

UNIVERSITE DE LUBUMBASHI

FACULTE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE



Faculté
POLYTECHNIQUE
Scientia Splendet et Conscientia

Valorisation des huiles végétales Usées de friture en biodiesel

*Travail de fin d'études présenté et défendu en vue de l'obtention du grade de bachelier
ingénieur civil en Chimie Industrielle*

Par YUMBA MANDE David

Septembre 2020

UNIVERSITE DE LUBUMBASHI

FACULTE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE



Faculté

Valorisation des huiles végétales Usées de friture en biodiesel

*Travail de fin d'études présenté et défendu en vue de l'obtention du grade de bachelier
ingénieur civil en Chimie Industrielle*

Présenté par : YUMBA MANDE David

Dirigé par : Prof. Dr. Ir Jean-Marie KANDA

Co-dirigé par : Ass. Msc. Ir John KASONGO

Année Académique 2018-2019

RESUME

Ce travail avait pour objectif de pallier aux problèmes environnementaux en valorisant les huiles végétales usées de friture en biocarburant. De ce fait nous avons commencé par filtrer l'huile et la laver à eau à une température de 65 °C, cette étape permet l'élimination des matières non désirables qui réduisent le rendement de production. Ensuite nous avons fait la caractérisation physico-chimique. L'estérification a été réalisée pour diminuer l'acidité de l'huile.

Pour ce faire, une étude des effets des paramètres dont la température, le temps d'agitation, le type de catalyseur et le ratio huile/alcool sur le rendement de la réaction de transesterification a été réalisée.

La méthode de plans d'expériences de taguchi a été utilisée à l'aide du logiciel minitab19 qui a généré un plan à neuf combinaisons. L'interprétation a été faite à l'aide du même logiciel, et il a été trouvé que la température avait un effet considérable sur la réaction. La prédiction du meilleur rendement a fourni les valeurs optimales suivantes : une température de 60 °C, le temps d'agitation de 30 minutes, le NaOH comme catalyseur et le ratio de 1/9 que nous avons utilisé au laboratoire pour les essais de confirmation.

L'analyse de conformité aux normes des produits pétroliers a été réalisée sur le biodiesel. Pour ce faire pour améliorer ses caractéristiques, nous avons fait le mélange de 75 % de biodiesel-25 % de gasoil et 30 % de biodiesel-70 % de gasoil. En faisant ainsi, les caractéristiques ont été améliorées.

EPIGRAPHE

*« Car la sagesse viendra de ton Cœur, Et la connaissance fera les délices de ton
âme »*

Proverbes 2,10

LISTE DES FIGURES

<i>Figure I-1 : Structure générale d'une huile végétale.....</i>	<i>12</i>
<i>Figure I-2 : Mécanisme de la décomposition thermique.....</i>	<i>18</i>
<i>Figure I-3 : Mécanisme de la réaction de transesterification d'huile végétale par le méthanol catalysée par une base.....</i>	<i>21</i>
<i>Figure I-4 : Schéma des procédés de production du biodiesel.....</i>	<i>25</i>
<i>Figure II-1 Montage pour la production de l'éthanol.....</i>	<i>30</i>
<i>Figure III-1 : Graphique des effets principaux.....</i>	<i>40</i>
<i>Figure III-2 : Courbes des valeurs résiduel.....</i>	<i>42</i>

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau II-1 : Paramètres choisis et niveau.....</i>	<i>36</i>
<i>Tableau II-2 : Expériences planifiées selon le plan orthogonal L9 de taguchi.....</i>	<i>36</i>
<i>Tableau III-1 : Présentation des résultats de la caractérisation des huiles.....</i>	<i>38</i>
<i>Tableau III-2 : tableau du rapport SB et Prev1.....</i>	<i>39</i>
<i>Tableau III-3 : Résultats de l'analyse rapport signal/bruit.....</i>	<i>40</i>
<i>Tableau III-4 : Résultats de l'analyse de la variance.....</i>	<i>41</i>
<i>Tableau III-5 : Résultats de la caractérisation du biodiesel.....</i>	<i>43</i>

DEDICACE

A mes très chers parents **MANDE MUNGOBO** Jean-Claude et **KISIMBA WA KILUBA** Gérardine.

A mes frères et sœurs : Françoise **KASONGO**, Augustin **KAKUDJI**, Jacquié **MUKALAYI**, Gisèle **MWILANDE**, Patrick **BANZA**, Junior **MANDE**, Henry **KILUBA**.

A vous je dédie ce travail

YUMBA MANDE David

REMERCIEMENTS

Nous remercions l'Eternel Dieu tout puissant pour le souffle de vie et la grâce nous accordés jusqu'à ce jour.

Nous tenons à remercier le Professeur Docteur Ingénieur Jean-Marie KANDA pour avoir accepté de diriger ce travail et l'Assistant Master Ingénieur John KASONGO pour nous avoir co-dirigé.

