comment le marché gère le besoin d'alternatives écologiques aujourd'hui, et comment sécuriser notre position face aux acteurs traditionnels. Cette partie identifie les acteurs en présence et mesure la pression concurrentielle réelle, à court comme à moyen terme.

1.2.1 Situation des concurrents directs et positionnement de marché

À la date de l'étude, le marché algérien présente des configurations concurrentielles directes très distinctes selon les trois produits :

- **Pour le Biodiesel** : Aucune unité industrielle spécialisée n'exploite la valorisation des HFU à grande échelle en Algérie. Notre projet se positionne donc en situation de **primo-arrivant** (*first mover*) sur ce segment de la transition énergétique locale.
- **Pour le Savon liquide** : Le marché est mature et fortement concurrentiel, dominé par des multinationales (Henkel, Unilever) et de grands distributeurs locaux (Numidis). Notre positionnement direct mise sur la différenciation par l'éco-responsabilité.
- **Pour la Glycérine brute** : La concurrence directe locale est quasi-inexistante car le produit n'est pas manufacturé à grande échelle en Algérie comme produit principal. Le marché dépend entièrement des importations.

1.2.2 L'inertie du marché et les solutions de substitution (Concurrents indirects)

Les concurrents indirects sont les acteurs qui n'offrent pas un produit issu du recyclage, mais qui captent déjà les budgets des clients en répondant au même besoin primaire (énergie, hygiène, matière première industrielle).

Tableau 1.2 : Forces et faiblesses des principales solutions de substitution et concurrents indirects

Produits & Concurrent	Forces	Faiblesses
Biodiesel vs Énergies Fossiles (SONATRACH, NAFTAL)	• Réseau de distribution ultra-développé. • Stabilité de l'approvisionnement. • Prix subventionnés et	• Bilan carbone et impact environnemental élevés. • Énergie non renouvelable. • Aucune logique d'économie circulaire.

	ancrés dans les habitudes.	
Savon Liquide Traditionnel (Henkel, Unilever, Numidis)	• Très forte notoriété des marques. • Présence massive en grande distribution. • Tarifs compétitifs grâce aux économies d'échelle.	• Formulations chimiques (additifs). • Faible valorisation des ressources locales. • Image de marque non alignée sur l'écologie.
Glycérine Brute Importée (Fournisseurs & Importateurs inter.)	• Disponibilité internationale constante. • Chaîne d'approvisionnement structurée. • Pureté standardisée selon les grades industriels.	• Dépendance totale aux fluctuations des devises. • Coûts logistiques et d'importation élevés. • Empreinte carbone liée au transport.

Source : Préparé par nous même

1.2.3. Analyse SWOT globale du projet

Ce tableau croise les facteurs internes et externes pour dégager nos axes stratégiques majeurs.

Tableau 1.3 : Analyse SWOT de l'unité de valorization

FORCES (Facteurs internes) • Modèle de bioraffinerie circulaire (3 produits valorisés). • Avantage de premier entrant sur le biodiesel/glycérine locale. • Image de marque 100% éco-responsable et locale. • Coût de la matière première (déchet) potentiellement faible.	OPPORTUNITÉS (Facteurs externes) • Soutien de l'État algérien aux startups et à l'économie circulaire (ASF, label Startup). • Volonté nationale de réduire les importations (substitution de la glycérine brute importée). • Sensibilisation croissante des industries aux normes vertes.
---	---

FAIBLESSES (Facteurs internes) • Dépendance absolue à la structuration du réseau de collecte d'HFU. • Manque de notoriété initial face aux géants de la chimie/cosmétique. • Capacité de production initiale limitée par rapport à NAFTAL/Unilever.	MENACES (Factures externes) • Volatilité du prix des licences d'importation ou des subventions aux carburants fossiles. • Structuration d'un réseau concurrent de collecte d'huiles usagées. • Résistance culturelle au changement de type de carburant ou de marque de savon.
--	---

Source : Préparé par nous même

2. La stratégie marketing

- **Une stratégie de commercialisation à des prix compétitifs** : Proposer un carburant alternatif et des coproduits (savon liquide, glycérol brut) à des tarifs hautement compétitifs par rapport aux options fossiles et chimiques classiques, grâce à la réduction des coûts de matière première via la collecte de déchets locaux (huiles usagées, marbre).
- **L'engagement client par le numérique** : Créer une plateforme web ou une application mobile distinctive dédiée d'une part au suivi et à la collecte des huiles usagées auprès des restaurateurs, et d'autre part à la mise en évidence des avantages écologiques et économiques de votre biodiesel pour les gestionnaires de flottes.
- **Lancer des publicités en ligne sur les réseaux professionnels** : Développer des campagnes publicitaires ciblées, notamment sur des réseaux comme LinkedIn, pour engager directement les décideurs du secteur industriel, de la logistique, du BTP et des transports.
- **Partager des contenus de valeur sur la transition énergétique et l'économie circulaire** : Publier des articles et infographies sur l'impact de la réduction des émissions de CO2, l'importance du recyclage des huiles de friture, la conformité aux normes (ASTM, EN 14214) et l'intégration du biocarburant sans modification technique des moteurs.
- **La distribution du produit via des canaux stratégiques et industriels** : Distribuer le biodiesel en vente directe aux flottes ou via des partenariats (stations-services, Naftal), et introduire les coproduits (savon liquide, glycérol) sur le marché des acheteurs industriels (chimie, détergents) en proposant des contrats à long terme et des avantages sur les volumes.

