REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA



Faculté de **T**echnologie

Mémoire de fin d'études de Master

Filière : Génie des procédés
Spécialité : Génie chimique

Synthèse de Biodiesel à partir d'une huile végétale

Présenté par :

Mr. HADJ ALI Hicham et Mr. KHECHEKHOUCHE Abdelouahed

Proposé et dirigé par :

Dr. ABOUSEOUD Mahmoud

Promotion 2021

Remerciements

Avant tout, nous remercions Dieu tout puissant de nous avoir donné la force, le courage, la persistance et nous a permis d'exploiter les moyens disponibles à fin d'accomplir ce modeste travail.

Merci de nous avoir éclairé le chemin de la réussite.

D'abord nous exprimons nos sincères remerciements à notre encadreur « **Abouseoud Mahmoud »** pour mener ce travail, la confiance et la liberté qui nous est donnée, pour sa disponibilité, et nous apporter l'aide nécessaire, tant sur le plan scientifique que moral. Nous tenons également à le remercier pour avoir relu attentivement ce manuscrit et pour le temps qu'il a consacré à donner de la rigueur à cet écrit.

Nous tenons également à remercier tout le personnel de laboratoire de département génie des procédés ainsi que le directeur de **Mr Sofiane** pour toute l'aide et les conseils précieux qu'ils nous ont donné .

Nous voudrions également remercier tous les professeurs qui nous ont étudiés pendant cinq ans.

Nos derniers remerciements vont à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin au succès de ce travail

Dédicace

Je dédie ce modeste travail en guise d'amour, de respect et de reconnaissance :

Aux deux être les plus chers au monde, ma mère et mon père,

pour leurs soutien, sacrifice, patience, ainsi pour leurs conseils dont ils ont fait preuves pour m'avoir à la première réussite dans ma vie, que dieu les protèges et les entoure de sa bénédiction.

A mes très chers frères et sœurs

votre soutien réserve et vos encouragements m'ont permis d'affronter beaucoup d'épreuves.

A Aux frères qui m'ont donné la vie : Sid Ali, Tarek, Chamsou et Chamsou Khali

A tous mes proches : Meryem Kamilia Kaouter et mes amis sans exception

A la femme que j'aime :AYA

A ce que j'aime et qui m'aiment et qui me sont très chers.

K.Abdelouahed

Dédicace

Je dédie d'abord ce modeste travail à mes parents,
pour leurs incessants encouragements, les moyens qu'ils mettent à ma disposition,
leurs extrêmes exigences, leur joie de vivre et leurs savoir-faire incommensurables. Je ferais
mon maximum pour ne pas les décevoir, à l'avenir.

Á tout la famille Hadj Ali

Á mes frères, mes sœurs

Á mon oncle décédé, que Dieu lui fasse miséricorde

Á **mes amis :** Zwani Aissa, Salima Aber, El arbi Cheima, Zitouni Fadila, Bourtali Slimane, Rabeh Cherchouki et un spéciale dédicase poue mon amis Atallah Hamouda

Á **mon promoteur** : ABOUSEOUD Mahmoud

Á **mon binôm :** khechekhouche Abdelouahed

A tous mes proches : Meryem Kamilia Kaouter et mes amis sans exception

Sans oublier à mes collègues de la promotion 2020/2021

À tous ceux qui me sont proches et qui me sont chers.

H. HICHAM

الملخص:

يترافق البحث عن طاقات طبيعية جديدة لا تنضب مع ظهور تقنيات أخرى غير تكرير البترول والوقود الحيوي، مثل الديزل الحيوي المنتج من التحويل التبادلي للزيوت النباتية المستعملة. هذا العمل مخصص لدراسة استرة الزيوت النباتية. استخدام وتأثير العوامل المختلفة التي تؤثر على تخليق وقود الديزل الحيوي، على سبيل المثال؛ النسبة (الكحول / الزيت)، إضافة المحفز (٪ في KOH)%، درجة الحرارة T (°C) درجة مئوية. اتضح أنه عند زيادة نسبة الكحول / الزيت مع زيادة العائد (R) لعملية الاسترة التبادلية بنسبة 1/4 والحصول على عائد بنسبة 93 ٪. بعد الحصول على الاعدادات المثلى، نقوم بتطبيقها على زيت الطهي المستعمل باستخدام طريقة جديدة لترشيح الزيت باستخدام حبوب القهوة. هذا أعطى نتائج جيدة وكان العائد 88٪.

الكلمات المفتاحية: أستره – وقود ديزل حيوي – زيت نباتي – وقود حيوي.

Résumé :

La recherche de nouvelles énergies naturelles inépuisables s'accompagne de l'émergence de technologies autres que le raffinage du pétrole et des biocarburants, comme le biodiesel produit à partir de la conversion croisée d'huiles végétales usagées. Ce travail est consacré à l'étude de la transestérification des huiles végétales. L'utilisation et l'influence de divers facteurs affectant la synthèse du biodiesel, par exemple ; Rapport (alcool/huile), ajout de catalyseur (% en KOH), température T (°C). Il s'avère que lorsque l'on augmente le rapport alcool/huile avec notamment l'augmentation du rendement (R) du procédé de transestérification de 4/1 et qu'un rendement de 93 % est obtenu. Après avoir obtenu les paramètres optimaux, nous les appliquons à l'huile usagée en utilisant une nouvelle méthode de filtration de l'huile utilisant des marcs du café. Ce qui a donné de bons résultats et le rendement était de 88%.

Mots clés : transestérification-biodiesel-huile végétale utilisée-biocarburant.

Summary:

The search for new inexhaustible natural energies is accompanied by the emergence of technologies other than the refining of petroleum and biofuels, such as biodiesel produced from the cross-conversion of used vegetable oils. This work is devoted to the study of the transesterification of vegetable oils. The use and influence of various factors affecting the synthesis of biodiesel, for example; Ratio (alcohol / oil), addition of catalyst (% in KOH), temperature T (° C). It turns out that when the alcohol / oil ratio is increased with in particular the increase in the yield (R) of the transesterification process of 4/1 and that a yield of 93% is obtained. After obtaining the optimal parameters, we apply them to the waste oil using a new oil filtration method using coffee grounds. This gave good results and the yield was 88%.
Keywords: transesterification-biodiesel-used vegetable oil-biofuel.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Remerciements
Dédicace
Résumé
Sommaire
Liste des figures
Liste des tableaux
Les abréviations
Introduction générale …….. 01

CHAPITRE I: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Côté politique, économique et environnementale ……. 04
I.2 Les émissions de CO2 dues aux transports …….. 06
I .3 Généralités sur les huiles végétales…….. 07
I.3.1. Définition……... 07
I.3.2. Composition et caractéristiques chimiques des huiles …….. 07
I .3.2.1. La fraction saponifiable…….... 08
I.3.2.2. La fraction insaponifiable…….. 08
I.3.3. Les différentes huiles commercialisées en Algérie et leur composition…… 11
I.3.4. Utilisation ……..... 12
I.4. L'huile de friture usagée et le biodiesel …….. 13
I .4.1. Les huiles usagées et environnement …….. 13
I.4.2. Recyclage De l'huile de friture usagée ……. 13
I .5. Les Biocarburants ……... 14
I.5.1. Définition des biocarburants ……..... 15
I.5.2. Les biocarburants de 1ère génération ……... 15
I.5.2.1. Filière huile(biodiesel) …….. 16
I.5.2.2. Filière Alcool ……..... 17
I.5.2.3. Les perspectives de développement …….. 18
I.5.3. Les biocarburants de 2ème génération ……. 18
I.5.3.1. La filière biochimique ……..... 18
I.5.3.2. La filière thermochimique……... 19
I.5.4. Les biocarburants de 3ème génération ……. 19
I.5.5 Les avantages et inconvénients des biocarburant……. 20

I.5.5.1 Les avantages…… 20
I.5.5.2. Les inconvénients …… 21
I.6 Généralité sur le biodiesel…… 23
I.6.1. Historique du biodiesel …… 22
I.6.2. Le biodiesel …… 23
I.6.3. Caractérisation du biodiesel …… 24
I.6.3.1 Densité ……... 25
I.6.3.2. Viscosité ……... 25
I.6.3.3. Indice d'acide de biodiesel …… 25
I.6.3.4. Indice de réfraction de biodiesel ……... 25
I.6.3.5. Point éclair …… 26
I.6.3.6. Point de congélation …… 26
I.6.3.7. Point d'écoulement ……... 26
I.6.3.8. Indice de cétane …… 26
I.6.4. Procèdes de transformation des huiles a biodiesel …….. 26
I.6.4.1. La réaction de Transestérification …… 27
I.6.4.1.1 Historique ……... 27
I.6.4.1.2. Définition …….. 28
I.6.4.1.3. Le mécanisme de la réaction de transestérification…… 29
I.6.4.1.4. Les étapes de production de biodiesel …… 30
I.6.4.1.4.1 Etape de mélange des réactifs …….. 30
I.6.4.1.4.2. Etape de réaction …… 30
I.6.4.1.4.3. Etape de décantation ……... 31
I.6.4.1.4. But de la réaction de Transestérification …….. 31
I.6.4.1.5 Sous-produits de la réaction de transestérification …… 31
I.6.4.1.5.1 Les monoglycérides et diglycérides et leurs applications …… 31
I.6.4.1.5.2. Le glycérol …… 32
I.6.4.1.6. Facteurs influençant la synthèse du biodiesel …… 33
I.6.4.1.6.1 Influence du rapport molaire alcool/huile …… 33
I.6.4.1.6.2. Temps de réaction et température ……... 34
I.6.4.1.6.3. Catalyseur : type et quantité ……... 34
I.6.4.1.6.4. Les acides gras libres et l'eau …… 35
I.6.4.1.6.5 Effet de l'agitation……... 35

I.6.4.1.6.6. Effet du Co-solvant……. 36
I.6.4.1.7. L'utilisation de biodiesel au quotidien ……... 36
I.6.4.1.7.1 Domaines d'utilisation ……. 37
I.6.4.1.8. Avantages environnementaux du biodiesel…… 37

CHAPITRE II: SYNTHESE EXPERIMENTALE

II.1. Matériel et produits utilisés ……. 40
II.2. Caractérisation physico-chimique de l'huile commerciale « Elio » …… 41
II.2.1. La densité relative selon l'ASTM- D 1217-93 …… 41
II.2.1.1 Définition …….. 41
II.2.1.2 Mode opératoire …… 41
II.2.1.3 Détermination de la viscosité cinématique à 25 selon ASTM-D 445 ……... 42
II.2.1.4 Appareillage …… 43
II.2.1.5 Description du viscosimètre d'Ubblohde …….. 43
II .2.3 Indice de réfraction…….. 44
II.2.3.1 Définition …….. 44
II.2.3.2 Principe …… 44
II.2.3.3 Mode opératoire …… 45
II .2.4. Indice d'acide…… 45
II.2.4.1 Définitions …… 45
II.2.4.2 Principe …… 45
II.2.4.3 Mode opératoire …… 45
II.2.4.4 Expression des résultats …… 45
II.2.5. Indice de saponification (ISO 3659) …….. 46
II.2.5.1 Définition ……. 46
II.2.5.2 Principe ……. 46
II.2.5.3 Mode opératoire …… 46
II.2.6 Protocole expérimental de synthèse de Biodiesel par transestérification de l'huile commerciale …… 47
II.2.6.1 Mode Opératoire …… 47
II.3 Récupération du biodiesel …… 49
II.4 Production de biodiesel à partir d'une huile usagée…… 50
II.4.1. Purification …… 50
II.5 Rendement de la production de biodiesel …… 51

II.6 Propriétés physico chimiques et caractérisation du biodiesel…… 51
II.6.1 détermination de la densité relative selon l'ASTM- D 1217-93 51
II.6.2 Détermination de l'indice de réfraction selon l'ASTM- D 1218 51
II.6.3 Détermination de la viscosité cinématique à 25°C selon ASTM-D 445 51
II.6.4 Détermination du point d'éclair du biodiesel …… 51
II.6.4.1 Définition du Point éclair …… 51
II.6.4.2 Protocole …… 51
II .6.5. Indice d'acide (AFNOR T60 204) …… 52
II.6.6 Mesure de point de trouble [La norme ASTM D2500] …… 52
II.6.6.1 Principe …….. 52
II.6.6.2 Appareillage …… 52
II.6.6.3 Mode opératoire …… 52
II.6.7. Point de congélation …… 52
II.6.8. L'indice de cétane [(ASTM D445] …… 53
II.6.8.1 Principe …… 53
II.6.9 Spectroscopie infrarouge (FTIR) …… 53
II.6.9.1 Principe de la technique …… 53
II.6.9.2 Spectre infrarouge …… 54
II.6.9.3 Préparation de l'échantillon pour analyse IR …… 54
II.6.10 Test de flamme …… 55
II.6.11 test de 3/27 …… 55
II.6.11.1 Définition…… 56
II.6.11.2 Produits et matériels …… 56
II.6.11.3 Méthode de travail …… 56
II.7 Lieux d'essais de Caractérisation du biodiesel obtenu …… 57

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

III.1 Caractérisation physico-chimique des huiles …… 59
III.2 Optimisation du rendement en biodiesel …… 59
III.2.1 Effet du rapport massique alcool/huile …… 60
III.2.2 Effet de la température de réaction …… 61
III.2.3 Effet de la quantité de catalyseur …… 62
III.2.4 L'effet du temps de réaction …… 63
III.3. Propriétés physicochimiques du biodiesel (huile Elio) …… 65

III.3.1.1. Densité …… 66
III.3.1.2. Viscosité…… 66
III.3.1.3. Indice de réfraction …… 66
III.3.1.4. Le point éclaire …… 66
III.3.1.5.Indice de congélation …… 66
III.3.1.6. Point d'écoulement …… 66
III.3.1.7Indice de cétane …… 66
III.3.2. Test de flamme …… 67
III.3.3.test de 3/27 …… 67
III.4. Identification spectrale par Infrarouge …… 68
IV.4.1 Spectres IR d'huile Elio …… 68
IV.4.2 Spectres IR du biodiesel (huiles Elio) …… 69
III .5. L'huile usager et le biodiesel …… 69
III.5.1. Les huiles usagées et environnement …… 69
III.5.2. La purification de l'huile par adsorption sur marc de café 70
III.5.3. Les propriétés physicochimiques du biodiesel (huile usagée) 70
III.6. Valorisation de sous-produits de la synthèse de Biodiesel 71
III.6.1. Le glycérol …… 71
III.6.2. Le savon …… 72
III.6.2.1 Préparation du savon solide…… 72
Conclusion générale…… 75
Références bibliographique 77

LISTE
DES FIGURES

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I.1 : courbe théorique de l'épuisement des réserves prévisibles avant le choc pétrolier 1973 04

Figure I.2 : Consommation de produits pétroliers dans le monde en 2002 Gtep 05

Figure I.3 : Consommation des carburants routiers en Europe 06

Figure I-4 : Structure générale d'un triglycéride R1, R2, R3 désignent des chaîne d'acides gras et différent en longueur et nombre de double liaison 07

Figure I-5 : Diagramme représentant la composition de l'huile végétale 10

Figure I-6 : images correspondantes aux différentes huiles commercialisées en Algérie 11

Figure I-7 Procédé de collecte et de traitement des huiles végétales usagées 14

Figure I.8: Diagramme de synthèse des biocarburants de 1ère et de 2ème génération 19

Figure I.9: évolution de production de biodiesel dans le monde 24

Figure I.10: Filière du biodiesel. 27

Figure I.11 : Réaction de transestérification. 28

Figure I.12 : Réactions successives de la transestérification. 29

Figure I.13 : Mécanisme de transestérification en cas d'une catalyse basique. 29

Figure I.14 : Etape de la réaction de transesterification 30

Figure I.15 : Réaction de saponification des triglycérides 35

CHAPITRE II : SYNTHESE EXPERIMENTALE

Figure II.1: les matériels et les produits 40

Figure II.2: Mesure de densité 41

Figure II.3: Viscosimètre d'Ubblohde 42

Figure II.4: Esquisser de viscosimètre d'Ubblohde 43

Figure II.5: Refractomètre d'ABBEE 44

Figure II.6 : réaction de saponification 46

Figure II.7 : Montage de la réaction de transestérification 48

Figure II.8: Décantation 49

Figure II.9: Lavage du biodiesel 50

Figure II.10: Appareille de l'infrarouge 54

Figure II.11: Test de flamme 55

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

Figure III.1 : évolution du rendement en biodiesel en fonction du rapport massique huile/alcool. (Temps :2H ; masse de KOH :0.5g ; T :40 °C) 60

Figure III.2 : évolution du rendement en biodiesel en fonction de la température. (Temps :2H ; masse de KOH :0.5g ; rapport massique huile/alcool :4/1) 61

Figure III.3 : évolution du rendement en biodiesel en fonction du la masse de KOH ;(rapport massique huile/alcool :4/1 / température :50 °C / temps :2h) 63

Figure III.4 : évolution du rendement en biodiesel en fonction du temps. (Masse de KOH: 1g/rapport massique huile/alcool :4/1 / température :50 °C) 64

Figure III.5 : Test de flamme 67

Figure III.6 : Test de 3/27 67

Figure III.7 : Spectres IR d'une huile Elio 68

Figure III.8 : Spectres IR d'une biodiesel (huiles Elio) 69

Figure III.9 : Le glycérol 72

Figure III.10 : Le savon 73

Figure III.11 : le mousse de savon 73

LISTE
DES TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I-1 : différentes huiles produites en Algérie avec leur composition. [8] 12

CHAPITRE II : SYNTHESE EXPERIMENTALE

Tableau II.1 : matériel et produits 40

Tableau II.2 : Variation des paramètres pour chaque série d'essai d'optimisation de la synthèse de Biodiesel à partir d'une huile végétale. 48

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

Tableau III.1 : Caractéristiques physico-chimiques des huiles 59

Tableau III.2 : Résultat de production de biodiesel en fonction du rapport massique huile/alcool. 60

TableauIII.3 : Résultat de production de biodiesel en fonction de la température 61

Tableau III.4 : Résultat de production de biodiesel en fonction concentration du KOH 62

Tableau III.5 : Résultat de production de biodiesel en fonction du temps de réaction 63

Tableau III.6 : Conditions optimales pour la production du biodiesel à partir d'une huile végétale commerciale « Elio » 65

Tableau III.7 : Propriétés physicochimiques du biodiesel d'huile ELIO, petro-diesel et les norme internationale et biodiesel produit à partir d'huile usagée Elio ET de Biodiesel de ricin 65

Tableau III.8 : Comparaison des propriétés physicochimiques du biodiesel (huile usager) avec biodiesel (huile Elio) 70

LISTE
DES ABRÉVIATION

LISTE DES ABRÉVIATION

L'AIE : Agence internationale de l'énergie

L'OCDE : Organisation de coopération et de développement économique

Tep : Tonne d'équivalent pétrole

CO2 : Dioxyde de carbone

CO : Monoxyde de carbone

PCI : le pouvoir calorifique inférieur

IC : l'indice de cétane

II : L'indice d'iode

PE : Le point d'éclair

IO : L'indice d'octane

IA : L'indice d'acidité

IS : L'indice de saponification

PT : Point de trouble

HU : Huiles usagées

HF : Huiles de fritures

MPS : Matière Première Secondaire

EMHV : ester méthylique d'huile végétale

L'ETBE : Ethyl tert-butyl éther

BtL : Biomasse to Liquide

H2 : Hydrogène

GES : Gaz à Effet de Serre

PE : Flash point

PE : Le point d'écoulement

PET : Polyéthylène téréphtalate

KOH : Potassium hydroxyde

NaOH : Sodium hydroxyde

MG : Monoglycérides

LISTE DES ABRÉVIATION

DG : Diglycérides

TG: Triglycérides

GL: Glycérol

IR: Infrarouge

H2SO4 : Acide sulfurique

HCL : Chlorure d'hydrogène

Introduction Générale

L'environnement est tout ce qui nous entoure. C'est l'ensemble des éléments naturels et artificiels au sein duquel se déroule la vie humaine. Avec les enjeux écologiques actuels, le terme environnement tend actuellement à prendre une dimension de plus en plus mondiale.

La situation socio-économique et environnementale fortement marquée de notre temps par l'envolée du prix du baril de pétrole avec un record de 146 dollars US le baril, le 3juillet 2008 prix le plus élevé jamais atteint en 30 ans **,** le réchauffement climatique dû aux émissions de gazà effet de serre, la raréfaction d'une part des sources énergétiques, la diversification des sources d'approvisionnements d'autre part, a suscité et suscite l'intérêt aussi bien des décideurs politiques que les chercheurs et les scientifiques du monde entier. Et en 2015, le prix du pétrole diminue jusqu'à 32 $ US/baril [1].

L'Afrique est un maillon faible du système économique et commercial international et est fortement dépendante de la production pétrolière. Face à la croissance démographique et au développement du secteur des transports, la demande de pétrole dans les pays africains ne fera qu'augmenter. Cela a accru leur dépendance énergétique vis-à-vis des pays producteurs de pétrole, rendant les pays africains vulnérables à d'éventuelles fluctuations du prix du pétrole par baril. De plus, ces fluctuations ont un impact à tous les niveaux d'échelle socio-économique : des ménages aux grandes unités de production.

Pays producteur et exportateur de pétrole, l'Algérie importe, malheureusement, de nombreux produits dérivés du pétrole, et aujourd'hui du gasoil et de l'essence sans plomb. La compagnie nationale des hydrocarbures Sonatrach a précisé que les prévisions pour l'année 2011 tablent sur l'importation de 324 000 tonnes d'essence et 1,159 million de tonnes de gasoil, ce qui représente une augmentation substantielle par rapport à 2009 qui avait enregistré l'importation de 36 000 t d'essence et 576 000 t de gasoil, ou encore 2010, année au cours de laquelle l'Algérie a importé 376 000 t de gasoil [1].