Nous remercions également le corps professoral de la faculté polytechnique pour la connaissance nous donnée durant notre parcours universitaire. Nos remerciements au Professeur ILUNGA NDALA et au Chef des Travaux MALANGU pour nous avoir donné l'accès au laboratoire de chimie physique afin de réaliser nos essais.

Mes remerciements aux membres de ma famille : Françoise KASONGO, Augustin KAKUDJI, Jacquie MUKALAYI, Gisèle MWILANDE, Patrick BANZA, Junior MANDE, Henry KILUBA, Manassé MANDE.

Mes remerciements à mes collègues et amis : Arnold MAYUNDO, Hubert MANGOZI, Moise KISONGA, Nathan SWAKA, Vanessa KABANGE, Jessica KASEKA, Gracien KABEKE, Haba MULOMBA, Emmanuel BONDO

Un remerciement spécial à mes parents Jean-Claude MANDE et Gérardine KISIMBA pour leurs soutiens durant tout mon parcours.

Table des matières

EPIGRAPHE.....	I
LISTE DES FIGURES.....	II
LISTE DES TABLEAUX	III
DEDICACE	IV
REMERCIEMENTS	V
Introduction.....	1
Chapitre I : Synthèse bibliographique sur le recyclage des huiles usées et la production des biocarburants	2
I.1. Généralités sur le carburant	2
I.1.1. Introduction.....	2
I.1.2. Les carburants fossiles.....	2
I.1.3. Les ergols liquides	3
I.1.4. Le biocarburant	4
I.1.5. Source de production de biocarburant de première génération.....	8
I.1.6. Les principaux catalyseurs	9
I.2. Recyclage des huiles végétales.....	11
I.2.1. Introduction	11
I.2.2. Généralités sur les huiles végétales.....	11
I.2.3. Méthodes de production de biodiesel	16
I.2.4. Etapes de production du biodiesel.....	23
I.2.5. Caractéristiques du biodiesel.....	26
Chapitre II : Matériels et méthodes	28
II.1. Introduction	28
II.2. Matériels	28
II.2.1. Echantillonnage et préparation de l'échantillon.....	28
II.2.3. Caractérisation de l'échantillon	28
II.2.4. Production du biodiesel.....	28
II.2.5. Réactifs et autres équipements.....	28
II.3. Méthodes expérimentales	29
II.3.1. Echantillonnage et préparation de l'échantillon.....	29
II.3.2. Préparation de l'alcool	29
II.3.3. Caractérisation des huiles	30
II.3.4. Production du biodiesel.....	34
Chapitre III : Résultats et discussions	37
III.1. Introduction.....	37
III.2. Caractérisation de l'huile	37
III.4. Production du biodiesel.....	38
III.5. Caractérisation du biodiesel et amélioration de ses qualités.....	42
Conclusion.....	43
Références bibliographiques.....	45

Introduction

Dans le monde actuel et avec le développement continu de l'industrie et des transports, la demande en énergie est en accroissement jour après jour. Le secteur des transports de personnes et de marchandises représente un défi majeur dans la lutte contre les émissions de gaz à effet de serre. Bien que le prix des carburants soit à la hausse, la consommation énergétique de ce secteur ne cesse de croître (IBGE, 2009).

Et avec la pénurie probable de carburants fossiles dans un avenir plus ou moins proche, il est particulièrement crucial de mettre au point pour les transports des substituts au pétrole peu ou non émetteurs de gaz à effet de serre (Tabaret, 2012). Le biodiesel est renouvelable et crée des émissions moins dangereuses lorsqu'il est brûlé par rapport à celui du diesel pétrolier, l'utilisation de ce carburant est un changement vers une «énergie durable». Le biodiesel est obtenu par le procédé de transesterification qui consiste à la transformation des triglycérides qui constituent les huiles végétales. La transestérification des huiles est réalisée avec du méthanol ou de l'éthanol, en présence d'un catalyseur, généralement de l'hydroxyde de potassium KOH ou de sodium NaOH.

Notre travail consiste à faire la valorisation des huiles végétales usagées en biodiesel en utilisant la méthode des plans d'expériences de taguchi et également d'étudier l'effet des différents paramètres sur la réaction de transesterification et en fin d'améliorer les différentes caractéristiques du biodiesel en ajoutant une certaine quantité de gasoil.

Outre l'introduction et la conclusion, le présent travail compte trois chapitres à savoir : le premier chapitre donne la Synthèse bibliographique sur le recyclage des huiles usées ainsi que la production des biocarburants, le second chapitre présente les matériels et méthodes utilisés et enfin le troisième chapitre donne les résultats et leurs discussions.

Chapitre I : Synthèse bibliographique sur le recyclage des huiles usées et la production des biocarburants

I.1. Généralités sur le carburant

I.1.1. Introduction

Couramment utilisés dans la vie professionnelle et courante, les carburants sont des combustibles qui alimentent un moteur (moteur thermique, fusée, etc.). Le moteur transforme l'énergie chimique du carburant en énergie mécanique ou en poussée. La principale caractéristique des carburants est d'avoir une grande densité énergétique, c'est-à-dire qu'ils contiennent beaucoup d'énergie pour une masse ou un volume réduit, ce qui accorde au système motorisé une grande autonomie (INRS, 2019).