- **Recueillir les commentaires des clients pour la R&D :** Mettre en place un support technique continu et un service après-vente pour recueillir les retours des utilisateurs de flottes, permettant d'optimiser la formulation du biocarburant et d'améliorer constamment la qualité en laboratoire.
- **Le marketing de produit par le B2B et des partenariats institutionnels :** Promouvoir l'image de marque d'ECONOVA à travers des relations publiques lors de salons industriels et de foires sur l'environnement, appuyées par des partenariats de recherche avec des centres d'expertise et des universités.

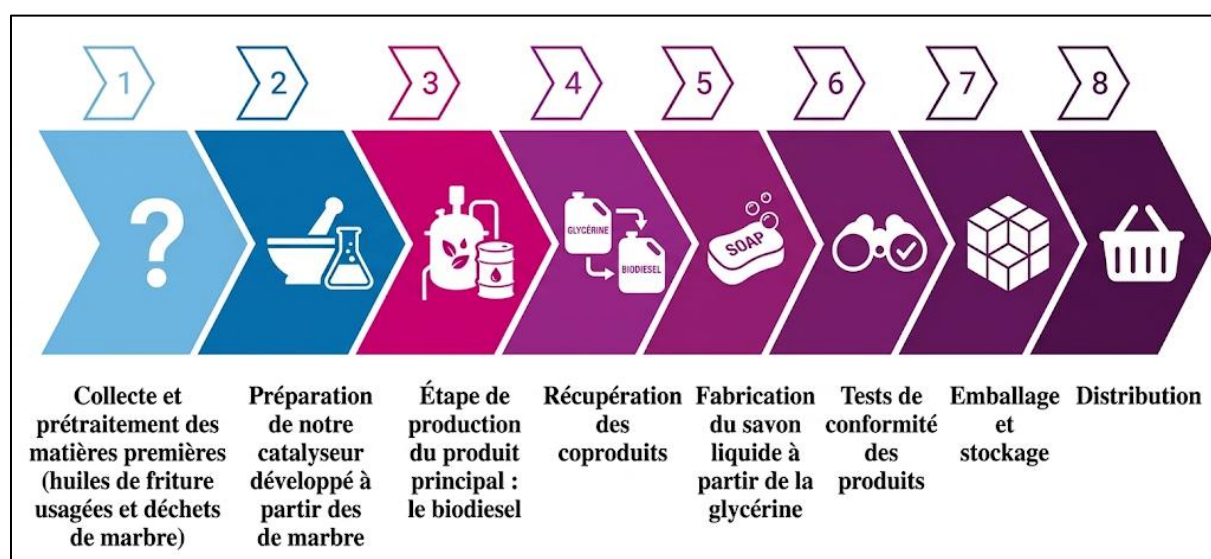
Quatrième axe : Plan de production et d'organisation

1. Le processus de production

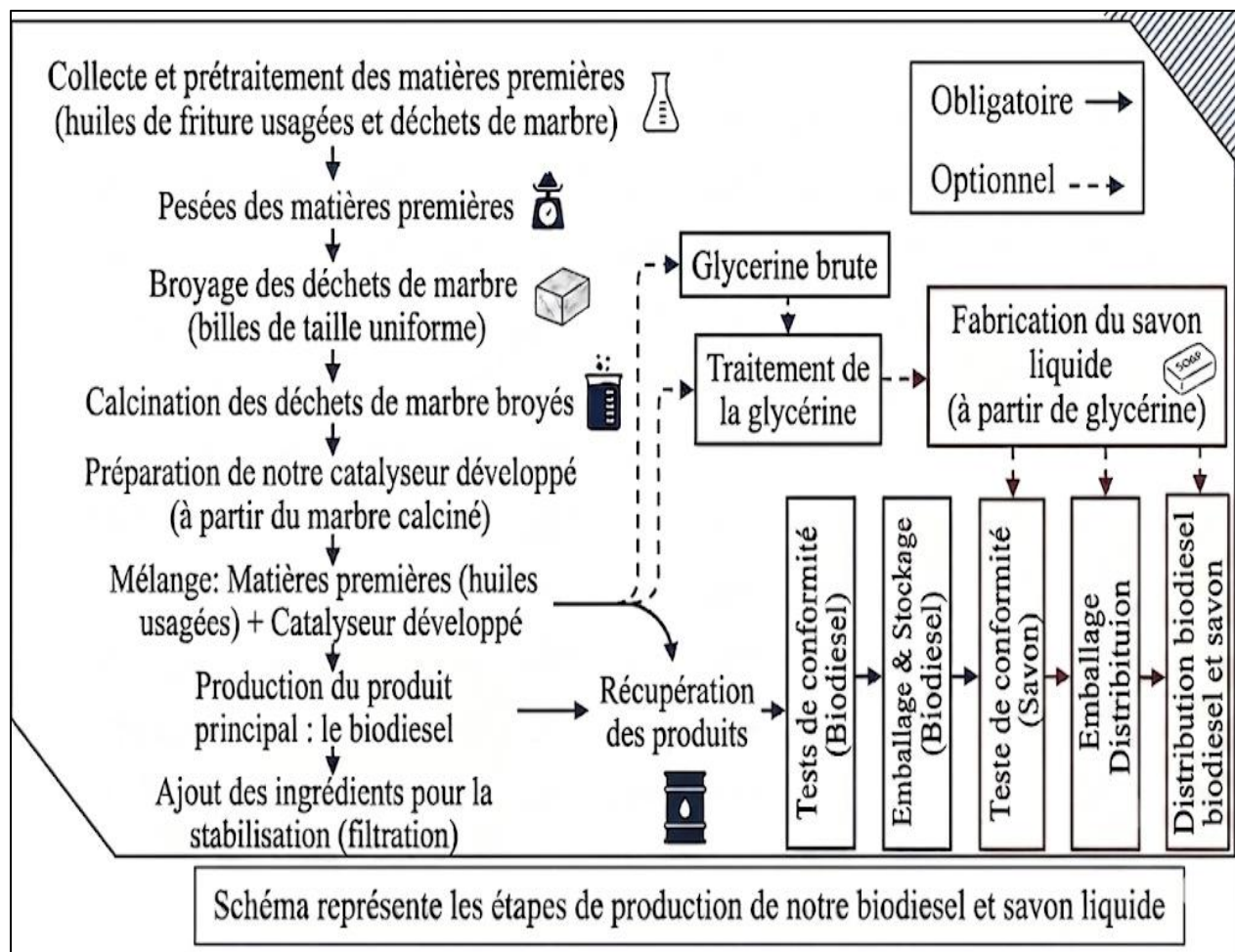
Le processus de production passe par plusieurs étapes :

