



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 et de Génie des Procédés

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Filière : Industries Pétrochimiques

Spécialité : Génie Pétrochimique

Thème :

La production de biodiesel à partir des huiles végétales usagées en utilisant des catalyseurs homogènes et hétérogènes

Réalisé par :

❖ ACHOURI Marwa
❖ ZAOUALI Nesrine

Encadré par :

Dr. CHENOUF Meriem

Année Universitaire 2023/2024

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier ALLAH le tout puissant de nous avoir aidé à réaliser ce modeste travail.

*À Mme **CHENOUF Meriem** qui a encadré notre travail, nous désirons adresser toute notre gratitude. Sa grande disponibilité de tous les instants et son exigence constante. Nous lui exprimons aussi notre profonde reconnaissance pour sa sympathie et sa gentillesse qu'elle nous a fait partager.*

*A Mme **AMER Fatima Assia** L'ingénieur de laboratoire 1 d'université 20 aout 1955 Skikda, pour son professionnalisme et son bon traitement.*

*Nos vifs remerciements vont également aux **membres du jury** pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.*

Merci à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Louange à Dieu seul,

Ce modeste travail est dédié spécialement

*À ma chère maman, ma raison de vivre, en témoignage de ma reconnaissance pour sa
patience, son amour et ses sacrifices.*

À mon cher papa pour son amour et son dévouement.

*« À vous, mes parents, je dis merci d'avoir fait de moi celui que je suis aujourd'hui. Aucune
dédicace ne pourra exprimer mes respects, mes considérations et ma grande admiration pour
vous. Puisse ce travail vous témoigne mon affection et mon profond amour »*

*À mes chers frères Sami, Abdelraouf et Abdeljalil, à ma chère épouse ma sœur Hadjar, et
mon petit prince Anes, que Dieu vous protège, qui je le sais, ma réussite est très importante à
leurs yeux, Que Dieu vous garde pour moi.*

*« À vous, mes princesses et mes princes je souhaite une vie pleine de bonheur, de joie et de
réussite »*

*À celle qui est travaillée à mes côtés, a été une expérience enrichissante et inspirante. A celle
qui ont affrontées difficultés ensemble, à mon binôme ACHOURI Marwa.*

*À celui qui m'a indiqué la bonne voie en me rappelant que les self-made-womens et les
déterminés finiront toujours par réussir leur vie, à moi-même.*

*À mes amis 'Bassma', mes enseignants et pour ceux qui m'ont donné de l'aide un jour, que
Dieu vous paye pour tous vos bienfaits.*

À toutes les familles : ZAOUALI et AHRAOU.

Pour finir, à tous ceux que j'aime et qui m'aiment, je dédie ce mémoire.

ZAOUALI Nesrine.

Dédicaces

Je dédie ce travail :

*À celui qui luttent pour mon confort et ma réussite, à celui qui ne rien épargné, au plus grand homme de l'univers : « **Mon chère papa** ».*

*À celle dont le sourire et mon but, et ce qui sous ses pieds est mon paradis, à la source d'amour et de tendresse et à la chose la plus précieuse que je possède : «**Ma Chère Maman**».*

À ceux qui sont mon soutien dans ma vie mes sœurs Khawla et Amina.

À mes meilleurs chers frères Oussama et Younes.

À ma princesse, ma nièce Ilyne et mes neveux jumeaux Yamine et Yamane.

À celui qui m'a guidé vers la bonne direction en me rappelant que les femmes qui se font elles-mêmes et les individus déterminés finiront par réussir leur vie, à moi-même.

À celle qui est travaillée à mes côtés, a été une expérience enrichissante et inspirante. À celle qui ont affrontées difficultés ensemble, à mon binôme ZAOUALI Nesrine.

A tous ceux qui m'ont appris une lettre depuis l'école primaire jusqu'à la dernière année d'université, vous avez toute ma gratitude.

À toutes les familles : ACHOURI et BOUANENE.

À tous les amis.

À Toutes personnes que j'aime.

ACHOURI Marwa

Résumé

Le biodiesel est un carburant alternatif au diesel pétrolier. Il est utilisé comme source d'énergie et est obtenu par un processus appelé la réaction de transestérification.

Dans cette étude expérimentale, nous avons concentré notre attention sur la production de biodiesel à partir d'huile végétale usagée en utilisant des catalyseurs homogènes NaOH et KOH, tout en étudiant les effets des paramètres opératoires sur la réaction de transestérification. Nous avons également exploré l'utilisation des coquilles d'œufs élaborées à partir de déchets agroalimentaires, traitées par deux méthodes calcination et imprégnation. Finalement, nous avons testé un mélange de catalyseurs homogènes et hétérogènes pour évaluer leur impact combiné sur les rendements de biodiesel.

Mots clés : biodiesel, transestérification, catalyseurs, NaOH, KOH, coquilles d'œufs.

ملخص

وقود الديزل الحيوي هو وقود بديل للديزل البترولي. يُستخدم كمصدر للطاقة ويُحضر عن طريق عملية تُسمى تفاعل الأسترة ، ركزنا اهتمامنا على إنتاج الديزل الحيوي من زيت النباتات المستعمل باستخدام محفزات متجانسة (هيدروكسيد الصوديوم و هيدروكسيد البوتاسيوم) ، مع دراسة تأثير المتغيرات على التفاعل. كما قمنا باستخدام قشور البيض المسحوق التي تم إعدادها من نفايات الغذائية، والتي تم معالجتها بطريقتين: الكلسنة والامتزاج. في النهاية، اختبرنا مزيجًا من المحفزات (متجانسة + غير متجانسة) لتقييم تأثيرها المجتمع على نتائج إنتاج الديزل الحيوي.

الكلمات المفتاحية: وقود الديزل الحيوي، تفاعل الأسترة، هيدروكسيد البوتاسيوم، هيدروكسيد الصوديوم، قشور البيض.

Abstract

In this experimental study, we focused on producing biodiesel from used vegetable oil using homogeneous catalysts NaOH and KOH, while studying the effects of operational parameters on the transesterification reaction. We also explored the use of basic eggshells derived from agro-food waste, treated by two methods: calcination and impregnation. Finally, we tested a mixture of catalysts (homogeneous + heterogeneous) to assess their combined impact on biodiesel yields.

Keywords: biodiesel, transesterification, catalysts, NaOH, KOH, eggshells.

Liste des abréviations et symboles

L'ASTM : American Society for Testing and Materials

B100, B2, B5, B20 : Le pourcentage de biodiesel

EC : Commission Européenne

EN : Norme Européenne

STFP : Station d'Épuration des Eaux Potable

GES : Gaz à Effet de Serre

CO₂ : Dioxyde de carbone

NO₂ : Dioxyde d'azote

SO₂ : Dioxyde de soufre

H₂O : Oxyde de dihydrogène

NaOH : Hydroxyde de sodium

KOH : Hydroxyde de potassium

CO : Monoxyde de carbone

AGS : Acides Gras Saturés

AGPI : Acides Gras Mono-Insaturés

AGMI : Acides Gras Poly-Insaturés

PCS : Pouvoir Calorifique Supérieur

PCI : Pouvoir Calorifique Inférieur

IR : Infrarouge

HU : Huile usagée

XXe : 20^{ème} siècle

AGL : Acide Gras Libre

HC : Hydrocarbure

TG : Triglycéride

FAME : Ester Méthylique d'Acide Gras

Coq : Coquilles d'œufs

Coq.C : Coquilles d'œufs calcinées

Coq. NaOH : Coquilles d'œufs imprégnées en NaOH

Coq. KOH : Coquilles d'œufs imprégnées en KOH

Liste des figures

Titres	Page
Chapitre I	
Figure I.1. Graphique des dix premiers producteurs mondiaux de biocarburants en 2010 (en milliards de litres).	04
Figure I.2. Filière de production des biocarburants de première génération.	08
Figure I.3. Biocarburants de deuxième génération tirés de déchets de l'agriculture et de l'exploitation forestière.	09
Figure I.4. Différentes étapes de la fabrication du biocarburant micro-algal.	10
Figure I.5. Différents biocarburants utilisables dans les moteurs à allumage par compression.	12
Figure I.6. Cycle de vie de la biomasse pour les biocarburants.	14
Figure I.7. Procédé de collecte et de traitement des huiles végétales usagées.	19
Chapitre II	
Figure II.1. Progression de la production de biodiesel (EMAG et HVO) par zone (en milliards de litres).	25
Figure II.2. Comparaison entre la combustion incomplète de diesel et la combustion complète de biodiesel.	26
Chapitre III	
Figure III.1 : Photo de l'huile usagée avant et après filtration.	45
Figure III.2 : Photo de l'huile après Elimination d'humidité d'huile.	46
Figure III.3 : Photo du montage de la réaction de transestérification.	47
Figure III.4 : Photo de l'échantillon après 24H.	48
Figure III.5 : Photo du lavage du biodiesel.	49
Figure III.6 : Photo des coquilles d'œufs.	49
Figure III.7 : La composition des coquilles d'œufs.	50

Figure III.8 : Photo de la poudre de coquilles d'œufs.	51
Figure III.9 : Photo des coquilles d'œufs après calcination.	52
Figure III.10 : Photo de la solution de l'imprégnation.	53
Figure III.11 : Photo du montage de l'imprégnation (rote à vapeur).	53
Figure III.12 : Photo des coquilles imprégnées après séchage.	54
Figure III.13 : Photo des coquilles d'œufs imprégnées après calcination.	54
Figure III.14 : Photo de la centrifugation de la solution obtenue.	55
Figure III.15 : Photo d'échantillon après 24H.	56
Figure III.16 : Photo de décantation après 24 heures.	57
Figure III.17 : Photo de réfractomètres.	58
Chapitre IV	
Figure IV.1 : Effet de choix d'alcool sur le rendement de la réaction de transestérification.	59
Figure IV.2 : Effet de température sur le rendement de la réaction de transestérification.	60
Figure IV.3 : Effet de masse de catalyseur sur le rendement de la réaction de transestérification.	61
Figure IV.4 : Effet de rapport molaire sur le rendement de la réaction de transestérification.	62
Figure IV.5 : Effet de coquilles d'œufs brutes et coquilles d'œufs calcinées sur le rendement de la réaction de transestérification.	63
Figure IV.6 : Effet de coquilles d'œufs imprégnées par NaOH et par KOH sur le rendement de la réaction de transestérification.	64
Figure IV.7 : Effet des catalyseurs hétérogènes dopés par une petite quantité de NaOH sur le rendement de la réaction de transestérification.	65
Figure IV.8 : Effet des catalyseurs hétérogènes dopés par une petite quantité de KOH sur le rendement de la réaction de transestérification.	65

Liste des tableaux

Titres	Page
Chapitre I	
Tableau I.1. Les principaux avantages et les inconvénients du biocarburant.	13
Tableau I.2. Compositions en acides gras de quelques huiles végétales (en% du total des acides gras).	15
Tableau I.3. Différentes huiles végétales utilisées en Algérie.	17
Chapitre II	
Tableau II.1. Caractéristiques typiques d'un carburant biodiesel pur (B100) fabriqué à base d'huile de soya et de méthanol et d'un carburant diesel conventionnel.	27
Tableau II.2. Rendement en biodiesel en utilisant différents catalyseurs hétérogènes issus de déchets organiques.	35
Chapitre III	
Tableau III. 1 : Les propriétés et caractéristique des produits chimiques utilisés.	45
Chapitre IV	
Tableau IV.1 : La différence d'indice de réfraction à 25°C entre biodiesel et diésel.	67

Table de matières

Remerciements

Dédicaces

Résumé

Liste des abréviations et symboles

Liste des figures

Liste des tableaux

Table de matières

Introduction générale01

Chapitre I : Généralité sur les biocarburants et les huiles végétales

I.1. Introduction03

I.2. Généralité sur les biocarburants03

I.2.1. Historique03

I.2.2. Définition de biocarburants04

I.2.3. Les type des biocarburants05

I.2.3.1. Le bioéthanol.....05

I.2.3.2. Le biodiesel (*biogazol*)05

I.2.3.3. Le biogaz06

I.2.3.4. La bio-huile06

I.2.4. Classification06

I.2.4.1. Biocarburants de première génération07

I.2.4.2. Biocarburants de deuxième génération.....08

I.2.4.3. Biocarburants de troisième génération.....09

I.2.5. Utilisations des biocarburants.....11

I.2.5.1. Dans le secteur des transports.....11

I.2.5.2. Dans moteurs à allumage par compression.....11

I.2.6. Les avantages et les inconvénients des biocarburants.....13

I.2.7. Effets des biocarburants sur l'environnement13

I.3. Généralité sur les huiles végétales	14
I.3.1. Définition	14
I.3.2. Composition chimique des huiles végétales.....	15
I.3.3. Les différentes utilisations des huiles végétales	16
I.3.4. Huiles alimentaires usagées	17
I.3.5. Différentes huiles végétales utilisées en Algérie	17
I.3.6. L'huile de friture.....	17
I.3.7. Valorisation des huiles de friture usagée.....	18
I.3.8. Impact des huiles usagées	19
I.3.8.1. Impact des huiles usagées sur l'environnement.....	19
I.3.8.2. Impact des huiles usagées sur l'économie	20
I.3.8.3. Impact des huiles usagées sur la santé	20
I.4. Conclusion.....	20

Chapitre II : Généralité sur le biodiesel et la réaction de transestérification

II.1. Introduction	22
II.2. Généralité sur le biodiesel.....	22
II.2.1. Historique	22
II.2.2. Définition de biodiesel.....	23
II.2.2.1. Définition générale.....	23
II.2.2.2. Définition technique.....	23
II.2.3. L'utilisation du biodiesel.....	23
II.2.4. Le biodiesel dans le monde.....	24
II.2.5. Comparaison entre le biodiesel et le petro diésel	26
II.2.6. Coût de production du biodiesel	27
II.2.7. Les avantages et les inconvénients du biodiesel	28
II.2.7.1. Les avantages.....	28
II.2.7.2. Les inconvénients	28
II.2.8. Les méthodes de fabrications du biodiésel à partir de l'huile végétale.....	29
II.2.8.1. Pyrolyse	29
II.2.8.2. Dilution.....	30
II.2.8.3. Microémulsion.....	30
II.2.8.4. Transestérification.....	30

II.3. Généralité sur la réaction de transestérification	31
II.3.1. Historique	31
II.3.2. Définition de la Transestérification	31
II.3.3. Les différentes étapes de la production de biodiesel par transestérification	31
II.3.4. Les catalyseurs de la réaction de transestérification.....	32
II.3.4.1. Catalyseurs enzymatiques ou biocatalyses.....	33
II.3.4.2. Catalyseurs homogènes.....	33
II.3.4.2.1. Catalyseurs homogènes basiques.....	33
II.3.4.2.2. Catalyseurs homogènes acides.....	33
II.3.4.3. Catalyseurs hétérogènes.....	34
II.3.4.3.1. Catalyseurs hétérogènes basiques.....	34
II.3.4.3.2. Catalyseurs hétérogènes acides.....	35
II.3.5. Mécanisme de la réaction de transestérification	36
II.3.5.1. Mécanisme des catalyseurs basiques	37
II.3.5.2. Mécanisme des catalyseurs acide	38
II.3.6. Les différents paramètres influent la réaction de transestérification.....	39
II.3.6.1. Influence du rapport molaire alcool/huile.....	39
II.3.6.2. Influence de la température et du temps de réaction.....	40
II.3.6.3. Effet de l'agitation.....	40
II.3.6.4. Effet de la teneur en acides gras libres et en eau.....	41
II.3.6.5. Effet de quantité et du type de catalyseur.....	42
II.4. Conclusion.....	42

Chapitre III : La partie expérimentale

III.1. Introduction	44
III.2. Matériels et produits chimiques utilisés.....	44
III.2.1. Verreries et Appareillages	44
III.2.2. Produits chimiques	44
III.3. Matières premières utilisés	45
III.3.1. Huile usagée	45
III.3.1.1. Préparation de l'huile usagée.....	45
III.4. La production de biodiesel en utilisant des catalyseurs homogènes.....	46
III.4.1. Les étapes de la production de biodiesel	47

III.4.1.1. La réaction de transestérification.....	47
III.4.1.2. La décantation.....	48
III.4.1.3. Le lavage	48
III.5. La production de biodiesel en utilisant des catalyseurs hétérogènes.....	49
III.5.1. La composition des coquilles d’œufs	50
III.5.2. Préparation des coquilles d’œufs	50
III.5.3. Synthèse des catalyseurs dérivé des coquilles d’œufs	51
III.5.3.1. La calcination des coquilles d’œufs.....	51
III.5.3.2. L’imprégnation des coquilles d’œufs	52
III.6. La production de biodiesel en utilisant des catalyseurs hétérogènes.....	55
III.6.1. La centrifugation	55
III.6. La décantation	55
III.7. La production de biodiesel en utilisant des catalyseurs hétérogènes dopés par catalyseurs homogènes.....	56
III.7.1. La décantation.....	56
III.8. L’indice de réfraction de biodiesel.....	57
III.8. Conclusion.....	58

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1. Effet des paramètres opératoires sur le rendement de la réaction de transestérification.....	59
IV.1.1. Effet de choix de l’alcool.....	59
IV.1.2. Effet de la température.....	60
IV.1.3. Effet de la masse de catalyseur.....	60
IV.1.4. Effet du rapport molaire	61
IV.2. Résumé des résultats obtenus par catalyseurs homogènes.....	62
IV.3. Effet des catalyseurs hétérogènes sur le rendement de la réaction de transestérification.....	63
IV.3.1. Effet des coquilles d’œufs brutes et coquilles d’œufs calcinées.....	63
IV.3.2. Effet des coquilles d’œufs imprégnées par NaOH ou par KOH.....	64
IV.4. Effet des catalyseurs hétérogènes dopés par un catalyseur homogène sur le rendement de la réaction de transestérification.....	65

Tables des matières

IV.5. Résumé des résultats obtenus par les catalyseurs hétérogènes et les catalyseurs hétérogènes dopés par un catalyseur homogène	66
IV.6. Comparaison entre les résultats obtenus par catalyseurs homogènes et par catalyseurs hétérogènes ainsi que le mélange des deux types des catalyseurs.....	66
IV.7. L'indice de réfraction de biodiesel.....	67
Conclusion générale.....	68
Annexes.....	70
Références bibliographiques.....	73



INTRODUCTION
GENERALE



Introduction générale

Depuis la révolution industrielle, les énergies fossiles ont joué un rôle très important dans le développement et le bon fonctionnement de l'économie mondiale. Cependant, ces sources d'énergie ont deux inconvénients majeurs : elles ne sont pas renouvelables et sont polluantes.

La combustion des énergies fossiles est la principale cause des émissions de gaz à effet de serre. De plus, elle contribue à la pollution de l'air, ce qui entraîne des complications sanitaires telles que les maladies respiratoires et cardiovasculaires. La combustion des combustibles fossiles provoque également des pluies acides, qui endommagent les écosystèmes et les infrastructures. Afin de répondre à la demande énergétique croissante sans causer de dommages à l'environnement dus aux combustibles fossiles, il est essentiel d'investir dans la recherche et le développement d'énergies propres et durables.

Les biocarburants représentent une solution prometteuse pour faire face aux défis posés par les énergies fossiles, et le biodiesel, en particulier, se présente comme une alternative viable au diesel traditionnel. En utilisant diverses techniques, il est possible de fabriquer du biodiesel à partir d'huiles usagées, qui sont autrement des déchets. Le processus de transestérification est la méthode la plus performante parmi celles-ci. Grâce à ce processus, les huiles usagées peuvent être converties en un carburant propre et durable, ce qui permet de diminuer notre dépendance aux combustibles fossiles et de réduire les conséquences environnementales. En utilisant les huiles usagées de manière réutilisable, ce qui favorise une économie circulaire et une gestion plus responsable des ressources.

La réaction requiert l'utilisation d'un catalyseur homogène ou hétérogène pour se produire. À basse température, la catalyse homogène est efficace, mais elle peut entraîner la création de savon, ce qui entraîne des difficultés lors de la séparation des produits, notamment lors de la purification de la glycérine. Il est possible de contourner ces désavantages en utilisant une catalyse hétérogène. Les catalyseurs hétérogènes les plus couramment employés sont l'oxyde de calcium, qui a suscité une grande attention pour la réaction de transestérification en raison de sa forte force basique, son impact environnemental est minime en raison de sa faible solubilité dans l'alcool et de sa capacité à être préparé à partir de matières premières à bas prix. Puisque le biodiesel est de plus en plus important, il était légitime d'examiner la fabrication de ce biocarburant en utilisant la transestérification d'huiles usagées en utilisant un catalyseur

Introduction générale

hétérogène provenant des coquilles d'œufs, considéré comme un catalyseur naturel non toxique.

L'objectif de notre étude est d'explorer l'efficacité et la rapidité de la réaction de transestérification dans la production de biodiesel en utilisant des catalyseurs homogènes et hétérogènes, tout en assurant une qualité optimale du produit final. Nous examinons différentes variables qui impactent ce processus, comme la quantité de catalyseur, le rapport molaire des réactifs et la température, dans le but d'améliorer le rendement et permet de réduire les coûts de production et de rendre le biodiesel plus abordable. Ce travail est divisé en deux parties :

La première partie de ce travail explore les généralités sur les biocarburants, mettant en évidence leur importance croissante en tant qu'alternatives durables aux combustibles fossiles. Les biocarburants sont produits à partir de matières premières organiques renouvelables, principalement des huiles végétales usagées, afin de produire du biodiesel par la méthode de transestérification.

Chapitre 01 : Généralité sur les biocarburants et les huiles végétales.

Chapitre 02 : Généralité sur le biodiesel et la réaction de transestérification.

La deuxième partie nous parlons de tout ce qui concerne le travail expérimental que nous avons réalisé (la production de biodiesel par transestérification). Cette partie est divisée en 2 chapitres.

Chapitre 03 : Partie expérimentale.

Chapitre 04 : Résultats et discussions.

Et à la fin on terminera par une conclusion générale.



Chapitre I

**Généralité sur les
biocarburants et les huiles
végétales**



I.1. Introduction

Les biocarburants représentent des piliers essentiels dans la quête d'une énergie plus propre et durable. Ils ont dérivé de sources organiques telles que les plantes et offrent une alternative cruciale aux combustibles fossiles, contribuant ainsi à réduire les émissions de gaz à effet de serre et à atténuer les effets néfastes du changement climatique. Leur utilisation s'inscrit dans une perspective de transition vers une économie bas-carbone, tout en diversifiant les sources d'énergie et en renforçant la sécurité énergétique.

Au cœur de la production des biocarburants se trouvent les huiles végétales, matière première fondamentale. Ces huiles jouent un rôle crucial en fournissant les composants nécessaires à la fabrication des biocarburants, tels que le bioéthanol et le biodiesel. Leur transformation offre une perspective prometteuse pour réduire la dépendance aux combustibles fossiles tout en favorisant le développement rural et en stimulant les économies locales.

Dans ce chapitre, nous explorons en profondeur les biocarburants et les huiles végétales, en tant que matières premières cruciales dans la fabrication des biocarburants. Nous examinons les différents types de biocarburants ainsi que leur classification, tout en mettant en lumière leurs utilisations variées, leurs avantages et inconvénients. Parallèlement, nous analysons la composition des huiles végétales. En outre, nous discutons des paramètres physicochimiques des huiles végétales, en mettant en évidence leurs avantages et leurs impacts dans le contexte des biocarburants. En comprenant ces aspects fondamentaux, nous sommes en mesure d'appréhender de manière plus approfondie le rôle et les implications des biocarburants et des huiles végétales dans la transition vers une économie plus durable.

I.2. Généralité sur les biocarburants

I.2.1. Historique

L'histoire des biocarburants a commencé il y a plus d'un siècle lorsque R. Diesel (1858-1913), l'inventeur du moteur diesel qui porte son nom, utilisait l'huile d'arachide comme carburant. Il écrivait vers 1912 : « L'utilisation d'huiles végétales dans les moteurs Diesel peut paraître négligeable à l'heure actuelle. Cependant, au fil du temps, ces huiles pourraient acquérir une importance comparable à celle des produits pétroliers ou dérivés du charbon que nous utilisons aujourd'hui » [1].

Chapitre I : Généralité sur les biocarburants et les huiles végétales

Jusqu'à présent, les biocarburants étaient produits à partir de cultures vivrières telles que le tournesol, le soja, le colza, le blé, la betterave sucrière, la canne à sucre et d'autres produits alimentaires. En conséquence, les prix des denrées alimentaires ont atteint des niveaux jamais vus depuis les années 1970, ce qui constitue un danger pour la sécurité alimentaire des pauvres du monde [2].