Un carburant contient un hydrocarbure dans le cas de l'hydrogène par exemple, on parle de combustible. Le carburant est souvent un liquide ou un gaz. Les carburants peuvent être classés de différentes manières. Généralement en trois groupes, les carburants fossiles, les biocarburants, ainsi que les ergols liquides (INRS, 2019).

I.1.2. Les carburants fossiles

Les carburants fossiles sont produits à partir de matières premières riches en carbone issues de la fossilisation de matières organiques comme le pétrole, le charbon ou le gaz naturel. Ces matières du sous-sol sont présentes en quantités limitées, leurs réserves s'épuisent donc au fur et à mesure de leur exploitation contrairement aux énergies renouvelables. Elles représentent aujourd'hui plus des trois quarts de la consommation mondiale d'énergie et sont essentielles pour répondre à un certain nombre des besoins de l'homme. (Suzanna, 2014)

Les carburants fossiles sont extraits du pétrole par raffinage (qui est un processus de fractionnement du pétrole par distillation). Ce dernier se subdivise en plusieurs coupes qui seront traitées en fonction de l'usage. Parmi les groupes de carburants fossiles, nous avons (Christine, 2006) :

- ❖ **le gazole (ou gasoil) :** est obtenu par traitement de coupes moyennes du pétrole, et est destiné à être utilisé dans les moteurs diesel (moteurs thermiques à allumage par compression). Le gazole et le fioul domestique peut être destiné à la vente sous différentes appellation : gazole, gazole grand froid, diesel marine léger ou gazole pêche (coloré en bleu), fioul oil domestique ou FOD (coloré en rouge). Ces produits ont des compositions ou spécificités assez proches (Christine, 2006).
- ❖ **le kérosène (ou carburacteur ou jet A1) :** le kérosène alimente les avions équipés

de turboréacteurs. C'est un produit léger dont la coupe se situe entre les essences lourdes et le gazole (intervalle de distillation entre 175 °C et 225 °C). il est additionné avec plusieurs types d'additifs (additifs antioxydants ou antistatiques, inhibiteurs de corrosion) afin de répondre à des normes de qualité drastique dont notamment le maintien de ses propriétés en altitude (env. -50 °C) (Christine, 2006).

- ❖ **les supercarburants (essences)** : sont utilisés pour l'alimentation des moteurs thermiques à allumage commandé (l'explosion du mélange air/essence dans le cylindre est déclenchée par l'étincelle de la bougie). Ils proviennent de la distillation et des traitements de coupes légères du pétrole auxquelles ont été ajoutées des molécules de synthèses (additifs) et des composés oxygénés. Les supercarburants sont caractérisés par leur indice d'octane, par exemple le RON 95 ou 98 (Christine, 2006).
- ❖ **le fioul lourd** c'est un combustible principalement utilisé dans l'industrie (verrerie, papeteries) et les centrales thermiques (chauffage urbain, chaudières et fours industriels) pour la production d'électricité et de chauffage. C'est un des produits incontournables du raffinage, l'un des plus lourds avec le bitume. Il est issu des résidus de distillation (atmosphérique et sous vide) et des unités de viscoréduction et de craquage catalytique (Christine, 2006).
- ❖ **le fioul oil domestique (FOD)** : possède des caractéristiques assez proches de celles du gazole et peut être mélangé avec des esters d'huiles végétales issues de l'agriculture. Il est obtenu par distillation et traitement de coupes moyennes du pétrole. Il est principalement utilisé comme combustible pour le chauffage mais peut aussi servir de carburant pour certains engins agricoles ou de travaux publics ou encore pour les bateaux de transport par voie fluviale (Christine, 2006).

I.1.3. Les ergols liquides

Les ergols liquides sont utilisés dans le domaine astronautique. Un ergol est une substance homogène employée seule ou en association avec d'autres substances et destinée à fournir de l'énergie. Les ergols sont les produits initiaux, séparés, utilisés dans un système propulsif à réaction. Ils sont constitués d'éléments oxydants (comburant) et réducteurs (carburant ou combustible) (Guibet, 2011).

Les ergols sont classés selon :

- ❖ leur état : solide, liquide, gazeux (jamais utilisés) ou hybrides (liquide-solide) ;
- ❖ le nombre des constituants : monergol, diergol (ou biergol), triergol et ;
- ❖ leur température de conditionnement : cryotechniques, stockables, haute température

(plus rares).

Les propriétés recherchées des ergols sont :

- ❖ une densité élevée pour réduire le volume des réservoirs (plus d'énergie par mètre cube emporté) ;
- ❖ une température d'ébullition la plus élevée possible (en lien avec la faible pression en altitude) ;
- ❖ une énergie de combustion (ou de décomposition) élevée ;
- ❖ des produits de combustion stables (faible dissociation) et ;
- ❖ des produits de combustion à faible masse molaire.