1. Collecte et prétraitement des matières premières (huiles de friture usagées et déchets de marbre)
2. Préparation de notre catalyseur développé à partir des déchets de marbre
3. Étape de production du produit principal : le biodiesel
4. Récupération des coproduits
5. Fabrication du savon liquide à partir de la glycérine
6. Tests de conformité des produits
7. Emballage et stockage
8. Distribution

Nous pouvons utiliser un schéma qui explique les étapes du processus de production :



Source : Préparé par nous même



Source : Préparé par nous même

2. L'Approvisionnement

Dans le processus d'achat, nous traitons directement avec les fournisseurs et les acteurs de la collecte : Pour nos matières premières principales, nous communiquons directement avec les établissements de restauration et les collecteurs pour nous fournir en **huiles de friture usagées**. De même, pour notre agent catalytique, nous collaborons avec les industries de transformation de pierre pour récupérer les **déchets de marbre**.

Les matériaux et les fournitures, telles que les emballages (flacons pour le savon liquide et fûts pour le biodiesel) et les équipements, les deux sont choisis auprès de fournisseurs appropriés.

Ce processus d'achat met l'accent sur l'économie circulaire, la préservation de la nature par la valorisation des déchets et la qualité du produit final pour assurer la satisfaction des clients et préserver la réputation de nos produits (biodiesel et savon liquide).

La politique de paiement et les délais de réception peuvent varier selon les entreprises et les fournisseurs. Généralement, les fournisseurs d'emballages et de consommables demandent un acompte avant de commencer le processus de fabrication ou de fournir les produits. Le délai de livraison est convenu avec le fournisseur choisi pour notre collaboration, afin de répondre aux flux de notre production.

3. La main d'œuvre

Notre projet commence avec un petit nombre d'employés au début, environ **6 emplois** au total, répartis de la manière suivante :

- **3 emplois directs** : Le **responsable de projet** (qui assure la gestion globale, la recherche et le suivi réglementaire) et **2 ingénieurs qualifiés** (chargés de la formulation technique, de la calcination et de la fabrication du biodiesel et du savon liquide).
- **2 emplois indirects** : **2 chauffeurs** dédiés à la logistique (collecte des huiles de friture usagées, déchets de marbre et livraison des produits finis) ainsi qu'un **employé de commercialisation** en charge du marketing et de la relation client.

Par la suite, l'effectif augmentera au fil du temps selon le développement de l'entreprise et l'augmentation de la demande pour nos produits sur le marché.

4. Les principaux partenaires

Les partenariats les plus importants dans notre projet sont les fournisseurs, au regard de l'importance de leurs prestations pour la réussite du projet (peut garantir la disponibilité de matières premières et fournitures de haute qualité à des prix compétitifs), les incubateurs universitaires aussi fournissent une aide précieuse aux projets, les marqueteurs et les distributeurs, les laboratoires de recherche sur l'aromathérapie et son impact biologique et les partenaires financiers (NESDA, Bank, partenariats avec d'autres entreprises).