I.2.2. Définition de biocarburants

Les biocarburants sont des fluides produits à partir de matières organiques non fossiles, dérivées de la biomasse ou de matières premières, considérées comme la fraction biodégradable des produits, déchets et résidus de l'agriculture, de la foresterie et des industries connexes, et les parties biodégradables de la partie de dégradation des déchets industriels et municipaux [4]. Le terme biocarburant est générique et comprend le bioéthanol, le biodiesel, la bio-huile, le biogaz, biométhanol, biodiméthyléther, bio-ETBE, bio-MTEBE, biocarburants synthétiques, liquides de Fischer-Tropsch et le bio-hydrogène et les huiles végétales purs [4 ; 5].

Le bioéthanol et le biodiesel représentent les biocarburants les plus couramment produits, pouvant être synthétisés à partir de la biomasse grâce à des processus de catalyse chimique ou biologique. L'éthanol, dérivé de l'amidon ou d'autres formes de sucres, est obtenu à partir de cultures telles que le maïs, la canne à sucre, la pomme de terre, le sorgho, et plus récemment, le manioc. Quant au biodiesel, principalement produit en Allemagne et en France par la transestérification des huiles extraites du colza, du tournesol, du soja ou de l'huile de palme, un processus qui utilise de l'éthanol ou du méthanol [6].

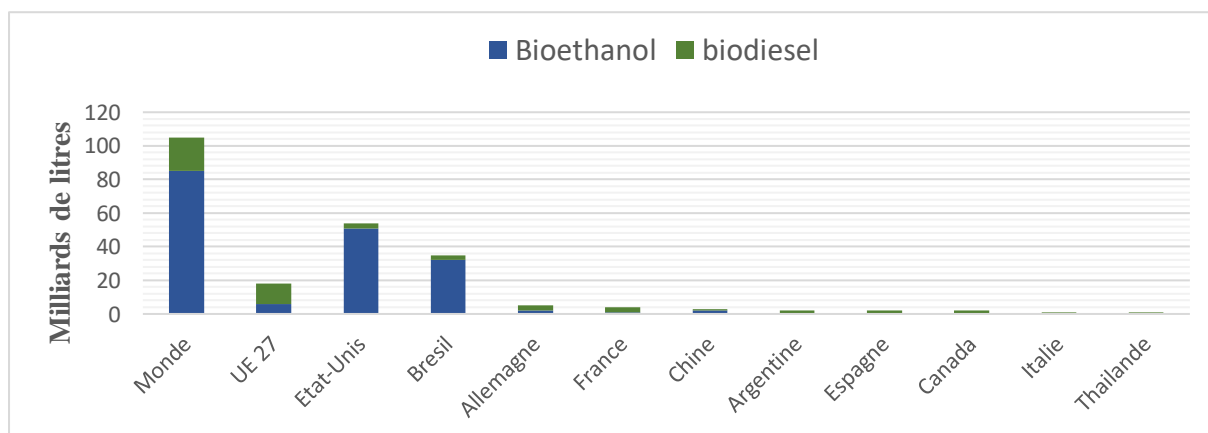


Figure I.1 : Graphique des dix premiers producteurs mondiaux de biocarburants en 2010 [7].

Chapitre I : Généralité sur les biocarburants et les huiles végétales

Les biocarburants sont une source d'énergie renouvelable qui ouvre la voie au développement durable. Ils sont généralement considérés comme bénéfiques pour l'environnement car ils contribuent à réduire les émissions de gaz à effet de serre, améliorant ainsi la qualité de l'air [8]. De plus, leur capacité à remplacer les combustibles fossiles offre des opportunités de réduire la dépendance énergétique, ce qui peut contribuer à stabiliser les économies.

I.2.3. Les type des biocarburants

I.2.3.1. Le bioéthanol

Le bioéthanol est issu de la fermentation alcoolique de sucres simples par des levures ; les sucres simples doivent être obtenus à partir de la biomasse. Les sources de matières premières pour la production de bioéthanol sont :

- ➡ Les sucres simples ou amidons hydrolysés (dégradés) issus de plantes alimentaires (canne à sucre, maïs, etc.) ce sont des carburants agricoles.
- ➡ Divers résidus végétaux (résidus forestiers, copeaux de scierie ou de papeterie, etc.) riches en cellulose (éthanol cellulosique) ; la cellulose peut être hydrolysée en sucres simples fermentescibles.

L'éthanol obtenu par fermentation a des propriétés inflammables et peut être mélangé à des carburants conventionnels. Les alcools sont utilisés comme additifs dans certains carburants, tandis que dans d'autres cas, ils sont utilisés comme matières premières pour fabriquer des carburants spécifiques pour les moteurs conçus à cet effet [9].

I.2.3.2. Le biodiesel (*biogazol*)

Le biodiesel est un biocarburant utilisé dans les moteurs diesel et issu de la conversion de lipides (huiles végétales et graisses animales) en carburant. Les sources de matières premières les plus couramment utilisées pour fabriquer du biodiesel sont :

- ➡ L'huile végétale, vierge ou usagée, c'est aussi un carburant agricole.
- ➡ Huile extraite d'algues ou de microalgues (carburant d'algues).
- ➡ Graisses animales (relativement rarement utilisées).

Chapitre I : Généralité sur les biocarburants et les huiles végétales

Le biodiesel est très similaire au diesel classique et peut être utilisé sans modifications majeures du moteur ; c'est un carburant prometteur et moins polluant. Actuellement, il est souvent ajouté au diesel classique dans des proportions variables [10].

I.2.3.3. Le biogaz

Le biogaz est un produit gazeux obtenu à partir de la biomasse par différents procédés ; ils sont produits par fermentation (digestion microbienne dans des conditions anaérobies) de matière organique. Cela se traduit principalement par la production de méthane, de monoxyde de carbone et d'hydrogène. Sa production peut également être réalisée par gazéification du bois ou par méthanisation des déchets [11].

De même, le biogaz est produit par certains processus naturels (digestion des ruminants et décomposition naturelle dans les zones marécageuses). Cependant, les ressources générées par l'activité humaine sont également importantes, non seulement comme déchets mais aussi comme matières premières pour la production d'énergie ; ces sources de biogaz sont les déchets solides provenant des décharges sanitaires ou techniques ou encore les boues des stations d'épuration des eaux usées [12].

I.2.3.4. La bio-huile

Il s'agit de produits liquides issus de la solvolysé ou de la pyrolyse de la biomasse (bois, huiles végétales et graisses animales). La bio-huile est un mélange complexe contenant des composés appartenant à de nombreuses classes chimiques différentes, telles que des acides carboxyliques, des esters, des alcools, des aldéhydes, des cétones, des phénols, des alcènes et des composés aromatiques. De plus, la biohuile est facile à stocker et à transporter et peut être utilisée comme biocarburant ou dans la fabrication de produits chimiques de grande valeur [13 ; 14].

I.2.4. Classification

Les biocarburants sont généralement classés en trois générations en fonction de l'origine de la biomasse utilisée et des procédés de transformation associés [15].

La première génération utilise des produits végétaux pour produire du bioéthanol et du biodiesel, tandis qu'une filière basée sur le biogaz (biométhane) peut remplacer le gaz

Chapitre I : Généralité sur les biocarburants et les huiles végétales

naturel. **La deuxième génération** exploite la plante entière ou des parties spécifiques de plantes dédiées à la production de biocarburants, telles que le miscanthus miscanthus (herbe à éléphant). **La troisième génération**, les algocarburants, est produite à partir d'algues, considérées comme potentiellement plus efficaces que les plantes terrestres. Cette évolution vers de nouvelles générations est principalement motivée par le souci de ne pas concurrencer les cultures destinées à l'alimentation humaine ou animale [16].

I.2.4.1. Biocarburants de première génération

Les biocarburants de première génération sont des agrocarburants fabriqués à partir de cultures traditionnellement destinées à l'alimentation humaine ou animale, notamment les organes de réserve des plantes oléifères ou riches en sucres.

Le biocarburant de première génération le plus utilisé est l'éthanol, dont la production est dominée par le Brésil et les États-Unis. Il est obtenu par fermentation de sucres simples de plantes (cane à sucre et betterave sucrière) ou d'amidon de céréales (maïs et blé). Il peut être mélangé directement à l'essence à des niveaux allant de 5 à 26%, pour être utilisé dans les véhicules dits flexibles qui ont été introduits avec succès au Brésil [17].

Un autre biocarburant de première génération le plus connu et le plus consommé est le biodiesel produit à partir de plantes oléagineuses par transestérification ou pyrolyse, comme celui synthétisé à partir de l'huile de colza en Allemagne et de l'huile de palme en Malaisie [18].

Les biocarburants de première génération étaient produits à partir de cultures alimentaires transformées en énergie plutôt qu'en nourriture. Cette utilisation entrerait directement en concurrence avec la production alimentaire, affectant ainsi l'offre et les prix des denrées alimentaires dans le monde. De plus, plusieurs études ont souligné les impacts négatifs de ces biocarburants, notamment une concurrence accrue pour les ressources agricoles et une augmentation des émissions de gaz à effet de serre dues aux conditions de production et de distribution. Ces facteurs peuvent conduire à des perturbations des écosystèmes naturels et des systèmes alimentaires [17].

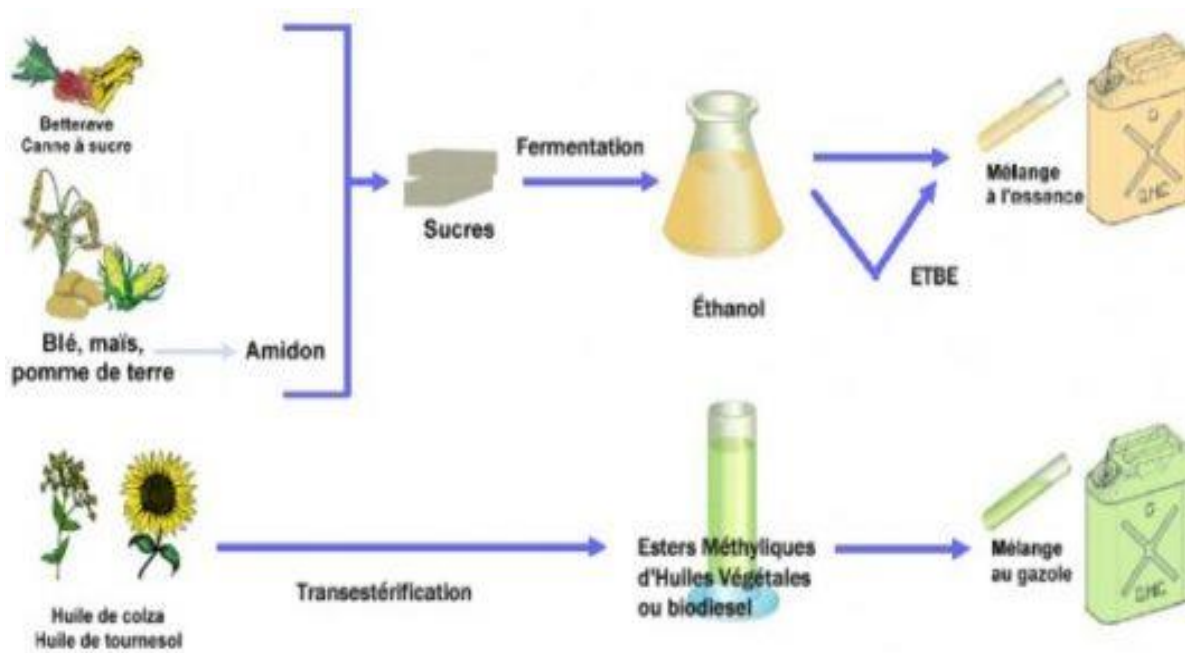


Figure I.2 : Filière de production des biocarburants de première génération. (Source : IFPEN).

I.2.4.2. Biocarburants de deuxième génération

Les biocarburants de deuxième génération sont obtenus à partir de biomasse dédiée à des usages non alimentaires et nécessitent des exigences de qualité moindres pour les terres arables et l'eau. Il s'agit de la biomasse lignocellulosique (lignine et cellulose) [18]. Plus précisément, cela concerne les déchets organiques provenant de parties non comestibles de plantes, les déchets, les résidus de récoltes agricoles, les activités forestières et les déchets municipaux [19]. Cela permettrait de valoriser la paille, les tiges, les feuilles et même les plantes à croissance rapide (miscanthus et jatropha), dont les huiles ne sont pas comestibles et qui suscitent un large engouement dans la communauté scientifique en raison de leur grand potentiel de production de biodiesel.

Le principal avantage des biocarburants de cette génération réside dans leur capacité à atténuer la délicate dualité entre la production de denrées alimentaires et celle de biocarburants, tout en offrant, une exploitation plus efficace des terres agricoles [15].

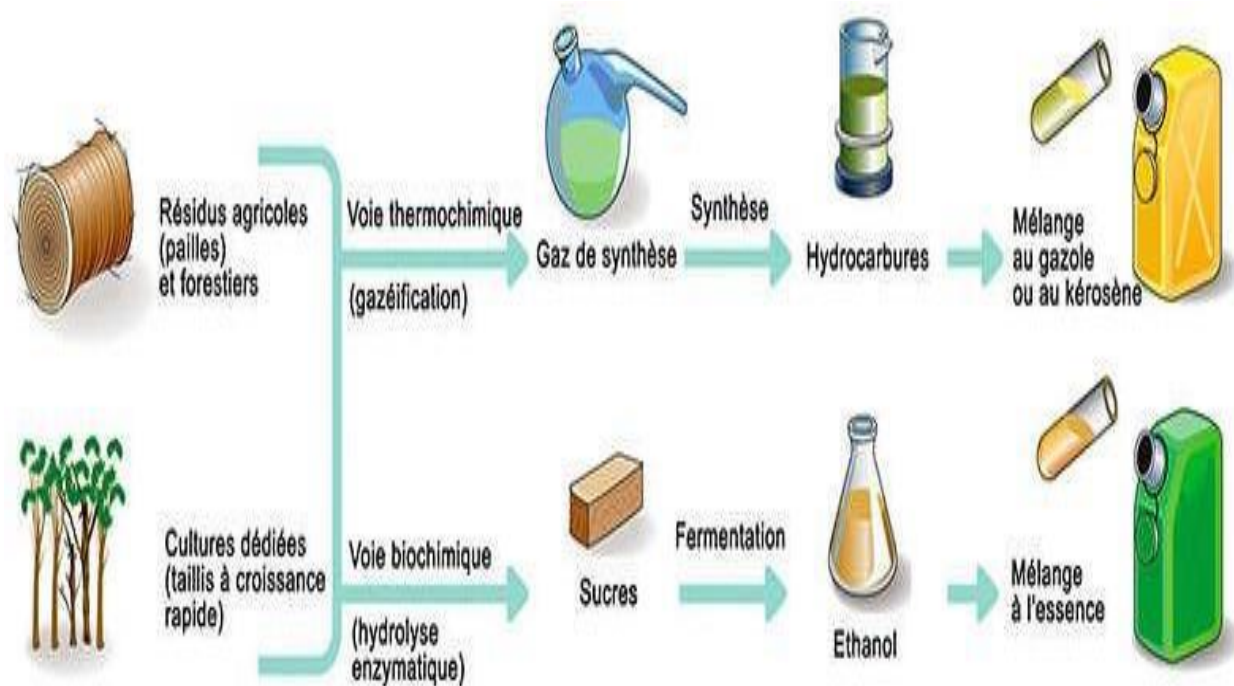


Figure I.3 : Biocarburants de deuxième génération tirés de déchets de l'agriculture et de l'exploitation forestière. (Source : IFPEN) [20].

I.2.4.3. Biocarburants de troisième génération

Les biocarburants dits de troisième génération, dérivés de micro-organismes et de microalgues, apparaîtront comme une option, évitant les principaux inconvénients propres aux biocarburants de première et deuxième génération. Des progrès récents ont montré que des espèces microbiennes telles que les levures, les champignons et les micro-algues peuvent être utilisées pour produire du biodiesel, car ces organismes peuvent biosynthétiser et stocker de grandes quantités d'acides gras, similaires à ceux trouvés dans les huiles végétales. Les algues comptent parmi les formes de vie les plus anciennes sur Terre ; elles sont présentes dans presque tous les écosystèmes, se présentent sous une grande variété d'espèces et ont les taux de croissance les plus élevés de tout le règne végétal ; elles sont adaptées à des conditions environnementales très différentes.

Les cellules d'algues sont des usines biochimiques miniatures qui absorbent le dioxyde de carbone et produisent des lipides, des protéines et des glucides. De plus, elles sont beaucoup plus actives sur le plan photosynthétique que les plantes terrestres et donc plus productives. De nombreuses études visent à déterminer les conditions optimales pour produire de l'huile à partir

Chapitre I : Généralité sur les biocarburants et les huiles végétales

d'algues ont donné des résultats prometteurs. En fait, la production d'huile par hectare serait 30 fois supérieure à celle des cultures oléagineuses conventionnelles. Certains obstacles doivent cependant être surmontés, comme la forte dépendance de la production d'algues au rayonnement solaire, qui limite leur développement dans les zones ensoleillées (procédé extensif), à moins d'installer des photobioréacteurs fermés où les paramètres physico-chimiques sont contrôlés (procédé intensif). Cependant, la mise en œuvre industrielle de la production de biocarburants à partir des micro-algues reste à confirmer [21 ; 19].

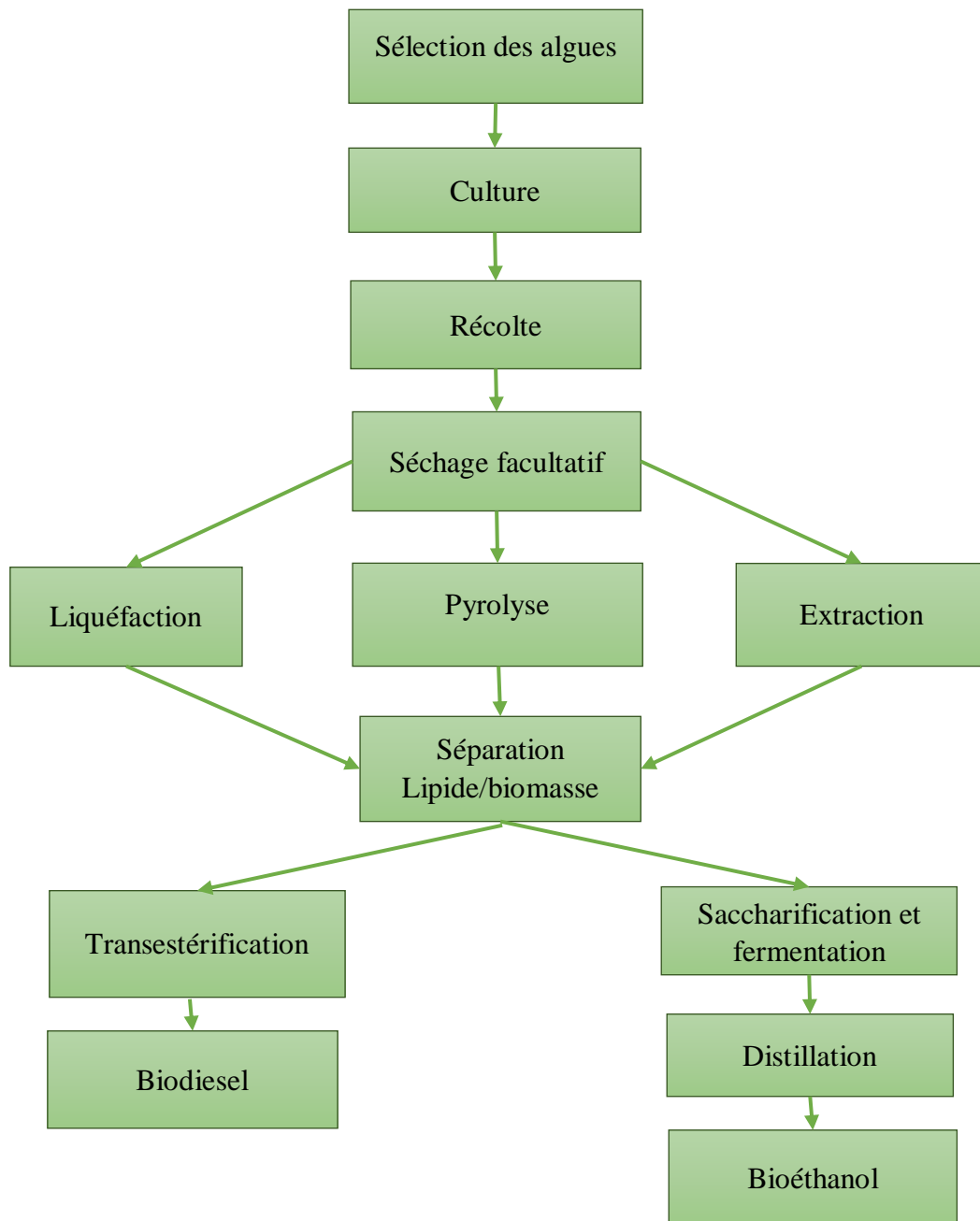


Figure I.4 : Différentes étapes de la fabrication du biocarburant micro-algal [22].

Chapitre I : Généralité sur les biocarburants et les huiles végétales

Néanmoins, dans ce travail, nous nous concentrerons sur des concepts théoriques relatifs aux biocarburants de première génération

I.2.5. Utilisations des biocarburants

I.2.5.1. Dans le secteur des transports

Les biocarburants sont actuellement le seul substitut direct au pétrole, et en quantités importantes. Actuellement, ces carburants peuvent être utilisés dans les véhicules existants sans modifications pour les mélanges à faible teneur en biocarburants et avec des modifications à coût modeste pour les mélanges à teneur plus élevée. La EC dans la directive pour les Energies Renouvelables a fixé un objectif de 10 % d'énergies renouvelables pour les transports 2020. La consommation de biocarburants en Europe n'étant plus marginale, des discussions sur la durabilité de ces biocarburants ont émergé. À l'issue de ces discussions, Il est apparu clairement que les politiques devaient garantir le déploiement durable des biocarburants dans les transports, en réduisant les émissions de GES, en diminuant la dépendance au pétrole et en améliorant la qualité de l'air [23].

I.2.5.2. Dans moteurs à allumage par compression

Les biocarburants de 2^{ème} génération utilisent des méthodes de conversion avancées et complexes, mais ils génèrent des hydrocarbures synthétiques qui sont utilisés de la même manière que les carburants pétroliers.

Les biocarburants de 1^{ère} génération proviennent de procédés simples et universels, mais leur production diffère de celle des produits pétroliers. Il sera nécessaire de traiter le biodiesel d'huile algale avec le biodiesel d'huiles végétales terrestres. Il est important de souligner que l'obtention des lipides avant la transestérification demeure encore complexe [23].

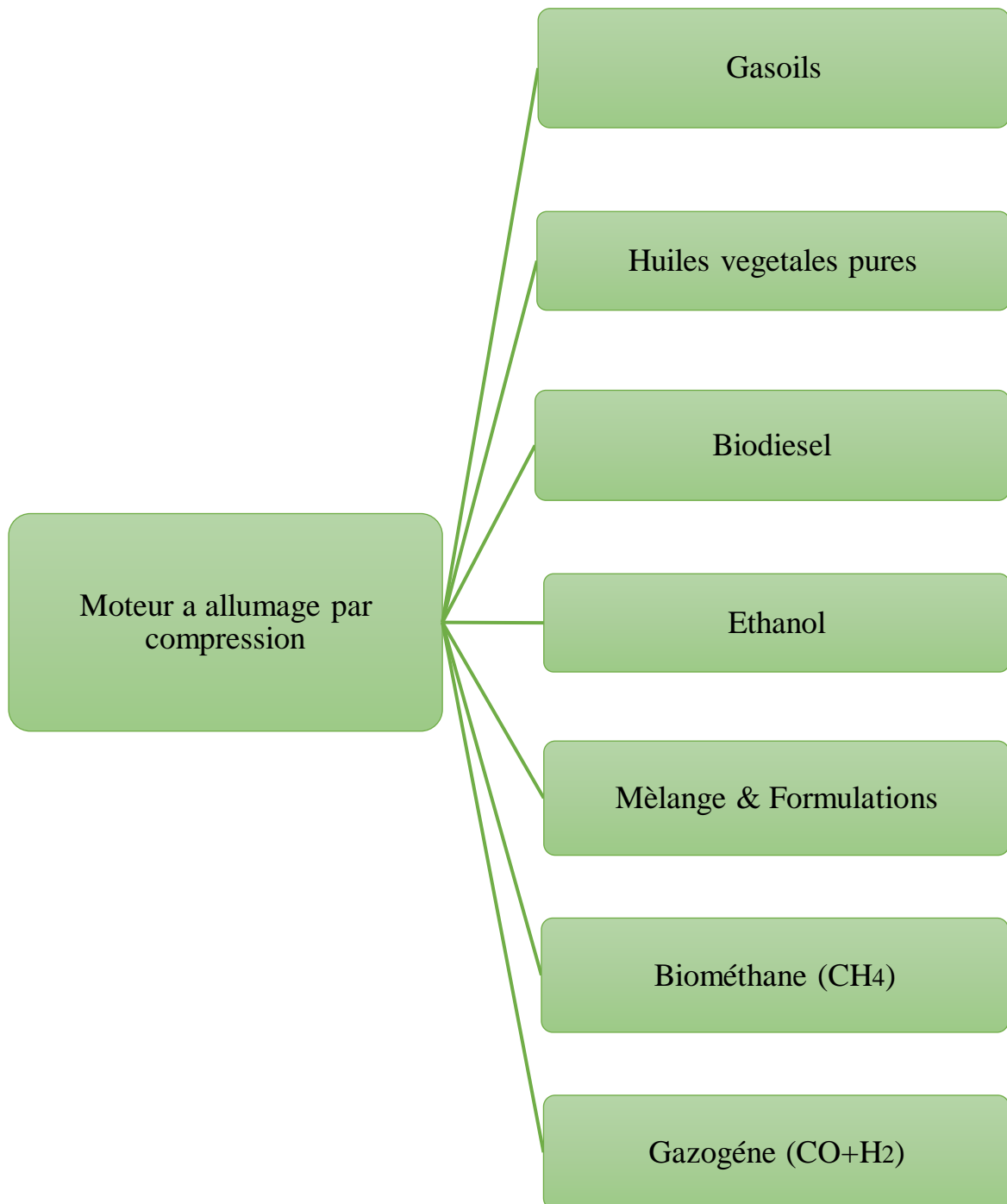


Figure I.5 : *Différents biocarburants utilisables dans les moteurs à allumage par compression. [23].*

I.2.6. Les avantages et les inconvénients des biocarburants

Les principaux avantages et les inconvénients des biocarburants se résument dans le (tableau I.1).