Voici une liste de quelques Ergols utilisés en astronomie :

- ❖ réducteurs (carburants) : hydrogène liquide (LH_2), hydrazine (formule N_2H_4), hydrate d'hydrazine ;
- ❖ Oxydants (combustibles) : oxygène liquide (LOX), peroxyde d'azote (formule N_2O_4), peroxyde d'hydrogène (formule H_2O_2), acide nitrique fumant rouge inhibé (IRFNA).

I.1.4. Le biocarburant

L'expression « biocarburant » (du grec bios, vie, vivant et du latin carbo, charbon, carbone) signifie que ce carburant est obtenu à partir de matériaux organiques. On emploie également les expressions « carburant vert ». Il est peut être plus approprié d'appeler ces carburants « agro carburants ». Les biocarburants (ou agro carburants) sont des carburants produits à partir de matériaux organiques renouvelables et non-fossiles. Leur production peut se faire à partir d'huile, d'alcool obtenu par fermentation alcoolique de sucres ou d'amidon hydrolysé, de carburants gazeux obtenus à partir de la biomasse végétale ou animale (dihydrogène ou méthane), ou de charbon de bois (Hamad, 2009).

On distingue aussi les agro carburants de première et de seconde génération. Cette dénomination est utilisée pour distinguer les carburants issus des agro-ressources à finalité alimentaire, des carburants issus de source ligno-cellulosique (bois, feuilles, paille, etc.) (Hamad, 2009).

I.1.4.1. Biocarburant de première génération

Les biocarburants de la 1ère génération se partagent principalement en deux filières, selon les deux grands types de moteurs à explosion : la filière de l'huile pour les moteurs Diesel à allumage par compression, fonctionnant au gazole, et la filière de l'alcool pour les moteurs à

allumage commandé, qui fonctionnent à l'essence (Hamad, 2009).

a. *Filière huile*

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 (Hamad, 2009).

L'huile végétale peut être utilisée (jusqu'à 100 %) comme carburant par tous les moteurs diesel, sous réserve de modifications mineures visant à réchauffer le carburant en question, ou, sans modification, en mélange avec du gazole ordinaire (30 % sur tous les véhicules, et jusqu'à 50 % selon les cas) (Hamad, 2009).

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), la volatilité faible qui engendre la formation de dépôts dans les moteurs en raison de la combustion incomplète et les caractéristiques de vaporisation incorrectes. Ces problèmes sont associés aux chaînes grasses des triglycérides ayant des masses moléculaires élevées ; ces inconvénients peuvent être contournés : les triglycérides qui constituent les huiles végétales peuvent être transformés en esters d'alcool et en glycérol par une réaction de transestérification avec du méthanol ou d'éthanol (Hamad, 2009).

Les molécules plus petites du biodiesel ainsi obtenues possèdent des propriétés voisines de celle des gazoles et peuvent alors être utilisées comme carburant dans les moteurs à allumage par compression. Ce biodiesel ne contient pas de soufre, n'est pas toxique et est biodégradable. Il est souvent appelé aujourd'hui Diester, (l'une des marques de commercialisation) (Hamad, 2009).

Il reste à dire que le bilan énergétique ainsi que le bilan de carbone sont en général meilleurs lorsque le moteur est adapté à l'huile végétale pure (moteur Elsbett par exemple) plutôt que d'adapter l'huile végétale (transformation chimique en biodiesel, processus lourd) à des moteurs conçus pour fonctionner avec des dérivés du pétrole (Hamad, 2009).

b. *Filière alcool*

Cette filière comprend l'éthanol, l'ETBE, le bio-butanol et le méthanol (Hamad, 2009).

- ❖ Le bio-éthanol : Il est produit par fermentation soit des sucres simples issus des plantes (betteraves, cannes à sucre) soit de l'amidon issu de céréales (blé, maïs) par

des levures. Il peut être mélangé directement à l'essence à des teneurs allant de 5 à 26 % et à des taux encore plus élevés pour les véhicules dits "flexibles". Une petite proportion d'éthanol peut aussi être ajoutée dans du gazole mais cette pratique est peu fréquente. En Europe, l'éthanol est le plus souvent incorporé à l'essence après transformation en ETBE (Ethyl tertio butyl éther).

- ❖ L'Ethyl-tertio-butyl-éther (ETBE) est un dérivé de l'éthanol. Il est obtenu par réaction entre l'éthanol et l'isobutène et est utilisé comme additif à hauteur de 15 % à l'essence. L'isobutène est obtenu lors du raffinage du pétrole. Le mélange ETBE/essence possède une tension de vapeur plus faible que celle du mélange éthanol/essence, et répond ainsi aux spécifications de l'essence. L'incorporation de l'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 acétobutylique). 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. Les unités de production du bio-éthanol peuvent être adaptées pour produire le bio-butanol.
- ❖ 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.

c. Avantages et inconvénients des carburants de la première génération

Les biocarburants de première génération ont l'avantage que leur technique de production est bien maîtrisée et mature. Ils constituent la seule alternative aux carburants liquides d'origine pétroliers et directement compatibles avec les moteurs utilisés actuellement (Hamad, 2009).