Cinquième axe : Plan financier

1. Coûts Initiaux et Investissements de Lancement (CapEx)

Ce tableau regroupe les investissements nécessaires pour la mise en place de l'unité pilote de réaction chimique, la logistique de collecte et les frais d'établissement :

Libellé des Investissements et Équipements	Qté	Prix Unitaire (DZD)	Coût Total (DZD)	Compte Comptable (SCF)
Mise en place de l'unité pilote (Réaction & Filtration)	1	1 400 000	1 400 000	Catégorie 215 (Inst. techniques)
Équipements de laboratoire et outils de mesure (pH-mètre...)	-	-	450 000	Catégorie 215 (Inst. techniques)
Véhicule de transport (Camionnette de collecte des huiles)	1	1 600 000	1 600 000	Catégorie 218 (Mat. de transport)
Matériel informatique et ordinateurs pour l'équipe	2	75 000	150 000	Catégorie 218 (Mat. informatique)
Mobilier et aménagement du bureau et de l'atelier	-	-	120 000	Catégorie 218 (Mobilier de bureau)
Cuves, fûts et réservoirs de stockage (Matières & Biodiesel)	-	-	180 000	Catégorie 218 (Installations autres)
Frais d'établissement (Autorisations environnementales & Registre)	-	-	50 000	Catégorie 201 (Frais d'établissement)
Frais de marketing de lancement et contrats de sourcing	-	-	50 000	Charges de l'exercice (Comptes 62)
TOTAL DES INVESTISSEMENTS REQUIS			4 000 000	Total Actif Immobilisé Initial

2. Plan des Charges de Personnel (Masse Salariale - 5 Employés)

Conformément aux spécifications du projet, la structure humaine est composée de 5 collaborateurs avec des salaires fixes optimisés pour le démarrage :

Poste / Fonction Réelle	Nb	Salaire Mensuel Net (DZD)	Charges Annuelles (DZD)	Compte Comptable
Directeur de projet / Gestionnaire	1	80 000	960 000	Compte 63 (Charges de personnel)
Ingénieur Chimiste / Responsable de Production	1	70 000	840 000	Compte 63 (Charges de personnel)
Agents de collecte terrain et opérateurs d'atelier	2	45 000	1 080 000	Compte 63 (Charges de personnel)
Responsable Commercial et Marketing	1	30 000	360 000	Compte 63 (Charges de personnel)
MASSE SALARIALE ANNUELLE TOTALE	5	240 000	3 880 000	Sous-total Classe 63

3. Consommables et Autres Charges Opérationnelles (Incluses dans le Fichier)

Ce tableau intègre le coût d'achat des réactifs (Méthanol, catalyseurs), la logistique de collecte, l'énergie de chauffage du procédé et les honoraires du Cabinet Comptable Agréé :

Nature des Charges Opérationnelles	Détails et Périodicité	Montant Annuel (DZD)	Classification SCF
Matières premières et produits chimiques	Méthanol, catalyseurs et déchets de marbre	300 000	Compte 602 (Achats consommés)
Logistique et collecte des huiles usagées	Logistique de ramassage auprès des restaurants	200 000	Compte 601 (Matières premières)
Location de l'atelier de production	Loyer annuel de l'espace industriel et bureau	360 000	Compte 613 (Locations)
Honoraires du Cabinet Comptable Agréé	Tenue légale de la comptabilité de la startup	120 000	Compte 622 (Rémunérations d'inter.)
Énergie (Électricité & Gaz de chauffage)	Consommation d'énergie du procédé pilote	180 000	Compte 606 (Achats non stockés)

R&D, Tests de conformité et Certifications	Analyses de conformité (EN 14214) avec Sonatrach	140 000	Compte 617 (Études et recherches)
TOTAL DES AUTRES CHARGES OPÉRATIONNELLES	Frais fixes de fonctionnement	1 300 000	Total Services Extérieurs (61/62)

4. Prévisions du Chiffre d'Affaires (Vente de Biodiesel & Coproduits)

Les revenus proviennent de la vente du Biodiesel aux industries et transporteurs (Naftal/Sonatrach) ainsi que des coproduits valorisés (Glycérol brut et savon liquide) :

A. Chiffre d'Affaires - "Perspective Pessimiste" (Retenue pour les états financiers par prudence)

- Année N+1 : Ventes minimales de lancement = **2 800 000 DZD**
- Année N+2 : Croissance prudente du marché = **3 500 000 DZD**
- Année N+3 : Stabilisation des contrats initiaux = **4 200 000 DZD**
- Année N+4 : Extension régionale limitée = **5 000 000 DZD**
- Année N+5 : Consolidation du portefeuille de base = **6 000 000 DZD**
-

B. Chiffre d'Affaires - "Perspective Optimiste" (Potentiel maximal d'expansion)

- Année N+1 : Pénétration rapide du marché = **3 500 000 DZD**
- Année N+2 : Signature de grands contrats industriels = **6 200 000 DZD**
- Année N+3 : Augmentation des capacités de l'unité = **9 800 000 DZD**
- Année N+4 : Partenariat d'envergure nationale (Naftal) = **14 500 000 DZD**

Année N+5 : Leader de la valorisation énergétique = **20 000 000 DZD**

ANNEXE 01 : BILAN PRÉVISIONNEL D'OUVERTURE (En DZD)