Tableau I.1 : Les principaux avantages et les inconvénients du biocarburant [24].

Les avantages	Les inconvénients
<ul style="list-style-type: none">- Source renouvelables.- Réduire les émissions de (GES) et les consommations d'énergie non renouvelable est juste.- Produisent moins de substances polluantes comme le soufre (responsable des précipitations acides), les suies et les particules fines.- Ils offrent la possibilité de varier les sources d'énergie et de diminuer la dépendance à l'or noir, tout en valorisant les ressources domestiques.	<ul style="list-style-type: none">- La demande croissante en biocarburants a entraîné une hausse des prix mondiaux des céréales et des oléagineux.- Ils requièrent beaucoup d'énergie, sont coûteux à cultiver, à collecter et à convertir.- Une compétition redoutable se crée entre les cultures énergétiques et les cultures alimentaires.- Les biocarburants provenant de cultures énergétiques peuvent représenter une menace pour les écosystèmes et les puits.

I.2.7. Effets des biocarburants sur l'environnement

Selon une étude, il a été démontré que les biocarburants ont un effet bénéfique sur l'environnement, à la différence des combustibles fossiles qui génèrent une production élevée (72%) de GES (CO₂, NO₂ et SO₂). Contrairement aux biocarburants, qui réduisent les émissions de GES de 65% à 40%. Puisque la combustion des deux types de combustibles a des conséquences différentes de celles présentées dans la figure I.6, les combustibles fossiles génèrent du CO₂ toxique dans l'atmosphère, ce qui entraîne le réchauffement de la planète. En revanche, les biocarburants brûlent de manière plus efficace car ils contiennent des atomes d'oxygène dans leur formule chimique, ce qui entraîne l'émission de carbone. Les plantes absorbent le CO₂ dans le processus de photosynthèse. Par conséquent, les biocarburants sont considérés comme plus écologiques [25].

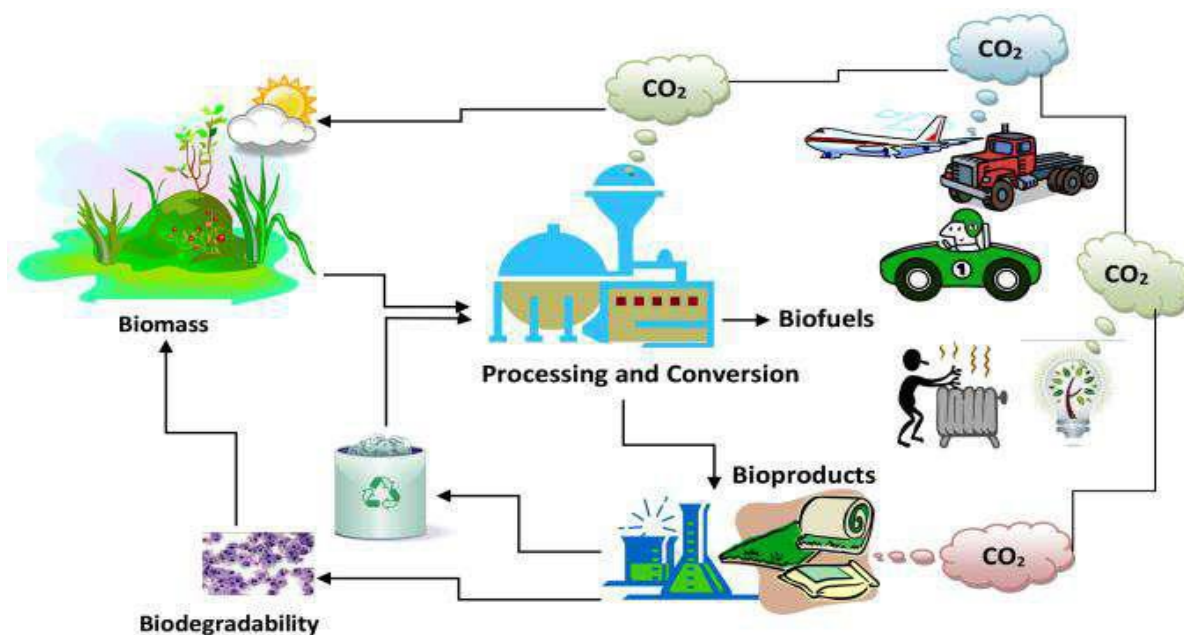


Figure I.6 : Cycle de vie de la biomasse pour les biocarburants [22].

I.3. Généralité sur les huiles végétales

Les huiles végétales jouent un rôle essentiel dans la satisfaction des besoins nutritionnels de l'homme, et cela est expliqué par le fait que 74 % des ressources mondiales en matières grasses proviennent des graines et des fruits oléagineux [26 ; 27]. En outre, les sept principales huiles comestibles en importance à l'échelle mondiale (soja, palme, canola /colza, tournesol, coton, arachide, coco) ont connu une augmentation de plus de 50 % depuis 1994-1995, pour atteindre un volume prévu de 107 millions de tonnes entre 2004 et 2005 [28].

I.3.1. Définition

Les huiles et les graisses, qui font partie de la catégorie des lipides, sont des substances qui ne sont pas solubles dans l'eau mais qui sont très solubles dans des solvants organiques comme les hydrocarbures. Au fil du temps, leur utilisation s'est étendue, englobant des domaines tels que l'agriculture et l'industrie. Même si elles sont couramment employées dans l'alimentation, une part croissante est maintenant utilisée dans des domaines non alimentaires, comme les carburants ou l'industrie chimique depuis le début du XXe siècle [29].

Les huiles sont les aliments qui contiennent la plus grande quantité d'énergie (37 kJ/g par rapport aux sucres). Elles sont principalement composées de triglycérides [30]. Les

Chapitre I : Généralité sur les biocarburants et les huiles végétales

triglycérides sont des composés triesters composés de glycérol et d'acides gras (99%). Ils peuvent être saturés (AGS), dépourvus de doubles liaisons, monoinsaturés (AGMI), avec une seule double liaison, et polyinsaturés (AGPI), avec deux, trois (ou plus) doubles liaisons. La composition en acides gras de certaines huiles végétales est illustrée dans le tableau [31].

Tableau I.2 : Compositions en acides gras de quelques huiles végétales (en% du total des acides gras) [32].

	Arachide	Colza	Mais	Olive	Tournesol	Soja
AGS	19	8	13	15	12	16.5
AGMI	56	62	29	77	23	25.5
AGPI	24.8	21	57.5	7.4	64.8	58

Les huiles et graisses alimentaires peuvent être classées en différentes catégories :

- ➡ Les huiles végétales liquides telles que l'huile d'arachide, de colza, de germes de maïs, de tournesol, de soja et d'olive,
- ➡ Les huiles végétales concrètes (graisses) comme le coprah (issu de la noix de coco) et l'huile de palme.
- ➡ Les huiles et graisses d'origine animale telles que le saindoux, la suif, l'huile de cheval et la graisse d'oie [33].

I.3.2. Composition chimique des huiles végétales

L'huile végétale est constituée essentiellement de lipides qui constituent les matières grasses Parmi celles-ci on distingue :

- ➡ Les lipides simples.
- ➡ Les lipides complexes.
- ➡ La partie insaponifiable.

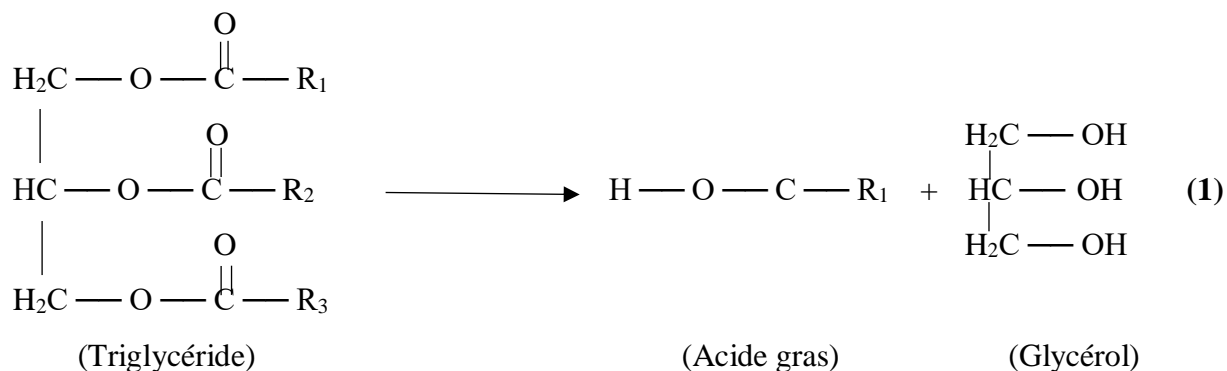
✓ Les lipides simples

Ils sont constitués essentiellement de triglycérides (addition d'acides gras et de glycérol) [34]. Les acides gras libres sont les produits de l'hydrolyse des triacylglycérols. Ces composés

Chapitre I : Généralité sur les biocarburants et les huiles végétales

dérivés peuvent être obtenues aussi par action d'enzymes (lipases) sur les phospholipides. Il faut noter aussi la présence de diglycérides et monoglycérides dans l'huile.

Voici la réaction de décomposition des triglycérides :



✓ Les lipides complexes

Ce sont des lipides qui en plus du carbone, de l'hydrogène, et de l'oxygène présentent En plus, soit du soufre, soit du phosphore, soit de l'oxygène. Celles présentant du phosphore Sont appelées phospholipides. Ce sont de grosses molécules contrairement aux acides gras Libres de petites tailles [35].

✓ La partie insaponifiable

Ce sont les composés présentes en solution après action du corps gras sur une base (KOH par exemple), plus précisément la partie hydrophobe des phospholipides appelées Phosphatides. On peut citer les cires, les stérols. Ces derniers étant présents en faible quantité dans les huiles végétales pures [35].

I.3.3. Les différentes utilisations des huiles végétales

L'huile végétale est actuellement largement utilisée dans de nombreux domaines, y compris l'alimentation, les cosmétiques, la pharmacie et l'énergie, ainsi que dans la production de biocarburants (par la fabrication de biodiesel, l'utilisation de mélanges d'huile et de gazole et l'utilisation directe des huiles végétales comme carburants) [43]. Dans l'industrie alimentaire, elles sont utilisées pour la friture et l'assaisonnement. Ces huiles sont utilisées dans la production de savons et de détergents cosmétiques. En pharmacie, elles sont incluses dans les

Chapitre I : Généralité sur les biocarburants et les huiles végétales

produits de beauté et les crèmes. Finalement, dans le domaine de l'énergie, elles jouent un rôle dans la génération d'électricité et de biocarburants, offrant ainsi une variété d'utilisations.

I.3.4. Huiles alimentaires usagées

Les huiles alimentaires usagées désignent les résidus de matières grasses, principalement d'origine végétale, utilisés lors des opérations de friture pour l'alimentation humaine, dans les industries agroalimentaires ou dans les restaurants, ainsi que par les particuliers [44].

Les matières grasses utilisées dans les huiles alimentaires sont généralement figées à température ambiante, et elles sont contaminées par de l'eau et des impuretés de différentes natures [45].

I.3.5. Différentes huiles végétales utilisées en Algérie

Il existe une multitude de marques d'huiles alimentaires disponibles sur le marché algérien, et la composition végétale de ces huiles est présentée dans le tableau suivant :

Tableau I.3 : Différentes huiles végétales utilisées en Algérie [46].

Type de marque	Nature de l'huile
Huile Elio	80% soja, 20% tournesol
Huile Fleurial	100% tournesol
Huile Afia	95% soja, 5% maïs
Huile Olèor	100% soja
Huile Bonale	100% soja
Huile Lynor	90% soja, 10% palme
Huile Safia	100% soja

I.3.6. L'huile de friture

La friture joue un rôle crucial dans la préparation, la transformation et la stabilisation des aliments comme souligné par [47]. L'huile est soumise à différentes réactions chimiques complexes lors de la friture, comme l'oxydation, la polymérisation et l'hydrolyse. Ces réactions contribuent à la saveur, à la couleur et à la texture des aliments frits, mais peuvent également

Chapitre I : Généralité sur les biocarburants et les huiles végétales

avoir un impact négatif sur leur qualité, leur valeur nutritionnelle et leur sécurité alimentaire [48].

Le code 20.1.8 est utilisé pour classer les huiles de friture dans la catégorie des déchets spéciaux selon le Décret exécutif n° 06-104 du 28 février 2006 de la loi Algérienne [49].

I.3.7. Valorisation des huiles de friture usagées

Il serait possible de diminuer les importations d'hydrocarbures fossiles en valorisant les huiles de cuisson usagées. Afin de préserver l'environnement, des organismes indépendants dans de nombreux pays rassemblent les (HU). Après avoir été collectées, les huiles usagées provenant de diverses sources sont mélangées et présentent des variations significatives en ce qui concerne leur composition chimique, leurs qualités nutritionnelles et sanitaires en fonction de la disponibilité.

Après avoir été récoltées, ces graisses sont éliminées de l'eau et des substances solide. Le résultat obtenu est désigné sous le nom de matière première secondaire (SMP). Il est possible d'utiliser ces graisses dans l'alimentation des animaux. De plus, ils peuvent servir de carburant, comme dans les cimenteries, ou être convertis en biocarburant pour les moteurs diesel grâce à la transestérification [50]. Un exemple de collecte et de traitement des huiles végétales usagées est illustré dans la figure I.7.



Figure I.7 : Procédé de collecte et de traitement des HU.

I.3.9. Impact des huiles usagées

I.3.8.1. Impact des huiles usagées sur l'environnement

✓ Impact sur l'air

À moins qu'elles ne soient mélangées ou éliminées avec les déchets ménagers, les HU ont un impact limité sur la qualité de l'air, entraînant des émissions atmosphériques polluantes [51].

✓ Impact sur le sol

Les HU altèrent la composition chimique du sol et le rendent infertile lorsqu'elles sont déversées dans la nature [51].

✓ Impact sur l'eau

De par leur toxicité, les huiles ont divers effets sur l'eau. En raison de leur densité inférieure à celle de l'eau, ces huiles flottent à la surface, formant une couche imperméable qui empêche la pénétration de l'oxygène, asphyxiant la flore et la faune aquatique. Une partie de ces huiles adhère aux branchies et à la peau des poissons, perturbant ainsi leur mode de vie [51].

I.3.8.2. Impact des huiles usagées sur l'économie.

Les effets de ces huiles ne sont pas limités à l'environnement, car chaque dommage a un impact sur l'économie. Il faut beaucoup d'argent pour réparer les canaux obstrués ou bouchés. Les STEP consomment de l'énergie lors du processus de déshuilage. De plus, la décontamination d'un sol ou d'une rivière touchée par ces huiles peut être très coûteuse.

I.3.8.3. Impact des huiles usagées sur la santé

✓ Réactions de dégradation des huiles de friture

Au cours de leur utilisation, les huiles de friture subissent une dégradation permanente à des températures élevées de 170°C, en présence d'eau et d'oxygène. La formation d'une variété de produits est caractéristique de ce processus de dégradation, y compris les AGL, les acides gras oxydés, les mono- et di-glycérides, les cétones, les aldéhydes, les alcools, les triglycérides oxydés, les dimères et trimères de triglycérides, les monomères cycliques et d'autres produits, etc.

Certains de ces produits sont des composés polaires. Il est important de noter que si le taux de composés polaires dépasse les 25 %, il devient préoccupant. La formation de ces composés polaires présente un risque cancérigène pour la santé humaine [52].

✓ Réaction d'oxydation

Les huiles de friture peuvent provoquer des arômes et des changements de couleur indésirables tant dans les huiles elles-mêmes que dans les produits frits lorsqu'elles sont exposées à l'oxygène de l'air. Ces composés d'oxydation proviennent de la dégradation des hydroperoxydes, qui sont les composés d'oxydation principaux. En raison de l'émergence de composés radicalaires issus de l'oxydation des TG présents dans le bain de friture, les réactions en chaîne responsables de leur formation sont autocatalytiques [53].

I.4. Conclusion

En conclusion, Les biocarburants et les huiles végétales ont fait l'objet de nombreuses recherches et d'utilisations en tant qu'alternatives aux énergies fossiles. Malgré leur capacité à diminuer les émissions de gaz à effet de serre et la dépendance aux combustibles fossiles, ils soulèvent également des problèmes environnementaux et sociaux tels que la concurrence avec l'agriculture alimentaire, la déforestation et la sécurité alimentaire. Il est donc essentiel d'évaluer

Chapitre I : Généralité sur les biocarburants et les huiles végétales

attentivement leur utilisation, en prenant en considération les conséquences sur l'environnement, l'économie et les communautés locales. Il est essentiel d'adopter des approches durables et équilibrées afin de maximiser les bénéfices des biocarburants et des huiles végétales tout en réduisant au minimum leurs désavantages.



Chapitre II

**Généralité sur le biodiesel et
la réaction de
transestérification**



Chapitre II : Généralité sur le biodiesel et la réaction de transestérification

II.1. Introduction

Face à la demande croissante en énergie et à la nécessité de réduire la dépendance au pétrole. Le biodiesel est une solution prometteuse, produit à partir des ressources renouvelables et grâce à la méthode de transestérification, nous pouvons convertir efficacement les huiles et les graisses en biodiesel, offrant ainsi une option durable et respectueuse de l'environnement.

Ce chapitre débutera en mettant en lumière le biodiesel en tant que source d'énergie renouvelable et durable, susceptible de remplacer les énergies fossiles traditionnelles. Nous explorerons ses diverses applications et son rôle crucial dans la transition énergétique. Ensuite, nous examinerons les différentes méthodes de production de biodiesel, en mettant particulièrement l'accent sur la transestérification.

La méthode de transestérification est largement considérée comme la plus efficace. Dans ce chapitre, nous examinerons en détail les différents types de catalyseurs utilisés dans le processus de transestérification, ainsi que leur mécanisme d'action. En outre, nous explorerons les paramètres qui influencent la réaction, afin de mieux comprendre et optimiser le processus de production de biodiesel.

II.2. Généralité sur le biodiesel

II.2.1. Historique

Les huiles végétales ont une histoire assez longue. En 1893, Rudolf Diesel a utilisé de l'huile d'arachide pour le premier test d'un moteur fonctionnant à l'huile végétale. Cependant, la demande de biocarburants est restée relativement faible pendant de nombreuses années en raison de prix bas et d'autres facteurs. Lors des crises énergétiques pendant et après la Seconde Guerre mondiale, ainsi que lors des crises énergétiques des années 1970-1980, l'intérêt pour l'utilisation du biodiesel a été ravivé [54].

Au cours des dernières décennies, La perception du biodiesel a considérablement changé dans de nombreux pays et la production de ce carburant a considérablement augmenté [55]. Le biodiesel est devenu une alternative plus économique et respectueuse de l'environnement en raison du taux d'épuisement des combustibles fossiles et de l'effet de serre [56]. La nécessité de diminuer la dépendance aux combustibles fossiles, de réduire les

Chapitre II : Généralité sur le biodiesel et la réaction de transestérification

émissions de gaz à effet de serre et de favoriser des sources d'énergie plus durables ont contribué à cette évolution.

Le biodiesel a donc gagné en popularité en tant que carburant alternatif car il offre une solution plus écologique pour répondre aux besoins énergétiques tout en contribuant à réduire les réserves de combustibles fossiles et à atténuer les problèmes liés au changement climatique [54].

II.2.2. Définition de biodiesel

II.2.2.1. Définition générale

Le biodiesel est un combustible renouvelable et biodégradable qui représente une alternative respectueuse de l'environnement au diesel. Il est un biocarburant car il est composé de monoesters d'acides gras saturés et insaturés avec une longue chaîne carbonée [57]. Le biodiesel est un biocarburant fabriqué à partir de biolipides végétaux ou animaux. Ce sont principalement des triglycérides (TAG), ils peuvent avoir des teneurs élevées en eau et en acides gras libres selon leur origine. En général, le biodiesel est produit par un processus chimique connu comme transestérification, par laquelle les triglycérides réagissent avec alcools, en présence d'un catalyseur, pour produire des acides gras alkyle esters. Un sous-produit de la transestérification est la glycérine, également connue sous le nom de glycérol [58 ; 59].

II.2.2.2. Définition technique

L'ASTM publie des normes techniques pour les matériaux, les produits, les systèmes et les services, définit le biodiesel comme « un carburant composé d'esters monoalkyliques d'acides gras à longue chaîne dérivés d'huiles végétales ou de graisses animales, désigné B100 ». Le Congrès a adopté une définition similaire de "diesel issu de la biomasse", mais a ajouté l'exigence que les émissions de carburant doivent être au moins 50 % inférieures aux GES de référence du cycle de vie [59].

II.2.3. L'utilisation du biodiesel

Malgré sa disponibilité en tant que seule substance, le biodiesel est fréquemment mélangé avec du diesel provenant du pétrole, ce qui donne lieu à des mélanges appelés « Bxx » où le pourcentage de biodiesel dans le mélange est indiqué par l'abréviation « xx ». Des exemples de ces mélanges sont courants sur le marché, tels que le B2, le B5, le B20 et le B100.

Chapitre II : Généralité sur le biodiesel et la réaction de transestérification

La mise en œuvre du B5 sur des véhicules diesel ne devrait généralement pas causer de dommages au moteur ou au système de carburation. La majorité des fabricants autorisent l'utilisation du biodiesel dans les moteurs, en particulier les modèles plus récents. Pour éviter l'annulation de la garantie du fabricant, il est nécessaire que le biodiesel utilisé soit conforme aux normes ASTM ou EN. En ce qui concerne les modèles de moteurs [69].

❖ D'autres applications du biodiesel

Le biodiesel peut être utilisé dans divers secteurs, notamment [70] :

- ➡ Le transport routier comprend des parcs de voitures, des camions lourds, des autobus scolaires et des autobus de transport en commun.
- ➡ Hors route : Matériel agricole, matériel de construction, matériel forestier, locomotives (trains), navires, matériel de mine.
- ➡ Fixe : Les générateurs (groupes électrogènes) et les appareils de chauffage sont fixés.

II.2.4. Le biodiesel dans le monde

✓ L'Union européenne

En 2006, près de 7,0 milliards de litres de biodiesel ont été produits à partir d'huile de colza ce qui la place au rang de leader mondial. L'Allemagne, la France et l'Italie sont les principaux contributeurs à cette production. La croissance rapide de la demande d'huiles végétales dans l'UE peut être attribuée aux incitations financières, qui peuvent atteindre jusqu'à 0,47 €/l en Allemagne, et aux réglementations imposant des teneurs minimales en biocarburants [71].

✓ Au Brésil et en Argentine

La production de biodiesel est en plein essor grâce à la grande disponibilité de soja et de colza dans ces pays et à leur désir de renforcer leur autonomie en matière de production de carburant. Avec une utilisation précoce de l'éthanol dans les véhicules depuis plus de trente ans, le Brésil est un pionnier dans les carburants renouvelables. Depuis le 1^{er} janvier 2008, il est nécessaire que tout carburant diesel commercialisé au Brésil soit composé d'au moins 2 % de biocarburant [72].