Mais ils sont limités par les points suivants:

- ❖ Une concurrence potentielle et une tension remarquable sur les ressources liées à des

besoins en surfaces agricoles assez élevés.

- ❖ Les bilans énergétique et environnemental de ces carburants sont modestes (surtout pour les gaz à effet de serre). Cela est encore plus visible pour la filière de l'alcool.
- ❖ Le bilan en termes d'émission de gaz à effet de serre apparaît moins favorable avec la prise en compte des conditions de production et de distribution.
- ❖ des interférences probables avec les écosystèmes naturels et les systèmes alimentaires mondiaux.

I.1.4.2. Biocarburant de deuxième génération

Les biocarburants de deuxième génération sont obtenus à partir de biomasse sans concurrence avec l'utilisation alimentaire : paille de céréales, miscanthus, bois et résidus forestiers et cultures dédiées. Il y a deux filières de production possibles (Hamad, 2009):

- a. ***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 microorganismes, par exemple le champignon *trichoderma 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.

- b. ***La filière thermochimique*** : L'une des voies est la production de carburant diesel de synthèse BtL (Biomass to Liquid). Pour la voie thermochimique, la biomasse est d'abord conditionnée par pyrolyse ou torréfaction. Ensuite elle est gazéifiée à plus de 1000 °C en présence de vapeur d'eau ou d'oxygène. On obtient ainsi le gaz de synthèse, constitué de monoxyde de carbone (CO) et d'hydrogène (H₂). L'étape suivante est la synthèse Fischer-Tropsch, transformation chimique catalytique du gaz de synthèse en paraffines linéaires qui, hydro craquées et isomérisées, produiront un gazole de synthèse.

I.1.4.3. Biocarburant de troisième génération

Il s'agit des agro 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, du biodiesel dérivé de l'huile des micro-algues ainsi que de la production d'hydrogène par photobiologie (Hamad, 2009).

L'idée d'utiliser les micro-algues comme sources de carburant n'est pas nouvelle, 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 (Hamad, 2009).

La culture des micro-algues semble, d'un point de vue théorique, 30 à 100 fois plus efficaces que les oléagineux terrestres d'après certains auteurs. Pour obtenir un rendement optimal en huile, la croissance des micro-algues doit s'effectuer avec une concentration en CO₂ d'environ 13 %. Ceci est possible à un coût très faible grâce à un couplage avec une source de CO₂, par exemple une centrale thermique au charbon, au gaz naturel, au biogaz, ou à une unité de fermentation alcoolique, ou encore une cimenterie. La culture de micro-algues dans des bassins ouverts est aussi expérimentée dans des fermes d'algues au Nouveau Mexique et dans le désert du Néguev. Cependant, d'importants défis demeurent entiers (prix, apport d'engrais, impact sur l'environnement, limitation par le rendement de la photosynthèse). (Hamad, 2009)

I.1.5. Source de production de biocarburant de première génération

Le biocarburant de première génération est un agro carburant produit à partir de culture destinée traditionnellement à l'alimentation. Plus spécifiquement des organes de réserve des plantes à huile ou des plantes à sucre sont utilisées pour produire du biodiesel ou du bioéthanol. (fitta, 2017)

Le Biodiesel est un carburant qui a plus ou moins les mêmes caractéristiques que le carburant diesel normal, mais par opposition au diesel ce n'est pas un dérivé du pétrole mais de la graisse d'huile animale ou végétale. Généralement, des huiles végétales sont employées comme l'huile de tournesol, l'huile de soja, l'huile de colza ou l'huile de palmier. Des huiles usagées peuvent être employées. Pour produire le biodiesel à partir de ces huiles, ces dernières sont soumises à une réaction chimique, qui s'appelle la transestérification. C'est une réaction chimique qui prépare le glycérol actuel dans l'huile à substituer par le méthanol ou l'éthanol, en utilisant une lessive comme catalyseur. Son résultat est un ester méthylique. Un de ses exemples est l'ester méthylique d'acide gras. Un résidu se forme pendant la

transestérification, appelée la glycérine brute. Le deuxième ingrédient pour la production des biodiesel ce sont les alcools : l'alcool est l'un de deux réactifs mis en jeu lors de la réaction de transesterification. (Fitta, 2017)

I.1.6. Les principaux catalyseurs

Il existe trois grandes classes de catalyseurs (Aboina, 2009):

- ❖ les catalyseurs basiques : hydroxydes, alcoolates ou savons de métaux ou alcalino-terreux (Li, Na, K, Ca, Ba, Cs...), amines de la famille des guanidines, par exemple ;
- ❖ les catalyseurs acides: acides minéraux (HCl, H₂SO₄), acides sulfoniques, résines échangeuses d'ions (acide fort), zéolithes;
- ❖ les catalyseurs enzymatiques ou autres : alcoolates de titane (Ti(OBu)₄, Ti(OiPr)₄...), oxydes de divers métaux tels que Sn, Mg, Zn, Ti, Pb...