Le bilan montre le financement intégral du projet par les dettes financières (Prêt de 40 000 000 DZD) pour couvrir les investissements et laisser une réserve de trésorerie :

ACTIF (Emplois)	Valeur Nette (DZD)	PASSIF (Ressources)	Montant (DZD)
ACTIF NON COURANT		CAPITAUX PROPRES	
Installations techniques et outils (215/ⵓ)	1 850 000	Capital social de la Startup	0
Autres immobilisations corporelles (218/ⵓ)	1 600 000	Résultat net de l'exercice	

ACTIF COURANT		Passifs Non Courants	
Stocks	0		40 000 000
Disponibilités (Trésorerie Banque)	36,150,000	Dettes fournisseurs	0
Autres actifs courants (Frais d'étab. & lct)	50,000	Dettes fournisseurs et rattachées	0
TOTAL ACTIF	40 000 000	TOTAL PASSIF	40 000 000

ANNEXE 02 : TABLEAU DES COMPTES DE RÉSULTATS PRÉVISIONNELS (TCR)

Calcul comptable : Les dotations aux amortissements (Compte 68) s'élèvent à 690 000 DZD par an (20% linéaire sur les actifs éligibles de 3 450 000 DZD). Exonération totale d'IBS dans le cadre du label Startup (Arrêté 1275) :

Éléments du TCR Prévisionnel (En DZD)	Année N+1	Année N+2	Année N+3	Année N+4	Année N+5
PRODUCTION DE L'EXERCICE (CA Pessimiste)	3 500 000	6 200 000	9 800 000	14 500 000	20 000 000
[-] Achats consommés (Mat. premières & Chm)	-300 000	-400 000	-500 000	-600 000	-700 000
[-] Services extérieurs et autres consommations	-1 300 000	-1 400 000	-1 500 000	-1 600 000	-1 800 000
VALEUR AJOUTÉE ÉCONOMIQUE (VA)	1 900 000	4 400 000	7 800 000	12 300 000	17 500 000
[-] Charges de personnel (Salaires des 5 emp.)	-2 880 000	-2 880 000	-3 000 000	-3 200 000	-3 500 000
Impôts et taxes (Exonération Startup)	0	0	0	0	0
EXCÉDENT BRUT D'EXPLOITATION (EBE)	-980 000	+5 120 000	+4 800 000	+9 100 000	+14 000 000
[-] Dotations aux amortissements (Compte 68)	-690 000	-690 000	-690 000	-690 000	-690 000
RÉSULTAT NET DE L'EXERCICE	-1 670 000	+830 000	+4 110 000	+8 410 000	+13 310 000
Capacité d'Autofinancement (Cash-flow réel)	-980 000	+1 520 000	+4 800 000	+9 100 000	+14 000 000

ANNEXE 03 : TABLEAU DES FLUX DE TRÉSORERIE PRÉVISIONNELS (Méthode Indirecte)

Cinquième axe : Plan financier

Ce tableau reproduit fidèlement la structure de la page 4 du modèle officiel. Les amortissements sont réintégrés car ce sont des charges non décaissables :

Flux de Trésorerie (En DZD)	Année N+1	Année N+2	Année N+3	Année N+4	Année N+5
Résultat net de l'exercice	-1 670 000	+830 000	+4 110 000	+8 410 000	+13 310 000
Ajustements pour éléments non monétaires :					
[+] Dotations aux amortissements	+690 000	+690 000	+690 000	+690 000	+690 000
Flux de trésorerie générés par l'activité (A)	-980 000	+1 520 000	+4 800 000	+9 100 000	+14 000 000
Flux liés aux opérations d'investissement (B)	0	0	0	0	0
Flux liés aux opérations de financement (C)	0	0	0	0	0
VARIATION DE TRÉSORERIE DE LA PÉRIODE	-980 000	+1 520 000	+4 800 000	+9 100 000	+14 000 000
Trésorerie d'ouverture (Solde initial Banque)	36 150 000	35 170 000	36 690 000	41 490 000	50 590 000
Trésorerie de clôture (Solde final Banque)	35 170 000	36 690 000	41 490 000	50 590 000	64 590 000