Conscient du danger, il faut s'intéresser aux énergies renouvelables comme les biocarburants pour remplacer les dérivés du pétrole dans le secteur des transports pour limiter leur dépendance et obtenir de l'énergie à moindre coût.

Les biocarburants sont des carburants de substitution obtenus à partir de biomasse (matière première d'origine végétale, animale ou issue de déchets). Ils sont destinés à être utilisés dans les transports, principalement sous forme d'additifs ou de compléments aux

carburants fossiles.

Le biodiesel est un mélange d'esters d'acide gras obtenus à partir des huiles végétales ou de graisses animales par Trans-estérification [2].

Le biodiesel est un carburant qui est initialement formé par une réaction chimique appelée transestérification, où les réactifs initiaux sont : la présence d'huile (végétale ou animale) et d'alcool (méthanol ou éthanol) dans le catalyseur (homogène ou hétérogène) À côté de la fin' ' pour obtenir un mélange d'ester (biodiesel) et de glycérine.

Les caractéristiques du biodiesel sont similaires à celles du diesel, mais le biodiesel est renouvelable, principalement à partir d'huile végétale ou de graisse animale. Il ne contient aucune substance toxique et se décompose rapidement. Il est considéré comme un ami de la nature. Comparé à l'impact négatif du diesel, l'impact du biodiesel sur la nature est limité (faible).

L'objectif de ce travail est de produire des biocarburants à partir d'huiles végétales et d'huiles usagées, après avoir déterminé les réglages idéaux pour atteindre le rendement le plus élevé, qui sont représentés en chaleur, temps, quantité de catalyseur et d'alcool par rapport à la quantité d'huile utilisée.

Ce travaille comportera les chapitres suivants :

- Une étude bibliographique (chapitre I) comporte des généralités sur les carburants et en particulier le biodiesel, la transestérification, la catalyse hétérogène et homogène et généralité sur les huiles
- La partie expérimentale (chapitre II) regroupe les différentes techniques de caractérisations physico-chimiques utilisées et la procédure de Transestérification Sous l'influence de plusieurs variables
- Le dernier chapitre (Chapitre III) présente lesdifférents résultats obtenus avec interprétation.

CHAPITRE I
SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Côté politique, économique et environnementale :

La découverte des combustibles fossiles a considérablement accéléré et élargi le développement de la société.

Le concept de réserves est un concept technique et économique, et l'évaluation de ces réserves est subtile. D'une part, pour des raisons politiques, il existe des facteurs politiques qui peuvent amener les États ou les entreprises à augmenter ou diminuer le nombre donné.

En revanche, le concept de réserves est très compliqué et évolue avec le développement des connaissances géologiques du bassin et de la technologie minière. Cela rend l'évaluation de nature probabiliste et obligée de la réévaluer en permanence. Il est généralement basé sur le degré de certitude qui peut leur être attribué pour distinguer les réserves prouvées, les réserves probables ou les réserves probables. La somme de ces réserves constitue la réserve finale.

Les estimations des réserves se traduisent par une courbe théorique, qui n'est que pédagogique, dont le sommet et la largeur du pic ne sont pas vraiment sûrs.

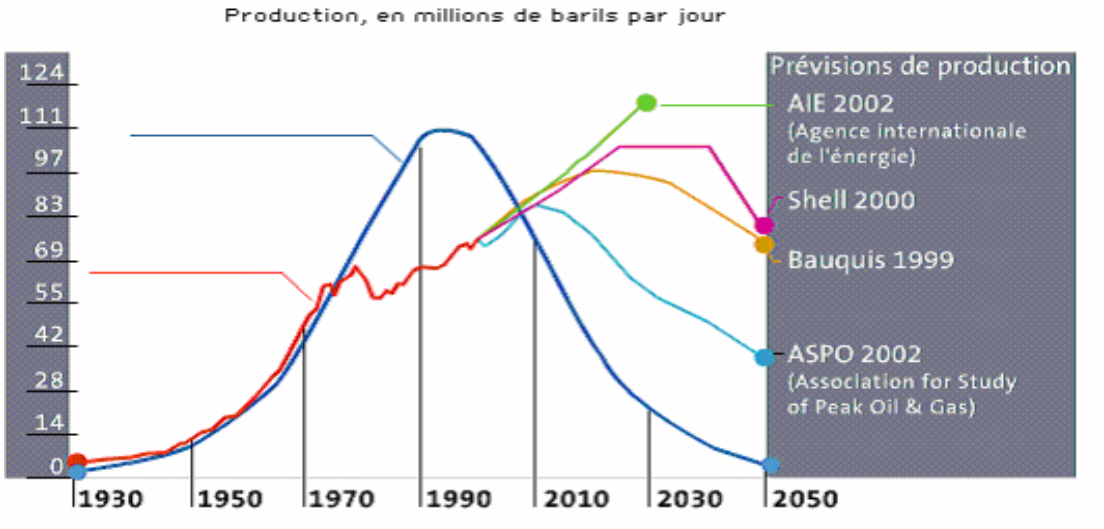


Figure I.1 : courbe théorique de l'épuisement des réserves prévisibles avant le choc pétrolier 1973 [3].

Cependant, ce concept de durée de vie des réserves ne prend pas en compte la perspective d'une augmentation de la consommation. Par conséquent, selon le scénario de

tendance de l'AIE (Agence internationale de l'énergie, World Energy Outlook 2003), ces facteurs doivent être pris en considération. Les perspectives de croissance raccourciront naturellement la durée de vie des réserves. Le pétrole n'a qu'environ 30 ans et le gaz naturel n'a qu'environ 40 ans.

Dans l'ensemble, les prévisions s'accordent à dire que la production mondiale de combustibles fossiles commencera à baisser entre 2010 et 2050 et que les réserves finiront par être épuisées au siècle prochain.

Par conséquent, les sources d'énergie renouvelables ne sont pas seulement utilisées pour anticiper l'épuisement du pétrole, mais aussi pour réduire la dépendance du pays à l'égard du pétrole et éviter les conséquences des tensions économiques et politiques avec les pays producteurs (crise pétrolière de 1973 et 181 crises pétrolières).

La demande d'énergie a connu une croissance exponentielle au XXème siècle, notamment dans les Pays de l'OCDE. C'est le transport routier qui est le plus présent dans cette demande et récemment le transport aérien. Le pétrole reste toujours la source d'énergie la plus consommée à l'heure actuelle avec 36% en 2002 soit environ 3.8 Gtep. Le secteur du transport étant le premier en termes de consommation des produits pétroliers avec 50% en 2002 contre 42% en 1973 [3].

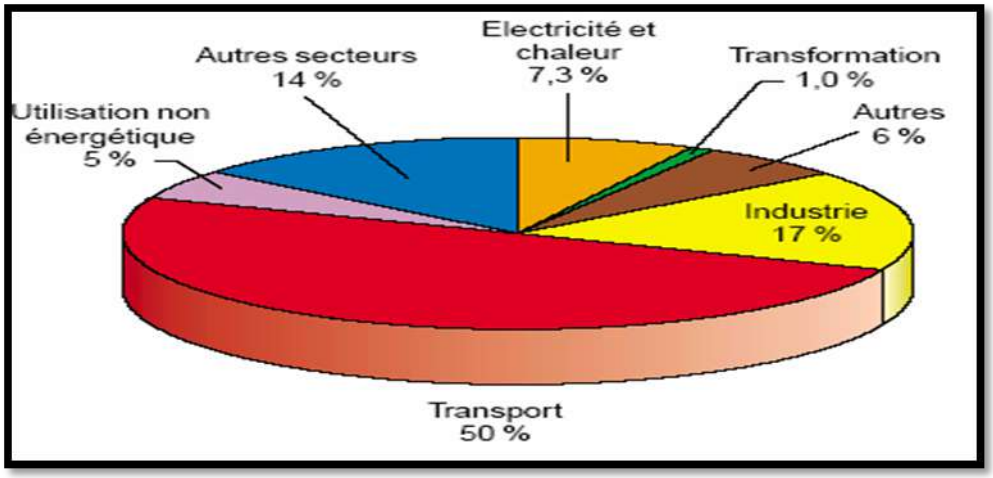


Figure I.2 : Consommation de produits pétroliers dans le monde en 2002 Gtep [4].

Le graphique ci-dessous montre la forte croissance de la consommation de carburant routier en Europe ces dernières années.

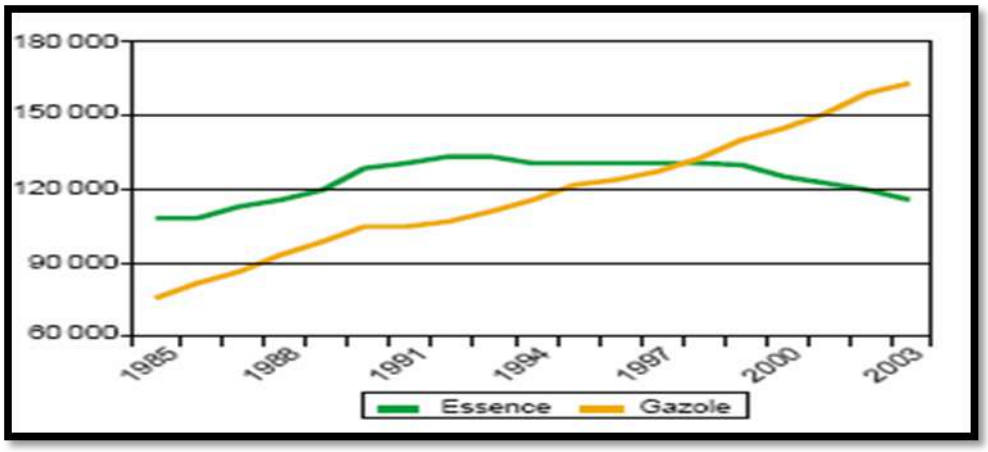


Figure I.3 : Consommation des carburants routiers en Europe [5].

I.2 Les émissions de CO_2 dues aux transports :

La demande d'énergie et le développement sont les causes profondes des problèmes environnementaux et des émissions de gaz à effet de serre.

D'ici à 2030, les transports et la production d'électricité deviendront les principaux facteurs de croissance des émissions mondiales de CO_2. La part des transports devrait passer de 23% en 2000 à 25% en 2030, et la part de la production d'électricité passera de 42% à 46%.

En 1997, les engagements au "Protocole de Kyoto" ont été négociés pour fournir un point de départ pour résoudre le problème de l'effet de serre. Leur objectif est de réduire les émissions de CO_2 de 5,2% d'ici 2012 par rapport aux niveaux de 1990 ; pour l'Europe, cet engagement se traduira par des réductions d'émissions de 8% ; pour la France, seul le niveau de 1990 doit être maintenu.

Par conséquent, les pays européens ont établi des spécifications de carburant. Ils tentent de réduire les polluants (monoxyde de carbone CO, hydrocarbures imbrûlés) émis par les véhicules routiers. La teneur en soufre a été réduite de 2005 à 50 ppm et de 2009 à 10 ppm, ce qui est un avantage environnemental intéressant.

Les émissions de gaz à effet de serre sont l'une des principales raisons du développement de carburants alternatifs (biocarburants d'origine agricole.

I .3 Généralités sur les huiles végétales :

I.3.1. Définition

Les huiles végétales sont extraites des graines, des amandes et des fruits. Les oléagineux sont ceux qui servent à produire industriellement de l'huile et qui sont cultivés dans ce but. Parmi les plantes cultivées pour leur huile, on cite : l'arachide, l'olivier, le colza, le ricin, le soja et le tournesol. En général toutes les graines contiennent de l'huile [6].

Est une huile végétale pure de graines de colza, de moutarde, de tournesol, par exemple. En principe, la plupart des huiles disponibles dans tous les supermarchés peuvent être utilisées. L'HVB présente simplement des performances de carburant optimales pour les moteurs diesel modifiés [7].

Du point de vue structural, un triglycéride est une molécule de glycérol est constituée de trois molécules d'acides monocarboxylique, a langue chaine hydrocarbonée appelés acides gras dont la structure chimique suivante (Figure I-4.) [6].

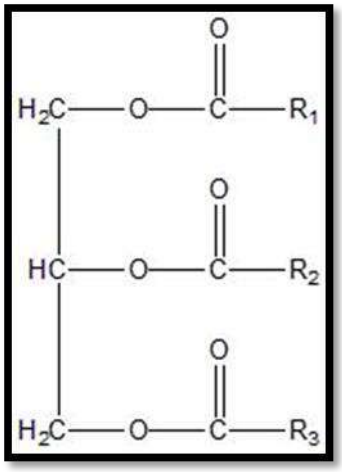


Figure I-4 : Structure générale d'un triglycéride R_1, R_2, R_3 désignent des chaîne d'acides gras et différent en longueur et nombre de double liaison [6]

I.3.2. Composition et caractéristiques chimiques des huiles :

En principe, toute source de corps gras peut être utilisée pour préparer du biodiesel. Cependant, certaines sources sont privilégiées plus que d'autres selon les pays. Ainsi, aux Etats- Unis, les fabricants utilisent l'huile de soja. Ils sont les plus grands producteurs de

l'huile de soja devant le Brésil. Les brésiliens, quant à eux, utilisent différentes sources d'huile en raison de la biodiversité du pays. Par exemple dans le nord du pays c'est surtout l'huile de palme et de soja.

Alors que le centre-ouest, c'est l'huile de soja, de coton, de ricin, et de tournesol. En France, les producteurs utilisent principalement l'huile de colza [2].

Les corps gras d'origine végétale sont essentiellement des glycérides (98-99 %), appelées fractions saponifiables. Une fraction quantitativement mineure, appelée fraction insaponifiable, est également présente dans ces corps gras. D'autres composés, n'appartenant pas à ces deux catégories, peuvent y être présents dans de faibles proportions : les phospholipides, les cires, les chlorophylles, les caroténoïdes et les produits d'altération, issus de la dégradation des triglycérides durant le stockage [9].

I .3.2.1. La fraction saponifiable

La fraction saponifiable d'une huile végétale représente un pourcentage massique de 98 à 99 %, elle contient :

- Les glycérides
- Les triglycérides.
- Glycérides partiels.

Les acides gras :

- Les acides gras saturés.
- Les acides gras mono-insaturés.
- Les acides gras polyinsaturés.

Les phosphatides.

I.3.2.2. La fraction insaponifiable :

La fraction insaponifiable d'une huile végétale représente 1 à 2 % d'un lipide non raffiné. Elle comprend les constituants qui sont recueillis après saponification du corps

gras par un hydroxyde alcalin (hydrolyse basique) et extraction à l'aide d'un solvant spécifique, cette fraction contient :

- Les hydrocarbures.
- Les stérols.
- Les pigments colorés (les chlorophylles et les caroténoïdes)
- Les tocophérols.
- Les alcools terpéniques
- Les composés phénoliques.
- Les cires.

La partie insaponifiable de l'huile végétale représente 1% à 2% des lipides bruts. Elle comprend les composants récupérés après saponification des corps gras avec des hydroxydes alcalins (hydrolyse alcaline) et extraction avec des solvants spécifiques.

- Les hydrocarbures.
- Les stérols
- Les pigments colorés (les chlorophylles et les caroténoïdes).
- Les tocophérols.
- Les alcools terpéniques.
- Les composés phénoliques.
- Les cires.

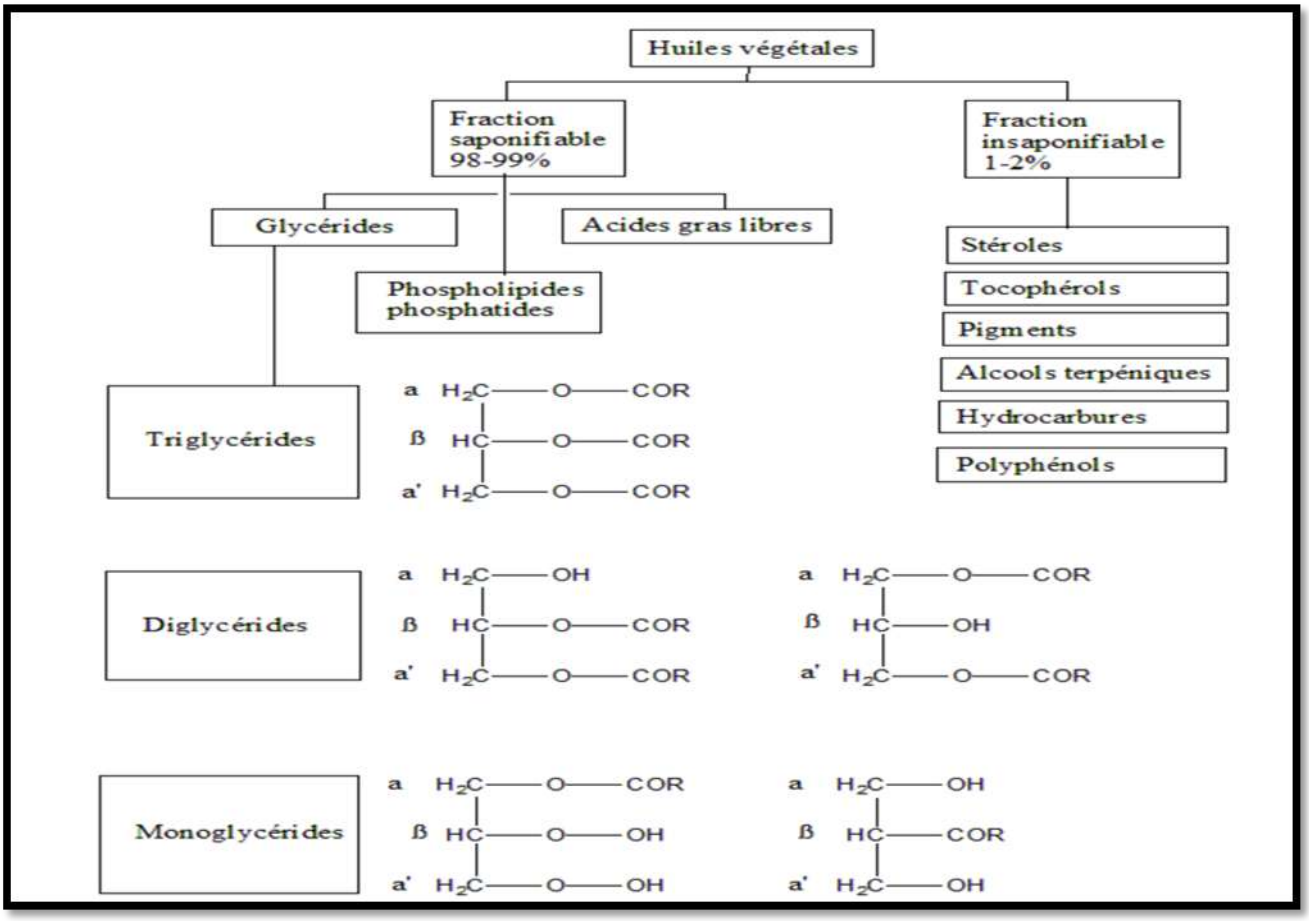


Figure I-5 : Diagramme représentant la composition de l'huile végétale [9].

Les principales caractéristiques physico-chimiques des huiles végétales sont la masse volumique (ou densité spécifique), le pouvoir calorifique inférieur (PCI), la viscosité cinématique (généralement déterminée à 40°C), l'indice de cétane (IC), l'indice d'iode (II), le point d'éclair (PE), l'indice d'octane (IO), l'indice d'acidité (IA), l'indice de saponification (IS) [5].

Les huiles végétales peuvent être utilisées directement comme carburants car leur pouvoir calorifique est important (environ 80 % de celui du petrodiesel). Mais elles ont des viscosités cinématiques importantes, au moins 10 fois supérieures à celles du diesel à 40°C, ce qui occasionne une mauvaise atomisation dans la chambre de combustion du moteur [6].

D'autre part, leurs combustions y provoquent la formation d'importants dépôts. Pour les raisons citées ci-dessus, l'utilisation directe des huiles dans les moteurs est à éviter en général. Les huiles végétales sont transformées par transestérification en

biodiesel dont les propriétés sont voisines de celles du pétrodiesel [6].

I.3.3. Les différentes huiles commercialisées en Algérie et leur composition :

En Algérie, CEVITAL est l'un des principaux acteurs dans les domaines du raffinage de l'huile et de la production d'huile et de margarine. Dans le domaine des huiles de graines, les principaux producteurs sont Cevital, Safia, Afia Algérie et La Belle. La majeure partie de la consommation de pétrole de l'Algérie provient des importations, et elle travaille dur pour développer et augmenter la production de pétrole. Ces huiles sont utilisées pour l'assaisonnement, la cuisson ou la friture [9].



Figure I-6 : Images correspondantes aux différentes huiles commercialisées en Algérie [8]

Tableau I-1 : différentes huiles produites en Algérie avec leur composition. [8]

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

ODF : Oléine doublement fractionnée

I.3.4. Utilisation :

Les huiles végétales sont obtenues par broyage de graines oléagineuses. Après leur purification par divers procédés (décantation, filtration, etc.), ces huiles végétales dites « pures » peuvent être utilisées sous certaines conditions comme carburant dans les moteurs diesel :

- Dans les moteurs diesel légèrement modifiés : l'huile peut être utilisée à 100%, toutefois, l'huile pure étant plus visqueuse que le diesel, les systèmes d'injection doivent être protégés.

- Dans les moteurs diesel non modifiés : les huiles végétales sont converties

en esters méthyliques mieux connus sous le nom de diester (en France) ou biodiesel. Ce dernier peut être employé dans n'importe quelle proportion dans un moteur diesel non modifié. Il s'agit simplement de s'assurer que les conduites et les joints résistent bien aux propriétés de ce carburant. C'est le cas pour la grande majorité des constructeurs et des nouveaux modèles de voiture [12].

I.4. L'huile de friture usagée et le biodiesel

I .4.1. Les huiles usagées et environnement

Comme toutes les activités économiques, la restauration est productrice de déchets, notamment d'huiles de cuisson usagées, principalement d'huile de friture. La valorisation de ces huiles usagées en biodiesel peut éviter leur rejet dans le réseau d'égouts, protégeant ainsi les installations de traitement des eaux et l'environnement.