Les catalyseurs basiques utilisés pour la transesterification de triglycéride parmi lesquels NaOH, KOH sont les plus efficaces. Par ailleurs, la technique de catalyseurs basiques en milieu homogène est la plus employée par ce qu'elle est la moins coûteuse et peut s'effectuer à de basses températures et de pressions (Aboina, 2009).

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

I.1.6.1. Les principales catalyses

Il existe deux principaux types de catalyse, qui sont :

- ❖ *catalyse homogène* : Une catalyse est dite homogène lorsque le catalyseur et les réactifs ne forment qu'une seule phase (souvent liquide). C'est la catalyse la plus utilisée et peut être réalisée avec les catalyseurs basiques ou acides. Toutefois, les catalyseurs basiques sont les plus utilisés à cause de leur grande réactivité et leur caractère non corrosif des installations industrielles. La catalyse homogène requiert de conditions douces de température et de pression (45 à 85 °C) sous une pression absolue maximum de 2,5 bar) (Bouti et al. , 2017).
- ❖ *catalyse hétérogène* : C'est une catalyse dans laquelle le catalyseur et les réactifs forment plusieurs phases (généralement un catalyseur solide pour des réactifs en phase solide ou liquide). Elle exige de conditions de température et de pression élevées (180

à 200 °C, 40 à 60 bars). Et donc, elle n'est pas adaptée aux conditions de laboratoires et de petites et moyennes entreprises (Bouti et al. , 2017).

1.1.6.2. Comparaison entre la catalyse homogène et la catalyse hétérogène

Les catalyseurs utilisés le plus souvent dans les réactions de transestérification sont homogènes et basiques ; ils ont l'avantage du faible coût et de la vitesse réactionnelle élevée dans les conditions normales de température et de pression. Ils sont utilisés dans le cas des huiles contenant de très faibles quantités en eau et en acides gras libres, à l'instar des huiles végétales et des graisses animales raffinées (Karim, 2016).

Ces huiles sont, cependant, indispensables dans le domaine de l'agro-alimentaire, ce qui présente un inconvénient et une contrariété dans leur utilisation pour produire des biodiesels. Il conviendrait alors de procéder au recyclage des huiles déjà usagées ou non alimentaires et riches en acides libres et en eau. Cette solution pose problème dans le cas de la catalyse homogène à cause des étapes de lavage requises et de la formation de savons (Karim, 2016).

Un autre inconvénient est relatif au problème de la valorisation du glycérol obtenu en tant que sous produit de réaction ; le souci est relatif au degré de pureté pour une opération non aisée, du fait que l'obtention d'une glycérine très pure nécessite plusieurs étapes de purification et donc un surcoût élevé en venant à éliminer les savons et les alcoolates présents, à filtrer les sels formés et enfin, à évaporer la glycérine après avoir éliminé l'eau. Il existe cependant une autre procédure consistant à faire passer la glycérine diluée sur des résines échangeuses d'ions, afin d'obtenir une glycérine concentrée et débarrassée des sels (Karim, 2016).

L'évaporation de l'alcool en excès intervient lors de la phase de distillation, tout en évitant lors de cette évaporation, surtout dans la phase ester, une réaction de l'ester présent avec la glycérine dissoute partiellement, ce qui conduirait à la formation de mono glycérides (Karim, 2016).

Toutes ces étapes grèvent finalement le prix de la transformation. C'est pourquoi des recherches s'orientent à l'heure actuelle vers la catalyse hétérogène caractérisée par plusieurs avantages, en tant que procédé plus propre, en s'affranchissant de la formation de savons et d'émulsions. La catalyse hétérogène facilite également la séparation et la purification des produits de la réaction ; le recyclage du catalyseur est possible et par la suite, un procédé continu serait toujours envisageable (Karim, 2016).

I.2.Recyclage des huiles végétales

I.2.1.Introduction

La plupart des consommateurs vident leur huile alimentaire usagée dans l'évier, les toilettes ou la nature, sans avoir conscience des répercussions de leur geste. La valorisation des huiles usagées évite de multiples effets néfastes pour la maison et l'environnement (Mostafa, 2013) :

- ❖ des canalisations bouchées : en refroidissant, l'huile alimentaire usagée se fige au contact de l'eau, provoque des engorgements et des mauvaises odeurs dans les tuyauteries.
- ❖ une pollution de l'environnement : jetée dans la nature, l'huile usagée empêche la bonne oxygénation de la flore, pollue la nappe phréatique et participe à la prolifération de micro-organismes nocifs pour la santé.
- ❖ Un traitement de l'eau difficile et coûteux : les huiles usagées diminuent les capacités de traitement de l'eau des stations d'épuration. En formant une pellicule grasse (1 litre d'huile recouvre 1000 m³ d'eau), les huiles usagées empêchent l'oxygène de pénétrer dans l'eau et asphyxient les bactéries chargées d'épurer l'eau.