Sixième Axe : Prototype expérimental

Le prototype

Produit 01 : le biodiesel



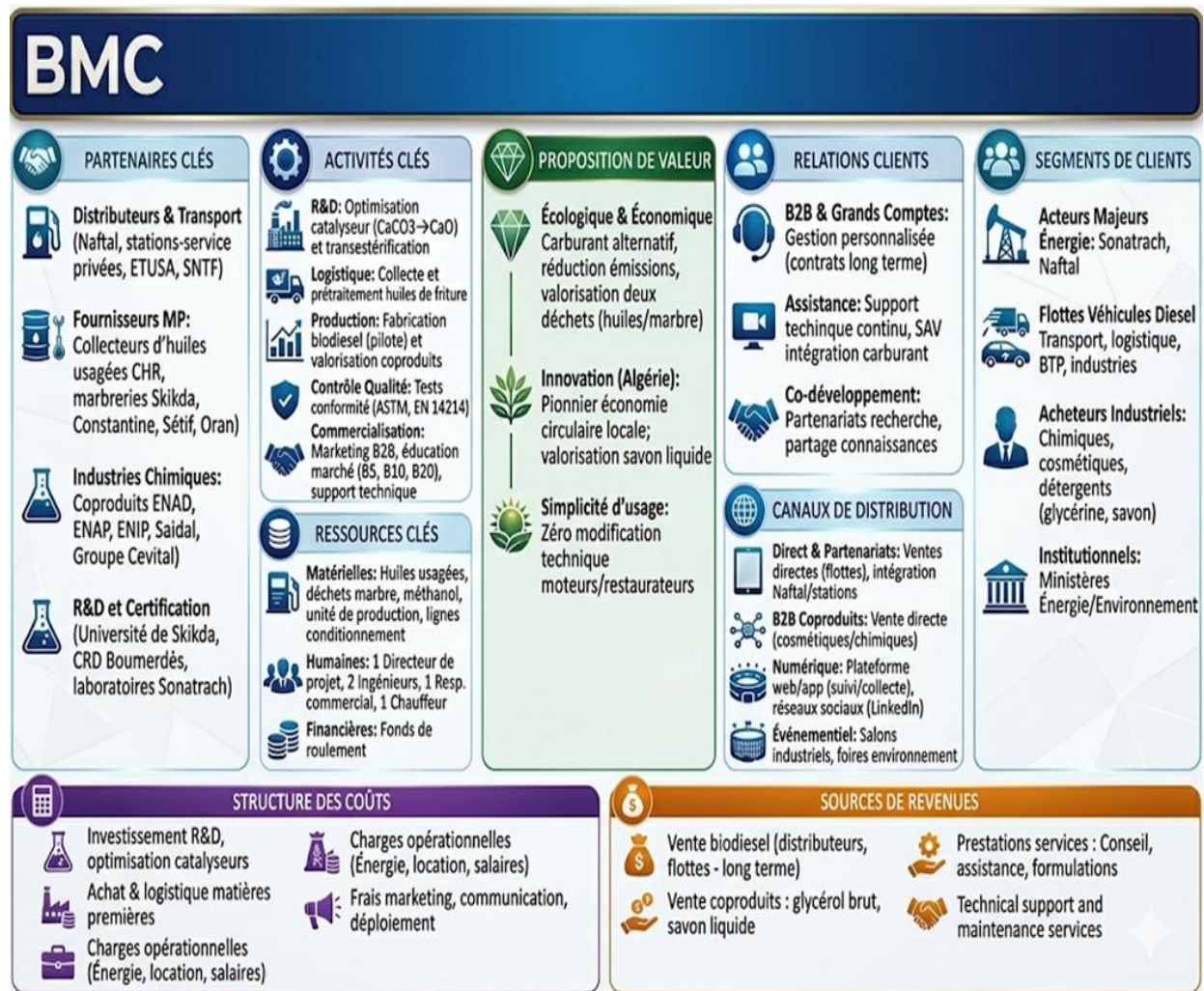
Produit 02 : Le savon liquide



Produit 03 : La glycérine brute



Business Model Canvas



1. Partenaires clés

✓ Distributeurs de carburant et entreprises de transport

Établissement de partenariats stratégiques avec des distributeurs de carburants et des entreprises de transport afin d'assurer la commercialisation et l'utilisation du biodiesel. Les partenaires visés sont notamment **Naftal, les stations-service privées** ainsi que des entreprises de transport public et privé telles que **ETUSA, SNTF** et les sociétés de transport et de logistique opérant en Algérie.

✓ Fournisseurs de matières premières

Établissement des relations solides avec les fournisseurs de matières premières pour

garantir un approvisionnement régulier et de haute qualité des produits préliminaires nécessaires à la fabrication de biodiesel. Collaborations avec les collecteurs d'huiles usagées, les restaurants, les hôtels et les industries agroalimentaires. Pour les déchets de marbre, les partenaires visés sont les carrières et entreprises de transformation du marbre telles que les marbreries et unités de découpe présentes à Skikda, Constantine, Sétif et Oran.

✓ **Industries chimiques pour la valorisation des coproduits**

Partenariats avec des industries chimiques, cosmétiques et de détergents utilisant la glycérine brute comme matière première :

- ENAD (détergents et produits d'entretien)
- ENAP (peintures et produits chimiques)
- ENIP (produits pétrochimiques)
- Sidal (industrie pharmaceutique)
- Groupe CEVITAL (produits industriels et transformation)

✓ **Universités et laboratoires de recherche spécialisés en énergie renouvelable**

Collaboration avec des établissements universitaires et centres de recherche disposant de laboratoires en génie chimique, catalyse et énergies renouvelables, notamment **Université 20 Août 1955 de Skikda** et le **Centre de Recherche et de Développement de Boumerdès (CRD)**, afin d'assurer le développement du catalyseur à base de déchets de marbre, l'optimisation du procédé et le contrôle des performances du biodiesel.

✓ **Laboratoires de contrôle qualité et de certification**

Partenariat avec des laboratoires spécialisés dans **les analyses physico-chimiques** et la certification des carburants, tels que les laboratoires de contrôle qualité de **Sonatrach** et les centres d'analyses universitaires accrédités.