Chapitre II : Généralité sur le biodiesel et la réaction de transestérification

✓ Aux États-Unis

En 2007, environ 3,0 milliards de litres de biodiesel ont été produits dans 94 usines, en 2007. La production supplémentaire de près de 5,0 milliards de litres est prévue grâce à 55 usines en construction ou en expansion. Les usines de biodiesel aux États-Unis sont principalement situées près des sources de matières premières, qui sont principalement concentrées dans les États du centre.

✓ Au Canada

Les usines de petite taille sont actuellement utilisées pour produire du biodiesel, générant environ 100 millions de litres par an. En Alberta, une usine de grande taille est en cours de construction pour produire 225 millions de litres de biodiesel à partir d'huile de canola. Au Québec, Une usine de Rothsay produit 35 millions de litres de biodiesel par an à partir d'huiles de friture et de gras animal, tandis qu'une autre usine de biodiesel Québec est en construction à Saint-Alexis-des-Monts pour réduire l'impact environnemental du transport [72].

✓ En Algérie

En Algérie, les préoccupations concernent les énergies renouvelables, y compris le biodiesel. Le pays a instauré un cadre légal favorable au développement des énergies renouvelables, avec la création d'infrastructures significatives et la préparation de projets importants. Il est considéré que le biodiesel peut réduire les importations de carburant, réduire les émissions de gaz à effet de serre et lutter contre la désertification [60].

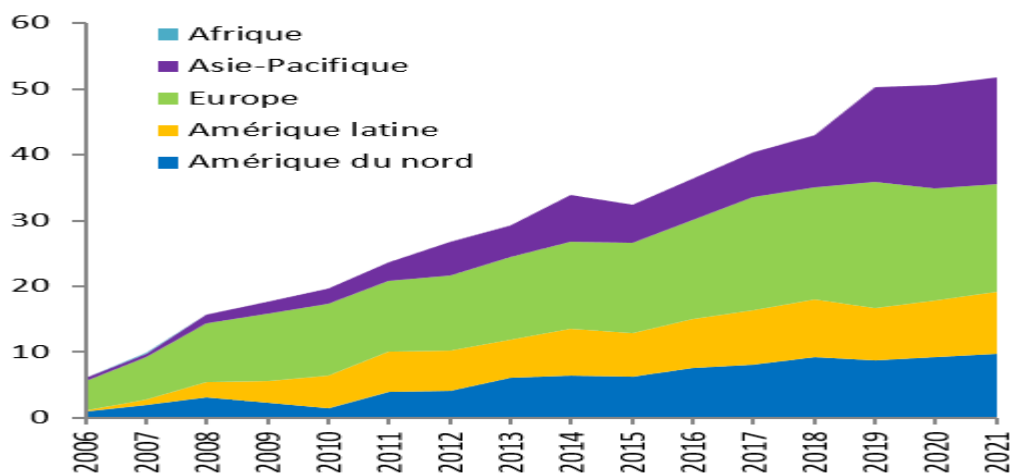


Figure II.1 : Progression de la production de biodiesel (EMAG et HVO) par zone (en milliards de litres) IFPEN, d'après IHS.

II.2.5. Comparaison entre le biodiesel et le pétro-diésel

Le biodiesel et le diesel sont deux types de produits organiques à base de carbone. Le premier est extrait de graisses animales et d'huiles végétales, tandis que le second provient du craquage du pétrole brut. En raison de sa densité énergétique élevée, le diesel, bien que moins courant que l'essence à indice d'octane élevé de nos jours, est plus adapté aux véhicules à moteur diesel à forte consommation. Le biodiesel, produit d'extraction obtenu à partir d'huiles végétales et de graisses animales, est à la fois limité en termes de disponibilité, tandis que le diesel provenant de sources d'énergie non renouvelables en diminution rapide présentes dans la croûte terrestre est beaucoup plus indisponible que son équivalent pour le moment. La principale différence entre les deux est simplement que le diesel est une source d'énergie épuisante et non renouvelable, tandis que le biodiesel est l'inverse. L'inconvénient du diesel est qu'il présente un risque beaucoup plus élevé pour l'environnement que d'autres carburants. Cependant, la combustion incomplète du diesel entraîne un rejet nocif de soufre, d'azote et d'oxydes de carbone dans l'atmosphère. La plupart des problèmes liés à l'atmosphère terrestre et à l'affaiblissement de la couche d'ozone sont causés par ces composés [73].



Figure II.2 : *Comparaison entre la combustion incomplète de diesel et la combustion complète de biodiesel.*

Chapitre II : Généralité sur le biodiesel et la réaction de transestérification

Tableau II.1 : Caractéristiques typiques d'un carburant biodiesel pur (B100) fabriqué à base d'huile de soja et de méthanol et d'un carburant diesel conventionnel [74].

Propriétés	Biodiesel (B100)	Pétro diesel
Energie disponible (GJ/t)	39.8	45.2
Point d'éclair (°C)	131	60 à 72
Point trouble (°C)	-0.5	-20.0
Masse volumique (T/m ³)	0.885	0.850
Indice de cétane	50.9	46.0
Pouvoir calorifique inférieur (KJ/Kg)	41000	43800
Pouvoir comburivore (g air / g carburant)	14.1	14.84
Viscosité à 20°C	7	6

II.2.6. Coût de production du biodiesel

La matière première (huile végétale, graisse animale, etc.), les réactifs supplémentaires (alcool et catalyseur), le processus de purification, la capacité de production et les frais de stockage sont tous des facteurs qui affectent le coût de production du biodiesel. Le coût de la matière première utilisée dans la fabrication du biodiesel détermine principalement son prix final. Par exemple, le biodiesel dérivé de graisse animale et d'huile de friture usagée est plus économique que celui issu d'huiles végétales telles que le colza, l'huile de palme ou le soja.

Les coûts de production du biodiesel sont fortement influencés par les matières premières, qui sont généralement compris entre 65 % et 80 %, voire 88 % selon certaines études sur l'huile de soja. La graisse animale et l'huile de friture usagée sont considérées comme des déchets et coûtent beaucoup moins cher que les huiles végétales, ce qui réduit le coût global du biodiesel produit à partir de ces sources. Les prix des matières premières sont en phase avec les tendances des coûts de production [60].

II.2.7. Les avantages et les inconvénients du biodiesel

II.2.7.1. Les avantages

- ➔ Le biodiesel réduit considérablement les émissions responsables de la formation d'ozone, réduisant ainsi le nuage de pollution créé par les essences traditionnelles.
- ➔ Le biodiesel a un indice de cétane plus élevé que le pétro diesel, ce qui en fait un avantage significatif. Une combustion plus complète du carburant est indiquée par un indice plus élevé et est liée à des émissions plus faibles
- ➔ D'oxydes d'azote, un GES important et d'autres polluants de l'atmosphère comme le SO₂, les HC et CO.
- ➔ Le biodiesel peut être fabriqué à partir de résidus agroindustriels tels que les déchets d'abattage, les huiles usagées et les huiles non comestibles, offrant ainsi une valorisation de ces produits et de leurs sous-produits.
- ➔ Le biodiesel présente des avantages économiques significatifs par rapport au pétrole. Il est possible que sa production et son utilisation au niveau national réduisent la dépendance à l'importation de pétrole.
- ➔ Le biodiesel est plus facile et moins dangereux à transporter, étant aussi biodégradable avec une toxicité très faible.
- ➔ Le point d'éclair est la température à laquelle un carburant devient inflammable, Le biodiesel évite suffisamment tout type d'incendie car il a un point d'éclair plus élevé que le diesel. Sa teneur en oxygène élevée facilite sa combustion complète, ce qui permet l'utilisation complète du carburant sans produire de sous-produits nocifs [75].
- ➔ Le biodiesel offre de nombreux avantages pour les moteurs, tels que :
 - Une bonne lubrification réduit l'usure du moteur.
 - Peut être utilisé avec du diesel fossile [76].
 - Il y a une augmentation du rendement car une plus grande partie du transfert thermique (chaleur) est transformée en travail.
 - Le carburant utilisé est plus économique et a une consommation moyenne inférieure à celle d'un moteur à essence [77].

II.2.7.2. Les inconvénients

- ➔ La production de biodiesel est relativement faible, ce qui limite son impact global malgré son utilité.

Chapitre II : Généralité sur le biodiesel et la réaction de transestérification

- ➡ Les processus de fabrication du biodiesel, notamment ceux de la deuxième génération, sont très coûteux et nécessitent des investissements importants, ce qui peut entraver son utilisation à grande échelle. Bien que le biodiesel de deuxième génération soit en plein essor, il est encore en phase de recherche. Actuellement, la troisième génération de microalgues semble être la plus prometteuse, mais il est encore trop tôt pour l'adopter à grande échelle [78].
- ➡ Rendement en période de froid, Les cires du biodiesel se cristallisent lorsque l'air se refroidit, ce qui fait que le liquide se fige et bouche les conduites et les filtres du système d'alimentation en carburant des véhicules. Le biodiesel à base de matières grasses animales produit dans les usines d'équarrissage se fige à une température plus élevée que le biodiesel à base de graines oléagineuses [75].
- ➡ Le biodiesel a une teneur en énergie légèrement inférieure au pétrodiesel, ce qui entraîne une consommation légèrement plus élevée de ce type de carburant. Les chercheurs ont découvert que pour la même quantité d'énergie produite, la consommation pouvait augmenter de 5 % [70].

II.2.8. Les méthodes de fabrications du biodiesel à partir de l'huile végétale

Les procédés de fabrication du biodiesel à partir d'huile végétale ont été explorés dès les débuts de l'utilisation des moteurs diesel. En raison de sa viscosité élevée, l'huile végétale ne peut pas être directement utilisée dans les moteurs diesel existants en remplacement du mazout [79]. Pour remédier à cela, plusieurs méthodes ont été développées dans le but de produire des dérivés des huiles végétales ayant des propriétés et performances proches de celles du diesel. On distingue entre autres quatre principaux procédés de modification afin de produire des dérivés d'huiles végétales.

II.2.8.1. Pyrolyse

La pyrolyse est le processus de conversion d'une substance vers une autre au moyen de la chaleur ou d'un catalyseur en l'absence d'air ou d'oxygène. La substance utilisée dans la pyrolyse peut être une variété d'éléments organiques, comme huiles végétales, des graisses animales, des acides gras naturels et des FAME [24]. Une étude a été menée sur la façon dont la température affecte la nature des produits obtenus par la pyrolyse des TG. Les résultats ont montré que l'huile de soja, décomposée thermiquement et distillée à l'air et l'azote avec un

Chapitre II : Généralité sur le biodiesel et la réaction de transestérification

appareil de distillation standard ASTM possèdent des caractéristiques proches de celles du diesel [80].

II.2.8.2. Dilution

Les problèmes liés à l'utilisation d'huiles végétales brutes à haute viscosité dans les moteurs à allumage direct peuvent être résolus en utilisant des huiles usées après traitement ou en les diluant avec du carburant diesel pour réduire leur viscosité. En 1980, Caterpillar au Brésil a expérimenté avec succès un mélange d'huile végétale de 10%, maintenant la puissance totale sans modifications ou ajustements aux moteurs. Un mélange contenant 20% d'huile végétale et 80% de carburant diesel a également donné des résultats positifs. De plus, il a été rapporté qu'une dilution de 25 % d'huile de tournesol et 75 % de diesel a produit un mélange avec une viscosité acceptable, mesurée à 4,88 mm²/s [81].

II.2.8.3. Microémulsion

Une émulsion est un mélange hétérogène de deux liquides normalement non miscibles mais qui se mélangent sous l'effet de l'agitation. Les microémulsions sont des fluides isotropes stables composés de trois phases distinctes : une phase grasse, une phase aqueuse et un agent tensioactif. La phase aqueuse peut inclure des sels ou d'autres composants, tandis que la phase grasse peut être constituée d'un mélange complexe d'hydrocarbures et d'oléfines divers. Ce procédé a donc été expérimenté pour diminuer la viscosité de l'huile et permettre son utilisation directe dans les moteurs diesels [81]. Des études ont été menées par Hamad Berna sur une microémulsion entre l'huile de soja et le méthanol. Celles-ci ont montré que la viscosité se réduisait jusqu'à 11,2 mm²/s à 25°C.

II.2.8.4. Transestérification

La transestérification ou alcoololyse, est l'une des plus importantes méthodes utilisées pour la transformation des huiles végétales en biodiesel en présence d'un catalyseur, dans un processus similaire à l'hydrolyse en l'absence d'eau. A la clé, il y a récupération d'un autre ester et d'un autre alcool [82].

II.3. Généralité sur la transestérification

II.3.1. Historique

Le processus de transestérification des triglycérides n'est pas nouveau. Cette réaction remonte à 1853, bien des années avant la mise en service du premier moteur Diesel par Patrick et Duffy. Grâce aux utilisations diverses de ces produits, cette réaction a été l'objet de recherches intensives. Ces utilisations comprenaient la synthèse des polyesters ou du PET dans l'industrie des polymères, la synthèse des intermédiaires dans l'industrie pharmaceutique, le durcissement des résines dans l'industrie de la peinture et la production du biodiesel en tant que substitut du diesel [50 ; 83].

II.3.2. Définition de la transestérification

La transestérification est une méthode différente des autres, car elle est simple à utiliser et peu coûteuse. Le processus chimique connu sous le nom de transestérification implique la réaction d'un alcool avec des esters gras pour créer des esters de cet alcool et de la glycérine. Dans le cas des graisses, les esters gras peuvent être des triglycérides solides dans le cas des graisses, ou liquides dans le cas des huiles [84].

Le passage de l'état d'huile à celui d'ester entraîne une réduction de la masse moléculaire d'un tiers par rapport à celle de l'huile, une réduction de la viscosité d'un facteur de huit et réduction de la densité et une augmentation de la volatilité [85]. La transestérification peut être effectuée avec ou sans catalyseur. Le biodiesel peut être amélioré grâce à l'utilisation de divers types de catalyseurs

II.3.3. Les différentes étapes de la production de biodiesel par la méthode de Transestérification

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

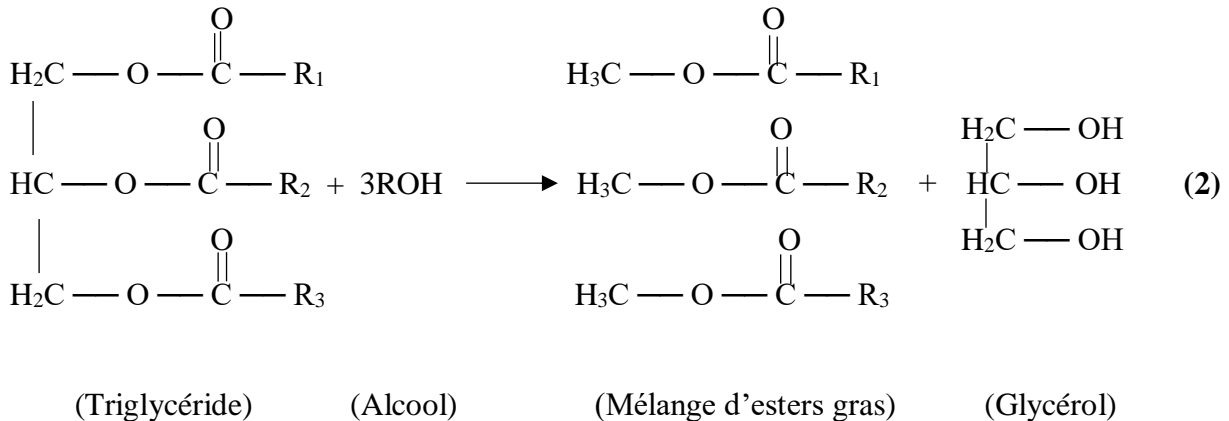
1^{ère} étape : Mélange des réactifs

En présence du catalyseur, les réactifs, l'huile et l'alcool (méthanol ou éthanol) sont introduits, puis mélangés dans le réacteur. Selon la configuration du réacteur, les réactifs peuvent être introduits soit directement dans la même cuve, soit séparés dans différentes cuves, puis mélangés dans la cuve à huile [86].

Chapitre II : Généralité sur le biodiesel et la réaction de transestérification

2^{ème} étape : La réaction de transestérification

Une fois que le mélange d'huile et d'alcool est introduit dans le réacteur, la réaction de transestérification se produit pendant une période déterminée. La réaction nécessite un système de chauffage et d'agitation du réacteur. À la fin de la réaction, l'huile passe à l'état d'ester, ce qui change ses propriétés physico-chimiques telles que la viscosité, la densité et la masse molaire [86].



3^{ème} étape : Décantation

Après la formation des esters au cours de la transestérification, une étape de décantation du produit est nécessaire pour séparer le biodiesel du glycérol. En bas, le glycérol se condense plus que le biodiesel. La décantation peut avoir lieu dans le réacteur par gravité, dans des décanteurs statiques ou dans des centrifugeuses.

4^{ème} étape : Lavage

Le lavage du biodiesel à l'eau distillée pour éliminer les impuretés telles que la glycérine résiduelle, l'excès d'alcool, les traces de catalyseurs, les savons et les sels produits par une catalyse homogène.

II.3.4. Les catalyseurs de la réaction de transestérification

Un catalyseur est une espèce chimique qui permet d'augmenter la vitesse de la réaction mais qui n'apparaît pas dans l'équation de la réaction. Le catalyseur influe uniquement sur la cinétique de la réaction chimique. Il y a trois types de catalyseurs (homogènes, hétérogènes et enzymatiques) [87].

II.3.4.1. Catalyseurs enzymatiques ou biocatalyses

Les enzymes sont des protéines qui agissent comme catalyseurs. Elles contribuent à la production de biodiesel. Ils ont l'avantage d'être biodégradables [88], et peuvent être utilisés dans des conditions douces. De plus, ces catalyseurs offrent la possibilité de travailler dans des milieux aqueux ou non aqueux. Cependant, il existe des inconvénients qui peuvent mettre sérieusement en danger l'utilisation de cette méthode de transestérification à l'échelle industrielle. La catalyse enzymatique en transestérification est relativement lente et nécessite entre 4 et 48 heures pour permettre une conversion de 95 %. Pour le moment, leur utilisation est limitée par les problèmes de recyclage [50].

II.3.4.2. Catalyseurs homogènes

La catalyse homogène est la méthode la plus couramment utilisée et peut être obtenue à l'aide de catalyseurs basiques ou acides. Pour les installations industrielles, les catalyseurs basiques sont les plus utilisés car ils sont très réactifs et non corrosifs [89].

II.3.4.2.1. Catalyseurs homogènes basiques

Les principaux catalyseurs basiques en phase homogène utilisés sont, les alkoxydes de métaux alcalins (NaOCH_3 , KOCH_3) les carbonates de sodium (Na_2CO_3) ou de potassium (K_2CO_3) et les hydroxydes de métaux alcalins (NaOH , KOH), Ils sont les plus efficaces dans des temps de réaction courts à des températures modérées. De plus, ils présentent l'avantage d'être moins corrosifs que les catalyseurs acides homogènes. Quelle que soit la nature de l'huile, ils peuvent être utilisés avec du méthanol ou de l'éthanol [90].

II.3.4.2.2. Catalyseurs homogènes acides

Les catalyseurs acides les plus couramment utilisés pour produire du biodiesel sont l'acide sulfurique (H_2SO_4), l'acide sulfureux (H_2SO_3) et l'acide phosphorique (H_3PO_4) [91]. Les avantages de cette catalyse comprennent un taux d'estérification élevé (plus de 90 %), une insensibilité par rapport à la présence d'acides gras libres et un taux d'estérification élevé. Cependant, la réaction de transestérification est très lente (3 à 48 heures) à des températures supérieures à 373 K° et nécessite un rapport molaire alcool/huile élevé, ce qui favorise la formation d'esters mais rend la récupération du glycérol difficile [92]. En raison de leur manque de réactivité et du risque de corrosion des installations industrielles, ce type de catalyseurs est rarement utilisé [91].

II.3.4.3. Catalyseurs hétérogènes

De nombreuses recherches se concentrent actuellement sur la catalyse hétérogène. Ces catalyseurs présentent plusieurs avantages, notamment le fait qu'il est plus propre que le processus homogène car il n'y a pas d'effluents générés lors de l'étape de lavage. Il est également possible de réutiliser ce catalyseur [50].

II.3.4.3.1. Catalyseurs hétérogènes basiques

De nombreux catalyseurs alcalins et alcalino-terreux ont été testés pour la réaction de transestérification. Les catalyseurs basiques comprennent l'oxyde de magnésium (MgO), l'oxyde de calcium (CaO), l'oxyde de strontium (SrO) et d'autres oxydes basiques supportés par les résines anioniques, les hydrotalcites, les oxydes mixtes, les métaux alcalins et alcalino-terreux, etc [93].

L'oxyde de calcium (CaO) est un catalyseur hétérogène largement étudié en raison de sa basicité élevée, de sa faible solubilité, de sa manipulabilité facile et de son coût économiquement avantageux. Des catalyseurs à base de calcium peu coûteux ont été fabriqués à partir d'une variété de ressources naturelles et de déchets. Selon des chercheurs, les coquilles d'œufs et de crabe peuvent être utilisées comme sources de catalyseurs à base de CaO.

En raison de sa basicité accrue, le CaO dérivé des coquilles d'œufs a montré une activité catalytique supérieure.

Chapitre II : Généralité sur le biodiesel et la réaction de transestérification

Tableau II.2 : Rendement en biodiesel en utilisant différents catalyseurs hétérogènes issus de déchets organiques [96].

Type de catalyseur	Huile	Surface m ² /g	Pourcentage En catalyseur (%)	Rapport huile /alcool	Température	Rend (%)
Coquille de graine de caoutchouc	Huile de graines de caoutchouc	352,51	2,2	0,2	60	83,11
Cosses de cacao	L'huile de neem	2,76	0,65	0,73	65	99,30
Coquille d'œuf d'autruche	Huile usagée	71,00	1,5	12	65	96,00
Coquille d'œuf de poulet	Huile usagée	54,60	1,5	12	65	94,00
Écorces de plantain non mûres	Huile de laurier-rose jaune	2,8	0,3		60	94,97
Epluchures de banane	Huile de panache de Napoléon	4,44	2,75	7,6	65	98,50
Coquille de noix de coco	Huile de Jatropha	712			45	99,86
Cendre de Torrey	Huile de Jatropha	9,622	5,09		65	89,43
Coquille escargot de rivière	Huile de palm	3,495	5	12	65	98,50

II.3.4.3.2. Catalyseurs hétérogènes acides

La catalyse hétérogène acide est cruciale car elle peut transestérifier les huiles acides sans former de savons. En effet, la catalyse acide a la capacité de transestérifier les triglycérides et d'estérifier les acides libres, ce qui augmente le rendement. Plusieurs solides acides ont

Chapitre II : Généralité sur le biodiesel et la réaction de transestérification

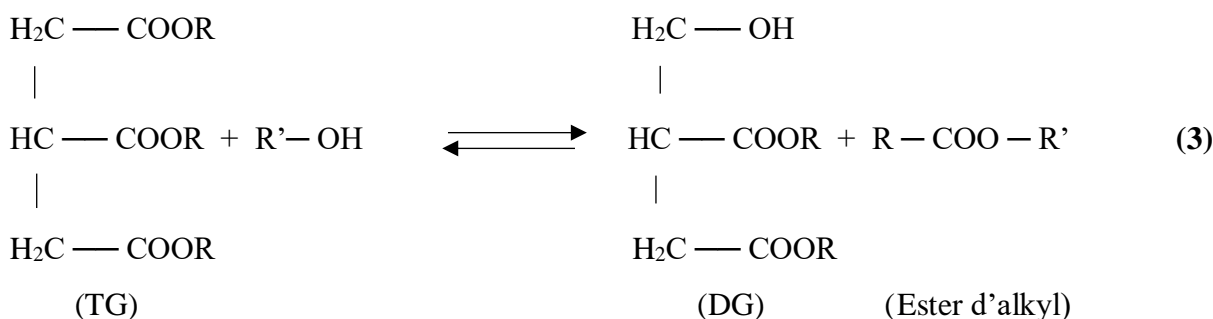
récemment été utilisés dans la réaction de transestérification des huiles végétales [50]. On cite ci-dessous quelques travaux :

- ➔ **Oxyde de zirconium et de lanthane :** La zircone-alumine tungstène est un catalyseur prometteur, car elle maintient son activité (> 90%) jusqu'à 100 heures et elle est capable de réaliser les deux réactions mais à des températures élevées (> 200°C pour la transestérification et > 175°C pour l'estérification) [50]. Un autre nouveau catalyseur (SO₄₂-/ZrO₂-TiO₂) dopé avec du lanthane. Le catalyseur utilisé dans la réaction d'estérification des acides gras par le méthanol est stable jusqu'à 5 cycles de réaction avec une conversion importante (>90%) à 60 ° C pendant 5 heures [97].
- ➔ **Hétéropolyacides :** F. C. Chai et al ont découvert un catalyseur très efficace en présence du THF comme co-solvant est le Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀. Dans des conditions relativement douces à 60°C, le rendement en biodiesel est de 99 %, le rapport alcool/huile est de 5,3 : 1 et le rapport catalyseur/huile est de 1,85 × 10⁻³ pendant 45 minutes [98]. Ce catalyseur est plus résistant à l'eau que la zircone sulfatée et l'acide sulfurique [50].