I.2.2. Généralités sur les huiles végétales

I.2.2.1. Définition

Les huiles végétales sont des denrées alimentaires qui se composent essentiellement de glycérides d'acides gras exclusivement d'origine végétale. Elles peuvent contenir en faible quantité d'autres lipides comme les phosphatides, des constituants insaponifiables et les acides gras libres naturellement présents dans la graisse ou l'huile (fitta , 2005). En général, les huiles végétales proviennent de la substance dure et ligneuse des graines ou du noyau et se trouvent enfermées dans les cellules oléifères sous forme de petites gouttes.(Bouti et al., 2017). La figure I-1 donne la structure d'une huile végétale.

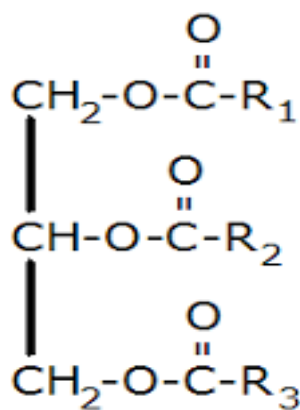


Figure I.1 : *Structure générale d'une huile végétale. R1, R2, R3 désignent des chaînes d'acides gras et différent en longueur et nombre de double liaison.*

Les principales huiles

- ❖ **l'huile de tournesol** : Cette huile, de première pression à froid, est de saveur douce, d'odeur légère et agréable : sa couleur varie entre le jaune pâle et le jaune orangé. C'est une très bonne huile de table dont le goût discret ne nuit pas aux préparations subtiles. Sa richesse en acide linoléique, acide gras essentiel, exerce une action sur la peau, les muqueuses, le système endocrinien et nerveux. Son activité est surtout remarquable en cas d'hypercholestérolémie et d'athérosclérose, et de manière générale dans toutes les maladies cardio-vasculaires (fitta, 2017).
- ❖ **l'huile de colza** : L'huile de colza, des huiles de grande consommation, l'huile de colza est la seule, qui est constituée en majeure partie d'acide oléique (58 % des acides gras). Elle contient en outre des quantités appréciables d'acides gras essentiels : 22 % d'acide linoléique et 9 % d'acide alpha-linolénique. Parmi toutes les huiles de soja, à apporter de l'acide alpha-linolénique
 Avant 1970, la composition de l'huile de colza était différente, à la place de l'acide oléique, on trouvait l'acide érucique, acide gras suspecté de provoquer des lésions du myocarde. Depuis 1975, les généticiens ont mis au point des variétés de colza dont l'huile ne renferme plus d'acide érucique (Fiita, 2017).
- ❖ **l'huile de maïs** : L'huile de maïs, de première pression à froid, est assez visqueuse, de couleur jaune clair à jaune brun, à saveur et odeur de grain (quand elle est fraîche). Elle est riche en acides gras polyinsaturés (famille des linoléiques) et peut servir à la friture comme à l'assaisonnement (Fitta, 2017).

- ❖ **l'huile d'arachide** : L'huile d'arachide de première pression à froid est de couleur variant du jaune au brun, sa saveur est particulière et à peine perceptible dans les espèces fines. Riche en acides gras mono-insaturés, elle peut être utilisée pour l'assaisonnement, la cuisson et les fritures. Elle résiste particulièrement bien aux hautes températures (Fita, 2017).
- ❖ **l'huile de soja** : L'huile de soja est fluide et d'un jaune plus ou moins foncé suivant la nature des graines et les procédés d'extraction. Fraîche, elle a une saveur assez prononcée de haricot qui s'atténue peu à peu. Elle est riche en acides gras polyinsaturés et notamment en acide gras essentiel alpha-linolénique. Elle est recommandée pour les assaisonnements. Sa richesse en lécithine la rend précieuse pour la reconstitution des cellules nerveuses et cérébrales. En effet, les lécithines participent au transport des esters de cholestérol, des sels biliaires et des lipoprotéines. On la recommande aux personnes nerveuses et aux diabétiques. Sa bonne digestibilité en fait une bonne remplaçante de l'huile d'olive pour ceux qui ne peuvent la tolérer (Fitta, 2017).
- ❖ **l'huile de pépins de raisin** : L'huile de pépins de raisin est une huile fluide, de saveur douce, de couleur claire et inodore. Elle provient des régions viticoles du midi de la France et en Italie. Elle est riche en acide gras essentiel linoléique (Fitta, 2017).
- ❖ **l'huile de noix** : L'huile de noix est une des rares huiles de fruits oléagineux consommée en France, avec l'olive et la noisette. De couleur jaune clair à verdâtre, elle est surtout recherchée pour son goût exceptionnel. Elle contient les deux acides gras essentiels en grande quantité, ce qui est un atout rare. Sa richesse en acide alpha-linolénique en fait une huile qui rancit vite. Il vaut donc mieux l'acheter en petits conditionnements (Fitta, 2017).
- ❖ **l'huile d'olive** : L'huile d'olive revêt plusieurs caractéristiques la rendant très intéressante sur le plan nutritionnel. Elle résiste très bien à la friture, sa richesse en acide oléique lui confère un rôle dans la lutte contre les maladies cardio-vasculaires. Comme le montre les études sur la diète méditerranéenne, elle a un effet hypocholestérolémiant, elle gêne aussi l'agrégation plaquettaire au niveau des vaisseaux sanguins et réduit ainsi les risques de thrombose artérielle, l'huile d'olive a aussi un effet bénéfique sur les fonctions digestives notamment en régulant le transit intestinal, et en favorisant la sécrétion de bile. De toutes les huiles, c'est la mieux absorbée par l'intestin (Fitta, 2017).