2. Activités clés

- Nous menons des recherches approfondies sur la valorisation des huiles usagées et des déchets de marbre afin de développer un procédé efficace de production de biodiesel, tout

en intégrant la valorisation des coproduits en une gamme de produits à valeur ajoutée (**glycérol et savon liquide**).

- Nous assurons la collecte des matières premières auprès de nos fournisseurs, suivie d'un prétraitement permettant de garantir leur qualité.
- Nous optimisons la synthèse du catalyseur hétérogène à base de marbre ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO}$).
- Un procédé de production efficace est mis en place pour la fabrication du biodiesel à l'échelle semi-pilote et pilote.
- Des tests approfondis sur la qualité du biodiesel (viscosité, densité, pureté, indice de cétane) sont réalisés et les résultats obtenus sont conformes aux normes internationales (**ASTM et EN 14214**).
- La production de biodiesel est assurée ainsi que la valorisation des coproduits en une gamme de produits à valeur ajoutée, notamment le glycérol brut et le savon liquide.
- **Amélioration continue** : améliorer en permanence les performances du procédé et du catalyseur grâce à la recherche et au développement.
- **Marketing et commercialisation** : mettre en place des stratégies de promotion du biodiesel auprès des clients industriels en valorisant ses avantages environnementaux et économiques.
- **Éducation des clients** : fournir des informations techniques et des recommandations sur l'utilisation optimale du biodiesel et ses mélanges (**B5, B10, B20**).
- **Support technique** : accompagner les clients dans l'intégration du biodiesel et assurer l'assistance technique en cas de besoin.
- **Suivi et évaluation** : analyser les performances du biodiesel chez les utilisateurs, recueillir leurs retours et identifier les pistes d'amélioration.

3. Ressources clés

✓ Ressources matérielles

- Huiles usagées (matière première principale)
- Méthanol
- Hydroxyde de sodium ou de potassium (catalyseur)
- Déchets de marbre (catalyseur)
- Unité de production
- Systèmes de conditionnement et d'emballage

✓ **Ressources humaines**

- Directeur général / Responsable du projet : 01
- Ingénieurs qualifiés : 02
- Responsable commercial : 01
- Chauffeur de camion : 01

✓ **Ressources financières**

Ressource financière	Coûts estimés
Électricité, gaz et eau	130.000 DA
Location du site avec entrepôt	20.000 DA / mois
Salaires du personnel	20.000 DA / mois

4. Proposition de valeur

✓ **Valeurs quantitatives**

- Réduction des émissions.
- Diminution des coûts liés au carburant.
- Réduction de la pollution de l'eau.
- Production d'un carburant alternatif.
- Valorisation des huiles de friture usagées et des déchets de marbre, permettant de réduire les quantités de déchets rejetés dans l'environnement.

✓ **Valeurs qualitatives**

- Amélioration de la sensibilisation environnementale.
- Renforcement de l'image du client en tant qu'acteur responsable.
- Simplification de la gestion et du traitement sécurisé des déchets.
- Promotion d'une culture de recyclage et de valorisation des ressources locales.

✓ **Valeur innovante ou nouveauté**

- Pour la première fois en Algérie, transformation des huiles usagées domestiques et commerciales en un produit à valeur commerciale directe.
- Introduction concrète du modèle de l'économie circulaire sur le marché algérien.
- Mise en relation de plusieurs acteurs (citoyens, entreprises, État et environnement) au sein d'une même chaîne de valeur.

- Possibilité d'étendre le système à des pays présentant des conditions similaires ou d'envisager une exportation à l'avenir.
- Utilisation conjointe des huiles de friture usagées et des déchets de marbre comme matières premières pour la production de biodiesel, créant ainsi de la valeur à partir de deux types de déchets.
- Valorisation des coproduits du procédé par la production potentielle d'un savon liquide à partir du glycérol généré lors de la fabrication du biodiesel.

✓ **Valeur dans la conception**

- Conception d'unités de production de petite taille (ou mobiles) adaptées aux régions algériennes peu industrialisées.
- Possibilité d'intégrer des applications permettant la collecte des huiles usagées et la localisation des points de dépôt.
- Flexibilité des partenariats avec les communes, les restaurants et les stations-service.

✓ **Valeur liée à la facilité d'utilisation**

- Le client n'a besoin d'aucune connaissance technique et ne doit pas modifier significativement ses habitudes.
 - Le propriétaire d'un restaurant n'a qu'à remettre l'huile usagée.
 - L'utilisateur du carburant peut utiliser le biodiesel dans le même moteur diesel.
- Une sensibilisation simple associée à des incitations appropriées favorise une forte participation.
- Adoption progressive et fluide, en commençant par les clients les plus sensibles aux questions environnementales.

5. Canaux de distribution

- ✓ **Ventes directes B2B** : Fournir le biodiesel directement aux entreprises de transport, industries et grandes flottes via des contrats d'approvisionnement.
- ✓ **Partenariats stratégiques** : Établir des accords avec des acteurs clés comme Naftal, stations-service et réseaux de distribution de carburants pour intégrer le biodiesel dans leurs circuits existants.