II.3.5. Mécanisme de la réaction de transestérification

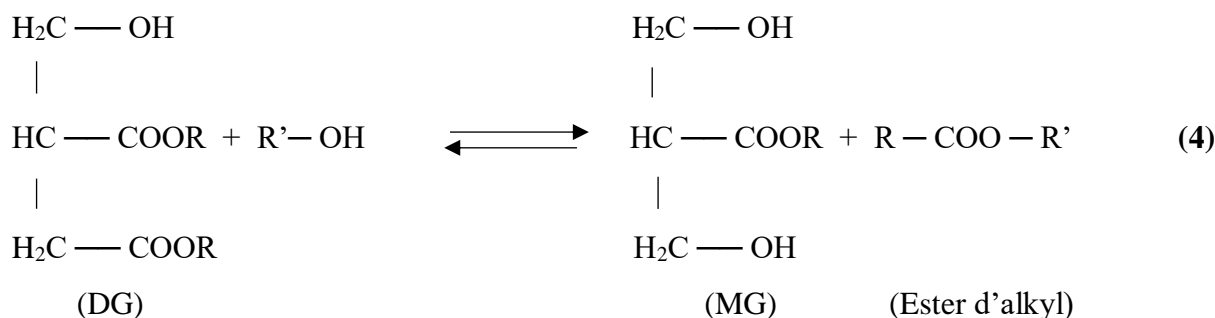
Il est important de noter que la libération de glycérol ou de glycérine nécessite plusieurs réactions de transestérification successives. Elle divisé en trois réactions [22 ; 50] :

1^{ère} étape : La transformation des triglycérides (TG) en diglycérides (DG).

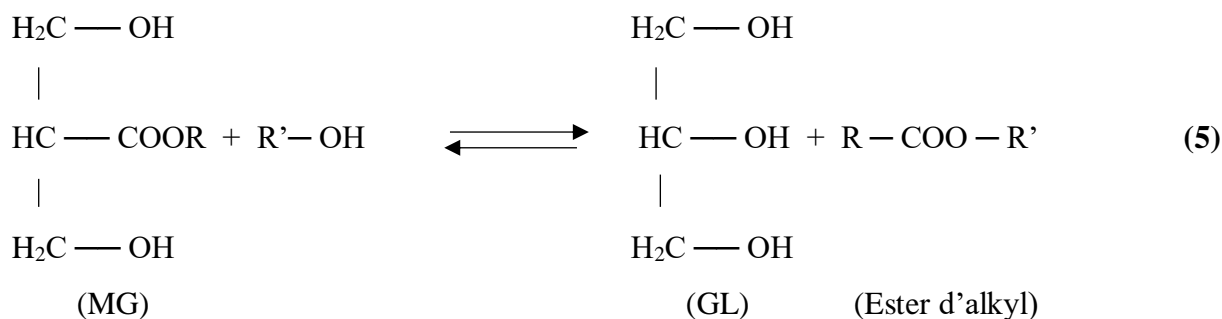


Chapitre II : Généralité sur le biodiesel et la réaction de transestérification

2^{ème} étape : La transformation des diglycérides (DG) en monoglycérides (MG).



3^{ème} étape : En dernier la transformation des monoglycérides (MG) en glycérol (GL).

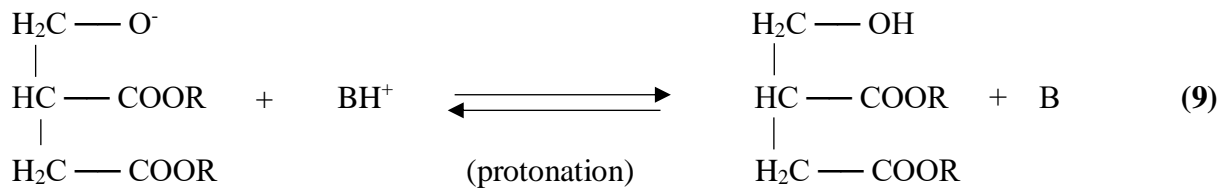
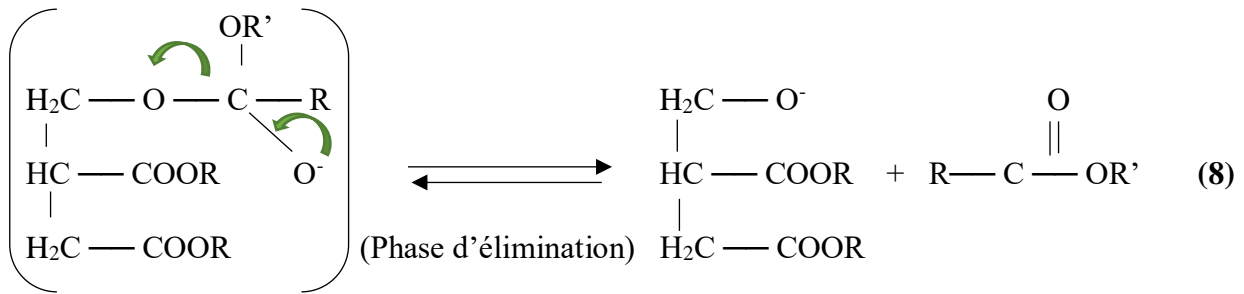
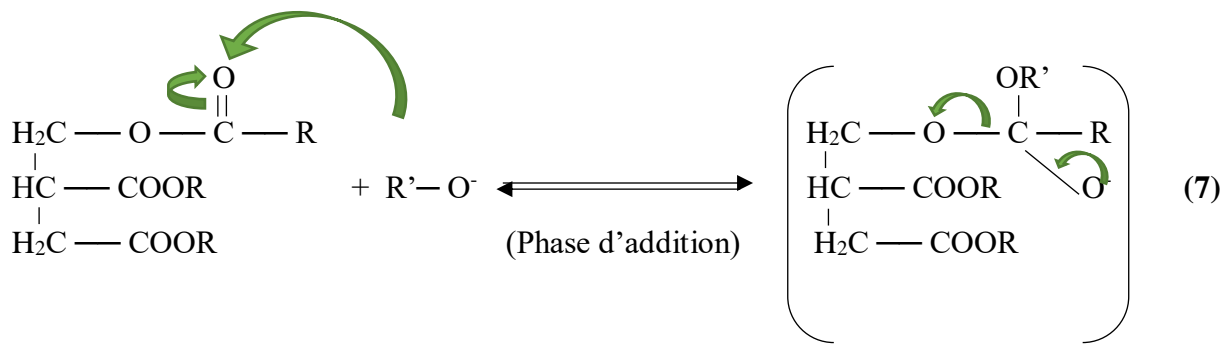


Chimiquement, la réaction de transestérification est équilibrée. Les réaction (3) et (4) sont plus rapides car les fonctions esters primaires sont transestérifiées en premier, tandis que la réaction (5) est plus lente [99 ; 100].

II.3.5.1. Mécanisme des catalyseurs basiques

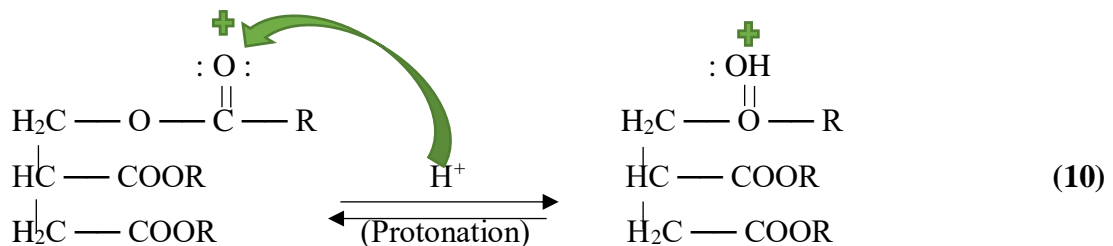
Après la libération du proton de l'alcool par l'attaque du catalyseur basique, la formation de l'ion alcoolate (RO^-) se produit (6). La phase d'addition consiste ensuite en une attaque nucléophile du carbonyle (du TG) par l'anion alcoolate pour former un carbanion intermédiaire tétraédrique ionique (7). Ensuite, l'intermédiaire se réarrange pour produire un ion diglucéride et une molécule d'alkyle ester. Dès l'apparition d'une fonction alcoolate du glycérol, l'alcoolate est régénéré (8). A la fin, l'ion diglycéride réagit avec la base protonée pour créer une molécule de diglycéride, ce qui permet au catalyseur de retrouver sa forme initial (9) [101 ; 50].



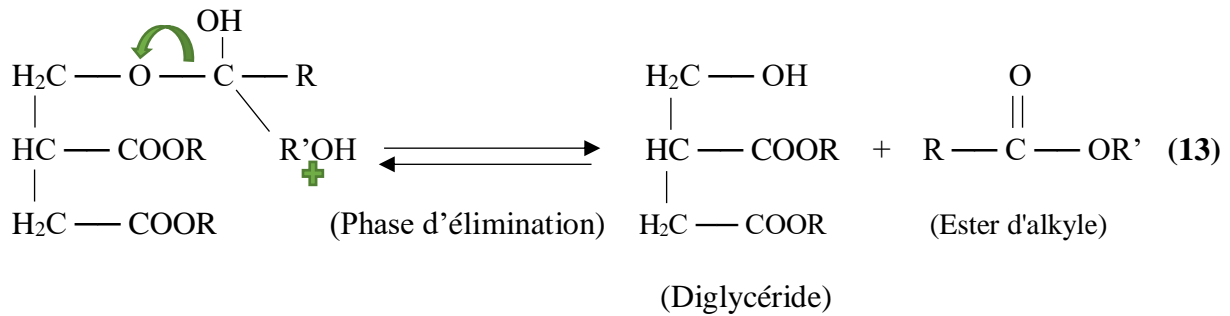
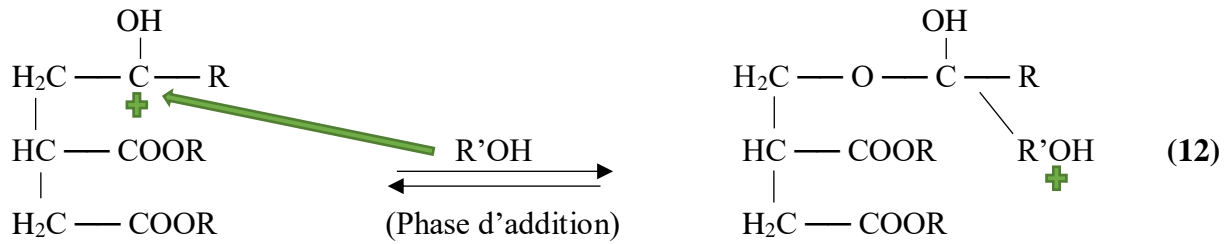
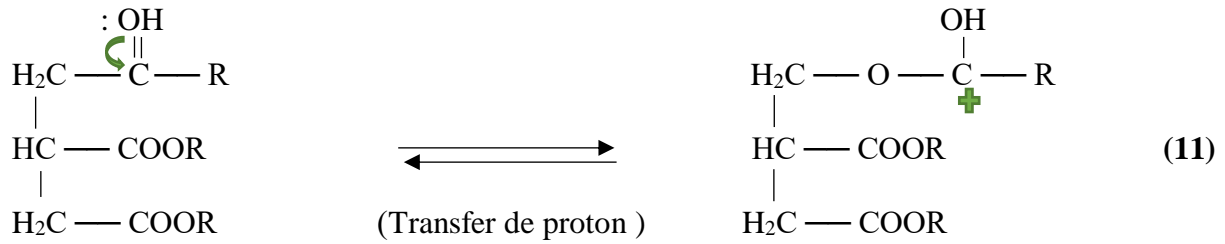


II.3.5.2. Mécanisme des catalyseurs acide

La première étape est la protonation du groupement carbonyle par le proton du catalyseur acide (10), suivie de l'attaque nucléophile de l'alcool pour former un intermédiaire tétraédrique (12). Enfin, la migration du proton et la libération de l'intermédiaire tétraédrique forment un ester d'alkyle et un diglycéride (13). Jusqu'à ce que trois molécules d'ester d'alkyle d'acide gras et une molécule de glycérol soient obtenues, le même processus se répète deux fois [101 ; 22]



Chapitre II : Généralité sur le biodiesel et la réaction de transestérification



II.3.6. Les différents paramètres influent la réaction de transestérification

II.3.6.1. Influence du rapport molaire alcool/huile

Selon de nombreux chercheurs, le rapport alcool/triglycéride est l'un des principaux facteurs affectant le rendement du biodiesel. La stœchiométrie de la transestérification nécessiterait la présence de trois moles d'alcool et d'une mole de TG, ce qui donnerait trois moles d'esters d'acides gras et une mole de glycérol. Selon le principe de Le Chatelier, l'excès d'alcool permet de conduire la transestérification dans le sens d'une conversion maximale en esters [82].

Cependant, un rapport molaire élevé entre alcool et huile végétale affecte la séparation de la glycérine, d'autant plus qu'il améliore sa solubilité. L'existence de la glycérine en solution favorise le déplacement de l'équilibre vers le sens de l'abaissement du rendement en esters [15].

Chapitre II : Généralité sur le biodiesel et la réaction de transestérification

La transestérification de l'huile de *Cynara cardunculus* avec de l'éthanol a été étudiée aux rapports molaires de 3 :1 à 15 :1. Le rendement en esters s'améliore à mesure que le rapport molaire x_i/x_j augmente, jusqu'à une valeur de 12 :1 tel que :

- ➡ Les résultats les plus remarquables sont obtenus dans le cas des rapports molaires entre 9 :1 et 12 :1.
- ➡ En dessous de 6 :1, la réaction est inachevée.
- ➡ En revanche, à 15 :1, la séparation de la glycérine est difficile et le rendement en esters diminue, du fait qu'une partie du glycérol se retrouve résiduaire dans la phase du biodiesel produit [50].

II.3.6.2. Influence de la température et du temps de réaction

Selon la littérature, la température a un impact significatif sur la vitesse de la réaction de transestérification. Elle peut être complète à température ambiante, mais les temps de réaction sont beaucoup plus longs [99 ; 102].

Les réactions de transestérification sont généralement mises en œuvre en catalyse basique au voisinage de la température d'ébullition du méthanol et de l'éthanol, respectivement 65°C et 78 °C. Dans ce processus, le méthanol est largement utilisé, les réactions étant généralement effectuées à 60 °C avec du méthanol et à 70 à 75 °C avec de l'éthanol. La température idéale varie entre 20 °C et 80 °C en fonction des huiles utilisées [25 ; 50].

La réaction en catalyse acide est beaucoup plus lente. C'est pourquoi une température plus élevée est souvent recommandée pour augmenter le rendement en ester. En 1952, Poré et Verstraete ont étudié les réactions à des températures plus élevées (120°C) pour augmenter la conversion [103].

II.3.6.3. Effet de l'agitation

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, pour un transfert de matière efficace, afin d'obtenir une conversion importante lors de la transestérification. La vitesse d'agitation est cruciale à la fois lors de l'initiation de la réaction de transestérification et tout au long du processus réactionnel. Selon certains auteurs, l'étude de ce paramètre à trois

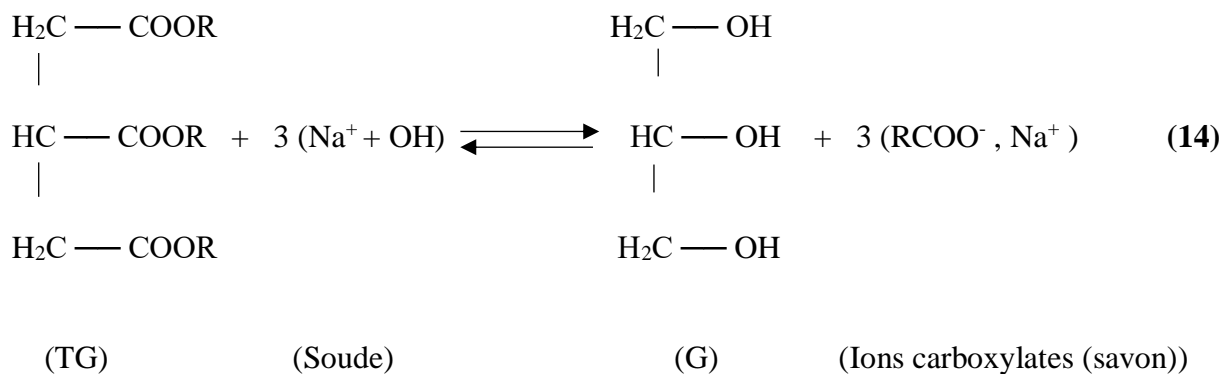
Chapitre II : Généralité sur le biodiesel et la réaction de transestérification

vitesse d'agitation (110, 220 et 330 tr/mn) en fonction du temps de réaction (1, 2 et 3 minutes) a montré que les rendements étaient maximums à la vitesse d'agitation la plus élevée pour une durée de réaction donnée [104].

II.3.6.4. Effet de la teneur en acides gras libres et en eau

Le type de catalyseur utilisé pendant la transestérification affecte l'effet des AGL et de la présence d'eau. Le principal facteur à prendre en compte pour déterminer la possibilité d'un processus de transestérification d'une huile végétale est son contenu en AGL et en humidité.

La saponification a eu lieu en tant que réaction parasite en présence de soude ou de potasse, comme le montre la réaction suivante :



L'eau a un impact négatif plus prononcé que les acides libres sur la réaction de transestérification. Par conséquent, la teneur en eau doit être inférieure à 0,06% W/W et celle de l'acide à 0,5% W/W pour de bons résultats (W/W c-à-d. pour chaque 100 g de solution, il y a 0,06 d'eau) [105].

En présence d'eau, Wright et al ont observé une diminution de l'alcalinité en raison de la formation de savon, ce qui a entraîné une diminution significative du rendement de la réaction. Ils ont démontré qu'une quantité d'eau aussi faible que 0,3 % pouvait réduire le taux de conversion de plus de 30 % et rendre le milieu réactionnel gelé. Ils ont conclu que tous les produits doivent être anhydres et que les triglycérides doivent avoir une acidité inférieure à 1. Si la valeur d'acidité est supérieure à 1, une quantité supplémentaire de NaOH doit être ajoutée pour neutraliser les acides libres [106].

Chapitre II : Généralité sur le biodiesel et la réaction de transestérification

La plupart des triglycérides sont hydrolysés lorsque certaines huiles sont stockées, comme l'huile de riz, dont 76% d'acides gras sont obtenus après 6 mois de stockage [107]. La formation des savons entrave considérablement la transestérification par catalyse basique homogène d'une telle huile [108]. C'est pourquoi, lors de l'utilisation d'une huile acide, un catalyseur acide est recommandé [109].

II.3.6.5. Effet de quantité et du type de catalyseur

Le rendement de la réaction de transestérification est fortement influencé par la quantité du catalyseur. En effet, une quantité insuffisante de catalyseur provoque une réaction incomplète de transestérification, tandis qu'une quantité trop grande favorise la réaction de saponification. Les réactions de transestérification ont été effectuées avec des quantités de 0,5 à 10 % en catalyse hétérogène [110].

Il est admis que, dans le cas de la réaction de transestérification, la catalyse basique est beaucoup plus rapide que la catalyse acide. Ainsi, les temps de réaction varient de 3 à 48 heures avec un catalyseur acide, les réactions sont pour la plupart complètes au bout d'une heure avec un catalyseur basique [99].

Cependant, dans le cas de la catalyse acide, une température élevée, permet d'accélérer la vitesse de réaction [100].

Il est généralement admis que la catalyse basique est beaucoup plus rapide que la catalyse acide dans la réaction de transestérification. Par conséquent, alors qu'avec un catalyseur basique, les réactions sont généralement complètes au bout d'une heure, avec un catalyseur acide, elles prennent 3 à 48 heures [99].

Cependant, une température élevée permet d'accélérer la vitesse de la réaction lors de la catalyse acide [100].

II.4. Conclusion

En conclusion, le biodiesel se présente comme un combustible renouvelable et biodégradable, offrant une alternative écologique au diesel conventionnel. Son utilisation s'étend à divers domaines, notamment en tant que carburant pour les transports routiers, le

Chapitre II : Généralité sur le biodiesel et la réaction de transestérification

matériel agricole et les installations fixes. Produit à grande échelle dans des nombreux pays et en voie de développement en Algérie. Ses caractéristiques sont comparables à celles du diesel, mais il présente l'avantage d'être moins risqué pour l'environnement. La méthode de transestérification émerge comme le processus de production privilégié, offrant la simplicité et efficacité, et garantit à la fois la quantité et la qualité de biodiesel produit.



Chapitre III

La partie expérimentale



III.1. Introduction

Ce chapitre étudie des expériences qui ont pour objectif d'augmenter les rendements de production de biodiesel en utilisant des catalyseurs homogènes, comme le NaOH et le KOH, et en analysant les facteurs qui influencent la réaction de transestérification. Nous avons également utilisé des catalyseurs hétérogènes tels que les coquilles d'œufs, nous les avons testées sous différentes formes : brutes et calcinées, puis imprégnées en NaOH et en KOH. Finalement, nous avons testé un mélange de catalyseurs homogènes et hétérogènes pour évaluer leur impact combiné sur les rendements de biodiesel.

III.2. Matériels et produits chimiques utilisés

III.2.1. Verreries et Appareillages

- | | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <ul style="list-style-type: none">• Eprouvette graduée• Bêchers (50 ml, 100 ml)• Bain marie• Ampoule à décante• Ballon Bicol 250 ml• Barro magnétique• Entonnoir• Papier filtre• Spatule• Vert de montre• Boite de pétri• Fiole à vide forme erlenmeyer | <ul style="list-style-type: none">• Condenseur à reflux• Pompe à vide• Etuve• Four a moufle• Balance de précision• Plaque chauffante munie d'un système d'agitation• Centrifugeuse• Thermomètre• Rote à vapeur |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

III.2.2. Produits chimiques

Une série de produits chimiques a été utilisée pour la réalisation de ce travail. Ils sont représentés avec leurs propriétés et caractéristiques dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Les propriétés et caractéristique des produits chimiques utilisés.

N°	Désignation	Formule chimique	L'état
01	- Méthanol	CH ₁₄	Liquide
02	- Hydroxyde de potassium	KOH	Solide
03	- Hydroxyde de sodium	NaOH	Solide
04	- Acétone	C ₃ H ₆ O	Liquide
05	- Eau distillée	H ₂ O	Liquide

III.3. Matières premières utilisés

III.3.1. Huile usagée

L'huile usagée employée dans cette étude provient d'un fast-food situé à Skikda. Cette huile a été utilisée principalement pour la cuisson des frites.

III.3.1.1. Préparation de l'huile usagée

- ✓ **Filtration :** nous avons filtré toute la quantité d'huile usagée en utilisant la pompe à vide, entonnoir, fiole à vide forme erlenmeyer et papier filtre
- ✓

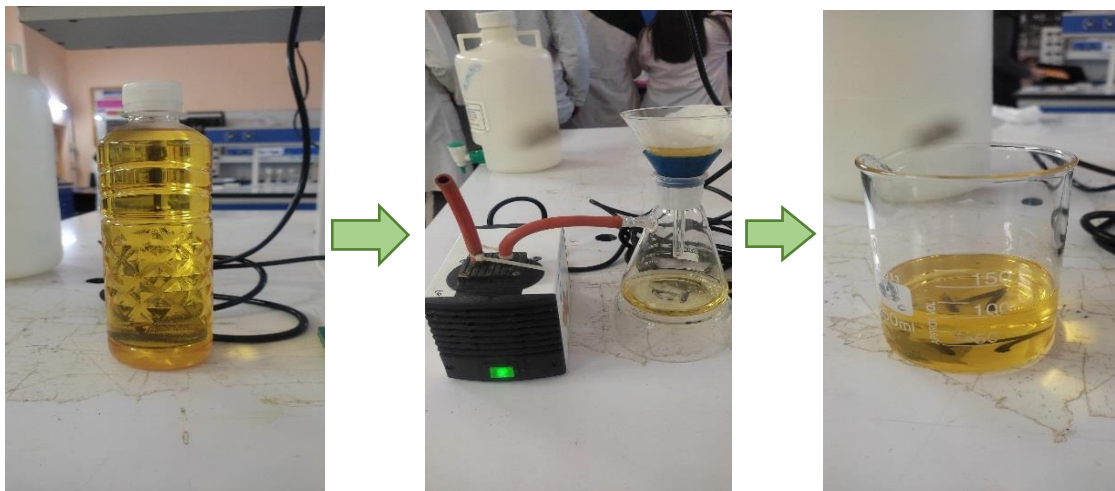


Figure III.1 : Photo de l'huile usagée avant et après filtration.