Toutes les études montrent que l'utilisation d'huile de cuisson (de friture) usagée est plus rentable que l'utilisation d'huile vierge. Le coût de production du biodiesel à partir d'huiles usées est non seulement inférieur au coût obtenu à partir d'huile vierge, mais également inférieur au coût du diesel.

Néanmoins, il a été noté que la cuisson des huiles végétales, source des huiles usées, peut présenter certains effets négatifs comme la formation de polymères d'acides et des glycérols. Ces effets entraînent une augmentation de la viscosité de l'huile usée et une augmentation des teneurs en acides gras libres. Par ailleurs, la présence d'une forte teneur en eau dans l'huile usée entraîne une réduction du rendement en biodiesel lors de la transestérification par la réaction concurrente de saponification [13].

I.4.2. Recyclage De l'huile de friture usagée

La revalorisation des huiles alimentaires usagées permet de réduire les importations d'hydrocarbures fossiles. Les huiles usagées (HU) sont collectées dans de nombreux pays par des organismes indépendants afin de protéger l'environnement. Après collecte, les huiles usagées issues de diverses sources sont mélangées entre elles et présentent suivant les approvisionnements, une composition chimique ainsi que des qualités nutritionnelles et sanitaires extrêmement variables. Elles comprennent souvent des fractions solides et liquides aux températures d'entreposage courantes, elles contiennent fréquemment de l'eau

et sont parfois contaminées par d'autres produits. Après collecte, ces matières grasses sont débarrassées de l'eau et des éléments solides. Le produit ainsi obtenu est appelé Matière Première Secondaire (MPS). Elles peuvent ensuite être fractionnées selon leur point de fusion et éventuellement désodorisées. Lorsque la législation le permet, les matières grasses sont incorporées dans l'alimentation animale. Dans le cas contraire, cette Matière Première Secondaire sert de combustible, par exemple en cimenterie, voire de biocarburant pour les moteurs diesel (après transestérification) [14]. La figure I-7 montre un exemple de collecte et de traitement des huiles végétales usagées.



Figure I-7 : Procédé de collecte et de traitement des huiles végétales usagées [15]

I.5. Les Biocarburants :

L'expression biocarburant indique que ce carburant est obtenu à partir de matière organique (biomasse), par opposition aux carburants issus de ressources fossiles. L'appellation biocarburant a été promue par les industriels de la filière et certains scientifiques. C'est la dénomination retenue par le Parlement européen.

L'expression agro carburant, plus récente (2004), indique-t-elle que le carburant est obtenu à partir de produits issus de l'agriculture.

Elle est privilégiée par certains scientifiques, une partie de la classe politique française (à sensibilité écologiste) et des médias qui estiment que le préfixe « bio » est associé en France au mode de production de l'agriculture biologique et soupçonnent les industriels de la filière de profiter de l'image positive de celle-ci.

En langue anglaise l'expression « bio fuel » qui fait consensus peut être également retrouvée dans des textes francophones.

I.5.1. Définition des biocarburants :

Les biocarburants (ou agro carburants) sont des carburants issus de la transformation des matériaux organiques non fossiles provenant de la biomasse. Peut être considéré comme biocarburant tout matériau organique permettant de produire de l'énergie (ex : bois, déchets) [16].

Les biocarburants sont des carburants liquides ou gazeux produits à partir de matières végétales et de résidus, comme les cultures agricoles, les déchets municipaux et les sous-produits de l'agriculture et de la sylviculture. Les biocarburants peuvent remplacer complètement où en partie, dans le cas d'un mélange, les carburants classiques dans les moteurs des véhicules. Un combustible liquide ou gazeux utilisé pour le transport et produit à partir de la biomasse ». La Biomasse « Fraction biodégradable des produits, déchets et résidus provenant de l'agriculture, de la sylviculture, des déchets industriels et municipaux » [17].

On distingue les biocarburants de première et de seconde génération. Plusieurs définitions complémentaires coexistent. Une des plus importantes distingue les carburants issus de produits alimentaires, des carburant s issus de source ligne-cellulosique (bois, feuilles, paille, etc.) ou de déchets.

I.5.2. Les biocarburants de 1ère génération :

Selon les deux principaux types de moteurs à combustion interne, la première génération de biocarburants est principalement divisée en deux secteurs : le secteur pétrolier (utilisant du diesel) pour les moteurs diesel à allumage par compression et le secteur de l'alcool (utilisant de l'essence) pour les moteurs à allumage par étincelle.

I.5.2.1. Filière huile (biodiesel) :

Le biodiesel est un carburant qui peut être utilisé pur et/ou mélangé dans le gazole pour les moteurs Diesel. Il est constitué d'esters méthyliques d'huiles végétales (EMHV), eux-mêmes provenant d'huiles végétales (tournesol, colza, palme, soja, etc.). En effet, les esters sont des hydrocarbures obtenus par réaction de transestérification entre les triglycérides et les alcools. Dans notre cas, l'alcool utilisé est le méthanol, d'où l'appellation « esters méthyliques ».

L'utilisation des huiles végétales comme carburants de substitution a commencé il y a environ 100 ans lorsque l'inventeur du moteur diesel Rudolph Diesel a testé pour la première fois de l'huile d'arachide, dans le moteur qu'il a inventé, le moteur à combustion interne, et qui porte son nom [17].

À cause du caractère visqueux de certaines huiles, des dépôts peuvent se former au niveau des injecteurs ainsi que sur les chambres de combustion des moteurs diesel. Pour éviter tout risque d'ennuis mécaniques, il est plus sage de ne pas rouler avec 100 % d'huile végétale, mais de choisir une solution mixte alliant huile végétale et gasoil.

Les inconvénients majeurs de l'utilisation des huiles végétales et de graisses animales sont essentiellement liés à leur viscosité élevée (environ 11 – 17 fois plus élevée que le carburant diesel) [19].

Faible volatilité, formation de dépôts dans le moteur en raison d'une combustion incomplète et caractéristiques de vaporisations incorrectes. Ces problèmes sont liés aux chaînes grasses des triglycérides de haut poids moléculaire. Ces inconvénients peuvent être évités : les triglycérides constituant les huiles végétales peuvent être transformés en esters d'alcools et en glycérol par Transestérification avec du méthanol ou de l'éthanol. Le biodiesel moléculaire plus petit résultant a des propriétés similaires à celles du gazole et peut ensuite être utilisé comme carburant dans les moteurs à allumage par compression. Le biodiesel ne contient pas de soufre, est non toxique et biodégradable. Aujourd'hui, il est souvent appelé Diester (l'une des marques marketing).

Il reste à dire que lorsque le moteur convient à une huile végétale pure (par exemple moteur Elsbett), le bilan énergétique et le bilan carbone sont généralement meilleurs, plutôt que de rendre l'huile végétale (chimiquement convertie en biodiesel, procédé lourd)

adaptée au moteur conçu et les choses dérivées du pétrole fonctionnent ensemble.

I.5.2.2. Filière Alcool :

Cette approche comprend l'éthanol, l'ETBE (Ethyl tertio-butyl éther), le bio butanol et le méthanol.

L'alcool (principalement l'éthanol) est produit à partir de sucreries (betteraves, canne à sucre) et de céréales (blé, maïs, orge). Selon le pays / la région, ils peuvent être utilisés pour reformuler les saveurs commerciales. Les alcools de formule R-OH ont de nombreuses propriétés intéressantes, y compris un indice d'octane élevé (l'indice d'octane indique la résistance au cognement du carburant dans les moteurs à allumage par étincelle).

- **Le bioéthanol** : Le bioéthanol contient 35% d'oxygène, ce qui permet une réduction d'émission de matière particulaire. L'utilisation de bioéthanol réduit de 7% la quantité de CO2 émise par rapport à l'essence . Par ailleurs, le bioéthanol se caractérise par un indice d'octane très élevé. Un fort indice d'octane indique une résistance élevée à la détonation provoquée par un allumage prématuré assurant une haute performance du moteur, notamment sur le plan de la puissance développée. L'éthanol joue à ce titre le rôle des dérivés du plomb autrefois présent dans l'essence [20].

- **L'éther tert-butylique d'éthyle (ETBE) :** est un dérivé de l'éthanol. Il est fabriqué par réaction entre l'éthanol et l'isobutylène et est utilisé comme additif d'essence à 15%. L'isobutylène est obtenu dans le processus de raffinage du pétrole. La pression de vapeur de l'ETBE / essence est inférieure à celle de l'éthanol / essence, elle répond donc aux spécifications de l'essence [20]. La fusion d'ETBE présente les avantages suivants:
  - Pas de problème de volatilité.
  - Un gain d'indice d'octane élevé.
  - Une parfaite tolérance à l'eau.

- **Le bio-butanol (ou alcool butylique) :** est obtenu par voie enzymatique à partir des sucres en butanol-1 (fermentation acétonobutylique). L'idée motrice de l'utilisation

du bio-butanol en substitution avec l'essence est de profiter de ses avantages physiques pour contourner les difficultés liées à l'usage de l'éthanol (volatilité, agressivité vis-à-vis de certains plastiques utilisés dans l'industrie automobile). Le bio-butanol peut être utilisé en tant que carburant en mélange avec l'essence à hauteur de 10 % du volume sans adaptation du moteur. Il peut également être utilisé en mélange avec l'éthanol et l'essence voire même le gazole [21].

- **Le méthanol (ou "alcool de bois") :** obtenu à partir du méthane est aussi utilisable, en remplacement partiel (sous certaines conditions) de l'essence comme additif dans le gazole, ou, à terme, pour certains types de piles à combustibles. Le méthanol est cependant très toxique pour l'homme.

I.5.2.3. Les perspectives de développement :

De ces biocarburants de première génération sont réelles, mais leur production soulève parfois de sérieuses interrogations dans la société par la concurrence qu'ils créent avec les besoins alimentaires des populations. De plus, les quantités produites de nos jours restent encore limitées et ne peuvent se substituer qu'à une faible proportion du carburant d'origine fossile. Les voies de production dites de seconde génération promettent une augmentation de la production de ces carburants, sans concurrence avec les utilisations alimentaires, qui demeureront toujours prioritaires [22].

I.5.3. Les biocarburants de 2ème génération :

Les biocarburants de 2ème génération sont obtenus à partir de biomasse sans concurrence d'usage avec l'utilisation alimentaire : paille de céréales, miscanthus, bois et résidus forestiers et cultures dédiées. Il y a deux filières de production possibles : la filière biochimique de production d'éthanol cellulosique et la filière thermochimique de production de carburant diesel de synthèse BtL (Biomasse to Liquide).

I.5.3.1. La filière biochimique :

Il s'agit de la production d'éthanol cellulosique par fermentation. Cette voie s'effectue en 3 grandes étapes. Des trois constituants majeurs de la biomasse lignocellulosique (cellulose, hémicelluloses et lignine) seule la cellulose est aujourd'hui transformable en éthanol. Une première étape consiste donc à extraire la cellulose puis à la

transformer en glucose par hydrolyse à l'aide d'enzymes (Les enzymes produites dans des réacteurs à partir de micro- organismes (par exemple le champignon Tricchoderma reesei) sont capables de dégrader naturellement la cellulose en glucose). Le glucose est ensuite fermenté par des levures en éthanol. Enfin l'éthanol est purifié par distillation et déshydratation.

On cite le projet Futurol qui a pour objectif de mettre sur le marché un procédé industriel français de production d'éthanol cellulosique pour 2015 [23].

I.5.3.2. La filière thermochimique :

Une solution consiste à produire du diesel synthétique BtL (biomasse en liquide). Pour l'approche thermochimique, la biomasse est d'abord régulée par pyrolyse ou grillage. Il est ensuite vaporisé en présence de vapeur d'eau ou d'oxygène à une température supérieure à 1000°C. Ainsi, un gaz de synthèse composé de monoxyde de carbone (CO) et d'hydrogène (H_2) est obtenu. L'étape suivante est la synthèse Fischer-Tropsch, qui convertit le gaz de synthèse en paraffine linéaire, hydrocraquage et isomérisation, pour produire du gazole synthétique.

L'IFP mène des travaux de recherche et développement sur ces deux canaux.

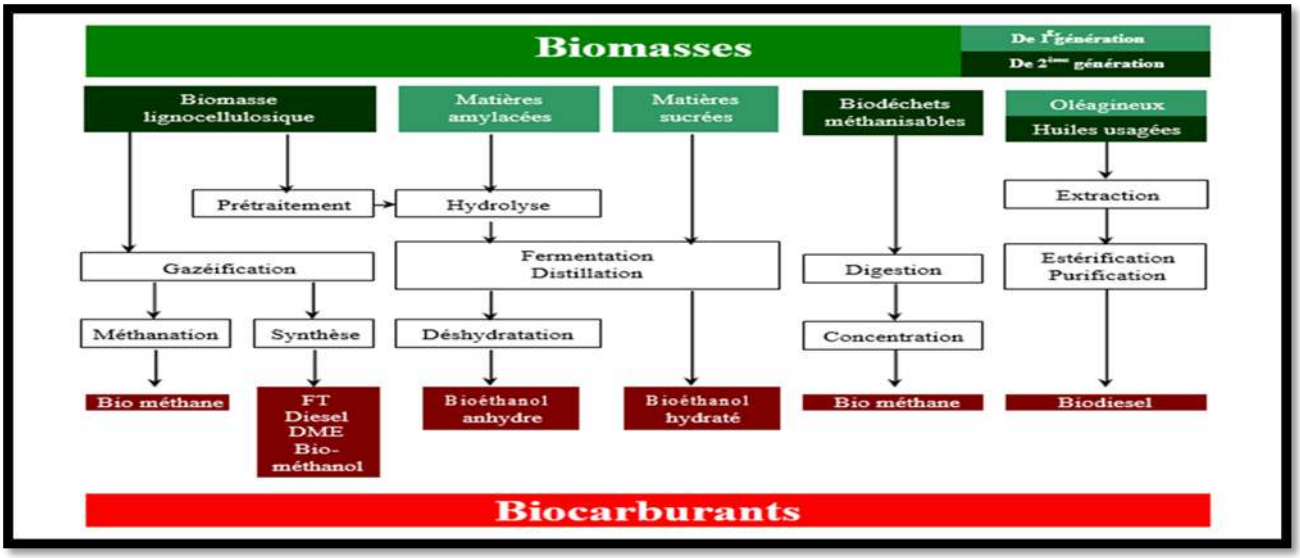


Figure I.8: Diagramme de synthèse des biocarburants de 1ère et de 2ème génération [2].

I.5.4. Les biocarburants de 3ème génération :

Il s'agit des agros carburants à partir de micro-algues ou les Algocarburants. Les micro- algues peuvent fournir différents types d'énergies renouvelables. Il s'agit

notamment du méthane produit par la digestion anaérobie des algues [24], du biodiesel dérivé de l'huile des micro-algues [25, 26] ainsi que de la production d'hydrogène par photobiologie [27, 28].

L'idée d'utiliser les micro-algues comme sources de carburant n'est pas nouvelle [29, 30] mais elle commence à être prise en compte sérieusement en raison de l'escalade des prix du pétrole et du réchauffement de la planète qui est associé à la consommation des combustibles fossiles [26].

Certains auteurs estiment que, théoriquement, l'efficacité de la culture des micro algues semble être 30 à 100 fois supérieure à celle du pétrole terrestre. Afin d'obtenir la meilleure production d'huile, la croissance des micro algues doit être réalisée avec une concentration en CO_2 d'environ 13%. Ceci peut être réalisé à un coût très faible en raison du couplage avec des sources de dioxyde de carbone (telles que des centrales thermiques avec des usines de fermentation de charbon, de gaz naturel, de biogaz ou d'alcool, et même des cimenteries). La culture de microalgues dans des étangs ouverts est également testée dans des fermes d'algues au Nouveau-Mexique et dans le désert du Néguev. Cependant, les principaux défis ne sont toujours pas résolus (prix, apport d'engrais, impact environnemental, limité par la production de photosynthèse, etc.).

I.5.5 Les avantages et inconvénients des biocarburants :

I.5.5.1 Les avantage :

- Ils permettent de lutter contre l'effet de serre. Même si les véhicules utilisant des agros carburants émettent du CO2, celui-ci correspond à celui que la plante a absorbé dans l'atmosphère durant sa croissance : on dit que le cycle du carbone des agro carburants est « fermé » ou « neutre », pour autant que les systèmes d'exploitations agricoles soient durables et responsables.

- Mais le bilan n'est pas neutre à 100% car pour produire les cultures énergétiques, les récolter, produire les agros carburants et les distribuer, il faut dépenser de l'énergie fossile…

- Les agros carburants émettent nettement moins d'autres polluants tels que le soufre (à l'origine des pluies acides), les suies, les particules fines (à l'origine de nombreuses

affections pulmonaires ainsi que de la couche noire sur les bâtiments), etc.

- Ils permettent de diversifier les sources de production d'énergie et de limiter notre dépendance énergétique face aux producteurs de pétrole, le plus souvent situés dans des zones géopolitiquement sensibles.

- Issus d'un processus de production agricole locale, de transformation de transformation de matériaux organiques non fossiles

- Distribution, les agros carburants permettent de maintenir et de générer de nombreux emplois ruraux. Ces filières sont bénéfiques pour le monde agricole à la recherche de diversification de ses activités.

- La production d'agro-carburants, qu'il s'agisse d'huile pure, de biodiesel ou de bioéthanol, génère des coproduits valorisés dans l'alimentation animale. Pour autant qu'ils soient produits localement, ces derniers permettent de diminuer la dépendance européenne pour l'alimentation animale en réduisant l'importation d'aliments à base de soja.

- Issus de productions agricoles, les agros carburants présentent moins de risques en cas d'accident, pour l'homme et pour l'environnement, en particulier pour l'eau. L'huile pure est biodégradable à 100% et ne présente aucun danger ni pour l'homme, ni pour l'eau. De plus, avec les biocarburants, tout danger de marée noire est écarté !

- La production d'agro-carburants à partir de produits agricoles locaux et durables peut élargir le débat sur l'agriculture moderne et sa place dans la société, y compris l'environnement. De la même manière, l'achat d'agro carburants en provenance de pays en voie de développement peut prolonger le débat sur les échanges nord-sud, pour autant que leur production soit compatible avec le développement durable et le respect des populations locales.

I.5.5.2. Les inconvénients :

- Le développement des agro-carburants issus de cultures énergétiques peuvent être une menace pour les écosystèmes et les puits de carbone essentiels dans la lutte contre le réchauffement climatique. En effet, si la culture se fait aux

dépens de zones de savane ou de pâturages permanents, la disparition de ces puits de carbone conduirait à une augmentation des GES En ce sens que si la culture des terres pour l'industrie des carburants agricoles est augmentée au détriment des terres naturelles et des forêts qui maintiennent l'équilibre entre l'oxygène et le dioxyde de carbone, les négatifs de sa production deviendront plus que les positifs.

- Les agro-carburants issus de cultures intensives exercent malgré tout une forte pression sur l'environnement : utilisation d'engrais nocifs, pollution des sols et des réserves d'eau, appauvrissement des sols, etc.

- Au niveau mondial, la production d'agro-carburants à grande échelle peut induire de nombreux effets indirects préjudiciables pour les populations les plus pauvres tels que l'augmentation des prix des produits alimentaires, la diminution des réserves en eau ou encore le déplacement désinvité agricoles vers des zones plus fragiles comme les forêts pluviales et les savanes.

- L'augmentation des prix alimentaires étant un effet indirect de la diminution des stocks de céréales au niveau mondial, entraîné par l'allocation partie des zones de cultures vivrières aux cultures énergétiques.

- La mondialisation « non contrôlée » des agro carburants pose également une question éthique importante : peut-on raisonnablement rouler au biocarburant fabriqué à partir de denrées alimentaires (maïs, canne à sucre,) quand une grande partie de la population mondiale souffre de malnutrition ? Cette question est d'autant plus cruciale quand ces denrées sont issues de pays fortement touchés par la famine…

- Toutes installations de combustion, celles utilisant la biomasse émettent une certaine quantité de particules fines (PM10) nocives pour la santé. Si plusieurs précautions sont prises (filtre à particule, qualité du combustible, bons réglages), ces technologies dégagent une quantité égale ou moindre aux équipements de combustion classique (gaz, mazout). Rappelons par ailleurs qu'en Région de Bruxelles-Capitale, c'est le secteur du transport qui est Responsable de la majeure partie des émissions de PM10 (73%), le résidentiel n'étant responsable que de 12% [31].

I.6 Généralité sur le biodiesel

I.6.1. Historique du biodiesel :

A l'heure actuelle, la demande pour les carburants liquides de transport, continue à augmenter vue les préoccupations du changement climatique, ainsi que la pollution de l'air et la destruction des écosystèmes, qui sont liés directement à la production et la combustion de pétrole [32].

Selon Saipolbarin Ramli et all [32], le concept de biodiesel est l'un des faits scientifiques trouvés dans la 80e section du Coran YASSEEN. Il implique des concepts énergétiques comme le biodiesel. Les scientifiques modernes l'ont prouvé. Ils ont découvert les résultats dans le domaine du biodiesel et l'ont expliqué. Le concept de biodiesel dans le Coran. Cette interprétation analysera l'interprétation de ce verset par les érudits arabo-islamiques du point de vue des dictionnaires islamiques et arabes.

I.6.2. Le biodiesel :

Le biodiesel est le nom qui a été donnes aux huiles végétales Transestérifiées. C'est une réaction entre l'huile et l'alcool, formant ainsi les esters méthyliques ou éthyliques d'huiles végétales (carburant alternatif au diesel d'origine fossile) et du glycérol, désigne sous le nom de glycérine, qui est un produit de grande valeur, sa valorisation est déterminante pour l'équilibre économique de la filière [33].