- ✓ **Réseaux de stations-service** : Distribution du biodiesel (pur ou en mélange B5, B10, B20) à travers les stations-service publiques et privées.
- ✓ **Distributeurs industriels** : Collaboration avec des distributeurs de carburants et fournisseurs d'énergie pour élargir la commercialisation auprès des clients industriels.
- ✓ **Vente des coproduits** : Commercialisation du glycérol brut auprès des industries chimiques et cosmétiques et du savon liquide auprès des fabricants et unités locales.
- ✓ **Plateformes et prospection professionnelle** : Mise en relation avec les clients industriels via des plateformes professionnelles, événements et réseaux d'affaires pour promouvoir le produit.
- ✓ **Plateforme numérique (site web ou application)** : outil de communication permettant le suivi des commandes, la prise de rendez-vous pour la collecte des huiles usagées et la demande de livraison de biodiesel. Elle est particulièrement adaptée aux jeunes clients, aux restaurants et aux entreprises modernes.
- ✓ **Canaux de communication et de sensibilisation** : utilisation des réseaux sociaux (Linkdin, YouTube, Instagram) pour présenter les avantages environnementaux du projet et diffuser des contenus éducatifs. Collaboration avec les médias locaux pour sensibiliser à l'importance de la collecte des huiles usagées et à la production de biodiesel.
- ✓ **Salons et foires industrielles** : Participation à des salons de l'énergie, de la chimie et de l'environnement pour présenter le projet et établir des partenariats commerciaux.
- ✓ **Collaboration avec centres techniques et laboratoires** : Appui scientifique et promotion du procédé auprès des institutions techniques pour renforcer la crédibilité du produit.
- ✓ **Logistique et distribution intégrée** : Mise en place d'un système de stockage, transport et livraison efficace pour assurer la disponibilité du biodiesel et des coproduits.

6. Relations clients

- ✓ **Support technique** : Fournir une assistance technique pour l'utilisation du biodiesel et l'optimisation de ses performances dans les moteurs diesel.
- ✓ **Partenariats de recherche** : Collaborer avec les universités, laboratoires et centres techniques pour développer et améliorer le procédé de production et le catalyseur.

- ✓ **Relations avec les clients clés** : Établir des relations solides avec les entreprises de transport, les industries et les distributeurs de carburants pour assurer une coopération durable.
- ✓ **Compréhension des besoins** : Identifier les besoins spécifiques des clients en termes de consommation, performance et intégration du biodiesel et adapter l'offre en conséquence.
- ✓ **Gestion de compte** : Assurer un suivi personnalisé des clients industriels à travers un interlocuteur dédié pour répondre à leurs besoins.
- ✓ **Échange de connaissances** : Organiser des formations, ateliers et présentations techniques sur l'utilisation du biodiesel et ses avantages.
- ✓ **Suivi des performances** : Évaluer l'efficacité du biodiesel chez les clients et recueillir leurs retours pour améliorer le produit et le procédé.
- ✓ **Service après-vente** : Assurer une assistance continue pour résoudre les problèmes techniques et garantir une utilisation optimale du biodiesel.

7. Segments de clients

- **Sonatrach** : producteur et acteur majeur des carburants (gasoil).
- **Naftal** : principal distributeur de carburants sur le marché national.
- **CRAPC** : centres de recherche spécialisés dans les analyses physico-chimiques et le développement de solutions énergétiques.
- Entreprises disposant de grandes flottes de véhicules fonctionnant au gasoil (transport, logistique, BTP, industrie).
- **Consommateurs finaux** : conducteurs de véhicules diesel.
- **Ministères de l'Énergie et de l'Environnement** : partenaires institutionnels pour la promotion des carburants propres et durables.

8. Sources de revenus

- ✓ Vente de biodiesel aux entreprises de transport, industries et distributeurs de carburants tels que Naftal et Sonatrach
- ✓ Mise en place de contrats d'approvisionnement à long terme garantissant des revenus récurrents et une stabilité financière
- ✓ Tarification compétitive du biodiesel en fonction des volumes livrés et des accords industriels

- ✓ Services de conseil et d'assistance technique pour l'intégration et l'optimisation de l'utilisation du biodiesel chez les clients industriels
- ✓ Facturation des services techniques selon la durée et la complexité des interventions
- ✓ Vente de glycérol brut aux industries chimiques et cosmétiques
- ✓ Production et commercialisation de savon liquide issu de la valorisation des coproduits
- ✓ Développement de solutions et formulations spécifiques adaptées aux besoins des clients industriels afin de générer des revenus supplémentaires.

9. Structure des coûts

- **R&D & Certification** : Calcination du marbre, consommables labo, tests de conformité (EN 14214) avec Sonatrach/CRD.
- **Matières Premières & Logistique** : collecte des huiles usagées, transport des déchets de marbre, sourcing du méthanol.
- **Opérations & Énergie** : Électricité/Gaz (chauffage procédé), filtration des huiles, maintenance de l'unité pilote.
- **Marketing & Commercial** : Support technique (tests mélanges B5/B10), plateforme web de collecte, salons industriels B2B.