- ✓ **L'élimination de l'humidité :** Nous mettrons l'huile usagée dans un bécher sur une plaque chauffante jusqu'à ce qu'elle atteigne 100 °C pendant une heure pour éliminer toute trace d'eau.

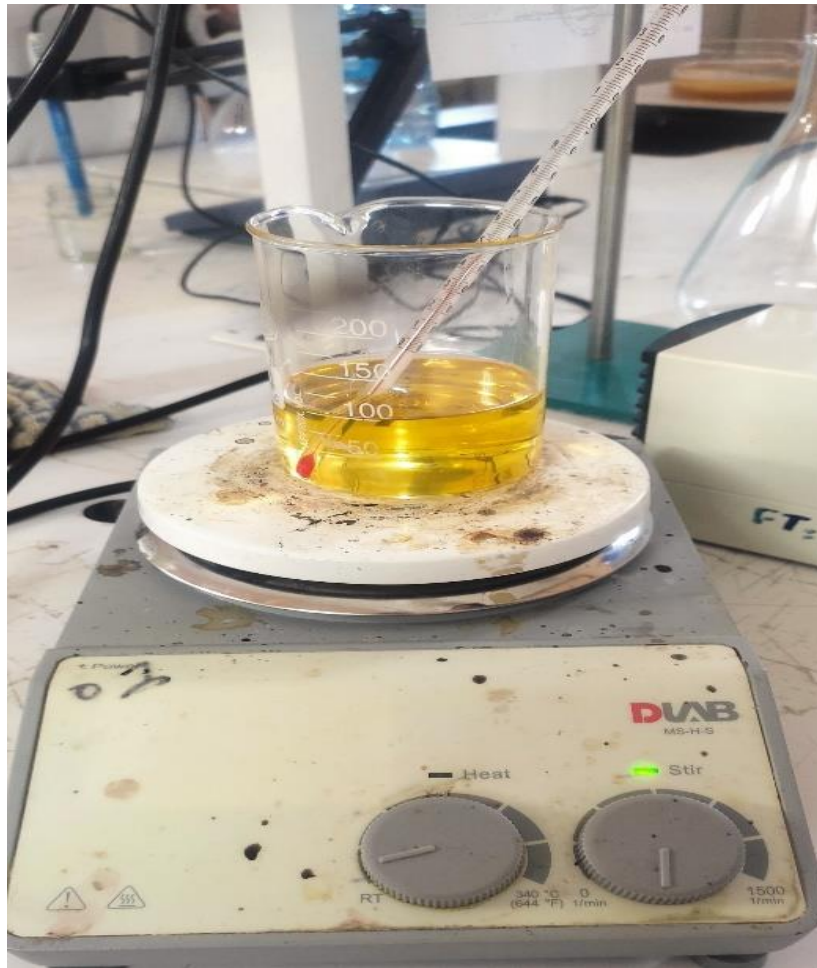


Figure III.2 : Photo de L'huile après Elimination d'humidité.

III.4. La production de biodiesel en utilisant des catalyseurs homogènes

Pour la production de biodiesel par transestérification, nous avons utilisé deux catalyseurs homogènes basiques différents : NaOH et KOH. Ces catalyseurs ont été employés dans les mêmes conditions opératoires. À chaque expérience, nous avons modifié un paramètre (alcool : méthanol ou éthanol ; température de la réaction ; masse du catalyseur ; volume de l'alcool). Afin de déterminer les meilleures conditions opératoires pour chaque catalyseur, tout en comparant simultanément les rendements de chacun, nous avons entrepris une étude approfondie.

III.4.1. Les étapes de la production de biodiesel

III.4.1.1. La réaction de transestérification

Pour effectuer la transestérification, nous avons suivi le protocole suivant : La réaction est réalisée dans un ballon bicol de 250 ml connecté à un condenseur à reflux. L'huile est chauffée à une température définie, surveillée par un thermomètre. Simultanément, le mélange alcool (méthanol ou éthanol) et catalyseur (NaOH ou KOH) est préparé dans un bécher à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 30 minutes. Une fois l'huile chauffée et le mélange alcool/catalyseur prêt, ce dernier est versé dans l'huile chaude sous agitation vigoureuse. La réaction se poursuit ensuite pendant 2 heures sous agitation continue.



Figure III.3 : Photo du montage de la réaction de transestérification.

III.4.1.2. La décantation

Ensuite, la solution est transférée dans une ampoule à décanter et laissée pendant 24 heures pour permettre la séparation du biodiesel et du glycérol.



***Figure III.4 :** Photo de l'échantillon après 24H.*

III.4.1.3. Le lavage

Le biodiesel obtenu doit être lavé pour éliminer l'excès d'alcool et de catalyseur. On le rince lentement à l'eau distillée à l'aide d'une pipette pasteur. Cette opération est très délicate et doit être réalisée avec le moins d'agitation possible afin d'éviter la formation d'une émulsion qui pourrait diminuer le rendement de la synthèse. Ensuite, on laisse l'ampoule décanter à nouveau pendant 24 heures pour récupérer le biodiesel.



Figure III.5 : *Photo du lavage du biodiesel.*

III.5. La production de biodiesel en utilisant des catalyseurs hétérogènes

Pour étudier l'effet des catalyseurs hétérogènes sur le rendement de la réaction de transestérification, nous avons opté pour l'utilisation des biocatalyseurs dérivés de déchets domestiques : les coquilles d'œufs de poulet.

Nous avons utilisé les coquilles d'œufs de poulets commerciaux achetées sur les marchés à Skikda



Figure III.6 : *Photo des coquilles d'œufs.*

III.5.1. La composition des coquilles d'œufs

La coquille d'un œuf représente environ 10 % de son poids total. Une membrane coquillière constituée de 2 ou 3 fines couches de fibres de protéines, adhèrent à la coquille et servent de protection contre les moisissures et les bactéries.

La coquille est composée à environ 2% d'eau, 3% de protéines. La partie minérale qui représente environ 95% de la coquille est composée essentiellement de carbonate de calcium, de magnésium (37,3% de la masse totale de la coquille), de phosphore et de sels.

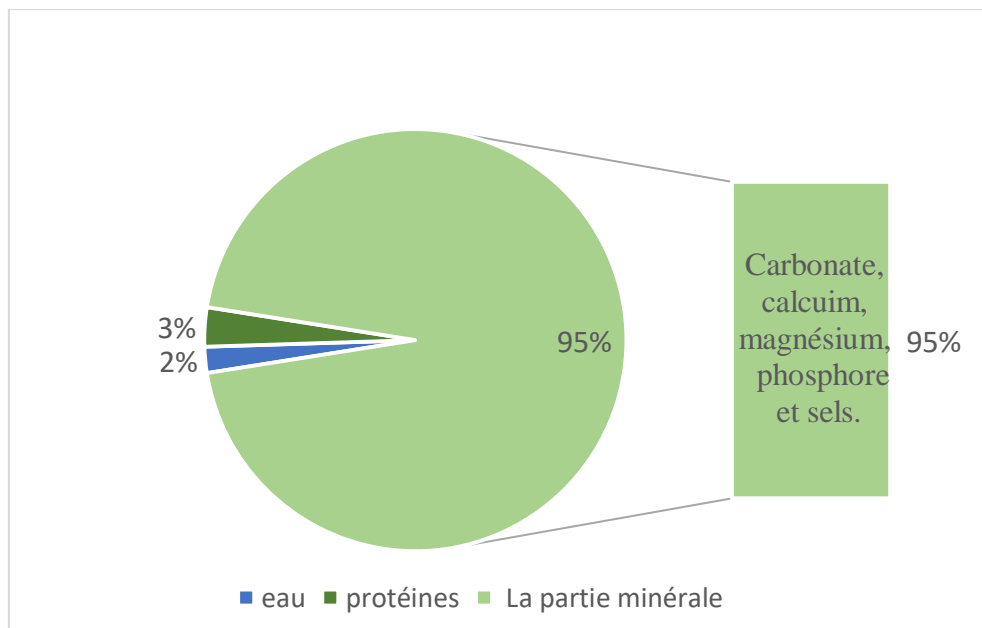


Figure III.7 : *La composition des coquilles d'œufs.*

III.5.2. Préparation des coquilles d'œufs

- ✓ **Lavage :** Les coquilles d'œufs ont été nettoyées soigneusement à l'eau, puis placées dans de l'eau chaude pendant quelques heures avant d'être mises dans de l'eau distillée pendant 24 heures. Le lavage permet d'éliminer les substances indésirables comme la poussière.
- ✓ **Séchage :** nous laissons les coquilles d'œufs sécher sous le soleil pendant une journée. Le rôle du séchage est d'éliminer l'eau de lavage.
- ✓ **Broyage :** Le broyage des coquilles d'œufs est réalisé par un broyeur électrique pour obtenir une poudre.

- ✓ **Tamisage** : A l'aide d'un tamis nous avons tamisé la poudre des coquilles d'œufs pour obtenir une poudre fine.



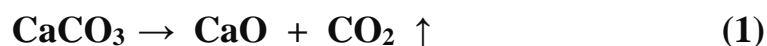
Figure III.8 : Photo de la poudre de coquilles d'œufs.

III.5.3. Synthèse des catalyseurs dérivé des coquilles d'œufs

Dans notre étude, nous avons choisi de faire la synthèse de deux types de catalyseurs dérivés des coquilles d'œufs en utilisant différentes méthodes : la calcination et l'imprégnation.

III.5.3.1. Calcination des coquilles d'œufs

Après la préparation de la poudre des coquilles d'œufs, Après avoir préparé la poudre des coquilles d'œufs pour la calciner à une température de 900°C pendant 2 heures, selon la réaction suivante [111] :



La calcination des coquilles d'œuf consiste à chauffer le carbonate de calcium CaCO_3 présent dans les coquilles à une température élevée. Cela provoque sa décomposition en oxyde de calcium CaO et en dioxyde de carbone CO_2 qui s'échappe sous forme de gaz.



Figure III.9 : *Photo des coquilles d'œufs après calcination.*

III.5.3.2. L'imprégnation des coquilles d'œufs

✓ Préparation de la solution d'imprégnation

Dans ce traitement, nous avons imprégné notre biocatalyseur par NaOH et par KOH. Pour cela, nous avons mélangé une quantité de coquilles d'œufs avec une quantité de NaOH / KOH dans un volume d'eau distillée, placés dans un bêcher de 250 ml. Le mélange a ensuite été agité magnétiquement jusqu'à ce que le NaOH / KOH soit complètement dissous. Durant ce processus, un dégagement de chaleur a été observé, indiquant une réaction exothermique.



Figure III.10 : Photo de la solution de l'impregnation.

La solution a été transférée dans un ballon monocol et connectée à une rote à vapeur, puis maintenue à 90 °C pendant une heure. Suite à cela, la solution a été filtrée pour récupérer les coquilles d'œufs imprégné.



Figure III.11 : Photo du montage de l'impregnation (rote à vapeur).

✓ **Séchage de catalyseur imprégné**

Le biocatalyseur imprégné filtré a été placé dans une boîte de Pétri et séché dans une étuve à 100 °C pendant 24 heures.



Figure III.12 : *Photo des coquilles imprégnées après séchage.*

✓ **Calcination de catalyseur séché**

Enfin, pour achever le processus, le biocatalyseur séché a été calciné dans un four à moufle à 500 °C pendant 3 heures.



Figure III.13 : *Photo des coquilles d'œufs imprégnées après calcination.*

III.6. La production de biodiesel en utilisant des catalyseurs hétérogènes

Pour les étapes de la production de biodiesel avec des catalyseurs hétérogènes, nous avons suivi les mêmes procédures que celles utilisées lors de la production de biodiesel avec des catalyseurs homogènes. Toutefois, nous avons ajouté une étape très importante est la centrifugation avant la décantation.

III.6.1. La centrifugation

Après la fin de la réaction, la solution obtenue est placée dans une centrifugeuse pendant 5 minutes pour faciliter l'étape de décantation et éliminer le catalyseur.

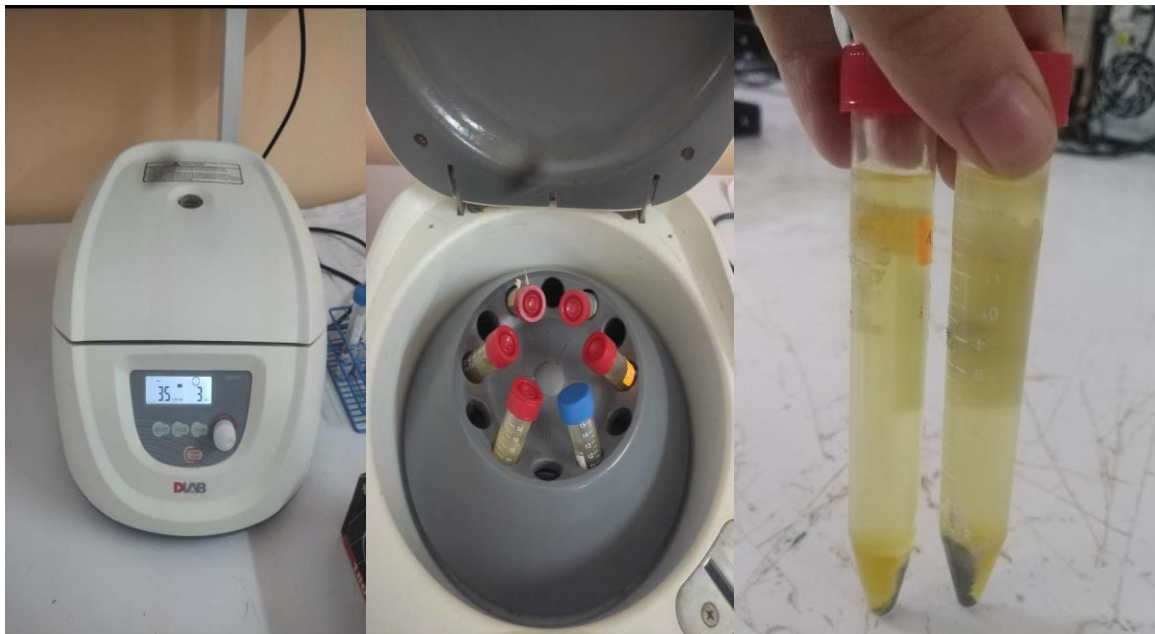


Figure III.14 : *Photo de la centrifugation de la solution obtenue.*

III.6.2. La décantation

Après la centrifugation, la solution est transférée dans une ampoule à décanter et laissée pendant 24 heures pour permettre la séparation du biodiesel et du glycérol.



Figure III.15 : *Photo d'échantillon après 24H.*

III.7. La production de biodiesel en utilisant des catalyseurs hétérogènes dopés par catalyseur homogène

Pour les étapes de la production de biodiesel avec des catalyseurs hétérogènes dopés par catalyseur homogène, nous avons suivi les mêmes procédures que celles utilisées lors de la production de biodiesel avec des catalyseurs hétérogènes, en utilisant la même quantité de coquilles d'œuf brutes et calcinées (1.5% de la masse d'huile), avec l'ajoute d'une petite quantité (0.3% de la masse de l'huile) de NaOH ou de KOH à chacune.

III.7.1. La décantation

Après 24 heures de décantation de la solution, on obtient du biodiesel et du glycérol.



Figure III.16 : Photo de décantation après 24 heures.

III.8. L'indice de réfraction de biodiesel

Pour évaluer la qualité du biodiesel par rapport au diesel, nous avons mesurer l'indice de réfraction.

✓ Principe

Les mesures sont effectuées au réfractomètre d'ABBE, à une température de 25°C, la méthode suivie est celle décrite dans la norme AFNOR T 60-212.

✓ Mode opératoire

- Laver les prismes du réfractomètre.
- Les essuyer avec un chiffon propre très doux.
- Ajustez la vis de calibration jusqu'à ce que la ligne de séparation soit sur zéro.
- Assurez-vous que l'échantillon de biodiesel est à 25°C.

- Verser alors entre les prismes 2 à 3 gouttes de biodiesel ;
- Déplacer alors la lunette de visée pour que la ligne de séparation de la plage claire et de la plage sombre se situe à la croisée des fils du réticule.
- Lire l'indice de réfraction de biodiesel à $T=25^{\circ}\text{C}$.

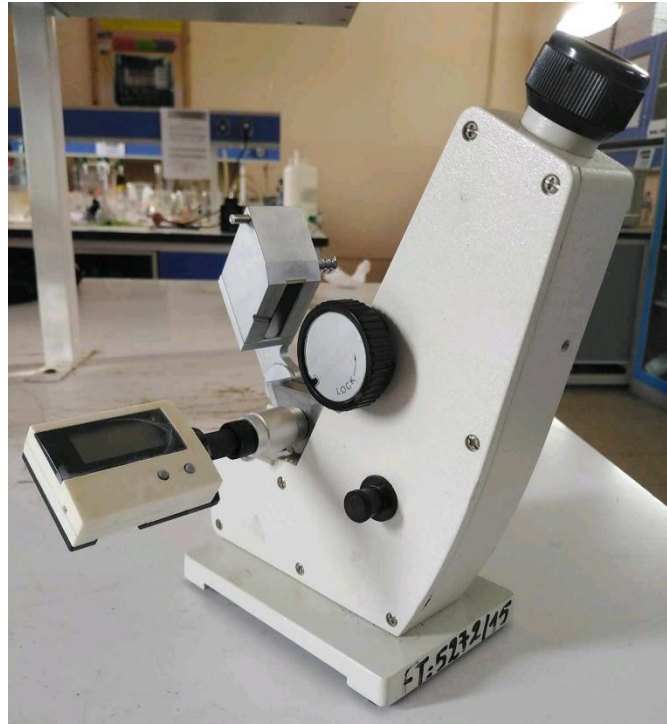


Figure III.17 : Photo de réfractomètre.

III.8. Conclusion

Ce travail avait pour objectif la production de biodiesel par la méthode de transestérification en valorisant les déchets. Nous avons testé différents catalyseurs homogènes basiques, hétérogènes ainsi que des catalyseurs à base de coquilles d'œufs traitées par calcination et imprégnation. Enfin, nous avons évalué un mélange de catalyseurs homogènes et hétérogènes pour améliorer le processus de production de biodiesel.



Chapitre IV

Résultats et discussions



IV.1. Effet des paramètres opératoires sur le rendement de la réaction de transestérification par catalyseurs homogènes

Pour mener efficacement l'expérience de production du biodiesel par transestérification, il est crucial de déterminer les meilleures conditions opératoires pour garantir un rendement optimal de la réaction. Pour ce faire, nous avons entrepris une étude approfondie de l'effet des paramètres opératoires sur ce rendement en présence de deux catalyseurs homogènes NaOH et KOH. Nous avons ainsi examiné l'impact du choix de l'alcool, l'effet de la température, du rapport molaire alcool/huile et de la masse de catalyseur.

IV.1.1. Effet du choix de l'alcool

Pour ces tests, nous avons choisi le méthanol et l'éthanol comme alcools pour la réaction de transestérification. Ces deux alcools sont couramment utilisés dans ce type de réaction.

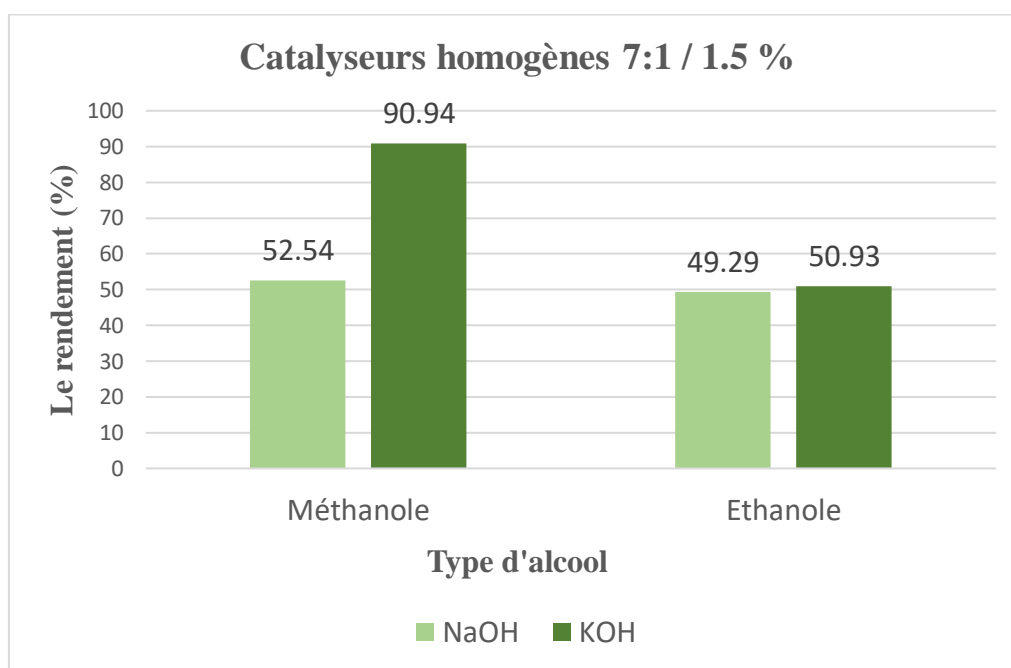


Figure IV.1 : Effet de choix d'alcool sur le rendement de la réaction de transestérification.

D'après les résultats présentés sur la Figure IV.1, on remarque que le rendement de biodiesel obtenu avec le méthanol est le plus élevé pour les deux catalyseurs. Avec NaOH, on observe un léger changement et une augmentation de 3,25 %. En revanche, avec KOH, on remarque une forte augmentation de 40,01 %.

IV.1.2. Effet de la température

L'effet de la température sur le rendement de la production de biodiesel accélère la réaction de transestérification. Donc nous avons choisi quatre températures pour ces essais : température ambiante (sans chauffage), 45°C, 60°C et 65°C.

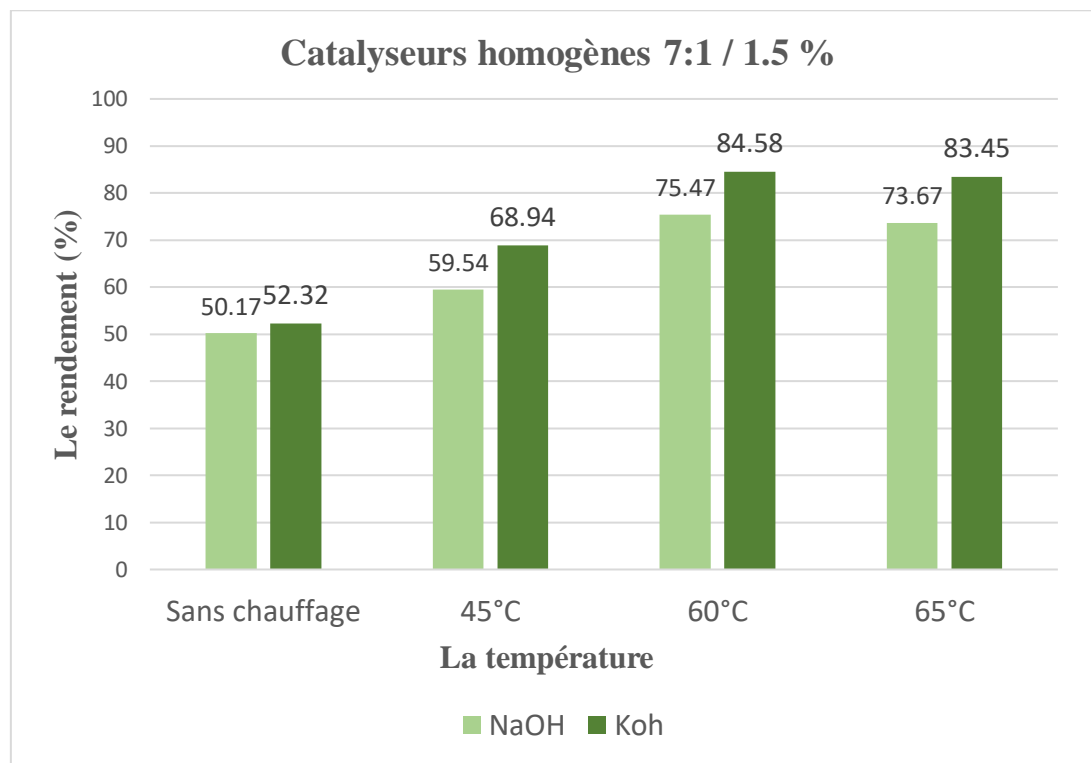


Figure IV.2 : Effet de température sur le rendement de la réaction de transestérification.