Les biocarburants sont des produits élaborés à partir de matériaux organiques renouvelables en remplacement principalement des dérivés du pétrole d'origine fossile et donc, non renouvelables. Les biocarburants font partie de deux grandes familles, soit les substituts à l'essence (bioéthanol, iobutanol et biométhanol) et les substituts au carburant diesel (biodiesel) [34].

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

- Les huiles végétales, vierges ou usées ; il s'agit aussi d'un agro-carburant.
- Les huiles extraites d'algues ou de microalgues (algo-carburant).
- Les graisses animales (relativement peu utilisées) [35].

Le biodiesel a de meilleures propriétés que le carburant au petro diésel ; il est renouvelable, biodégradable, non toxique et essentiellement exempt de soufre et d'aromatiques. Le biodiesel semble être un carburant réaliste pour l'avenir ; il est devenu plus attrayant récemment en raison de ses avantages environnementaux. Le biodiesel est un carburant écologique qui peut être utilisé dans n'importe quel moteur diesel sans modification [14].

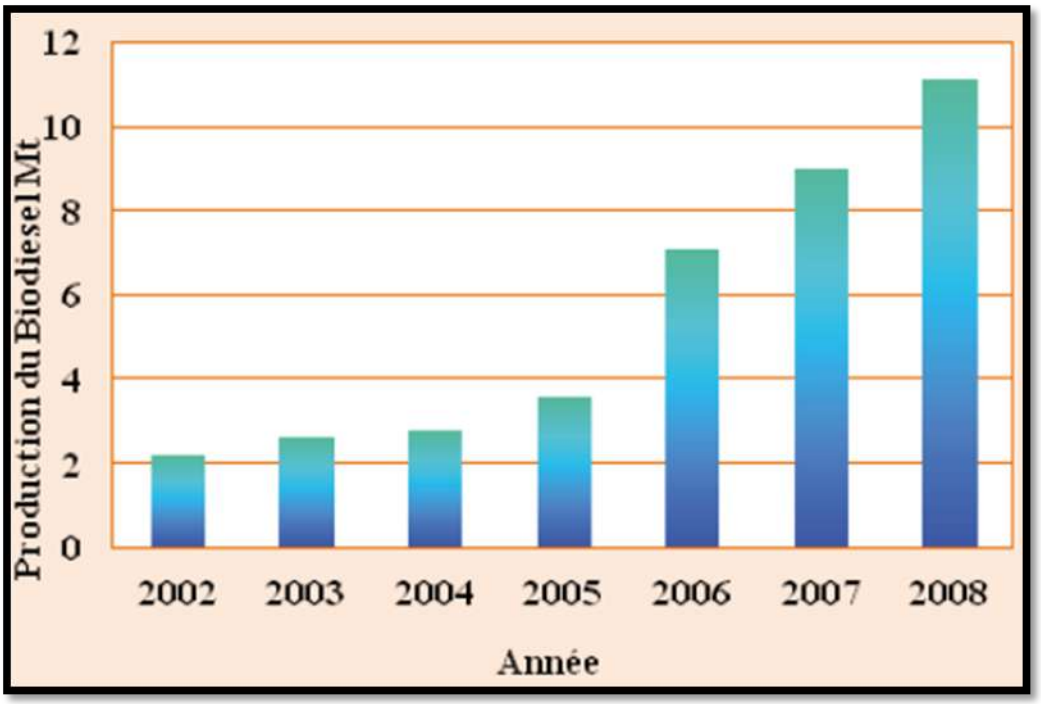


Figure I.9: Evolution de production de biodiesel dans le monde [2].

I.6.3. Caractérisation du biodiesel :

Les propriétés physicochimiques du biodiesel présentant le plus grand intérêt sont le point éclair (PE; flash point), le point de trouble (PT; cloud point), le point d'écoulement (PE; pour point), la viscosité cinématique, l'indice de cétane (IC), l'indice d'acide, la teneur en cendres Sulfatées, les résidus de carbone, les teneurs en eau ainsi qu'en sédiments, le glycérol libre et le glycérol total, la température limite de filtrabilité, la

corrosion à la lame de cuivre, la stabilité à l'oxydation et la masse volumique [36].

I.6.3.1 Densité :

La densité constitue une caractéristique importante, principalement pour les biocarburants, car elle conditionne le dimensionnement et les particularités technologiques des organes d'alimentation (pompes, injecteurs), de plus, sur un système installé, une utilisation de biocarburants de densité largement différentes, entraînerait des modifications de réglages de combustion avec des répercussions sur la puissance maximale, le rendement et les émissions de polluant.

I.6.3.2. Viscosité :

Comme indice de cétane, la viscosité augmente avec le nombre de carbone et diminue avec le degré d'instauration [37]. Une plus grande viscosité cinématique créerait des problèmes comme des dépôts dans le moteur [38]. La transestérification favorise donc une diminution de la viscosité d'huile à des valeurs généralement comprises entre 4 à 6 mm2/s [39].

I.6.3.3. Indice d'acide de biodiesel :

Il détermine la teneur en acides gras libres et l'altération d'une huile. C'est le nombre de milligrammes de potasse nécessaire pour neutraliser l'acidité d'un gramme de matière grasse. La teneur en acides gras libres d'un corps gras est souvent exprimée par l'acidité. En plus des acides gras libres, naturellement présents dans les huiles (éliminés au cours du raffinage en général), les corps gras s'altèrent naturellement par hydrolyse en donnant naissance à des acides gras libres et du glycérol. Certaines études rapportent une influence positive de l'acidité de l'huile sur le délai d'inflammation. Plus l'acidité de l'huile est élevée, plus son délai tend vers celui du gazole. Il faut cependant, tenir compte du caractère corrosif des acides.

I.6.3.4. Indice de réfraction de biodiesel :

C'est le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide, à une longueur d'onde définie, à la vitesse de propagation dans la substance.

I.6.3.5. Point éclair :

Température à partir de laquelle un liquide peut s'enflammer au contact d'une source de chaleur : flamme, étincelle... Si l'on retire la source de chaleur, l'inflammation s'arrête. En anglais le point éclair est noté « Flash point »

I.6.3.6. Point de congélation :

Le point de congélation indique précisément la température de solidification d'un liquide ou d'une substance contenant de l'eau dans des conditions données, avec un changement de pression ou de température par exemples. La congélation, la cristallisation, la gélification ou la solidification sont les inverses de l'ébullition ou la liquéfaction.

Le principal défi de la production de biodiesel est d'améliorer ses propriétés physiques et chimiques et de réduire sa viscosité et son point de congélation. Nous avons remarqué que l'indice de congélation répond à la norme et est inférieur à l'indice de congélation de l'huile.

I.6.3.7. Point d'écoulement :

Le point d'écoulement représente la température la plus basse à laquelle le biodiesel commence à s'écouler lorsqu'il est refroidi sans agitation dans des conditions standard. En comparant nos résultats aux normes européennes (-15 ÷ 10°C), ASTM D6751

Le point d'écoulement du biodiesel produit doit répond aux normes internationales.

I.6.3.8. Indice de cétane :

L'indice de cétane sert à apprécier l'aptitude à l'auto inflammation d'un gazole sur une échelle de 0 à 100. Il mesure l'aptitude à l'allumage de l'huile sous l'effet de la pression. Cet indice caractérise le délai entre l'injection et la combustion. Plus il est élevé, plus le carburant est facilement inflammable (démarrage à froid aisé). Les huiles végétales et les mélanges ont des indices de cétane relativement faibles comparés au diesel [40].

I.6.4. Procèdes de transformation des huiles a biodiesel :

Le biodiesel est un carburant qui a plus ou moins les mêmes caractéristiques que le diesel pétrolier. Généralement, on utilise des huiles végétales telles que l'huile de tournesol, l'huile de soja, l'huile de colza ou l'huile de palme. Ces huiles subissent une réaction chimique : la transestérification.

La transestérification est une réaction chimique catalytique entre l'huile et l'alcool (méthanol, éthanol, etc.), et le produit est un mélange d'esters et de glycérol (glycérine). Le mélange d'esters est du biodiesel, qui est mélangé avec du diesel (figure I.10).

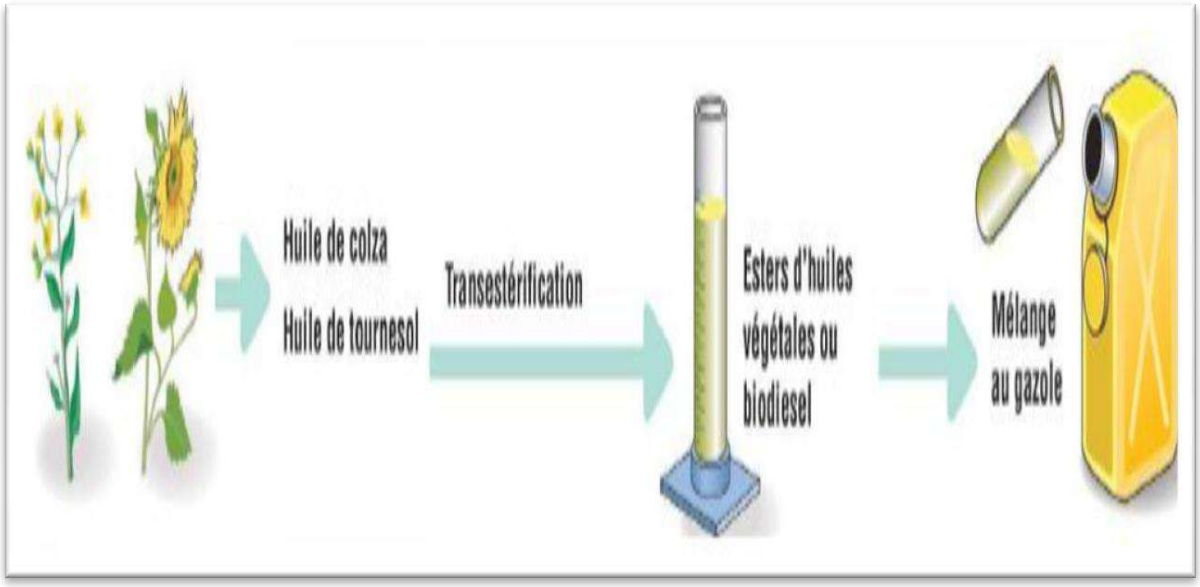


Figure I.10: Filière du biodiesel [7].

Le glycérol peut être valorisé ; en effet, l'une des valorisations possibles est la synthèse de monoglycérides (ou monoesters de glycérol). Les monoglycérides issues du glycérol peuvent être ajoutées au biodiesel d'une part ; d'autre part ils ont un intérêt particulier dans la synthèse de médicaments, de produits cosmétiques, de détergents, savons, etc [41].

I.6.4.1. La réaction de Transestérification :

I.6.4.1.1 Historique :

La transestérification des triglycérides n'est pas un nouveau processus. Cela remonte à 1853, lorsque Patrick et Duffy ont eu cette réaction pendant de nombreuses années avant la mise en service du premier moteur diesel.

Cette réaction a été l'objet de recherches intensives grâce aux utilisations diverses de ces produits comprenant la synthèse des polyesters ou PET dans l'industrie des polymères, la synthèse des intermédiaires pour l'industrie pharmaceutique, le durcissement des résines dans l'industrie de peinture et dans la production du biodiesel en tant qu'alternatif du diesel [8].

I.6.4.1.2. Définition :

Transestérification consiste en la réaction d'un alcool et des esters gras pour former des esters de cet alcool et de la glycérine. Les esters gras sont constitués de triglycérides solides à température ambiante dans le cas des graisses ; et liquides à température ambiante dans le cas des huiles. La réaction de transestérification peut s'écrire [42].

La transestérification ou alcoolyse, est l'une des plus importantes méthodes utilisées pour la transformation des huiles végétales en carburant Diesel. Elle consiste à remplacer les groupements alcool d'un ester par d'autres types d'alcools, 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 [34].

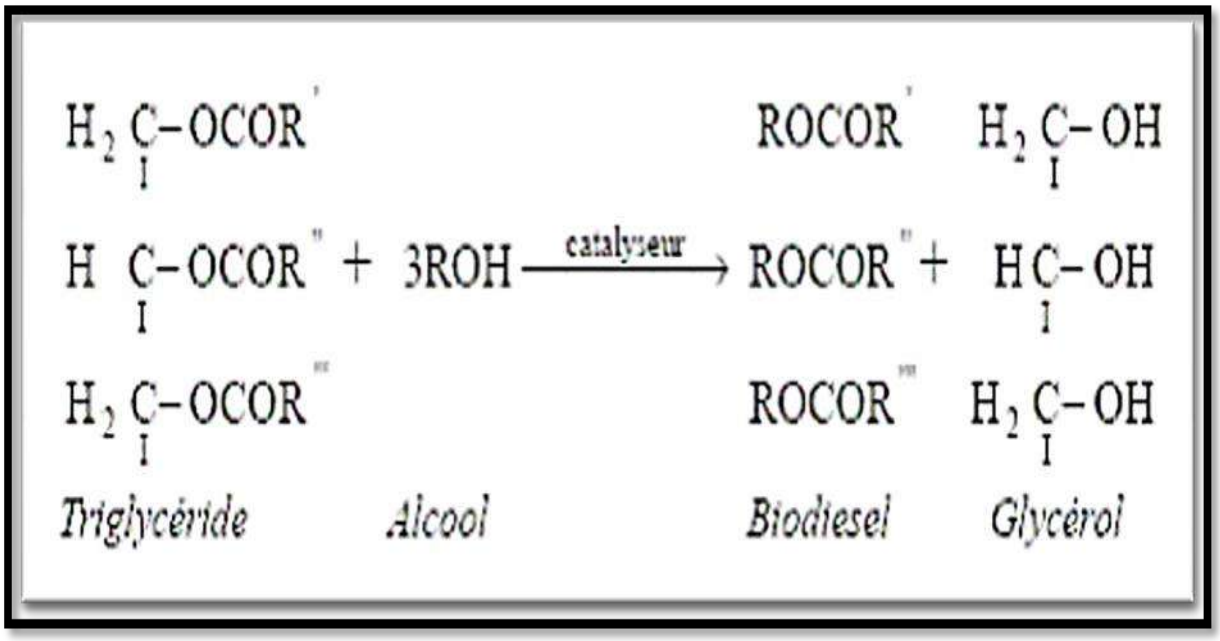


Figure I.11 : Réaction de transestérification

I.6.4.1.3. Le mécanisme de la réaction de transestérification

La réaction de transestérification est réalisée en trois étapes consécutives :

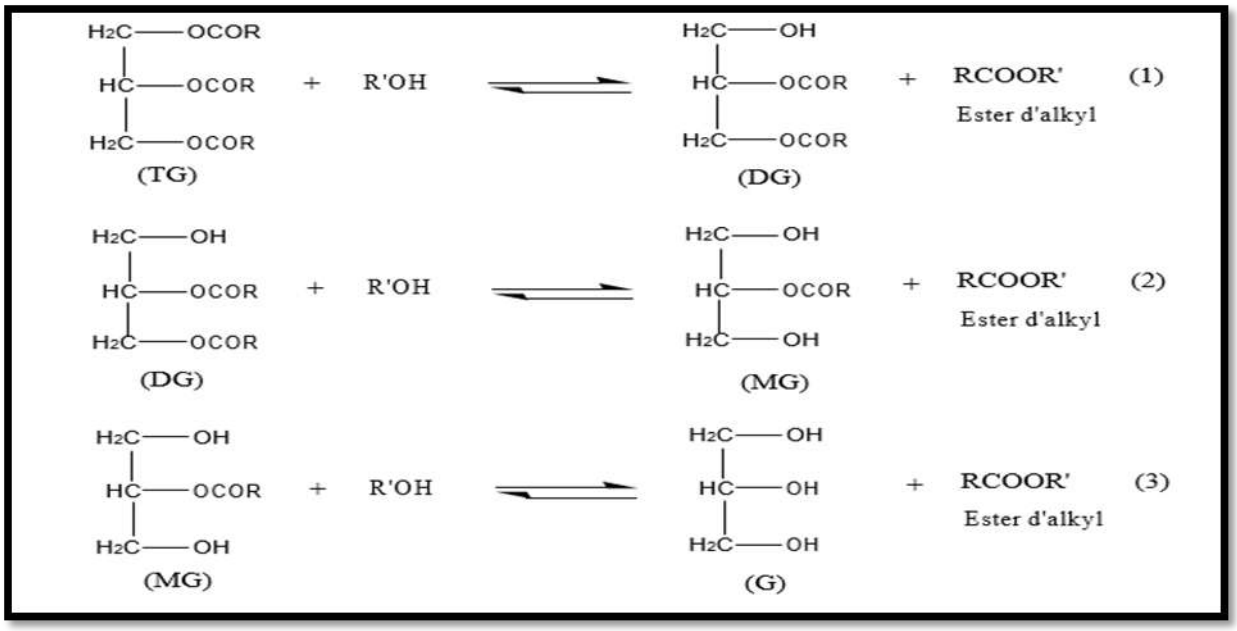


Figure I.112 : Réactions successives de la transestérification

La réaction de transestérification est chimiquement équilibrée. Les étapes (1) et (2) sont rapides car les fonctions esters primaires sont transestérifiées en premier, l'étape (3) est plus lente [39, 40].

Mécanisme de transestérification en cas d'une catalyse basique : [46].

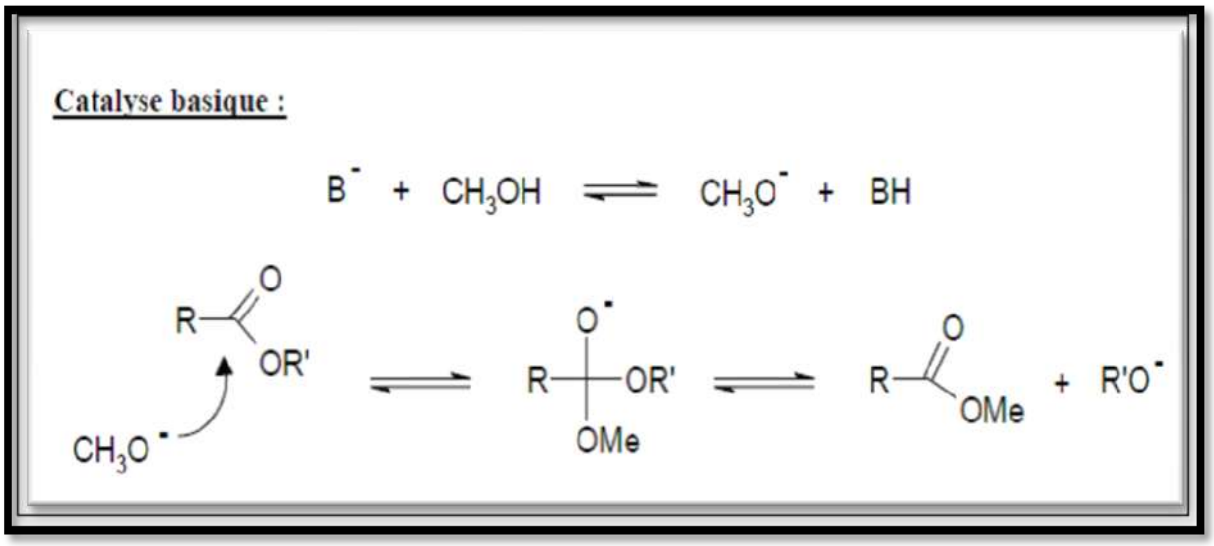


Figure I.13 : Mécanisme de transestérification en cas d'une catalyse basique

Le méthanol est généralement l'alcool le plus utilisé, d'autres alcools tel que : l'éthanol et les alcools C3 à C5, linéaires ou ramifiées peuvent être également utilisés. La transetérification par la catalyse basique, est le procédé le plus couramment appliqué, afin de convertir une huile ou matière grasse avec un alcool pour donner le biodiesel, ce type de catalyse basique à l'avantage qu'il est beaucoup plus rapide que la catalyse acide ; Des bases telles que : NaOH ou KOH ont été couramment utilisés comme catalyseurs pour ce type de réaction [42].

Le mécanisme réactionnel de la réaction de transestérification se résume en trois étapes successives et réversibles : la première est la conversion des triglycérides (TG) en diglycérides (DG). Par la suite, les diglycérides se transforment en monoglycérides (MG) qui, finalement pour leur part, sont transformés en glycérol (GL) contenant trois molécules d'ester d'acide gras. A chaque étape, une molécule d'ester d'acide gras est ainsi formée (Figure I.12) [31].

$$\mathbf{TG + R{-}OH \rightleftharpoons DG + R_1{-}COOR{-}R}$$

$$\mathbf{DG + R{-}OH \rightleftharpoons MG + R_2{-}COOR{-}R}$$

$$\mathbf{MG + R{-}OH \rightleftharpoons GL + R_3{-}COOR{-}R}$$

Figure I.14 : Etape de la réaction de transesterification [35]

I.6.4.1.4. Les étapes de production de biodiesel :

La production du biodiesel se passe par plusieurs étapes, les suivantes [49].

I.6.4.1.4.1 Etape de mélange des réactifs :

Les réactifs, l'huile et l'alcool (méthanol ou éthanol) sont introduits, puis mélangés dans la cuve servant de réacteur en présence du catalyseur. Selon la configuration du réacteur, les réactifs sont introduits soit directement dans la même cuve ou soit de manière séparés dans de différentes cuves par la suite, mélangés dans la cuve d'huile.

I.6.4.1.4.2. Etape de réaction :

Une fois que le mélange huile/alcool ait lieu dans le réacteur, le processus de la réaction de transestérification se déclenche pour durer un certain temps. Les conditions de température et de pression sont fonction du type de catalyse. Un système de chauffage du réacteur et de l'agitation est nécessaire pour la réaction. A la fin de la réaction, huile passe à l'état d'ester en changeant ses propriétés physico-chimiques : la viscosité, la densité, la masse molaire.