Selon les résultats exposés dans la Figure IV.2, la réaction de transestérification se produit même sans chauffage, avec des rendements supérieurs à 50 % pour les deux catalyseurs, ce qui est un bon résultat. Par ailleurs, le rendement augmente avec la température, atteignant sa maximale à 60°C. Toutefois, on observe une légère baisse du rendement à 65°C, ce qui peut s'expliquer par le fait que cette température est très proche de celle d'ébullition du méthanol.

IV.1.3. Effet de la masse du catalyseur

L'effet de masse d'un catalyseur sur le rendement de la production de biodiesel peut être significatif. Le catalyseur est utilisé pour accélérer la réaction de transestérification, qui convertit les triglycérides présents dans les huiles végétales en esters méthyliques ou éthyliques de biodiesel. Donc nous avons choisi deux masses de catalyseur pour ces essais.

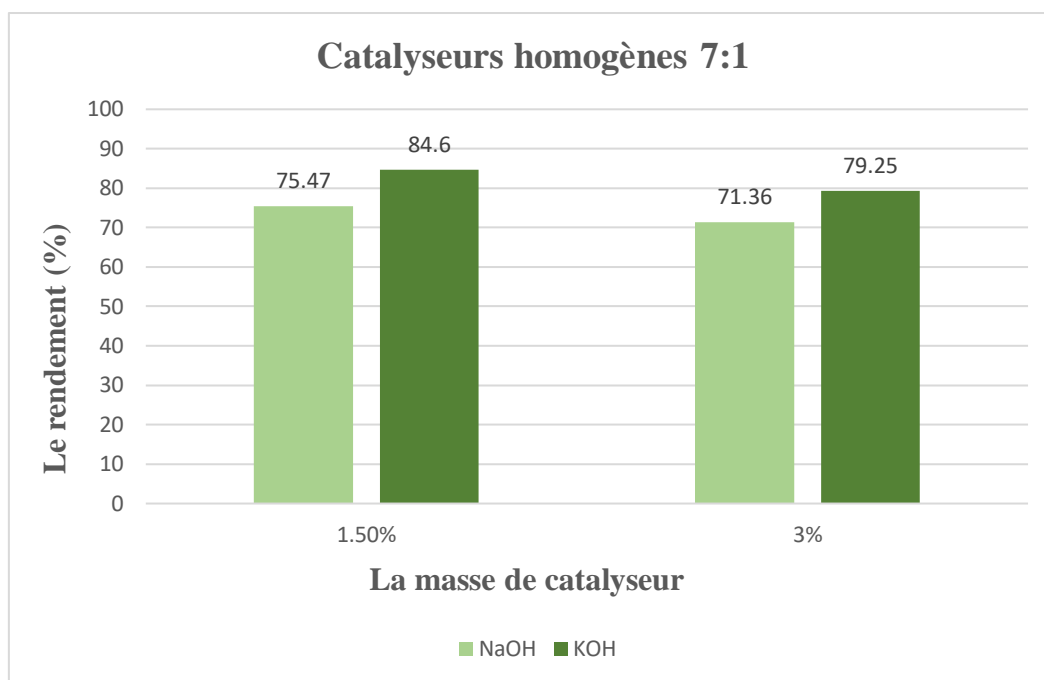


Figure IV.3 : Effet de masse de catalyseur sur le rendement de la réaction de transestérification.

D'après la Figure IV.3, il est observé que le rendement varie de 70% à 85% en fonction de la masse du catalyseur. On constate également que le rapport massique de catalyseur 1.5% présente le rendement le plus élevé que les autres masses. L'effet de masse du catalyseur fait référence à la quantité de catalyseur utilisée par rapport à la quantité d'huile végétale. En règle générale, il est crucial d'utiliser une quantité suffisante de catalyseur afin de permettre une réaction complète et rapide. Toutefois, une quantité excessive de catalyseur peut entraîner des conséquences néfastes sur la performance de la production de biodiesel.

IV.1.4. Effet du rapport molaire $n_{\text{alcool}} / n_{\text{huile}}$

Le rapport molaire est un paramètre très important qui influence le rendement du biodiesel. En effet, la réaction de transestérification est de nature réversible donc un excès d'alcool est nécessaire pour favoriser la réaction dans le sens direct. Donc nous avons choisi trois rapports molaire $n_{\text{alcool}} / n_{\text{huile}}$ pour ces essais.

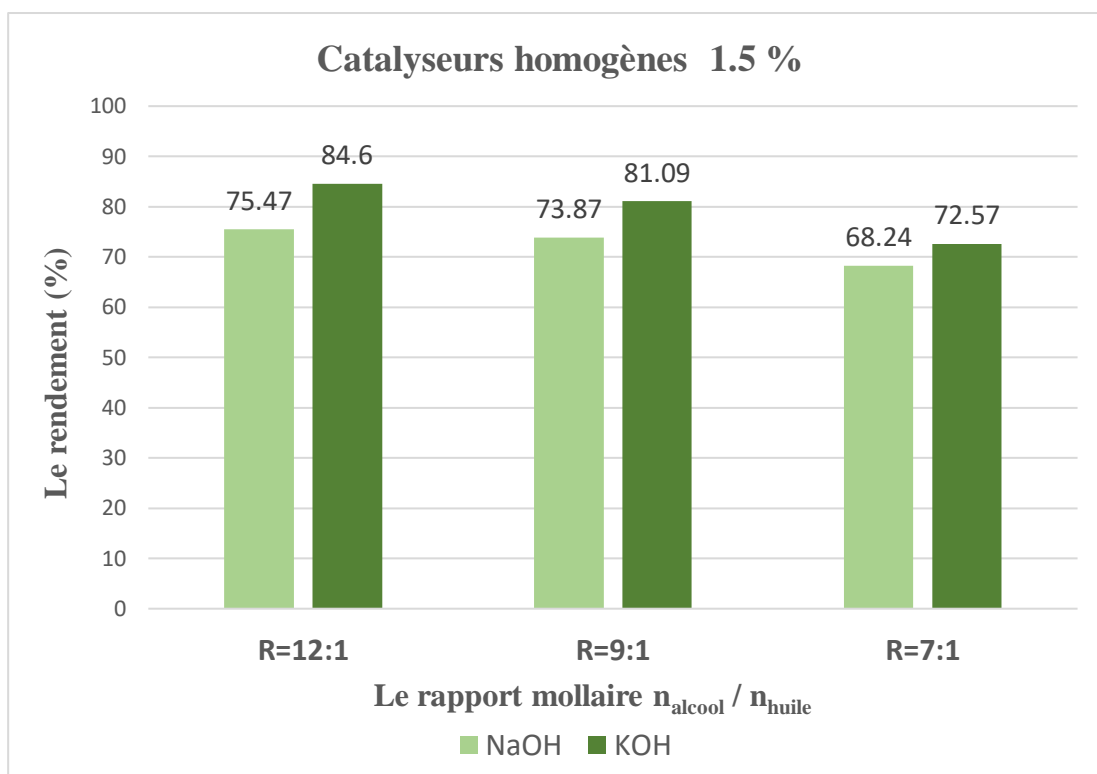


Figure IV.4 : Effet de rapport molaire $n_{\text{alcool}} / n_{\text{huile}}$ sur le rendement de la réaction de transestérification.

La figure IV.4 montre que l'augmentation de rapport molaire (la quantité d'alcool) est directement associée à une augmentation du rendement de la réaction de transestérification. Autrement dit, un rapport molaire plus élevé entraîne une conversion plus rapide.

IV.2. Résumé des résultats obtenus par catalyseurs homogènes

Les résultats montrent que l'utilisation de méthanol pour la production de biodiesel donne des rendements plus élevés avec les catalyseurs NaOH et KOH, le rendement augmentant de 3,25% avec NaOH et de 40,01 % avec KOH. La transestérification sans chauffage atteint des rendements supérieurs à 50 %, avec un rendement optimal à 60°C, avant de diminuer légèrement à 65°C en raison de la température d'ébullition du méthanol. Le rendement varie de 70 % à 85 % en fonction de la masse du catalyseur, avec un rapport massique de 1,5 % donnant les meilleurs résultats. Enfin, une augmentation du rapport molaire alcool/huile améliore le rendement de la réaction, favorisant une conversion plus rapide.

IV.3. Effet des catalyseurs hétérogènes sur le rendement de la réaction de transestérification

Les rendements obtenus par l'utilisation des coquilles d'œufs brutes et des catalyseurs hétérogènes dérivés de coquilles d'œufs sont marqués comme suit :

IV.3.1. Effet des coquilles d'œufs brutes et coquilles d'œufs calcinées

Lors du premier test, nous avons évalué l'effet des coquilles d'œufs brutes après nous avons testé les coquilles d'œufs calcinées. Voici les résultats obtenus :

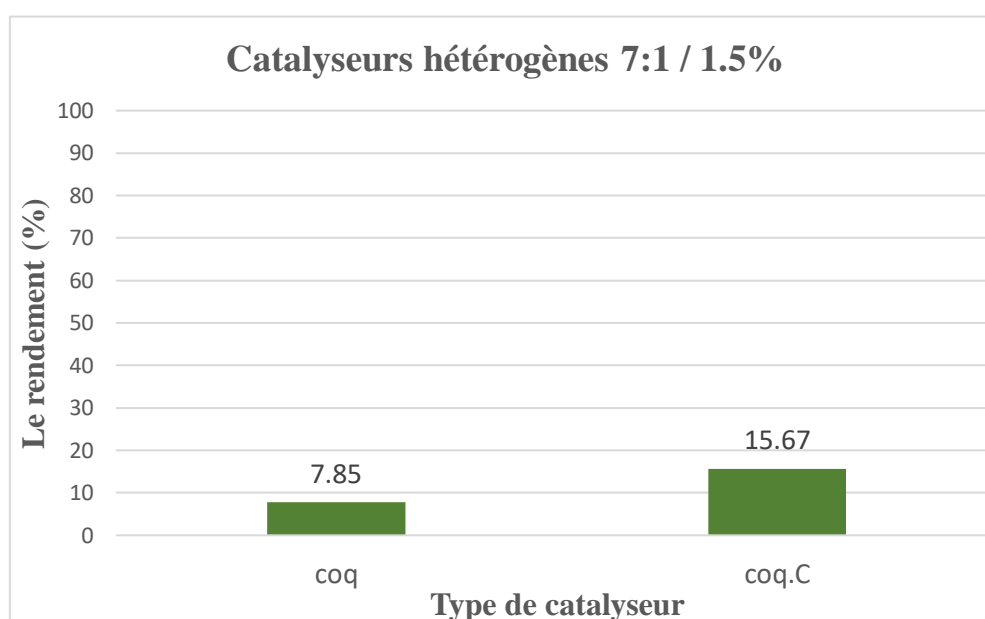


Figure IV.5 : Effet des coquilles d'œufs brutes et coquilles d'œufs calcinées sur le rendement de la réaction de transestérification.

D'après les résultats, nous avons observé que les coquilles d'œufs brutes ont une influence très faible sur la réaction. Cela peut être expliqué par leur surface spécifique limitée et leur structure poreuse non optimisée, ce qui restreint les sites actifs disponibles pour la réaction de transestérification. Par ailleurs, les coquilles d'œufs calcinées sont plus performantes que les premières, mais aussi avec un rendement faible de 15.67 %. La calcination permet d'améliorer les performances du catalyseur en augmentant sa surface spécifique, en éliminant les impuretés et en améliorant sa structure poreuse, pour une meilleure diffusion des réactifs. Cependant, bien que les coquilles d'œufs calcinées soient plus performantes que les coquilles brutes, elles ne contiennent pas suffisamment de biodiesel pour un rendement optimal.

IV.3.2. Effet des coquilles d'œufs imprégnées par NaOH ou par KOH

Afin d'améliorer les rendements du biodiesel, nous avons utilisé des coquilles d'œufs imprégnées par NaOH ou par KOH. Voici les résultats obtenus.

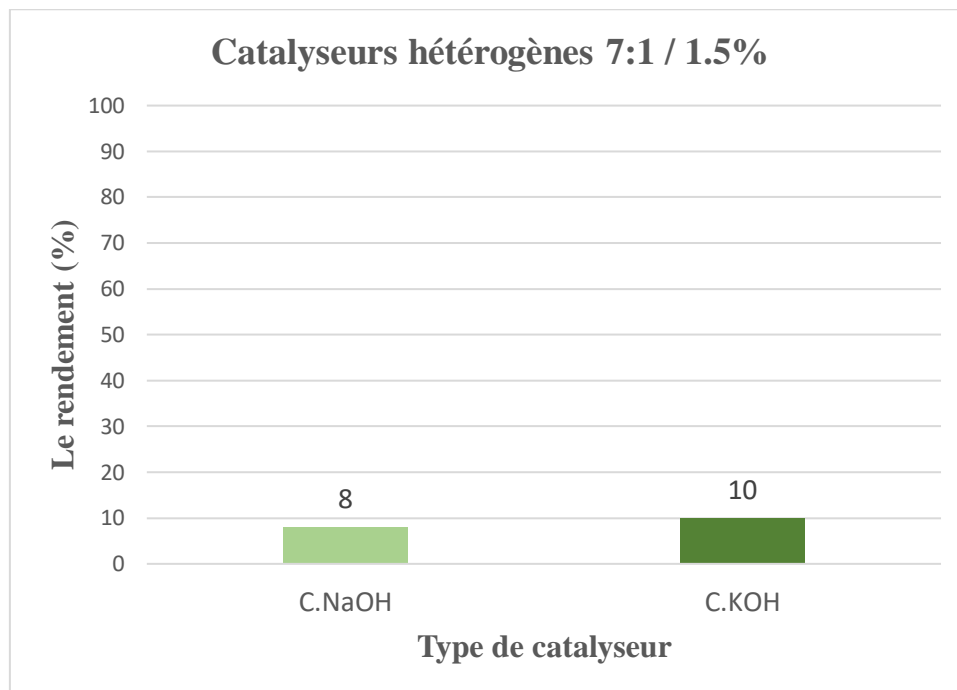


Figure IV.6 : Effet des coquilles d'œufs imprégnées par NaOH et par KOH sur le rendement de la réaction de transestérification

D'après les résultats obtenus, les coquilles d'œufs imprégnées par NaOH ou par KOH ont donné des résultats très faibles. Cela peut être attribué à plusieurs facteurs, la quantité excessive de NaOH et KOH utilisée peut saturer la surface des coquilles, bloquant les pores et réduisant ainsi l'accès aux sites actifs. Un excès de NaOH ou KOH peut créer un déséquilibre chimique qui inhibe la réaction de transestérification.

Ces facteurs montrent que l'imprégnation des coquilles d'œufs avec NaOH et KOH nécessite une optimisation précise des quantités utilisées pour éviter la saturation des pores et maximiser l'efficacité du catalyseur pour la production de biodiesel.

IV.4. Effet des catalyseurs hétérogènes dopés par un catalyseur homogène sur le rendement de la réaction de transestérification

Les résultats obtenus en utilisant la même quantité de coquilles d'œuf brutes et calcinées (1.5% de la masse d'huile), avec l'ajoute d'une petite quantité (0.3 % de la masse de l'huile) de NaOH et de KOH à chacune.

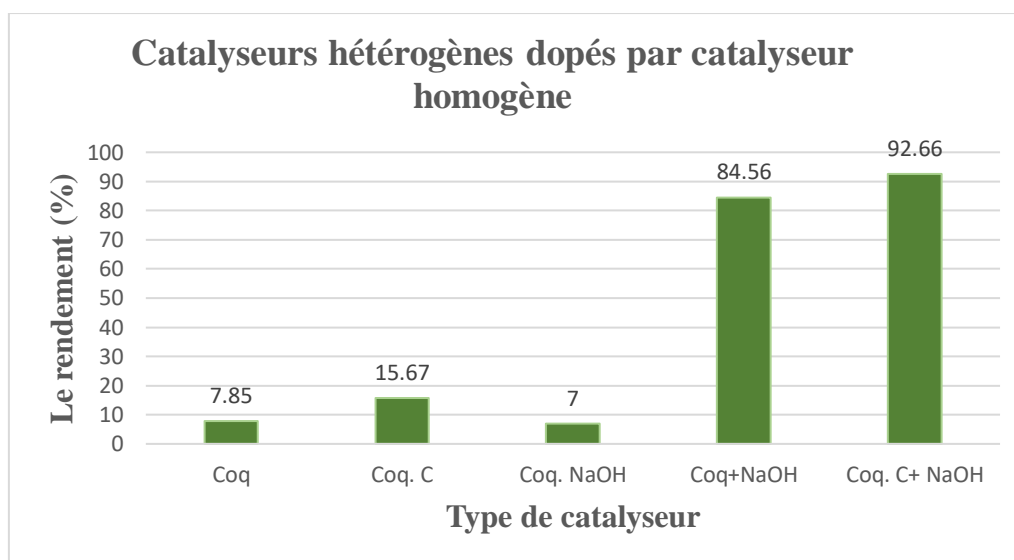


Figure IV.7 : Effet des catalyseurs hétérogènes dopés par une petite quantité de NaOH sur le rendement de la réaction de transestérification.

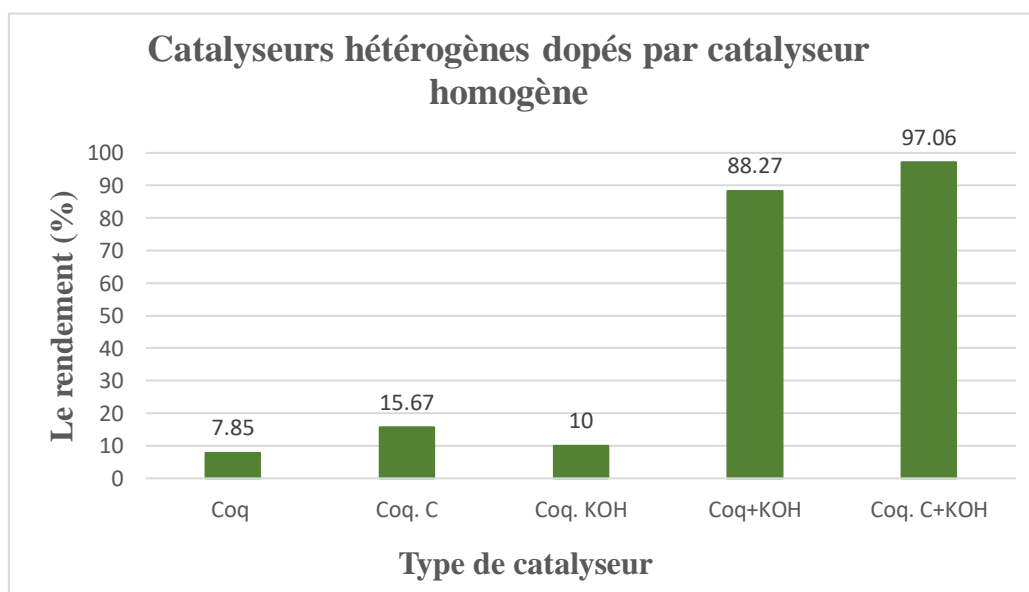


Figure IV.8 : Effet des catalyseurs hétérogènes dopés par une petite quantité de KOH sur le rendement de la réaction de transestérification.

D'après les figures (IV.7 ; IV.8), les résultats montrent que le dopage avec une petite quantité de NaOH ou KOH aux coquilles brutes ou bien coquilles calcinées améliore considérablement le rendement en biodiesel par rapport aux coquilles d'œufs brutes, calcinées seules et coquilles imprégnées. D'après les résultats, on peut conclure que les coquilles calcinées dopées avec du KOH (Coq. C + KOH) sont plus efficaces que les coquilles brutes dopées avec du KOH (Coq + KOH) pour la réaction de transestérification, comme le montre le rendement plus élevé de 97,06% contre 88,27%. On peut expliquer cela par le fait que le CaO agit comme un catalyseur basique, tandis que NaOH et KOH sont des catalyseurs alcalins. Ensemble, ils favorisent la réaction de transestérification entre les triglycérides des huiles végétales et l'alcool pour produire du biodiesel et de la glycérine.

IV.5. Résumé des résultats obtenus par catalyseurs hétérogènes et catalyseurs hétérogènes dopés par catalyseur homogène

Le dopage par une quantité négligeable de 0,3 % de NaOH ou KOH améliore significativement le rendement en biodiesel par rapport aux coquilles d'œufs brutes et calcinées seules, en facilitant la transestérification. Cependant, les coquilles d'œufs imprégnées de ces alcalins montrent des résultats faibles en raison d'une possible saturation des pores et d'un déséquilibre chimique. Une optimisation précise des quantités de NaOH et KOH est nécessaire pour éviter ces problèmes et maximiser l'efficacité du catalyseur.

IV.6. Comparaison entre les résultats obtenus par catalyseurs homogènes et par catalyseurs hétérogènes ainsi que le mélange des deux types des catalyseurs

Nous avons testé la méthode classique des catalyseurs homogènes (NaOH et KOH), qui a donné des rendements très élevés en biodiesel. Pour approfondir nos études, nous avons expérimenté avec des catalyseurs hétérogènes à base de coquilles d'œufs, mais ces derniers ont montré des rendements faibles, probablement en raison de la saturation des pores et d'un déséquilibre chimique. Cependant, en dopant les catalyseurs hétérogènes avec des catalyseurs homogènes, nous avons obtenu des rendements significativement améliorés, atteignant jusqu'à 97,06 %.

Cette interaction entre les catalyseurs homogènes et hétérogènes favorise la transestérification et optimise l'efficacité de la production de biodiesel.

➡ Nous avons remarqué que tous les résultats obtenus des catalyseurs homogènes, catalyseurs hétérogènes et catalyseurs hétérogènes dopés par catalyseur homogène montrent que le KOH donne des rendements supérieurs à ceux obtenus avec le NaOH, les raisons de la meilleure performance de KOH par rapport à NaOH sont :

- Le KOH est un peu plus basique que NaOH, ce qui peut augmenter le rendement de transestérification.
- Le KOH se dissout et se disperse légèrement mieux que NaOH dans le mélange réactionnel, améliorant ainsi l'accessibilité des sites actifs.
- Le KOH pourrait activer plus efficacement les sites catalytiques sur les coquilles d'œufs, augmentant ainsi leur activité.

IV.7. L'indice de réfraction de biodiesel

Les résultats de l'indice de réfraction obtenus pour le biodiesel ont été comparés avec ceux du diesel.

Tableau IV.1 : La différence d'indice de réfraction à 25°C entre biodiesel et diesel.

	Biodiesel	Diesel
L'indice de réfraction à 25°C	1.4581	1.4650

➡ Après la comparaison des résultats de l'indice de réfraction, nous avons trouvé que ceux du biodiesel étaient identiques à ceux du diesel, ce qui indique que notre biodiesel est de bonne qualité.



CONCLUSION
GENERALE



Conclusion générale

Cette étude traite d'un sujet très délicat, celui de la recherche d'une alternative pour la production de biodiesel à partir de graisses naturelles, végétales ou animales, dans le but de diminuer les coûts élevés associés à l'utilisation des combustibles fossiles et de préserver l'environnement. Dans notre recherche, nous mettons l'accent sur l'utilisation de l'huile usagée pour la fabrication de biodiesel, car cela permet de recycler un déchet tout en diminuant les dépenses de production et l'empreinte écologique. Nous avons choisi la méthode de transestérification car elle est la méthode la plus efficace disponible. Il est essentiel d'utiliser un catalyseur pour accélérer la réaction et augmenter la production de biodiesel. Les catalyseurs dérivés de coquilles d'œufs peuvent servir de catalyseurs efficaces et abordables pour la production de biodiesel. Cette solution est à la fois respectueuse de l'environnement et économique, contribuant ainsi à réduire l'empreinte écologique de l'industrie des carburants fossiles.

La réussite de notre expérience en laboratoire s'est avérée car nous avons réussi à fabriquer un biodiesel dont les caractéristiques sont similaires à celle du diesel. Grâce à notre expérience, nous avons pu explorer des méthodes et des techniques pour fabriquer un carburant plus respectueux de l'environnement et plus durable. Les bénéfices de notre biodiesel incluent une diminution importante des émissions de gaz à effet de serre et une meilleure qualité de combustion. Ceci nous assure de la possibilité de l'utilisation de biocarburants pour l'avenir de l'industrie du transport. Cette réussite nous comble de fierté et nous continuerons à œuvrer afin de concevoir des solutions novatrices et écologiques pour faire face aux défis environnementaux de notre époque.

❖ Les résultats expérimentaux obtenus dans ce travail sont :

- ➡ L'étude de l'effet des paramètres opératoires sur le rendement de biodiesel en utilisant des catalyseurs homogènes montre que :
 - ✓ Le méthanol donne un rendement maximal.
 - ✓ La température idéale est de 60 °C.
 - ✓ Le rapport massique de catalyseur optimale est 1.5%.
 - ✓ Le rapport molaire optimale est de $R=12 : 1$.