I.6.4.1.4.3. Etape de décantation :

Après lavage du biodiesel à l'eau, l'opération de séchage permet d'évacuer l'eau présente. Elle est le plus souvent réalisée par chauffage à une forte température du biodiesel lavé, la température de séchage pouvant atteindre 140°C en procédé continu par catalyse homogène.

I.6.4.1.4. But de la réaction de Transestérification :

En l'absence d'oxygène, la décomposition thermique de l'huile sous forme de glycéride entraînera la formation d'un mélange de glycérol et d'ester.

- Le but de cette recherche est d'utiliser les esters obtenus comme carburant diesel. La recherche a également abouti à [48]:
- L'élimination totale de la glycérine,
- La diminution du point d'ébullition de l'huile,
- La diminution du point éclair de l'huile,
- L'utilisation de la glycérine dans l'industrie chimique,
- L'utilisation des sous-produits dans l'industrie du savon et des détergents.

I.6.4.1.5 Sous-produits de la réaction de transestérification :

I.6.4.1.5.1 Les monoglycérides et diglycérides et leurs applications :

La réaction de transestérification des triglycérides avec de l'alcool n'étant pas totale, quelques intermédiaires réactionnels peuvent se retrouver dans la composition finale du milieu réactionnel. Des diglycérides (de 0% à 5%) et des monoglycérides (de 1% à

10%) se retrouvent dans la phase enrichie en ester en fin de réaction [14].

Les applications les plus courantes des MG et DG sont alimentaires [14]. On les retrouve dans :

- Les additifs alimentaires : plus connus sous le nom d'E471.
- Les crèmes glacées : l'emploi de monoglycérides permet d'éviter le risque de déstabilisation de l'émulsion complexe eau/matières grasses/air lors de la congélation.
- La biscuiterie/pâtisserie : leur utilisation permet la confection de produits homogènes sans défaut de gonflement. Ils limitent aussi le raffermissement de la mie et apportent un caractère moelleux aux produits.
- Les sauces émulsionnées : les monoglycérides stabilisent l'émulsion eau/huile de la mayonnaise par exemple, et permettent ainsi de réduire la quantité d'œufs à incorporer.

Notons que les monoglycérides et diglycérides d'acides gras ne sont généralement pas employés seuls mais sont souvent utilisés dans des combinaisons de différents émulsifiants afin d'améliorer la qualité du produit.

I.6.4.1.5.2. Le glycérol :

La production d'esters allyliques par transestérification d'huile végétale génère un autre coproduit, le glycérol (propan-1, 2, 3-triol) appelé aussi glycérine. En effet, la stœchiométrie de la réaction donne une mole de glycérol pour chaque mole de triglycéride consommée. Le glycérol se présente sous la forme d'un liquide transparent, visqueux, incolore, inodore, non toxique et au goût sucré. Il peut se dissoudre dans les solvants polaires grâce à ses trois groupes hydroxyles. Il est notamment miscible dans l'eau et l'éthanol. Le glycérol végétal est utilisé dans de nombreux domaines d'applications [10] dont les principaux sont :

- L'industrie chimique : c'est un syntone à la base de synthèses de nombreux produits chimiques comme le gaz de synthèse (CO, H2), le carbonate de glycérol, des (Polyéthers, polyesters) ramifiés…

- La pharmacie : utilisé comme hydratant, il améliore l'onctuosité des préparations
- L'industrie chimique : c'est un syntone à la base de synthèses de nombreux produits chimiques comme le gaz de synthèse (CO, H_2), le carbonate de glycérol, des polymères
- Préparations pharmaceutiques (ex : suppositoires, sirops contre la toux).
- L'alimentation : il est utilisé comme humectant (pour retenir l'humidité), solvant (support d'arôme), émulsifiant, stabilisant et épaississant dans une large variété de produits alimentaires. En Europe, il est utilisé comme additif alimentaire sous le numéro E422.
- La cosmétique : il sert d'agent hydratant, solvant et additif de lubrification. Il a meilleur Goût et est plus soluble que le sorbitol qu'il remplace souvent (ex : dentifrices, rouges à lèvres, bains de bouche, crèmes hydratantes, produits capillaires et savons à la glycérine comme les savons de Marseille).

I.6.4.1.6. Facteurs influençant la synthèse du biodiesel :

I.6.4.1.6.1 Influence du rapport molaire alcool/huile :

L'un des paramètres les plus importants affectant le rendement en ester est le rapport molaire de l'alcool par rapport aux triglycérides. La stœchiométrie de la transestérification nécessiterait la présence de trois moles d'alcool et une mole de triglycérides, pour ainsi obtenir trois moles d'esters d'acides gras avec une mole de glycérol. La transestérification est une réaction équilibrée et selon le principe de Le Chatelier, l'excès d'alcool permet de conduire la réaction dans le sens d'une conversion maximale en esters [9]. Cependant, le rapport molaire élevé en alcool/huile végétale influe sur la séparation de la glycérine, d'autant plus qu'il améliore la solubilité de cette dernière. L'existence de la glycérine en solution favorise le déplacement de l'équilibre vers la gauche, sens de l'abaissement du rendement en esters.

Le méthanol et l'éthanol sont les principaux alcools utilisés dans les réactions de transestérification. Le méthanol a une meilleure réactivité que l'éthanol mais sa solubilité est moindre d'où une limitation de rendement de transfert de masse. L'éthanol, par contre,

est soluble mais moins réactif que le méthanol, ce qui a un impact positif sur le rendement mais négatif sur la vitesse de réaction. Cet avantage sur le rendement se trouve affecté par ailleurs, par le fait que le mélange obtenu après la réaction faite avec l'éthanol, forme une forte émulsion et pose donc de difficultés lors de la séparation [5].

I.6.4.1.6.2. Temps de réaction et température :

La littérature (Freedman et al 1984) révèle que la température a une forte influence sur la vitesse de réaction. L'augmentation de température permet d'atteindre rapidement l'état d'équilibre [15]. Cependant, cet équilibre peut être atteint même avec une température ambiante mais nécessitera un temps assez long. Pour un temps donné, on atteint l'équilibre à des températures de 60°C –70°C.

L'étude réalisée sur l'optimisation des esters méthyliques de l'huile de jatropha par Chitra et al (2005), a considéré les temps de réaction entre 30 – 120 mn. Elle montre que le rendement de biodiesel augmente avec le temps avec un maximum en 90 mn de réaction [15].

I.6.4.1.6.3. Catalyseur : type et quantité :

Il existe trois grandes classes de catalyseurs [15].

- Les catalyseurs basiques : hydroxydes, alcoolates ou savons de métaux ou alcalinoterreux (LI, Na, K, Ca, Ba, Cs…), amines de la famille des guanidines, par exemple ;
- Les catalyseurs acides : acides minéraux (HCl, H_2SO_4), acides sulfoniques, résines échangeuses
- D'ions (acide fort), zéolithes ;
- Les catalyseurs enzymatiques ou autres : alcoolates de titane ($Ti(OBu)_4$, $Ti(OiPr)_4$…), oxydes de divers métaux tels que Sn, Mg, Zn, Ti, Pb…

Les catalyseurs basiques utilisés pour la transestérification de triglycéride parmi lesquels NaOH, NaOMe, KOH et KOMe sont les plus efficaces [15]. Par ailleurs, la technique de catalyseurs basiques en milieu homogène est la plus employée par ce

qu'elle est la moins couteuse et peut s'effectuer à de basses températures et de pressions.

Les catalyseurs acides sont conseillés pour des huiles ayant de teneurs en acides gras et en eau très élevées. Ce type de catalyseurs est rarement utilisé du fait de leur moindre réactivité et des risques élevés de corrosion des installations industrielles.

La proportion de la quantité du catalyseur à utiliser varie dans une fourchette de 0,5 à 1% de la masse d'huile, pour un rendement de conversion de 94 à 99% [15].

I.6.4.1.6.4. Les acides gras libres et l'eau :

Les acides gras libres et l'eau sont des paramètres clés dans le processus de transestérification. La teneur en acides gras libres d'huile entrave la transformation de cette dernière, par la réaction de saponification (formation de savon). C'est pourquoi, l'acidité de l'huile doit être inférieure à 3%. En effet, au cours de cette transformation, il s'y déroule au même moment de réactions parasites parallèles. Les acides gras réagissent avec un catalyseur (basique) pour former le savon. De plus, l'eau à son tour, dissocie lorsque la température augmente, les molécules de triglycérides en molécules de glycérides et acides gras [15]. Ces derniers vont renforcer la réaction de saponification en cours. Ce qui, inévitablement réduira le rendement de la conversion d'huile en ester. En somme, plus l'acidité de l'huile est élevée moins sera le rendement de conversion, c'est la saponification selon la réaction suivante :

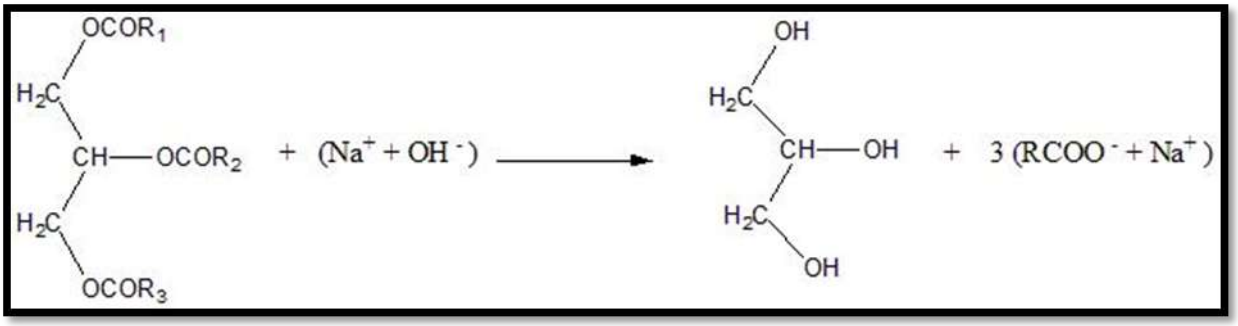


Figure I.15 : Réaction de saponification des triglycérides [9].

I.6.4.1.6.5 Effet de l'agitation

Afin d'obtenir une conversion importante lors de la transestérification, le milieu biphasique de la réaction impose une agitation suffisamment vigoureuse pour que la surface d'échange entre les deux phases soit la plus grande possible, pour un transfert de

matière efficace. De plus, la vitesse d'agitation est non seulement importante lors de l'amorçage de la réaction de transestérification, mais également durant le déroulement du processus réactionnel. Pour certains auteurs, l'étude de ce paramètre à trois vitesses d'agitation (110, 220 et 330 tr/mn) en fonction du temps de réaction (une, deux et trois minutes), a montré que les rendements sont maximums, pour une durée de réaction donnée, à la vitesse d'agitation la plus élevée [9].

I.6.4.1.6.6. Effet du Co-solvant

En raison de la faible solubilité du méthanol dans l'huile, la conversion de cette dernière en esters sera très lente. Une autre idée pour surmonter cet aléa est d'utiliser un co-solvant soluble dans le méthanol et dans l'huile, d'où une réaction rapide dans un système monophasé. Il en est ainsi du tétrahydrofurane pour son point d'ébullition très proche de celui du méthanol, car il assure une faible température réactionnelle.

Boocock de l'université de Toronto [9]. A développé en 2008 un processus dit de Biox où, les triglycérides et les acides gras libres sont convertis en moins de 90 minutes, dans un système monophasé en deux étapes, lors d'un processus continu à pression atmosphérique et à une température proche de l'ambiante. La solubilité du Co-solvant (tétrahydrofurane) permet d'optimiser la cinétique lente de la réaction, provoquée par la très faible solubilité de l'alcool dans la phase triglycéride.

La séparation entre le méthanol et le tétrahydrofurane est une problématique puisque l'écart entre les points d'ébullition des deux produits est étroit. Le méthanol distillé devrait alors être davantage purifié avant d'être soumis au prochain cycle de la réaction. Les études préconisent que du biodiesel même a été employé comme co-solvant, puisqu'il est miscible dans le milieu diphasique. Ceci sans avoir recours à une séparation puisque le biodiesel est lui-même le produit final de la réaction. Si le biodiesel est ajouté comme Co-solvant, la réaction de transestérification est achevée en 20 minutes, un temps plus réduit par rapport au système sans Co-solvant, nécessitant un temps de 60 minutes [9].

I.6.4.1.7. L'utilisation de biodiesel au quotidien :

Bien qu'il puisse être employé à l'état pur, le biodiesel est généralement mélangé avec le diesel dérivé du pétrole (pétrodiesel). Les mélanges de biodiesel–pétrodiesel sont identifiés par l'abréviation « Bxx », où « xx » indique le pourcentage de biodiesel dans le

mélange. Ainsi, un carburant B20 contient 20 % de biodiesel et 80 % de pétrodiesel alors qu'un carburant B100 correspond au biodiesel pur. Plusieurs types de mélange sont commercialisés dont les plus fréquents sont le B2, B5, B20 et B100 [50].

I.6.4.1.7.1 Domaines d'utilisation :

Le biodiesel peut être utilisé dans les moteurs diesel de nombreuses industries, notamment les véhicules routiers, les équipements mobiles et les véhicules tout-terrain, ainsi que les équipements fixes, mais certaines précautions doivent être prises.

Routier :

- Parcs de véhicules
- Camions lourds
- Autobus scolaires
- Autobus de transport en commun

Hors route :

- Matériel agricole
- Matériel de construction
- Matériel d'exploitation forestière
- Trains
- Navires
- Matériel d'exploitation minière

I.6.4.1.8. Avantages environnementaux du biodiesel

Les avantages des biocarburants sont nombreux, notamment les suivants :

- **Il est renouvelable :** Le biodiesel est produit à partir de sources renouvelables et est naturellement non dangereux
- **Il est biodégradable :** le biodiesel pur (B100) se décompose plus rapidement que le diesel pétrolier.

- **Il offre un potentiel de réutilisation des déchets :** certains déchets, comme les graisses animales, peuvent être détournés des sites d'enfouissement.

- **Il permet de réduire les émissions de GES :** comparativement au diesel, le biodiesel offre la possibilité de réduire les émissions de gaz à effet de serre (GES) de plus de 80 % pendant son cycle de vie.

- **Il permet de réduire plusieurs émissions d'échappement** : L'utilisation de biodiesel réduit une variété d'émissions d'échappement, telles que les particules, les hydrocarbures et le monoxyde de carbone libérés par la plupart des moteurs diesel à quatre temps ou à combustion interne (IC) modernes, bien que les mesures obtenues dans certaines études montrent une légère augmentation Azote émissions d'oxydes (NOx) lors de l'utilisation du B100 au lieu du diesel.

- **Il est moins toxique :** un mélange de biodiesel serait moins toxique que le diesel pétrolier [13].

CHAPITRE II
SYNTHÈSE EXPÉRIMENTALE

II.1. Matériel et produits utilisés :

Le tableau II.1 présente les différents types de matériel et produits utilisés dans les expériences :

Tableau II. 1 : matériel et produits

Les produits	Matériels
▪ **Huile commerciale « Elio »** ▪ **Méthanol. SIGMA-ALDAICHCO avec une pureté de 99,7 % et température d'ébullition de 64,7°C** ▪ **Hydroxyde de potassium** ▪ **Huile usagée (restauration)**	▪ **Ballon à deux cols de 500 ml** ▪ **Réfrigérant** ▪ **Ampoule à décanter 500 ml** ▪ **Verrerie classique** ▪ **Une balance analytique** ▪ **Une burette** ▪ **Agitateur magnétique**



Figure II.1: les matériels et les produits

II.2. Caractérisation physico-chimique de l'huile commerciale « Elio »

II.2.1. La densité relative selon l'ASTM- D 1217-93 :

II.2.1.1 Définition :

La densité relative (ou poids spécifique, masse volumique) est le rapport de la masse d'un certain volume d'huile à 20°C, et la masse d'un volume égal d'eau distillée à la même température]. La masse volumique renseigne sur le groupe auquel appartient une huile. Il est à noter que la densité doit être toujours inférieure à 1 ; elle est en fonction non seulement de l'instauration mais aussi de l'oxydation ou de polymérisation (densité augmente avec l'accroissement de celles-ci) [16]. Principe Le principe est basé sur le pesage à la même température de même volume d'huile et d'eau, l'unité est exprimée en gramme par ml (g/ml) ou en kilogramme par litre (kg/l).

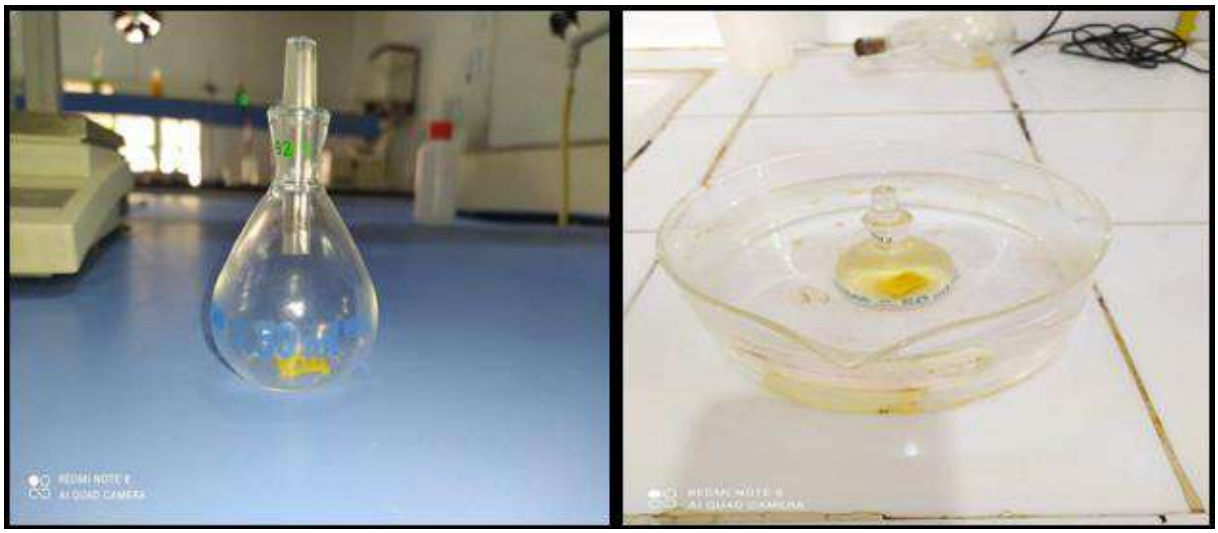


Figure II.2: Mesure de densité.

II.2.1.2Mode opératoire :

- Nettoyer et sécher le pycnomètre
- Mesurer la masse du pycnomètre vide
- Remplir le pycnomètre avec un volume V (15 ml) d'eau distillée et mesurer la masse du pycnomètre remplie d'eau distillée.
- Nettoyer et sécher le pycnomètre

- Remplir le pycnomètre avec le même volume V (15 ml) d'huile, et mesurer la masse du pycnomètre remplie d'huile.

Expression des résultats : la densité relative est donnée par la formule si-dissous (Wolff, 1968).

$$\boldsymbol{d = (m_2 - m_0) / (m_1 - m_0)}$$

m_0 : la masse du pycnomètre vide

m_1 : la masse du pycnomètre remplie d'eau distillée ;

m_2 : la masse du pycnomètre rempli d'huile.

II.2.1.3 Détermination de la viscosité cinématique à 25 selon ASTM-D 445 :

La norme ASTM en D445 décrit une méthode de la viscosité cinématique des produits pétroliers liquides clairs et opaques.

Elle consiste à mesurer le temps mise par un volume déterminé de liquide pour s'écoule dans les conditions normalisées, par un capillaire calibré à température fixée.

La viscosité cinématique est calculée à partir du temps d'écoulement par la formule :

Viscosité cinématique (en cSt) =C*t …… (II.4)

C= constante du viscosimètre qui dépend de la taille du capillaire du viscosimètre utilisé.

t = temps d'écoulement en secondes.



Figure II.3: Viscosimètre d'Ubblohde

II.2.1.4Appareillage :

- Un viscosimètre d'Ubblohde.
- Un thermostat avec la pompe.
- Un bain d'eau et un bain d'huile pour un viscosimètre.
- Un chronomètre.

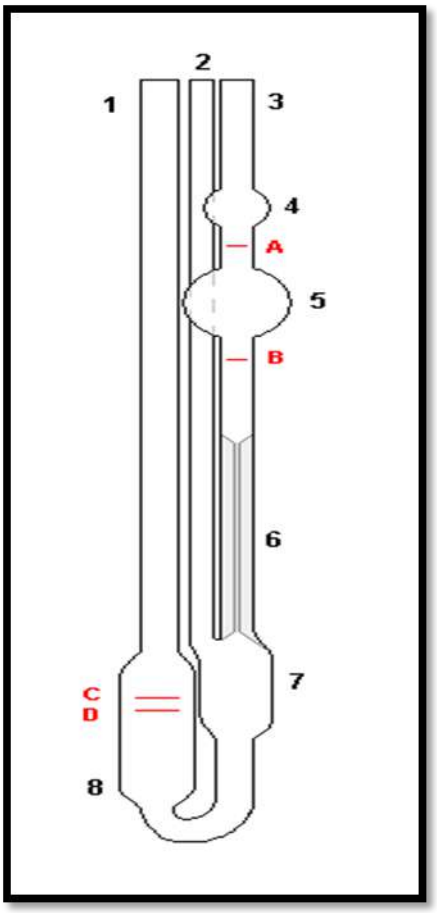


Figure II.4: Esquisser de viscosimètre d'Ubblohde

II.2.1.5 Description du viscosimètre d'Ubblohde :

Le viscosimètre est constitué principalement par le tube avec capillaire (1), le tube de ventilation (2) et le tube de remplissage (3), le tube capillaire (6) avec la boule de mesure (8), la boule d'entrée (4) (pour le viscosimètre selon ubblehode) et le récipient de détente (8). Au-dessus et au-dessous de la boule de mesure (5), les marques annulaires A et B sont imprimée sur le tube de ventilation (2). Ces marques définissent non seulement le débit de l'échantillon, mais aussi la pression hydrostatique moyenne h. le tube capillaire (6) se termine dans la partie supérieure, réalisée comme calotte sphérique (7), du récipient de

détente (7). Par la surface intérieure de cette calotte sphérique (7), l'échantillon s'écoule du tube capillaire (6) sous forme d'un film mince (niveau sphérique suspendu).

L'huile commence à couler par gravité du réservoir supérieur à travers le capillaire dans le réservoir inferieur. Quand le niveau du liquide atteindra le repère supérieur on met en marche le chronomètre. On débranche le chronomètre quand le niveau du liquide atteindra le repère inférieur.

II .2.3 Indice de réfraction

II.2.3.1 Définition :

L'indice de réfraction d'une huile est le rapport entre le sinus de l'angle d'incidence et le sinus de l'angle de réfraction d'un rayon lumineux de longueur d'onde déterminée faisant circuler de l'air dans l'huile maintenue à température constante [50]. Il est utilisé pour l'identification et comme critère de pureté des huiles.



Figure II.5: Refractomètre d'ABBEE

II.2.3.2 Principe :

Les mesures sont effectuées au réfractomètre d'ABBE, à une température de 20°C, la méthode suivie est celle décrite dans la norme AFNOR T 60-212. (AFNOR, 1984) [51].

II.2.3.3 Mode opératoire :

- Laver les prismes du réfractomètre à l'éther de pétrole ;
- Les essuyer avec un chiffon propre très doux ;
- Verser alors entre les prismes 2 à 3 gouttes d'huile ;
- 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 l'huile à T°C=20°C

II .2.4. Indice d'acide

II.2.4.1 Définitions :

L'indice d'acide est le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaires pour la neutralisation des acides libres contenus dans un gramme de corps gras (Lion P H, 1955) [54]. L'acidité libre permet de contrôler le niveau de dégradation hydrolytique, enzymatique ou chimique, des chaines d'acides gras des triglycérides [53].

II.2.4.2 Principe :

Le principe consiste à neutraliser les acides gras libres contenant dans l'huile, par une solution d'hydroxyde de potassium, en présence d'un indicateur coloré. Cette réaction peut être présentée par l'équation suivante :

$$R - COOH + KOH = R - COOK + H2O$$

II.2.4.3 Mode opératoire :

- Peser environ 1 g d'huile dans une fiole conique ;
- Ajouter un volume de 5 ml d'éthanol à 95% ;
- Ajouter quelques gouttes de phénolphtaléine, et homogénéiser le mélange ;
- Remplir la burette graduée d'une solution d'hydroxyde de potassium (0.1 N) ;
- Commencer le titrage par l'ajout de KOH goutte à goutte jusqu'au virage de couleur vers le rose persistant.

II.2.4.4 Expression des résultats :

L'indice d'acide est calculé selon la formule (Wolff, 1968).

$\boldsymbol{IA}$ (en mg KOH / g d'huile) $= \boldsymbol{V} \times \boldsymbol{M} \times \boldsymbol{N} / \boldsymbol{P}$

V : volume de KOH nécessaire au titrage (en ml) ;

M : masse molaire de KOH (M=56.11 g/mol) ;

N : Normalité de KOH (0.1 N) ;

P : la masse de la prise d'essai d'huile (en g).

II.2.5. Indice de saponification (ISO 3659)

II.2.5.1 Définition :

L'indice de saponification correspond au nombre de milligrammes de potasse nécessaires pour saponifier les acides gras contenus dans un gramme de matière grasse. Cette valeur est d'autant plus élevée que les acides gras sont de faible poids moléculaire [56].

II.2.5.2 Principe :

La saponification est une réaction chimique transformant un ester en ions carboxylate et un alcool. Il s'agit en fait de l'hydrolyse d'un ester en milieu basique. Cette réaction permet la synthèse du savon [3].

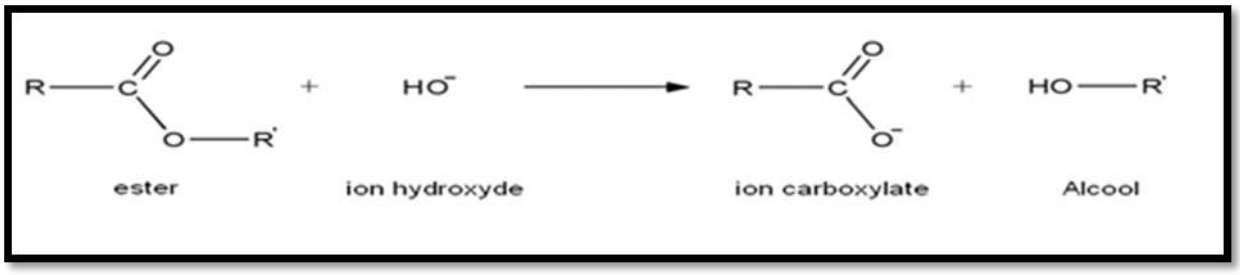


Figure II.6: réaction de saponification

II.2.5.3 Mode opératoire :

- Peser 2 g d'échantillon (HE)
- Ajouter 25 ml d'hydroxyde de potassium alcoolique (0.5 N) dans un ballon Buchi surmonté d'un réfrigérant à reflux
- Chauffer l'échantillon à 80°C pendant 1h 30min
- Laisser refroidir jusqu'à température ambiante
- Ajouter quelques gouttes d'indicateur phénolphtaléine (couleur rose)

- Remplir la burette avec une solution d'acide chlorhydrique (0.5 N)
- Commencer le titrage jusqu'à la disparition de la coloration
- Faire parallèlement un essai à blanc
- Noter les volumes d'HCl

L'indice de saponification est donné par la formule établie ci-dessous (Wolff, 1968)

$$\boldsymbol{IS} = (\boldsymbol{V0} - \boldsymbol{V1}) \times \boldsymbol{N} \times \mathbf{56.1} / \boldsymbol{m}$$

IS : indice de saponification ;

V0 : volume d'HCl pour le titrage à blanc (en ml) ;

V1 : volume d'HCl pour le titrage d'échantillon (en ml) ;

N : normalité d'HCl ;

m : la masse d'échantillon (en g).

II.2.6 Protocole expérimental de synthèse de Biodiesel par transestérification de l'huile commerciale :

La méthodologie adoptée pour la réaction de synthèse du Biodiesel par transesterification méthylique de l'huile catalysée par KOH, est celle de la variation d'un seul facteur à la fois. La valeur du paramètre donnant le meilleur rendement de conversion sera adoptée pour la suite de l'étude. Les paramètres étudiés sont les suivants : Le rapport volumique Huile/Méthanol, la température, la concentration du catalyseur et la durée de la réaction.

II.2.6.1 Mode Opératoire :

Dans un ballon tricol d'une capacité de 500 ml, auquel est adapté un réfrigérant et un thermomètre, on introduit la quantité nécessaire d'huile est chauffée à la température désirée sous agitation magnétique. La température étant stabilisée, une solution de potasse dans le méthanol (MeOH + KOH) préalablement préparée est ajoutée à l'huile sous agitation.

Les niveaux des paramètres opératoires au-cours de chaque série d'expérience, sont cités dans le tableau.

Tableau II.2 : Variation des paramètres pour chaque série d'essai d'optimisation de la synthèse de Biodiesel à partir d'une huile végétale.

	Rapport Volumique (Me/huile)	Température (°C)	Masse de KOH (g)	Temps de contact (h)
Série 1	1 :4 ; 1 :2 ; 1 :1 ; 2 :1	40	0.5	2
Série 2	(Me/Huile)optimal	40-80	0.5	2
Série 3	(Me/Huile)optimal	T optimale	0.25- 1	2
Série 4	(Me/Huile)optimal	T optimale	m KoH optimale	0.5-3

Le montage de l'installation est présenté dans la figure ci-après :



Figure II.7 : Montage de la réaction de transestérification

II.3 Récupération du biodiesel :

A la fin de la réaction, le produit de la réaction de transestérification est transféré dans une ampoule à décanter afin de séparer le glycérol du biodiesel. La décantation s'effectue pendant 24 heures afin d'atteindre l'équilibre. Par la suite, le biodiesel est lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée chaude (trois fois ou plus). Suite à la séparation des phases organique supérieure (biodiesel) et inférieure (Glycérol, eau, autres...) pendant 12heures, le biodiesel est récupéré et séché en ajoutant une quantité de MgSO4. Après filtration, les produits (deux phases) obtenus sont pesés afin de déterminer le rendement pondéral de la réaction. Les étapes de récupération sont représentées dans les figures II. 2, II.3 respectivement.

.

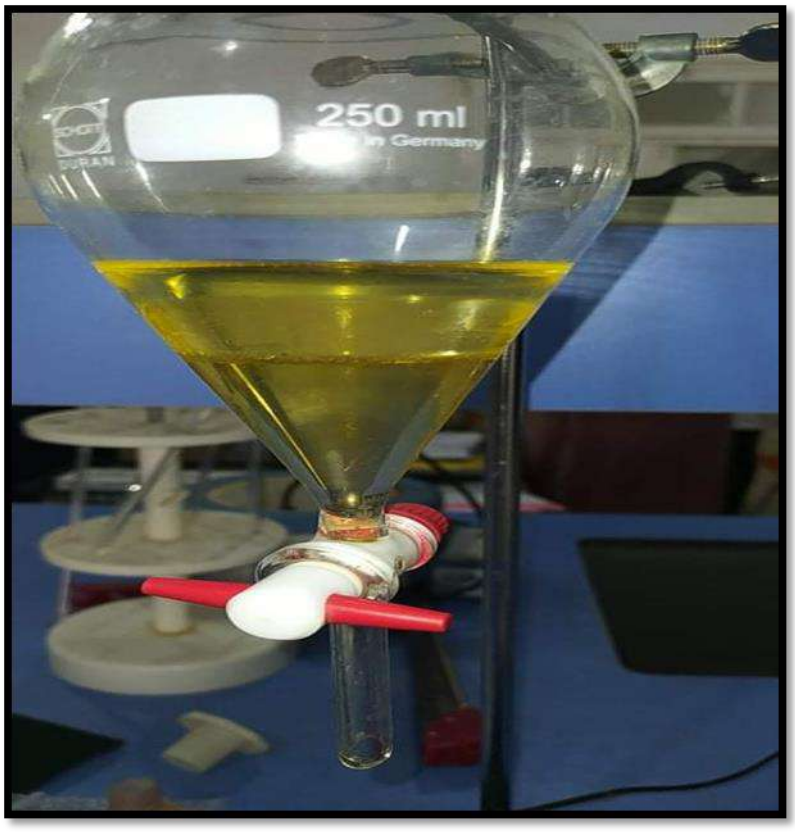


Figure II.8: Décantation



Figure II.9 : Lavage du biodiesel

II.4 Production de biodiesel à partir d'une huile usagée :

II.4.1. Purification :

L'huile usagée contient des particules solides et d'autres contaminants dues à son utilisation répétée à haute température. Les impuretés insolubles et les solides contenus dans l'huile usagée sont éliminés par filtration sur papier filtre de Wattman.

Par la suite, les autres produits solubilisés, produits de la dégradation de l'huile (oxydation) sont éliminés par adsorption sur un adsorbant de récupération (Le Marc de café). Après séchage du marc de café à l'étuve pendant 2h, mélanger 100g d'huile avec 2g de marc de cafe pour l'adsorption pendant 1h avec agitation de 200 tr/mn. Le mélange est ensuite filtré afin d'éliminer l'adsorbant et l'huile partiellement purifiée sera utilisée pour la synthèse de biodiesel sous les conditions optimales préalablement obtenues avec l'huile rafinée (non usagée).

II.5 Rendement de la production de biodiesel :

Le rendement de la réaction R (%) se calcule par la formule suivante, ayant les masses de la phase Biodiesel séparée et la masse d'huile utilisée [55.49] :

$$R\ (\%) = (m_{biodiesel}/m_{huile})\ x100$$

II.6 Propriétés physico chimiques et caractérisation du biodiesel

II.6.1 détermination de la densité relative selon l'ASTM- D 1217-93 :

Voir II.2.1. Caractérisation physico-chimique des huiles.

II.6.2 Détermination de l'indice de réfraction selon l'ASTM- D 1218 :

Voir II.2.3. Caractérisation physico-chimique des huiles.

II.6.3 Détermination de la viscosité cinématique à 25°C selon ASTM-D 445 :

II .2.2. Caractérisation physico-chimique des huiles.

II.6.4 Détermination du point d'éclair du biodiesel :

II.6.4.1 Définition du Point éclair [55] :

Température à partir de laquelle un liquide peut s'enflammer au contact d'une source de chaleur : flamme, étincelle... Si l'on retire la source de chaleur, l'inflammation s'arrête. En anglais le point éclair est noté « Flash point »

II.6.4.2 Protocole :

On verse le produit dans le vase jusqu'au repère circulaire, on fixe le thermomètre dans un tube et on place le vase dans le bain de chauffage.

On enflamme avec le dispositif d'allumage et on règle la hauteur de flamme (de 3-4 mm), On place l'appareil dans un endroit de laboratoire où on peut voir l'éclair et où il n'y a pas de mouvement d'air.

On chauffe le bain électrique, de façon que la température des produits d'éclair inférieur à 50 °C s'élève de 1°C par minute et de façon que la température des produits avec le point d'éclair supérieur à 50°C s'élève à la vitesse de 5 à 6 °C par minute.

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

II .6.5. Indice d'acide (AFNOR T60 204) :

Voir II.2.4. Caractérisation physico-chimique des huiles

II.6.6 Mesure de point de trouble [La norme ASTM D2500] :

II.6.6.1 Principe :

L'échantillon préalablement chauffé 45°C est refroidi 35°C à une vitesse déterminée, et ses caractéristiques d'écoulement sont observées à des intervalles de 3°C. La température la plus basse à Synthèse expérimentale 44 laquelle il coule encore est notée, elle correspond au point d'écoulement, lequel est exprimé sous forme d'un nombre entier, positif ou négatif ou nul, multiple de trois.

II.6.6.2 Appareillage :

- Un tube d'essai, placé dans une jaquette formant un bain d'air
- Une jaquette
- Un bain réfrigérant
- Un thermomètre destiné au tube d'essai et d'un thermomètre ordinaire pour le bain réfrigérant

II.6.6.3 Mode opératoire :

On introduit l'échantillon jusqu'au trait repère dans le tube à essai, celui-ci est fermé avec un bouchon et on positionne le thermomètre.

On réchauffe ensuite l'échantillon jusqu'à 50°C avant le refroidir progressivement avec des bains réfrigérants de plus en plus froids.

On commence les mesures à une température de préférence supérieure de 9°C et inferieur de 15°C point d'écoulement présumé et l'on examine le tube à essai toutes les fois que la température.

II.6.7. Point de congélation :

Le point de congélation indique précisément la température de solidification d'un

liquide ou d'une substance contenant de l'eau dans des conditions données, avec un changement de pression ou de température par exemples. La congélation, la cristallisation, la gélification ou la solidification sont les inverses de l'ébullition ou la liquéfaction. [56]

II.6.8. L'indice de cétane [(ASTM D445]

Caractérise l'aptitude à l'auto-inflammation des carburants diesel. Cette caractéristique est très importante car elle influence directement le bon fonctionnement de la combustion et le délai d'inflammation (évalue la capacité d'un carburant à s'enflammer). L'indice de cétane de biodiesel a été mesuré par la méthode de distillation. Cette mesure a été menée au niveau de laboratoire de la raffinerie de Baraki (Alger).

II.6.8.1 Principe :

Cette méthode d'essai est basée sur une formule de calcul de l'indice de cétane, qui représente un moyen d'estimer directement l'indice de cétane ASTM des distillats combustibles à partir de l'API gravité et le 50 % du point d'ébullition. [39]

L'équation de l'indice de cétane calculé :

$$\boldsymbol{ICC = 454,74 - 1641,416D + 774,74D2 - 0,554B + 97,8035 (\log B) 2}$$ Où

D : densité à 15 °C, en g/ml ;

B : température de 50 % du point d'ébullition, en °C.

II.6.9. Spectroscopie infrarouge (FTIR) :

La spectroscopie infrarouge est l'une des spectroscopies les plus utilisées en analyse structurale. Elle permet d'identifier, d'une manière individuelle ou comparative, les groupements actifs les plus répandues dans différents composés organiques [62].

II.6.9.1 Principe de la technique :

L'absorption d'un rayonnement infrarouge par une molécule provient de l'interaction de la composante électrique de l'onde électromagnétique incidente avec les dipôles électriques des liaisons non symétriques. Elle requiert que les mouvements de vibration et de rotation de la molécule modifient son moment dipolaire. C'est uniquement dans ces conditions que le champ électrique alternatif peut interagir la molécule et

entrainer une modification de l'amplitude de l'un de ces mouvements (57).

II.6.9.2 Spectre infrarouge :

Le spectre d'adsorption se présente sous forme d'un graphique portant la transition T en fonction de la longueur d'onde λ exprimée en µm ou du nombre d'onde 1/λ noté γ et exprimé en cm^{-1}. La transmission est fréquemment exprimée en pourcentage, elle est donnée par le rapport : T=I/I0.

Elle est liée à l'absorbance A (densité optique) par la relation suivant :

A=log (1/T) = ε.l.c

I0 : intensité de la radiation incidente.

I : intensité de la radiation après absorption.

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

l : langueur du trajet optique au travers du milieu absorbant, exprimé en cm.

c : concentration de la substance analysée en $mol.dm^{-}$

Il s'agit sans doute de l'une des techniques spectroscopiques les plus utilisées, les bandes d'absorption dans le spectre IR sont caractéristiques des vibrations internes de la molécule. [60]

II.6.9.3 Préparation de l'échantillon pour analyse IR :

Les spectres infrarouges ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre IR avec transformé de Fourrier « Agilent Cary 660 FTIR » (figure II. 10).



Figure II.10: Appareil de spectrophotométrie Infrarouge (FTIR)

On peut enregistrer le spectre d'un corps à l'état gazeux, liquide, solide ou en solution dans cette étude on peut utiliser l'état liquide et solide :

- Si le corps est à l'état liquide, un film est déposé entre deux pastilles de KBr ou de NaCl. Balayant le domaine de fréquence entre 4000 et 600 cm^{-1}.
- Si le corps est solide, il est broyé une pincée avec du bromure de potassium KBr et comprimé en pastille par une presse. Balayant le domaine de fréquence entre 4000 et 400 cm^{-1}

II.6.10 Test de flamme [55]

Plonger une mèche en coton dans un creuset contenant un peu de carburant (huile, et biodiesel)

- Enflammer la même et comparer les flammes.
- Observations
- L'huile donne une flamme légèrement fuligineuse
- Le biodiesel donne une flamme quasi invisible.

Les combustions permettent d'aborder les équations de réaction.

.

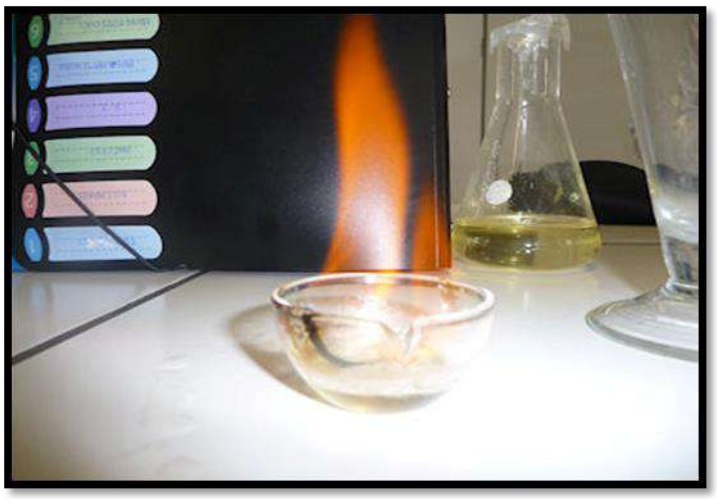


Figure II.11: Test de flamme

II.6.11 Test de 3/27 :

Test d'efficacité de la réaction - Test 3/27

II.6.11.1 Définition

Le test 3-27 indique la solubilité de biodiesel, produit lors de cette étude, dans le méthanol. Le biodiesel pur se dissout complètement dans le méthanol sans laisser de trace. L'huile végétale pure ne se dissout pas du tout dans le méthanol et forme deux phases distinctes de méthanol et d'huile végétale. Les mono glycérides et di glycérides se dissolvent partiellement dans le méthanol. Contrairement au biodiesel pur, le méthanol se sature à un moment donné de mono glycérides et de di glycérides et refuse de se dissoudre davantage. Le méthanol se sature plus rapidement en di glycérides que les mono glycérides. Ainsi, le test 3-27 est un test go/nogo avec une indication visuelle nous montrant si notre biodiesel contient plus d'huile végétale, de di glycérides et de mono glycérides que le méthanol ne peut en absorber. Le test ASTM mesure la concentration de glycérine libre, mais notre test 3-27 est aveugle car il se dissout complètement dans le méthanol.

II.6.11.2 Produits et matériel :

- Flacon d'échantillonnage
- Seringue de 30 ml
- Seringue de 10-12 ml
- Thermomètre
- Méthanol
- Biodiesel

II.6.11.3 Méthode de travail :

- Mesurez 27 ml de méthanol
- Ajouter du méthanol dans un petit pot d'échantillon
- Mesurer 3 ml d'échantillon de biodiesel 1
- Ajouter au pot d'échantillon
- Bouchez le pot
- Bien agiter
- Laisser l'échantillon reposer pendant 15 minutes
- Répétez la procédure pour l'échantillon 2

Après 15 minutes, comparez les bocaux de test. Nous recherchons de petites gouttelettes de glycérine qui vont se former au fond du petit pot de test. Plus de glycérine

indique une réaction moins complète du biodiesel et donne un carburant de mauvaise qualité. Si aucune glycérine ne se dépose, le biodiesel est de très haute qualité.