Conclusion générale

- ➡ L'étude de l'effet des catalyseurs hétérogènes sur le rendement du biodiesel montre que:
 - ✓ Les coquilles d'œufs brutes ont une influence très faible sur la réaction de transestérification, mais la calcination améliore faiblement leur efficacité.
 - ✓ L'imprégnation des coquilles d'œufs par NaOH ou par KOH entraîne un faible rendement, car une quantité excessive de ces substances peut saturer la surface des coquilles, bloquer les pores et ainsi réduire leur efficacité comme catalyseurs.


- ➡ L'étude de l'effet des catalyseurs hétérogènes supporté par catalyseur homogène sur le rendement du biodiesel montre que :
 - ✓ Les résultats indiquent que les catalyseurs mixtes offrent un rendement supérieur, proposant une alternative durable et économique aux combustibles fossiles.

Les annexes

Annexe 01 : Comparaison des normes de diesel et biodiesel basées sur les normes ASTM [85].

<i>Propriétés</i>	<i>Diesel</i>	<i>Biodiesel</i>
Numéro standard	ASTM D975	ASTM D6751
Composition	Hydrocarbant (C ₁₀ -C ₁₂)	Ester méthylique d'acide gras (C ₁₂ -C ₂₂)
Densité spécifique (g/ml)	0.85	0.88
Point éclair (K°)	333-353	373-443
Point de nuage (K°)	258- 278	270-285
Point d'écoulement (K°)	243-258	258-289
Carbone (% en poids)	87	77
Eau (% vol)	0.05	0.05
Indices de cétin	40-55	48-60
Soufre (% en poids)	0.05	0.05
Hydrogène (% en poids)	13	12
Oxygène (% en poids)	0	11


Annexe 02 : les principales caractéristiques de Méthanol [38].

Température de fusion	- 97.8°C
Température d'ébullition	64.5°C
Densité (d²⁰)	0.791 g/cm ³
Température d'auto inflammation	464°C
La masse molaire	32.04g/mol
Moment dipolaire	1.70 ± 0.02D
Fiche de sécurité	 H225, H301, H311, H331, H370

Annexe 03 : Propriétés physiques de l'éthanol [38].

Masse molaire	Point de fusion	Point d'ébullition	Densité	Densité de vapeur
46,07	- 114 °C	78,5 °C	0,789	1,59

Annexe 04 : les principales caractéristiques de NaOH [95].

Former brute	NaOH
Masse molaire	39,9971 g/mol
T° fusion	318°C
Solubilité dans l'eau à 20°C	1 090 g. l ⁻¹
Masse volumique	2,1 g. cm ⁻³
Fiche de sécurité	 H314

Annexe 05 : les principales caractéristiques de KOH [95].

Formule chimique	KOH
Point d'ébullition °C	1320
Masse molaire g/mol	56.10564
Densité g/mol	2.044

Références bibliographiques

[1] C. M. Drapcho, N. P. Nhuan and T. H. Walker . (2008) ‘Biofuels Engineering Process Technology’, McGraw-Hill Professional Pub, page 371.

[2] Rapport Technique, ‘La Situation Mondiale de l’Alimentation et de l’Agriculture, Les Biocarburants: Perspectives, Risques et Opportunités’, Organisation des Nations Unies pour l’Alimentation et l’Agriculture, Rome, 2008.

[3] E. Poitrat, (1999). ‘Biocarburants, Techniques de l’Ingénieur, Génie énergétique’, Vol. 3, N° BE8550, BE8550, 1-BE8550, 13 .

[4] E. Poitra (2005) . ‘Les biocarburants en France et en Europe (ADEM), lyon , poughère comme carburant en milieu rural’ .

[5] K. R. Jegannathan, E. S. Chan and P. Ravindra. (2009). ‘Harnessing biofuels: A global renaissance in energy production, Renewable and Sustainable Energy Reviews’, Vol. 13, N° 8.

[6] Erwan Cheneval, Ariane Adam-Poupart and Joseph Zayed . (2011). ‘La crise alimentaire, le développement durable et les biocarburants : perspectives d’avenir’. Vol. 11, N° 1. DOI(<https://id.erudit.org/iderudit/1009225ar>).

[7] Bertrand Schmitt . (2012) . ‘Les biocarburants de première génération : un bilan mondial mitigé’.DOI(<http://www.inra.fr/sae2/publications/iss/index.php>).

[8] S. K. Hoekman, A. Broch and C. Robbins. (2012). ‘Review of biodiesel composition, properties, and specifications, Renewable and Sustainable Energy Reviews’, Vol. 16, N° 1.

- [9] H. Chen and X. Fu. (2016). 'Industrial technologies for bioethanol production from lignocellulosic biomass, Renewable and Sustainable Energy Reviews', Vol. 57.
- [10] A. Datta and B. K. Mandal. (2016). 'A comprehensive review of biodiesel as an alternative fuel for compression ignition engine, Renewable and Sustainable Energy Reviews', Vol. 57.
- [11] P. Abdeshahian, J. S. Lim and W. S. Ho. (2016). 'Potential of biogas production from farm animal waste in Malaysia, Renewable and Sustainable Energy Reviews', Vol. 60.
- [12] R. Amirta, E. Herawati and W. Suwinarti. (2016). 'Two-steps utilization of Shorea wood waste biomass for the production of oyster Mushroom and biogas - A zero waste approach, Agriculture and Agricultural Science Procedia', Vol. 9.
- [13] N. Özbay, E. Apaydın-Varol and B. B. Uzun . (2008). 'Characterization of bio-oil obtained from fruit pulp pyrolysis, Energy', Vol. 33, N° 8.
- [14] H. Goyal, D. Seal and R. Saxena. (2008). 'Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews', Vol. 12, N° 2.
- [15] Karim Khiari. (2016). 'Contribution à l'étude des propriétés thermo-physiques des biocarburants de seconde génération et leur influence sur le comportement des moteurs'. Génie des procédés. Ecole des Mines de Nantes.
- [16] Bertrand Shmitt. (2012). 'Les biocarburants de première génération : un bilan mondial mitigé. DOI (<http://www.inra.fr/sae2/publications/iss/index.php>)
- [17] P. Ndayishimiye. (2010). 'Utilisation d'un biocarburant à base d'huile de palme dans les moteurs à combustion interne', Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Nantes, Nantes.
- [18] G. Vaitilingom. (2007). 'Extraction, conditionnement et utilisation des huiles végétales pures comme carburant, Enjeux et perspectives des biocarburants pour l'Afrique', Edition Fondation 2iE.
- [19] A. Filemon and J. Uriarte. (2010). 'Biofuels from plant oils, Asean Foundation, supported by National Academy of Science and Technology, Government of Japan', 2010.
- [20] S. N. Naik, V. V. Goud, P. K. Rout and A. K. Dalai. (2010). 'Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. Renewable and Sustainable Energy Reviews', Vol. 14, N° 2, page 578-597.

Références bibliographiques

- [21] P. S. Nigam and A. Singh. (2011). 'Production of liquid biofuels from renewable resources, Progress in Energy and Combustion Science', Vol. 37, N° 1.
- [22] Izountar Zakaria et Djouder Sara. (2022). 'Optimisation de la production du biodiesel par le plan d'expérience Box-Behnken'. Université A.Mira de Bejaia.
- [23] Gilles Vaitilingom . (2013) . 'UTILISATION DES BIOCARBURANTS DANS LES MOTEURS A ALLUMAGE PAR COMPRESSION'.
- [24] Lounis Touati. (2013). 'Valorisation des grignons d'olive Etude de cas : Essai de valorisation en Biocarburant magister'.
- [25] F. BEN CHEIKH. (2022). 'Contribution to the preparation of biofuels from some agricultural and industrial waste the case of Ouargla Region', Doctoral thesis in Chemistry, University of Ouargla.
- [26] F. D. Gunstone. (2001). 'Yields of oilseeds and of oils and fats'. Inform, 12, 1093-1096.
- [27] D. Ollivier. (2003). 'Recherche d'adultération dans les huiles végétales: application à la qualité des huiles vierges et notamment de l'huile d'olive'. OCL, Vol 10 N° 4, 315- 332.
- [28] C. Beckman. (2005). 'Agriculture et Agroalimentaire Canada : Bulletin bimensuel', Vol. 18, N° 11 ISSN 1207-6228 N° d'AAC 2081/F page 1 - 9.
- [29] Daniel Pioch. (2017). 'Directeur de Recherches, Centre de Coopération Internationale de Recherche Agronomique pour le Développement (CIRAD). Les huiles végétales : diversité d'usages et filières en compétition'.
- [30] A. E. Sloan. (2006). 'Good-for-you fats and oils, New nutraceutical opportunities for fats and oils', Inform, Vol. 17, N° 2, page 68-70.
- [31] S. Dairi. (2016). 'Qualité des huiles a friture et effet des produits de dégradation sur la santé , mémoire fin d'étude, Université Mohammed Seddik Ben Yahia , Jijel.
- [32] O. Morin et X. Pares. (2012). 'Huiles et corps gras végétaux : ressources fonctionnelles et intérêt nutritionne'l. OCL,Vol. 19, page 63-75.
- [33] A. Uzzan. (1992). 'Olive et huile d'olive'. In « Manuel des corps gras ». Tome 1, Ed. Lavoisier, Paris, page 221-228.
- [34] Gustone, Harwood and Padley. (1986). 'The Lipid Handbook', London New York.

- [35] DJABER Abdelkrim et HAMOULILI Abdelkrim. (2022). 'Suivi de la Qualité Physico-Chimique d'une Huile de Friture et sa Valorisation comme Biocarburant (Biodiesel)' . UNIVERSITE d'ADRAR.
- [36] M. W. FORMO. (1979). 'Physical properties of fats and fatty acids in Bailey's Industrial Oil and Fat Products', Vol.1 (ed.D.Swern), 4thedn, John Wiley & Sons, Inc., New York, page 177- 232.
- [37] M. FRENOT et E. VIERLING. (2001). 'Biochimie des aliments diététique du sujet bien portant'. ED : Doin éditeurs, centre régional de documentation pédagogique d'Aquitaine. Bordeaux. France, page 297.
- [38] G. VAITILINGOM. (2009). 'Extraction, conditionnement et utilisation des huiles végétales pures carburant. Enjeux et perspectives des biocarburants pour l'Afrique', page 27-29.
- [39] H. E. PRYDE. (1982). 'Vegetable oil standards. In: Proceedings of the International Conference on Plant and Vegetables Oils as Fuels, Fargo, USA', (ASAE Publication, 4- 82), page 101-105. Saint Joseph : ASAE.
- [40] J. Denis, J. Briant et J . C. Hipeaux. (1997). 'Physico-chimie des lubrifiants Analyses et essais, Ed Technip', Paris, page 423.
- [41] O. ZOVI. (2009). 'Fonctionnalisation et photo polymérisation de l'huile de lin en vue de l'élaboration de nouveaux matériaux sans émission de composés organiques volatils (COV). Rouen : Ecole doctorale normande de chimie'.
- [42] C. HAMIA. (2007). 'Contribution à la composition et a l'étude de l'huile de fruits de l'arganier "arganiaspinosa"'. Ouargla : UniversitéKasdiMerbah.
- [43] Ph. GIRARD et J. BLIN. (2011). 'Guide technique pour une utilisation énergétique des huiles végétales dans les pays de la CEDEAO'. Editions harmattan, page 144.
- [44] A. ABAGA. (2013). 'Valorisation non alimentaire des huiles de friture usagées en tant que biolubrifiants, Thèse doctorat en Biotechnologies et Industries Alimentaires, Université de Lorraine'.
- [45] D. S. KPOVIESSI, C. GEORGE, C. KOCHOOH, M. MOHAMED et M. MOUDACHIROU. (2004). 'Propriétés physicochimiques et compositions de l'huile non conventionnelle de pourghère (jatropha-curca) de différentes régions du Benin', page 1007 – 1012.
- [46] Service de la Protection de la Consommation, Les huiles de friture, Département de L'Action Sociale et de la Santé GENÈVE, page 1-4, 2002.

- [47] O. Vitrac. (2000). 'Caractérisation expérimentale et modélisation de l'opération de friture. Thèse de doctorat en Génie des procédés'. Ecole Nationale Supérieure des Industries Agricoles et Alimentaires de Lyon, page 243.
- [48] I. Elmadfa and M. K. Krenn. (2011). 'Fat and nutrition. In. D. Boskou. I. Elmadfa (Ed.). Frying of food'. US: CRS Press, page 1-20.
- [49] JOURNAL OFFICIEL DE LA REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE CONVENTIONS ET ACCORDS INTERNATIONAUX - LOIS ET DECRETS ARRETES, DECISIONS, AVIS, COMMUNICATIONS ET ANNONCES.
- [50] HAMAD Berna. (2009). 'transestérification des huiles végétale par l'éthanol en condition douces par catalyses hétérogènes acide et basique', thèse de doctorat, L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1, France.
- [51] amelioretasante.com
- [52] <https://shop.sanipousse.com/>
- [53] DGCERF. (2012). 'Guide de contrôle des huiles de friture'.
- [54] Souad ZIGHMI. (2017). 'Production de biodiesel et optimisation des paramètres des procédés de culture des microorganismes'. UNIVERSITE Kasdi Merbah Ourgla.
- [55] E. P. Feofilova, Ya. E. Sergeeva and A. A. Ivashechkin. (2010). 'Biodiesel_Fuel: ontent, Production, Producers, Contemporary Biotechnology (Review); ISSN 0003_6838, Applied Biochemistry and Microbiology'. Vol. 46, N° 4, page 369–378.
- [56] Y. J. Lee, C. Yoo, S. Y. Jun, C. Y. Ahn and H. M. Oh. (2010). 'Comparison of several methods for effective lipid extraction from microalgae'. Bioresour Technol Vol. 10, page 75–77.
- [57] Hayat Bennadji. (2010). 'Biodiesel.combustion des esthers éthyliques d'huiles végétales comme additifs au pétrodiesel'.
- [58] J. Nikiema et M. Heitz. (2008). 'Le biodiesel. II. Production une synthèse'. Publication: Canadian Journal of Civil Engineering <https://doi.org/10.1139/L07-122>.
- [59] S. Kent Hoekmana, Amber Brocha, Curtis Robbins, Eric Cenicerros and Mani Natarajan . (2011). 'Review of biodiesel composition, properties, and specifications'.
- [60] BENDIAF hadjer. (2018). 'Développement d'un système de p roduction d u Biodiesel à partir d'Huile utilisée'. UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAÏD DE TLEMEN.

Références bibliographiques

- [61] G. KNOTHE and L. F. RAZON. (2005). 'Biodiesel fuels. Prog Energy CombustSci, 58' page 36-59.
- [62] Laboratoire national des énergies renouvelables. (2009).
- [63] Ya SANGHARE. (2008). 'Production et caractérisation physico-chimique de biodiesel à partir d'une huile végétale pure', page 33.
- [64] H. IAHARA, E. MINAMI and S. SAKA. (2006). 'Thermodynamic study on cloud point of biodiesel with its fatty acid composition'. Fuel, Vol. 85, N° 12, page 1666-1670.
- [65] HART ENERGY CONSULTING. (2007). 'Establishment of the Guidelines for the Development of Biodiesel Standards in the APPEC Région Asia Pacific Economic Cooperation', page 1-136.
- [66] E. P. SEREGIN, A. A. V. T. BUGAI, A. A. P. Makarov, G. Sarantidi and G. B. Skovorodin. (1975). 'Lubricity of diesel fuels. Chemistry and Technology of Fuels and Oils'. Vol. 11, N° 5, page 360-363.
- [67] J. B. ROSSELL. (2001). 'Frying, Woodhead Publishing Limited, Cambridge (England)', page 369.
- [68] Rodriguez_Maria. (2014). 'PRODUCTION DE BIODIESEL À PARTIR D'UNE HUILE MODÈLE DE MICROALGUES PAR VOIE DE CATALYSE ENZYMATIQUE HÉTÉROGÈNE', UNIVERSITE DE SHERBROOKE.
- [69] Gouvernement de l'Alberta. (2007). 'Aperçu du biodiesel'. [www1.agric.gov.ab.ca/\\$Department/deptdocs.nsf/all/afi11174](http://www1.agric.gov.ab.ca/$Department/deptdocs.nsf/all/afi11174).
- [70] E. FAYYAZI, B. GHOBADIAN, H. VAN, G. NAJAFI, B. HOSSEINZADEH, J. HEERES et J. YUE. (2015). 'Optimisation de la production de biodiesel sur catalyseur CaO dérivé de coquilles d'œufs de poule dans un séparateur centrifuge continu, Ultrasonics Sonochemistry'. Vol. 26, page 312-320.
- [71] AAC. (2007). 'Les biocarburants dans l'Union européenne'. www.agr.gc.ca/maddam/index_f.php?s1=pubs&s2=bi&s3=php&page=bulletin_20_12_2007-07-27.
- [72] S. Alibeu. (2008). 'Le Brésil mise sur le diesel. Caradisiac'. <http://ecologie.caradisiac.com/Le-Bresilmise-sur-le-biodiesel-153>.
- [73] Jessie Wong. (2022). 'Quelle est la différence entre le diesel et le biodiesel'. Publication : Beijing Ultrasonic <https://www.bjultrasonic.com/fr/what-is-the-difference-between-diesel-and>

[biodiesel/#:~:text=La%20principale%20diff%C3%A9rence%20entre%20les,compar%C3%A9s%20aux%20moteurs%20%C3%A0%20essence](#)

[74] Site internet d'Environnement Canada.

[75] K. SHINDE. (2017). 'Biodiesel production underultrasound and homogeneous catalysts', Thèse de doctorat en génie chimique, Université Laval, Québec, Canada.

[76] Z. saheb. (2006). 'diagnostic à bas de modèle: application à un moteur diesel suralimenté à injection directe'.

[77] M. F. BOIS. 'Réduction de la pollution d'un moteur diesel'. Simon SUP.

[78] Mélanie Sabrina. (2009). 'Recherche et Analyse de Données Scientifiques'. Université de Strasbourg ;theme Biodiesel / Bioéthanol Quel avenir pour les biocarburants ?

[79] C. Juliette, D. Benoît, D. Carole, F. Sophie, G. Sébastien, H. Sabine, R. Ludovic , K. Kadambi , S. N. Dabral. (1955). 'The silviculture of Ricinus communis L. Ind. Forester', page 53-58.

[80] Grossley, T.D, Heyes, T.D, Hudson, and B.J.F. (1962). JAOCS. Vol. 39, page 9-14.

[81] BOUMAZA Wahiiba. (2014). 'contribution à l'étude de cortège floristique ricinus communis mémoire magister' Tlemcen.

[82] M. Ahmad, M.A. Khan and M. Zafar. (2012). 'Practical Handbook on Biodiesel Production and Properties': CRC Press.

[83] BENALI Cherif et CHAREF BENDAHA Cherif. (2019). 'Mémoire: Production de biocarburant (biodiesel) à partir des huiles des microalgues et des macroalgues', Université Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem.

[84] MAHACINE AMRANI. (2007). 'Simulation Du Procédé De Fabrication Du Biodiesel A Partir Des Graisses Jaunes'. Université de FACTA Tanger, Maroc.

[85] A. TCHAKBLO. (2009). 'Production de biodiesel par transestérification alcoolique : étude sur réacteur pilote', Mémoire master en génie énergétique, Institut international d'ingénierie de l'eau et de l'environnement.

[86] G. Aboïna. (2009). 'Production de biodiesel par transesterification alcoolique'. Mémoire pour l'obtention de master génie énergétique laboratoire biomasse, énergie et biocarburant (LBEB). Burkina Faso, Ouagadougou, page 8-12, page 16-17.

Références bibliographiques

- [87] A. Khataee, R. and S. G. Pakdehi. (2014). 'Removal of sodium azide from aqueous solution by Fenton-like process using natural laterite as a heterogeneous catalyst: Kinetic modeling based on nonlinear regression analysis,' *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, Vol. 45, N° 5, page 2664–2672.
- [88] J. R. Kastner, J. Miller, D. P. Geller, J. Locklin, L. H. Keith and T. Johnson. (2012). 'Catalytic esterification of fatty acids using solid acid catalysts generated from biochar and activated carbon', *Catal. Today*, Vol. 190, N° 1, page 122–132.
- [89] D. Ballerini et Alazard-Toux. (2006). 'Les Biocarburants, Etats de lieux, Perspectives et enjeux du développement. Institut Français du Pétrole (IFP)'. France. Technip, page 344-348.
- [90] F. Maa et M.A. Hanna. (1999). 'Biodiesel Production: A Review', *Bioresource Technology*. Vol. 70, N°1, page 6-7.
- [91] A. Demirbas. (2009). 'Progress and recent trends in biodiesel fuels.' *Energy Conversion and Management*, Vol. 50, N° 1, page 14-34.
- [92] M. Balat and Balat H. (2010). 'Progress in biodiesel processing'. *Applied Energy*, Vol. 87, N° 6, page 1815-1835.
- [93] Ernest ATTA. (2019). 'ÉLABORATIONS DE CATALYSEURS HÉTÉROGÈNES À BASE DE LATÉRITE ET DE POTASSIUM POUR LA PRODUCTION DE BIODIESEL'. Institut International d'Ingénierie.
- [94] R. Rezaei et M. M. (2013). 'Optimization of biodiesel production using waste mussel shell catalyst'. *Fuel*, Vol. 109, page 534–541.
- [95] W, Suryaputra et W. I. (2013). 'Waste capiz (*Amusium cristatum*) shell as a new heterogeneous catalyst for biodiesel production'. *Renew Energy*, Vol. 50, page 795–799.
- [96] Anietie, O. Etim and E. B. (2018). 'Potential of Ripe Plantain Fruit Peels as an Ecofriendly Catalyst for Biodiesel Synthesis': Optimization by Artificial Neural Network Integrated with Genetic Algorithm. *Sustainability*, Vol. 10, page 707.
- [97] Li, Y, Zhang, X.D, Sun, L, Zhang, J, Xu and H.P. (2009). 'Applied Energy', page 2-5.
- [98] F. C. Chai, F. Zhai, Y. Chen, X. Wang and Su, Z. (2007). *Adv. Synth. Catal.* Vol. 349, page 1057-1065.
- [99] B. Freedman, E. H. Pryde and T. L. Mounts. (1984). *JAOCS*, Vol. 61 N° 10, page 1638-1643.

Références bibliographiques

- [100] B. Freedman, R.O. Butterfield and E.H. Pryde. (1986). 'Transesterification kinetics of Soybean oil 1', Journal of the American Oil Chemists' Society, Vol. 63, N° 10.
- [101] BOUMESBAH imane. (2012). 'Production d'esters d'alkyle d'acide gras par transestérification d'huiles végétales, étude de quelques propriétés physico-chimique'. Université des sciences et de technologie HOUARI BOUMEDIENE (USTHB). G.
- [102] M. W. Formo. (1954). JAOCS, Vol. 31, page 548-559.
- [103] J. Poré et J. Verstaete. (1952). 'Oléagineux', 7eme année, Vol. 11, page 641-644.
- [104] R. Stern, G. Hillion and J. Rouxel. (1999). 'Process for the production of esters from vegetable oils or animal oils alcohols', US Patent. Vol. 5 ,page 908-946.
- [105] F. Ma, L. D. Clements, M. A. Hanna and Trans. (1998). ASAE, Vol. 41, page 1261-1264.
- [106] H. J. Wright, J. B. Segur, H. V. Clark, S. K. Coburn, E. E. Langdon and R. N. DuPuis. (1944). 'Oil and Soap', Vol. 21, page 145-148.
- [107] S. Zullaikah, C. C. Lai, S. R. Vali and Y. H. Ju and. (2005). 'Bioresource Technology', Vol. 96, page 1889-1896.
- [108] S. M. P. Meneghetti, M. R. Meneghetti, C. R. Wolf, E. C. Silva, G. E. S. Lima, L.
- [109] B. Hamad, R. O. Lopes de Souza, G. Sapaly, M. G. Carneiro Rocha, P. G. Pries de Oliveira, W. A. Gonzalez, E. Andrade Sales and N. Essayem. (2008). 'Catal. Commun'. Vol. 10, page 92-97.
- [110] Balkissa SAWADOGO. (2019). 'POTENTIEL DE REUTILISATION ET CONDITIONS DE DESACTIVATION D'UN CATALYSEUR HETEROGENE D'OXYDES MIXTES DE FER ET DE POTASSIUM POUR LA PRODUCTION DU BIODIESEL'.
- [111] Ziku Wei, Chunli Xu, Baoxin Li c. (2009). 'Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production'. Bioresource thecnology, Vol. 100. N° 45, Page 2883-2885.