II.7 Lieux d'essais de Caractérisation du biodiesel obtenu :

Les essais de caractérisation du biodiesel ont été réalisés dans laboratoire des analyses des carburants de la raffinerie de BARAKI (ALGER)

Les analyses ont porté sur la détermination des paramètres suivants :

- La viscosité
- Le Point d'éclair
- L'indice de cétane
- Point d'écoulement
- Point de congélation

D'autres paramètres ont été mesurés au niveau des laboratoires du Hall technologique de l'université de Médéa :

- Densité
- Indice d'acidité
- Indice réfraction
- Viscosité
- Point découlement
- Point de congélation
- Test de flamme
- Test de 3:27

CHAPITRE III
RÉSULTATS ET DISCUSSION

III.1. Caractérisation physico-chimique des huiles :

Les caractéristiques physico-chimiques de l'huile végétale commerciale « Elio » et de l'huile usagée (indice de réfraction, densité, viscosité, indice acide, indice de saponification), sont données dans le Tableau 1.

Tableau III.1 : Caractéristiques physico-chimiques des huiles utilisées pour la production de Biodiesel

Echantillons	Indice de réfraction	Densité (g/cm^3)	Viscosité (mm^2/s)	Indice d'acide (mgNaOH/g)	Indice de saponification
Huile commerciale (Elio)	1.474	0.92	48.90	1.29	130
Huile usagée (Elio)	1.474	0.93	48.91	2.5	182

D'après les résultats du Tableau III.1 :

On remarque que les caractéristiques : Indice de réfraction, densité, viscosité, de l'huile commerciale sont très proches de celles de l'huile usagée purifiée.

L'indice d'acide est fonction d'acides gras libres et caractérise l'état d'altération de l'huile par hydrolyse. Les résultats démontrent que l'huile pure présente une acidité faible par rapport aux huiles usagées qui sont des huiles oxydées et contiennent des acides gras libres formés durant la cuisson ou le stockage. La présence d'acides libres est un paramètre qui fait diminuer le rendement en biodiesel [60].

Nous remarquons que l'indice de saponification de l'huile pure est inférieur à celui de l'huile usagée. Lorsque l'Indice de saponification d'une huile est élevé, le rendement de la réaction de transestérification est faible. La réaction de saponification est une réaction secondaire qui accompagne la réaction de transesteréfication pour former le biodiesel [61]

III.2 Optimisation du rendement en biodiesel :

Le procédé de transestérification est affecté par plusieurs paramètres et son

rendement de dégradation est limité par les quantités et les rapports des réactifs utilisés parmi eux le rapport volumique (alcool/huile), la température du système, quantité de catalyseur et temps de réaction.

III.2.1 Effet du rapport massique alcool/huile :

L'étude de l'influence du ratio massique Huile / MeOH (4 /1,2/1, 1 /1 et 1 /2) a été effectuée à température de 40 °C pendant 120 min de réaction avec 0.5g en masse de KOH.

Tableau III.2 : Résultats de production de biodiesel à partir de l'huile « Elio » en fonction du rapport massique huile/alcool.

m_{huile}/ m_{alcool}	4/1	2/1	1/1	1/2
Rendement	85	82	67	31

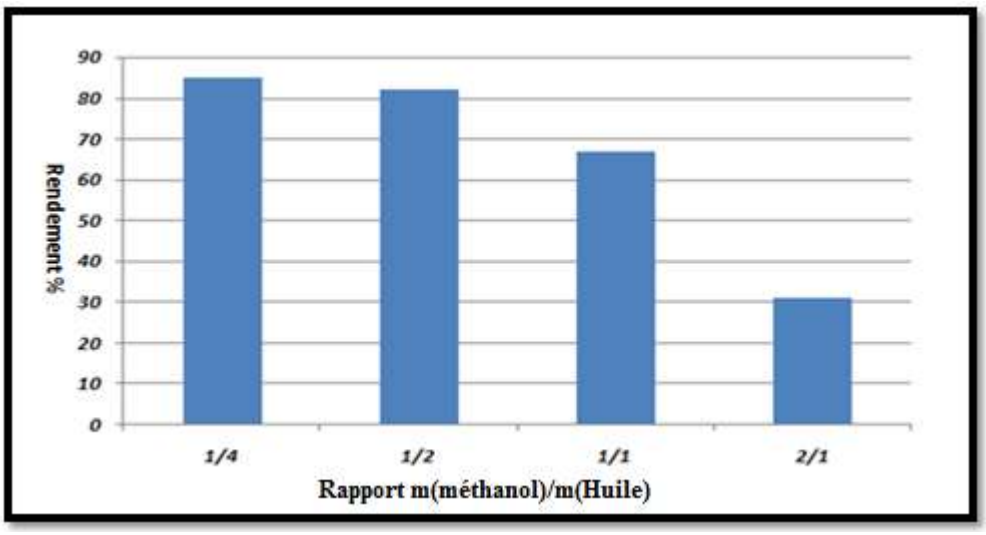


Figure III.1 : évolution du rendement en biodiesel en fonction du rapport massique alcool/huile. (Temps :2h ; masse de KOH :0.5g ; T :40 °C)

Discussion :

La figure 1 montre qu'une augmentation du rapport MeOH /huile implique une augmentation du rendement de biodiesel produit jusqu'à atteindre un rendement de 85%.

Les résultats montrent que le ratio massique de 4/1, permet l'obtention du meilleur

rendement en biodiesel.

Les résultats obtenus concernant le rapport MeOH /huile sont en concordance avec ceux obtenus par d'autres auteurs [62] Nous avons converti le rapport massique (m/m) a un rapport molaire (n/n) [on a 4/1(massique) =1/6(molaire)].

Un rendement en biodiesel de 87% à partir de l'huile de Colza a été obtenu pour un rapport MeOH /huile =6/1 ; une durée t=0.17h ; catalysée par KOH=1g, et température=60 °C

III.2.2 Effet de la température de la réaction :

La réaction de transestérification de l'huile commerciale a été effectuée à différentes températures, sous les conditions opératoires suivantes : temps de réaction : 2 h, rapport massique huile/alcool : 4/1 (rapport optimal), KOH : 0.5g. Les résultats du rendement (%) en fonction de la température sont illustrés sur le tableau III. 3 et la figure III. 2

TableauIII.3 : Résultat de production de biodiesel en fonction de la température

température	40	50	60	80
Rendement(%)	89	90	87	77

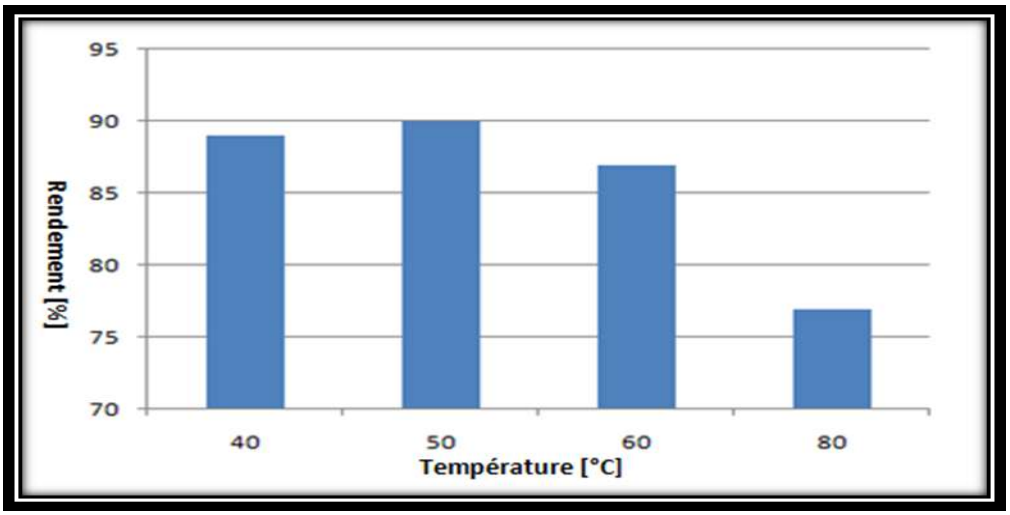


Figure III.2 : évolution du rendement en biodiesel en fonction de la température. (Temps : 2h ; masse de KOH : 0.5g ; rapport massique huile/alcool : 4/1)

Discussion :

La figure III.2 montre qu'une augmentation de la température de40°C à 50°C n'améliore que peu le rendement de la réaction qui est en moyenne égal à 88%. Au-delà de 60°C, une diminution du rendement de la réaction est enregistrée suite à la dissociation partielle des huiles et la concurrence avec la réaction de saponification. Le meilleur rendement de la transestérification est obtenu en travaillant sous une température optimale de 50 °C.

Les résultats obtenus concernant la température concordance avec d'autres auteurs [63] qui donnés un rendement en biodiesel 90% à partir de l'huile de Colza a été obtenu pour un rapport MeOH /huile =8/1 ; une durée t=0.5 h ; catalysée par KOH=1.5 g, et température=60°C

La Transestérification doit se faire à une température inferieure mais proche de la température normale d'ébullition de l'alcool utilisé [64]

III.2.3 Effet de la quantité de catalyseur :

La synthèse de biodiesel à partir de l'huile « Elio » a été effectuée en variant la masse du catalyseur basique KOH, sous les conditions opératoires suivantes : temps de réaction : 2h, / rapport massique huile/alcool :4/1 (rapport optimal), température : 50°C (température optimale).

Tableau III.4 : Résultat de production de biodiesel en fonction concentration du KOH

KOH	0.25	0.5	1
Rendement(%)	81	90	93

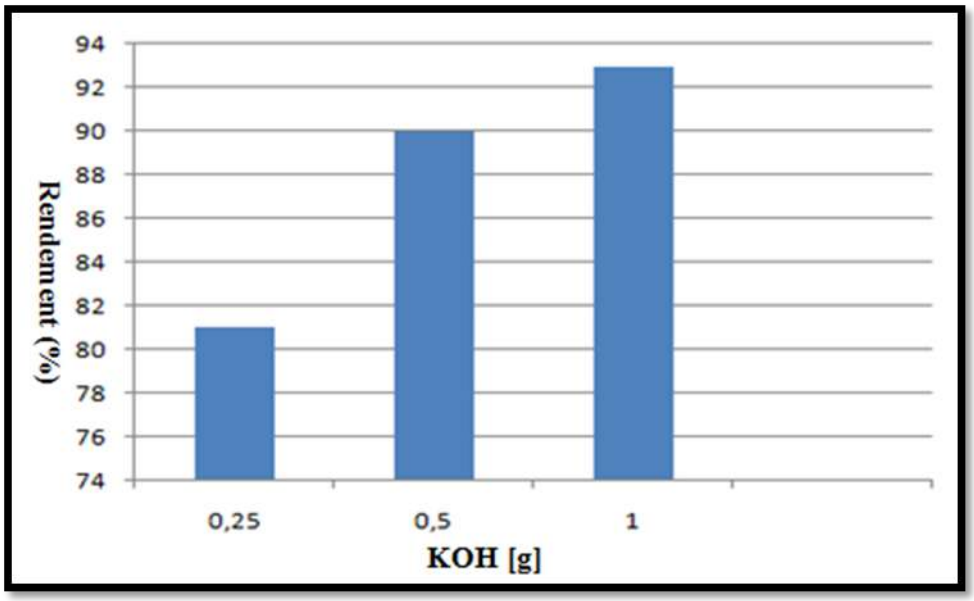


Figure III.3 : évolution du rendement en biodiesel en fonction du la masse de KOH ;(rapport massique huile/alcool : 4/1 /température :50 °C / temps :2h)

Discussion :

La figure 3 montre qu'une augmentation du la masse de KOH implique une augmentation du rendement de biodiesel produit jusqu'à atteindre un rendement de 93% pour une masse optimale de 1g de KOH.

III.2.4 L'effet du temps de réaction :

L'effet de temps de contact sur le rendement en biodiesel a été étudié sous les conditions opératoires suivantes : Température : 50°C (température optimale), rapport massique huile/alcool : 4/1 (rapport optimal), KOH : 1g (masse de KOH optimale).

Les résultats que nous avons obtenus sont bien meilleurs que ceux obtenus dans les autres expériences [65] que nous avons combinées avec lui qui donnés un rendement en biodiesel <85 % à partir de l'huile de Mahua Pourgherea été obtenu pour un rapport MeOH /huile =6/1 ; une durée t=2.h ; et température=60 °C, KOH=1.6g

Tableau III.5 : Résultat de production de biodiesel en fonction du temps de réaction

Durée (Heures)	0.5	1	2	3
Rendement(%)	56	72	93	77

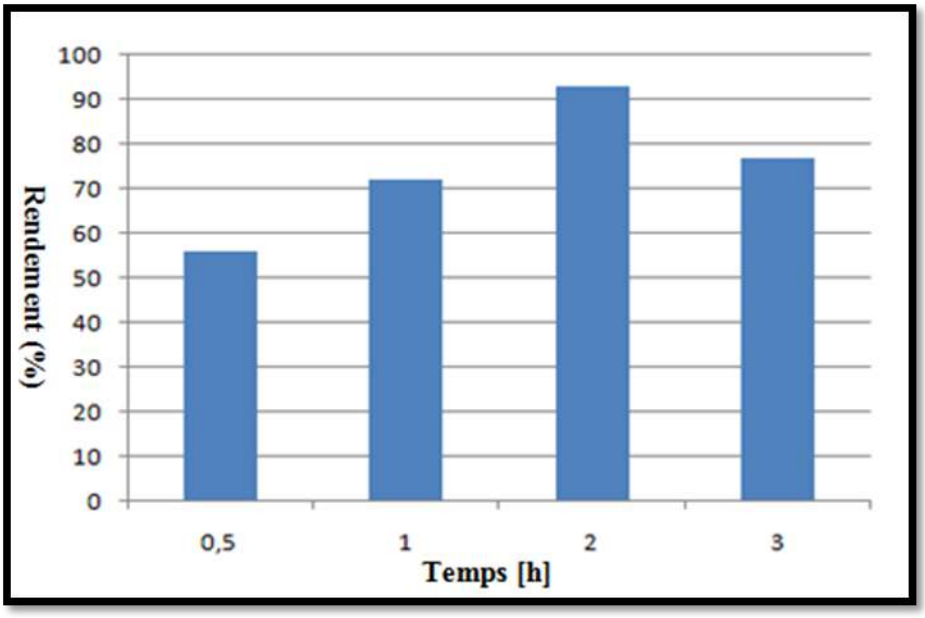


Figure III.4 : évolution du rendement en biodiesel en fonction du temps (masse de KOH : 1g ; rapport massique huile/alcool : 4/1 ; température : 50°C)

Discussion :

La figure 4 montre qu'une augmentation du temps de réaction de 0.5h à 2h, implique une augmentation du rendement de biodiesel produit jusqu'à atteindre un rendement de 93% suivie d'une diminution pour 3h. On remarque que le meilleur rendement a été obtenu avec un temps de réaction de 120 min.

Les résultats obtenus concernant le temps de réaction concordance avec d'autres auteurs [68] qui donnés un rendement en biodiesel 92%. À partir de l'huile de Karanja a été obtenu pour un rapport MeOH /huile = 6/1 ; une durée de 2h ; catalysée par NaOH = 0,6g, et température = 60 °C

Après cette série d'essais pour la production de biodiesel à partir d'une huile végétale commerciale « Elio », les résultats de l'optimisation sont récapitulés dans le tableau III.9:

Tableau III.6 : Conditions optimales pour la production du biodiesel à partir d'une huile végétale commerciale « Elio »

Paramètre	Valeur Optimale
Rapport massique (huile / méthanol)	4/1
Température (°C)	50
Durée(Heures)	2
Masse de KOH(g)	1

III.3. Propriétés physicochimiques du biodiesel (huile Elio)

Les propriétés physicochimiques du biodiesel produit à partir de l'huile « Elio » sont comparées à celles du petro diésel et les normes internationales du biodiesel commercial et celui produit à partir d'huile usagée Elio (15) et de Biodiesel de ricin (16). Les résultats sont présentés dans le Tableau III. 7

Tableau III. 7 : Propriétés physicochimiques du biodiesel produit à partir d'huile ELIO, à partir d'huile usagée Elio et l'huile de ricin en comparaison avec celles du pétrodiesel et des normes internationales du biodiesel

Composants	Densité g/m^3	Viscosité (mm^2/s)	Point D'éclair °C	Point d'écoulement °C	Point de congélation °C	Indice de réfraction	Indice de cétane
Biodiesel	0.876	5.26	67	-3	-1	1.454	48
Pétro-diesel	0.81/0.86	1.9/3.8	60/80	-35/15	-	-	40-55
Norme internationale de biodiesel	0.86-0.89	2.8/5.7	96/190	-5/10	-3/12	-	45/70

III.3.1.1. Densité :

La valeur de la densité du biodiesel produits et de 0.876 g/cm^3 aux différentes températures. Ces valeurs sont presque identiques à ceux des normes européennes, dont la valeur varie entre 0,86 à 0,9g/cm^3 et de petro diésel.

III.3.1.2. Viscosité :

Nous remarquons que la viscosité du biodiesel produit ne dépasse pas la norme.

III.3.1.3. Indice de réfraction :

Les valeurs d'indice de réfraction des biodiesels sont inférieures à celle des huiles et ils sont conformes aux normes et proche de l'indice de réfraction de pétrodiésel.

III.3.1.4. Le point éclaire :

Le point éclair des esters est plus élevé que celui du petrodiésel. Cela en fait des carburants moins dangereux à manipuler que le petrodiesel.

III.3.1.5. Indice de congélation :

Nous remarquons qu'indice de congélation est conforme aux normes

III.3.1.6. Point d'écoulement

Biodiesel produit possède un point d'écoulement conforme aux normes internationales,

III.3.1.7Indice de cétane :

L'examen du Tableau montre que l'indice de cétane du biodiesel obtenu par la transestérification d'huiles [48] sont presque conformes au biodiesel selon les normes internationales [49]

III.3.2. Test de flamme :



Figure III.5 : Test de flamme

- Une flamme quasi invisible par apport la flamme d'huile.

III.3.3.test de 3/27 :



Figure III.6 : Test de 3/27

Après 15 minutes, au fond du petit flacon de test. Une très petite quantité est presque inexistante de glycérine. Donc le biodiesel est de bonne qualité.

III.4. Identification spectrale par Infrarouge :

IV.4.1 Spectres IR d'huile Elio :

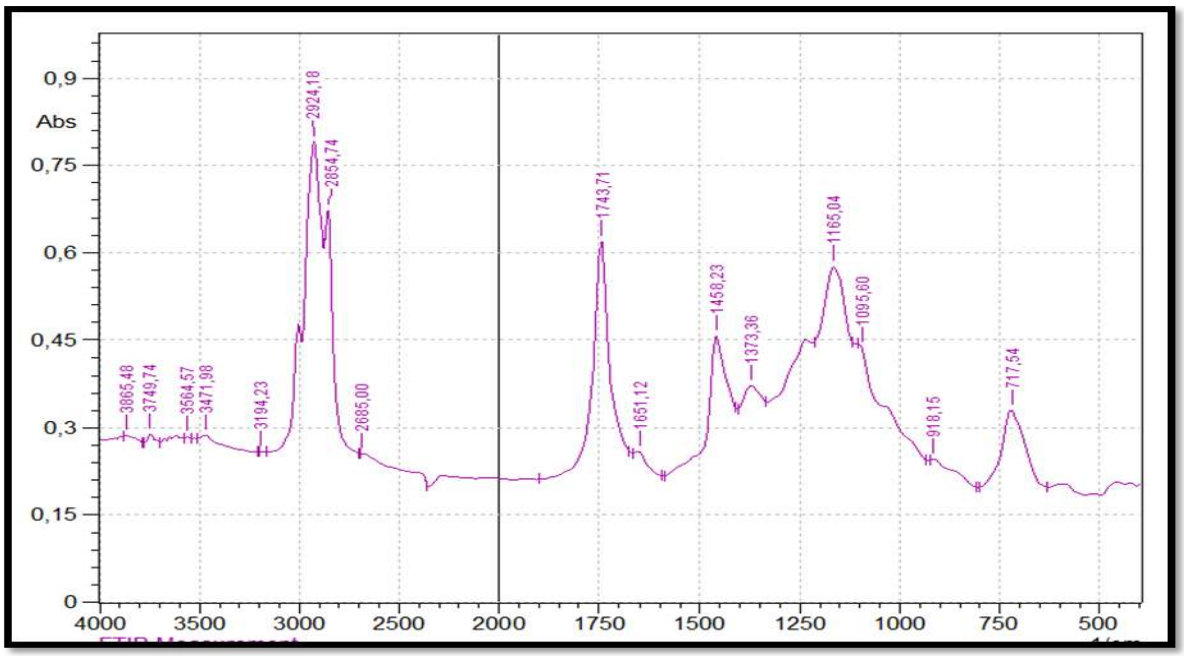


Figure III.7 : Spectres IR d'une huile Elio

-interprétation IR d'huile Elio dans l'intervalle [1500-4000 cm^{-1}] :

- présente une forte intensité des bandes d'absorption situées à 2924.18, 2854.74cm^{-1}représentant la liaison C-H des groupements -CH2- et -CH3

- présente une forte intensité des bandes d'absorption situées à 3000 cm^{-1}, Ces bandes indiquent la liaison -CH- du groupement -C=C-,

- présente une forte intensité des bandes d'absorption situées à La bande 1743.71 cm^{-1}

Ces bandes indiquent les liaisons C=O des différents composés oxygénés

IV.4.2 Spectres IR du biodiesel (huiles Elio) :

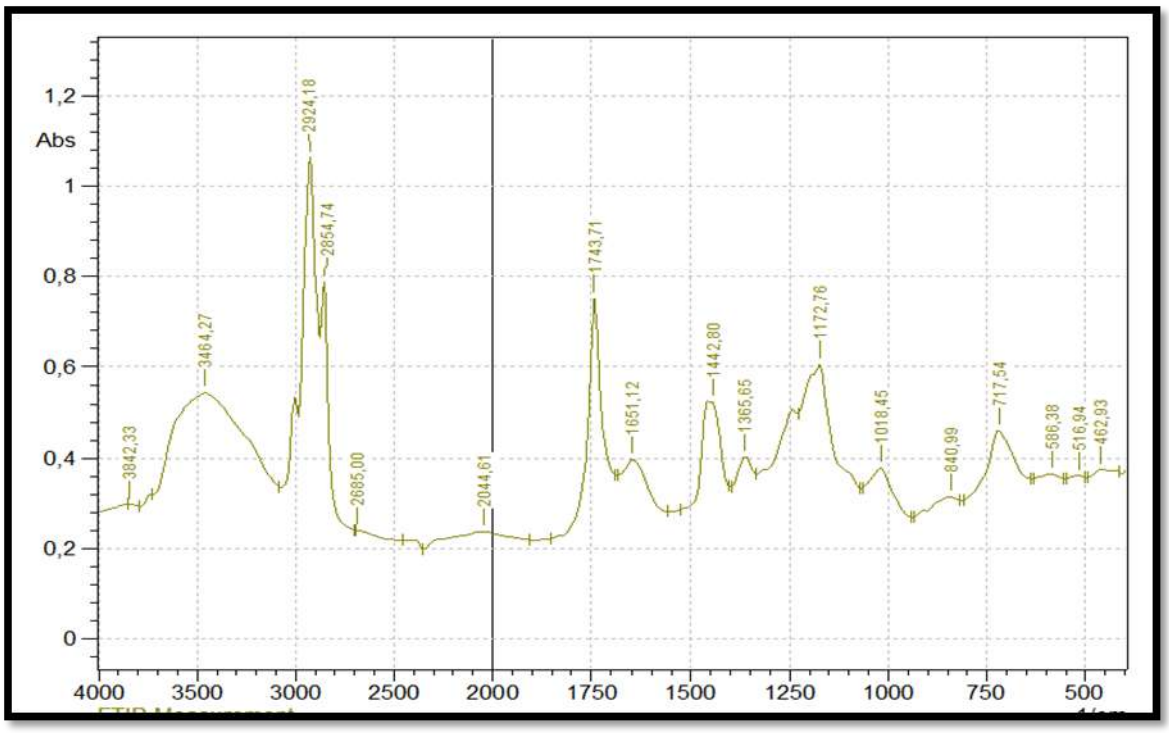


Figure III.8 : Spectres IR d'une biodiesel (huiles Elio) :

-interprétation IR de biodiesel a l'intervalle [1500-4000 cm^{-1}] :

-présente une forte intensité des bandes d'absorption situées à 3464.27, 3842.33 cm^{-1} représentant les liaisons O-H.

-présente une forte intensité des bandes d'absorption situées à 2924.18 et 2854.84 cm^{-1}.

Ces bandes indiquent la liaison C-H des groupements $-CH_2-$ et $-CH_3$

- présente une forte intensité des bandes d'absorption situées à 1747.71 et 1651.12 cm^{-1}

Ces bandes indiquent la liaison C=O des esters.

III .5. L'huile usager et le biodiesel

III.5.1. Les huiles usagées et environnement

Comme toutes les activités économiques, le secteur de la restauration est un producteur de déchets et plus particulièrement des huiles alimentaires usagées, essentiellement des huiles de friture. La valorisation de ces huiles usées en biodiesel évite

leur déversement dans le réseau d'assainissement et par conséquent la protection des installations de traitement des eaux et l'environnement.

Toutes les études montrent que l'utilisation des huiles de cuisson (friture) usées est plus rentable que celle des huiles vierges. Le coût de production du biodiesel à partir des huiles usées est non seulement inférieur à celui obtenu à partir des huiles vierges mais également inférieur à celui du diesel [59].

III.5.2. La purification de l'huile par adsorption sur marc de café :

L'huile usagée contient des impuretés de tous types (acides, phénols, polymères…), qui peuvent influer sur la réaction de transestérification car la présence d'autres constituants dans l'huile rend la réaction très lente voire même incomplète, en plus des réactions parasites. Il est indispensable d'éliminer toutes les impuretés présentes dans l'huile avant sa transestérification. L'adsorption sur solide présente une méthode de purification parmi les plus simples et les plus économiques à mettre en œuvre. Plusieurs types d'adsorbants peuvent être utilisés, néanmoins, les adsorbants obtenus de déchets valorisables présentent l'alternative de choix du point de vue économique.

Le marc café, déchet abandon généré suite à la consommation du café, a été largement utilisé dans les procédés d'adsorption de substances organiques tels que les colorants ou les substances phénoliques ou pharmaceutiques. Il a été aussi utilisé pour purifier l'huile usagée [69].

III.5.3. Les propriétés physicochimiques du biodiesel (huile usagée)

Tableau III.8 : Comparaison des propriétés physicochimiques du biodiesel (huile usagée) avec biodiesel (huile Elio)

Composants	Densité	Viscosité	Indice de réfractions	Point d'écoulement	Point de congélation	Rendement
Biodiesel (Elio)	0.876	5.26	1.454	-1	-3	0.93
Biodiesel (huile usagée)	0.88	6.8	1.454	-2	-5	0.88

Discussion :

Le biodiesel (huile vierge) et le biodiesel (huile usagée) ont presque les mêmes caractéristiques physicochimiques.

Le rendement de biodiesel (huile vierge) est supérieur à celui de Biodiesel (huile usagée).

Les propriétés physicochimiques du biodiesel (huile usagée) concordance avec autre mémoire [66]

III.6. Valorisation de sous-produits de la synthèse de Biodiesel

La production de biodiesel par transestérification d'huile végétale génère autre sous-produits, le glycérol et le savon.

III.6.1. Le glycérol :

Se présente sous la forme d'un liquide transparent, visqueux, incolore, inodore, non toxique et au goût sucré. Il peut se dissoudre dans les solvants polaires grâce à ses trois groupes hydroxyles. Il est notamment miscible dans l'eau et l'éthanol. Le glycérol végétal est utilisé dans de nombreux domaines d'applications dont les principaux sont comme nous l'avons mentionné plus tôt :

- L'industrie chimique
- La pharmacie
- Préparations pharmaceutiques
- L'alimentation : d'arôme, émulsifiant, stabilisant et épaississant dans une large variété de produits alimentaires
- La cosmétique : ex : dentifrices, rouges à lèvres, bains de bouche, crèmes hydratantes, produits capillaires et savons à la glycérine comme les savons de Marseille).



Figure III.9 : Le glycérol

III.6.2. Le savon :

Au cours la transestérification, il s'y déroule au même moment de réactions parasites parallèles. Les acides gras réagissent avec un catalyseur (basique) pour former le savon.

III.6.2.1 Préparation du savon solide

- Une fois le mélange glycérine /eau/KOH effectué, continuez à chauffer le mélange
- Avec un batteur a main ou électrique, mélanger la solution pendant une dizaine de minutes puis couper le feu
- Continuer à mélanger doucement pendant 10 minutes supplémentaires. Le mélange devrait commencer à faire des bulles de savon au fur et à mesure (figure III. 10).
- Ajouter les huiles essentielles et les mélanger.
- Couler le savon dans le Tupperware et laisser refroidir 24h.

Une fois les 24h passées, le savon devrait avoir refroidi et être prêt à être démoulé et couper. Pour s'assurer qu'il est bien refroidi, poser le doigt dessus, si cela laisse une

empreinte c'est qu'il n'est pas prêt.

- Une fois refroidie, démoulé délicatement le savon
- Avec un couteau, le découper en morceaux à votre convenance
- Placer les morceaux de savon dans un endroit frais pendant une semaine ou deux avant de le tester.



Figure III.10 : Le savon



Figure III.11 : le mousse de savon

CONCLUSION GENERALE

Au cours de cette étude, nous avons réussi à synthétiser de biodiesel à partir d'huiles végétales utilisées en cuisine.

Dans un premier temps, nous avons mené plusieurs expériences pour étudier l'effet de plusieurs facteurs : température, quantité de catalyseur, durée, rapport alcool/huile.

Les conclusions suivantes ont été tirées :

- Le rapport alcool/ huile c'est : $^1/_4$
- La température optimale c'est : 60 °C
- La quantité de catalyseur optimale : 1g
- La durée optimale : 2h

➢ Le rendement en huile le plus élevé avant utilisation et en utilisant les paramètres optimaux était de 93%

Après avoir établi les paramètres optimaux pour l'expérience, nous avons répété l'expérience en utilisant l'huile végétale usagée et en utilisant une nouvelle technique de filtrage basée sur l'utilisation de marc du café avec une agitation de 2h, et les résultats étaient les suivants :

- Il a été démontré que le marc de café a une très grande capacité à absorber les impuretés dans l'huile

➢ Les récents résultats de l'expérience se sont avérés un grand succès, avec un rendement atteignant 88%

Après toutes les expériences, nous avons conclu :

- L'huile usagée et l'huile vierge ont presque les mêmes propriétés physico-chimiques
- Le rendement dans l'huile avant utilisation (vierge) est plus qu'après
- Les biocarburants qui en sont extraits appartiennent à Les normes International ASTM D6751

Comme des perspectives :

Les présentes Perspectives prévoient une expansion rapide de la demande de biodiesel, dont la part dans les combustibles de type gazole pourrait atteindre 8 % en volume d'ici à 2027, soit un niveau bien inférieur au nouvel objectif récemment annoncé de 20 % d'ici à 2030.

Enfin, le développement de cette filière contribuera à protéger l'environnement et les richesses énergétiques naturelles. Dans le même temps, n'oubliez pas de produire du biodiesel comme sous-produit de la riposte responsable, qui peut être utilisé dans les industries, pharmaceutiques, cosmétiques et d'autres secteurs, l'alimentation et la chimie.

References Bibliographie

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

[1] **Direction des ressources pétrolières Secteur de l'énergie Ressources naturelles**, Canada, (Octobre 2011), Examen des enjeux qui influencent le prix du pétrole, P 2

[2] **Hamad.B** (2009). Transestification des huiles végétales par l'éthanol en conditions douces par catalyses hétérogènes acide et basique. Thèse de Doctorat. Université Claude Bernard Lyon I, France.

[3] **Mérenne-S B.,** (2007), Fance, Géographie de l'Energie ; Editions Nathan.

[4] **Agence Internationale de l'Energie (IEA)**. Edition,2001-2002, Paris France, compilation annuelle par l'Agence internationale de l'énergie

[5] **Institut français du pétrole (IFP),** (2004), compilation annuelle de Direction des études économiques

[6] **Chaib F, Khenfer** (2013)., 'Synthèse de biodiesel par la transestérification des huiles commercialisées', Université Ouargla, Algérie, pages 4-5.

[7] **Peder J, IPTS.** L'huile végétale brute comme carburant automobile. L'université technique du Danemark.

[8] **Bourachouche K., Boudel.** (2017), 'Caractérisation physico-chimique des huiles végétales alimentaires 'these de master universite de bejaia algerie, pages 9-15,

[9] **Aimé A.** (2010) Tests d'efficacité d'extraits d'huiles végétales sur anophèles gambiaegiles et culex quinquefasciatus Say résistants aux pyréthrinoàdes. Mémoire ingénieur. Université d'Abomey- Calavi, bénin.

[10] **Filières, R.,** (1995), Université Claude Bernard-Lyon1,.

[11] **Bruxelles Environnement.** (2009). Les Biocarburants Ou Agrocarburants (ER 13). Infos Fiches-Energie.Institut Bruxellois Pour La Gestion De L'environnement IBGE, Bruxelles.

[12] **Fitta F., Ghedire A.,** (2017), 'Synthèse du biodiesel par transestérification des huiles de friture usées (HFU)', Ouargla, Algérie, pages 5-8.

[13] **Selaimia R.,** (2018) 'Etude de l'huile d'olive d'Algérie', these de Doctorat, Guelma, Algérie, pages 81-89,

[14] **Boudchicha I.,** SOUADI Y. (2016), 'Synthèse de biodiesel par catalyse homogène et hétérogène', Skikda, Algérie, pages 16-59.

[15] **Amine A.** (2013). Les implications du développement des biocarburants : Quel impact sur les pays en développement ? Thèse du Doctorat. Université Nice Sophia Antipolis, Français

[16] **Aroudj H., Bessaou S** (2012). ' Biocarburants : avantages et inconvénients' Mémoire ingénieur, Bejaia, page 3,

[17] **Shay E.G.** (1993), Biomass and Bioenergy, 4(4): p. 227-242.

[18] **Srivastava, A., Prasad, R.,** (2000) (Renewable and Sustainable Energy Reviews, 4: p. 111-133).

[19] **Adeline M**, (2018), France, Tout savoir sur les biocarburants, Totale énergies

[20] **SADI M**, (2012), Le bioéthanol : une véritable alternative pour une énergie propre Division Bioénergie et Environnement – CDER, P 1

[21] **Casimir T**. (2010). Etude cinétique de l'oxydation de constituants de biocarburants et composés modèles Formation de polluants. Thèse de Doctorat. Université d'Orléans.

[22] **Jean-Luc G**, (2008), Biocarburants : développement et perspectives, P5

[23] **Spolaore, P., Joannis-C, C., Duran, E., Isambert, A.** (2006), Journal of Bioscience and Bioengineering, 101(2) p. 87-96.

[24] **Roessler, P.G., Brown, L.M.,** Dunahay, T.G., Heacox, D.A., Jarvis, E.E., Schneider, J.C., Talbot, S.G., Zeiler, K.G. (1994), Enzymatic Conversion of Biomass for

Fuels Production, : p. 255-70.

[25] **Gavrilescua, M., Chisti**, Y. (2005), BiotechnologyAdvances,. 23 : p. 471-499.

[26] **Ghirardi, M.L., Zhang, L., Lee, J.W., Flynn, T., Seibert, M.,** Greenbaum, E., Melis, A. (2000), Trends in Biotechnology, 18(12): p. 506-511.

[27] **Kargı, F., Kapdan, L.K.** (2006. 38(5), Enz. Microb. Tech. p. 569-582

[28] **Chisti, M.Y.** (1980), J. Ramsay Society, 27-28: p. 24-26.

[29] **Nagel, N., Lemke, P.** (1990), Applied Biochemistry and Biotechnology, 24-25: p. 355- 361.

[30] **Institut brésilien de géographie et de statistique Chiffre** (IBGE) 2005, Brésil,

[31] **Zighmi S**. (2017), 'Production de biodiesel et optimisation des paramètres des procédés de culture des microorganismes', Doctorat, Ouargla, Algérie, pages 10-13,

[32] **Alloune, R.** (2012). Le biodiesel : une source d'énergie propre et prometteuse.

Recherche et Développement, 22, pp : 18-19.

[33] **Brodeur C., Cloutier J., Crowley D., Desmeules X., Ppigeon S. and ST-Arnaud R.** (2008), 'La production de biodiesel à partir de cultures oléagineuses', Centre de référence en agriculture et agroalimentaire du Québec, Publication no EVC 031, pages 1-4,

[34] **Khiari K** (décembre 2016)., 'Contribution à l'étude des propriétés thermo-physiques des biocarburants de seconde génération et leur influence sur le comportement des moteurs', doctorat, Ecole des Mines de Nante, France, pages 5-19, décembre 2016.

[35] **Kargı, F., K, L.K.** (2006), Enz. Microb. Tech. p. 569-582.

[36] **Chisti, M.Y.** (1980. 27-28), Ramsay Society : p. 24-26.

[37] **Nagel, N., Lemke, P.** (1990. 24-25), Applied Biochemistry and Biotechnology : p.355- 361.

[38] **Tillous-Borde, P**. (1976), Prolea Filière française des huiles et protéines végétales.

[39] **A. Murugesan, C. Umarani, N. Subramanian and N. Nedunchezhian**, (2007) 'Bio-Diesel as an Alternative Fuel for Diesel Engines - A Review', Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 13, N°3, pp. 653 - 662,

[40] **Mesbahi D** (2012). La transestérification hétérogène de l'huile de tournesol sous alumine : Production du biodiesel EEHV. Mémoire de Magister. Université Abou BekrBelkaid, Tlemcen.

[41] **Mahacine, A,** (2007). Simulation Du Procédé De Fabrication Du Biodiesel A Partir Des Graisses Jaunes. Université de FACTA Tanger, Maroc.

[42] **Freedman, B.,** Pryde, E. H., Mounts, T. L., JAOCS, (1984). 61(10) : p. 1638-1643.

[43] **Freedman, B.,** Butterfield, R.O., Pryde, E.H., JAOCS, (1986). 63(10) : p. 1375-1380.

[44] **Poré, J., Oléagineux**, 15ème année, (1960) : p. 165-172.

[45] **Zighmi S.** (2017), 'Production de biodiesel et optimisation des paramètres des procédés de culture des microorganismes', Doctorat, Ouargla, Algérie, pages 10-13,

[46] : **Pllopiz,** (2010). CATALYSE et CONTACTS. exemple_sujet_de_chimie pdf.pp1-15.

[47] **Mactar D**, (2009). Production de Biodiesel à partir de l'huile de jatropha. Mémoire d'ingénieur. Universite cheikh antadiop de Dakar, Dakar.

[48] **Aboina G.T**, (juin 20019)., 'Production de biodiesel par transesterification alcoolique : étude sur réacteur pilote', Ouagadougou, Burkina Faso, pages 12-17,

[49] **Brodeue C., Cloutier J., Crowley D., Desmeules X., Pigeon S. and ST-Arnaud R.** (2008), 'La production de biodiesel à partir de cultures oléagineuses', Centre de référence en agriculture et agroalimentaire du Québec, Publication no EVC 031, pages 1-4

[50] **Ressources naturelles Canada**, 'Biodiesel', (2018), https://www.rncan.gc.ca/energie/carburants-remplacement/carburants-faits/biodiesel/3510

Consulté le 20-05-2021

CHAPITRE II : SYNTHESE EXPERIMENTALE

[51] Projet réalisé dans le cadre du DESS QUALIMAPA (2001-2002), Gestion de la Qualité Nutritionnelle et Marketing des Produits Alimentaires. ; Les Corps Gras : Entre Tradition et Modernité. Université des Sciences et Technologies de Lille.

[52] **Knothe, G Krahl, Gerpen V** (2005). C tan numbhoombu on why vegetable oil and h derivativuitable as diel, the bodese handbook pp .72 80

[53] **National renvereble Energy laboratory**. (2009). Biodiesel handling and use guide.PP.1-56

[54] **Perkins E.G**. (1988). The analysis of frying oils and fats and oils. J. Am. Oil Chem. Soc., 65, p. 520-525

[55] **Mia, X, et Wu, Q**, (2006). Biodiesel production from heterotrophic microalgaloil. Bio Resource technology, volume 97, numéro6, P.841-846.

[56] **Aboina G,** (2009) Production de Biodiesel par Tansestérification Alcoolique : étude sur réacteur pilote, pp 24,

[57] **Dallemagne G** (2003). Fluides hydrauliques méthodes d'analyses. Transmission de puissanace hydraulique et pneumatique. Techniques de l'ingénieur.

[58] **Henache, Z**, (2011). Reformage Sec Dumethane Sur Des Catalyseurs A Base De Nickel Supportes Par Tio2 Ceo2et Par L'oxyde Mixte Ceo2-Tio2 Thèse De Magister Univers De Tizi Ouzou Algérie

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

[59] **Mussato, S.I., Ballesteros, L.F., Martins, S. et Teixeira, J.A.** (2011) Extraction of antioxidant phenolic compounds from spent coffee grounds. Separation and Purification Technology

[60] https://wiki.lowtechlab.org/wiki/Biodiesel Consulté le (25-08-2021)

[61] **Benaissa. Z** (1955)., Contribution à l'étude physico-chimique et de pouvoir antimicrobienne des huiles alimenta ires après fritures. Impact sur leurs qualités', these de master, Tlemcen, Algérie, pages 32-37, 2017

[62] **Jeong, G.T., Park, D.H., Kang, C.H., Lee, W.T., Sunwoo, C.S., Yoon, C.H., Choi, B.C., Kim, H.S., Kim, S.W., et Lee, U.T.** (2004). Production of biodiesel fuel by transesterification of rapeseed oil. Dans Discoveries and technologies in the realm of application. Compte rendu du 25e symposium Biotechnologies for Fuels and Chemicals, printemps 2004. Vol. 2. AppliedBiochemistry and Biotechnology, 114 : 747–758

[63] **Vivek, X., et Gupta, A.K.** (2004). Biodiesel production from Karanja oil. Journal of Scientific & Industrial Research, 63 : 39–47.

[64] **Zhang, Y., Dube´, M.A., McLean, D.D., et Kates, M.** 2003. Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. Bioresource Technology, 90 : 229–240

[65] **Haı¨dara, A.O**. (1996). Valorisation d'une huile végétale tropicale : l'huile de pourghere. Me´moire de maıˆtrise e`s sciences appliquees, génie chimique, Université´ de Sherbrooke, Sherbrooke

[66] **Puhan, S., Vedaraman, N., Ram, B.V.B., Sankarnarayanan, G., et Jeychandran, K.** (2005). Mahua oil (Madhuca Indica seed oil) methyl ester as biodiesel-préparation and emission characteristics. Biomass and Bioenergy, 28 : 87–93

[67] **PRYDE E.H**., Vegetable oil standards, ASAE (1982). In : Proceedings of the International Conference on Plant and Vegetables Oils as Fuels, Fargo, USA, (ASAE Publication, 4-82), p.101-105

[68] **Bezzazi.Ch,** (mai2019), influence des paramètres affectant la synthèse de biodiesel

obtenu à partir des huiles végétales usagées thèse de master univers de 8 mai 1945 Guelma Algérie, p 64-66