1.2.2.2. Les huiles usées de cuisson comme source de biodiesel

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 (fitta, 2017).

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 inférieures à celui du diesel (fitta, 2017).

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 (fitta, 2017).

1.2.2.3. Propriétés physiques et chimiques des huiles

a. Propriétés physiques

➤ Masse volumique

La masse volumique des huiles végétales est supérieure à celle du gazole (environ 10 %). Mais cela n'a que peu d'effet sur le comportement du moteur ou du brûleur. Toutefois, le réglage du débit de carburant devra s'effectuer en prenant en compte cette différence de masse volumique et le fait de sa variation avec la température (Fitta, 2017).

➤ Viscosité

La viscosité est la caractéristique d'être plus ou moins fluide de l'huile ou en d'autres termes sa résistance au pompage ou au passage au travers d'un orifice. La température exerce une grande influence sur la viscosité. Si la température de l'huile augmente, celle-ci devient plus fluide et la viscosité diminue (Boudjemaa et al., 2015).

➤ **Teneur en eau**

La teneur en eau désigne le pourcentage d'eau contenue dans l'huile. Il est responsable de la corrosion au niveau de la chambre de combustion (Boudjemaa et al., 2015).

➤ **Les points de trouble et d'écoulement**

Ces deux caractéristiques déterminent principalement le comportement à froid du carburant. Le point de trouble (ou Cloud Point, en anglais) est la température à laquelle, un produit refroidi dans des conditions normalisées commence à présenter des cristaux. Sa valeur détermine la tendance du produit à colmater les filtres (Mostafa, 2013).

Quant au point d'écoulement (ou Pour Point), il représente la température la plus basse à laquelle un produit refroidi dans des conditions normalisées est susceptible de couler encore. Il détermine les conditions de stockage, de transport, de « pompage » du carburant. Plus une huile végétale est saturée, plus ces deux caractéristiques présentent des valeurs élevées. C'est le cas de certaines huiles saturées (palme, coprah), solides à température ambiante (en général). A l'opposé, des huiles insaturées telles les huiles de colza et de coton ont des points de trouble et d'écoulement relativement bas (Mostafa, 2013).

b. Propriétés chimiques

➤ **Nature des acides gras de l'huile**

La nature et les teneurs en acides gras des huiles déterminent pour une grande part leur aptitude à brûler correctement dans un moteur. L'influence de la nature des acides gras sur leur qualité en tant que carburant a été mise en évidence. Les huiles saturées présentent une meilleure qualité de combustion (faible temps d'évaporation, faible délai d'inflammation, moins de dépôts) que les huiles insaturées. La qualité de combustion décroît avec l'insaturation. La teneur en acides gras saturés n'est pas cependant un critère suffisant pour définir la qualité de carburant d'une huile végétale. Par ailleurs, la nature des acides gras des huiles végétales détermine leur tendance à la polymérisation. Ce phénomène qui intervient plus souvent avec les huiles insaturées, peut causer le colmatage des crémaillères pilotant l'injection du carburant (Boudjema et al., 2015).

➤ **Indice d'iode**

C'est le nombre de grammes d'iode fixé par 100 g de corps gras. Il caractérise l'insaturation de l'huile (nombre de doubles et de triples liaisons). Plus l'huile est insaturée, plus son indice

d'iode est élevé. Un indice d'iode faible (huile saturée) est favorable à une bonne combustion. Cependant un indice d'iode trop faible peut conduire à des caractéristiques à froid défavorables pour un usage « carburant » (Fitta, 2017). La connaissance de l'indice d'iode (quantité d'iode susceptible de réagir sur les liaisons des acides gras) permet de porter un premier jugement sur l'aptitude à la combustion de l'huile (Boudjemaa et al.,2015).

➤ **Indice de saponification**

C'est la quantité de potasse, exprimée en milligrammes, nécessaire pour saponifier un gramme de corps gras. (Fitta, 2017) .Une valeur élevée peut orienter cette huile vers la fabrication du savon. C'est aussi un moyen d'évaluer la longueur des chaînes grasses d'une huile. Et d'évaluer la masse molaire (Boudjema et al., 2015).

➤ **Indice d'acide**

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 (Fitta, 2017).

➤ **Indice de peroxyde**

Il permet d'apprécier le degré d'oxydation d'une huile. Plus une huile est insaturée, plus elle est sensible à l'oxydation ; Il croît avec l'insaturation de l'huile. Des études indiquent qu'il existe pour certaines huiles, une plage d'indice de peroxyde où l'indice de cétane augmente avec l'indice de peroxyde (Fitta, 2017).

I.2.3. Méthodes de production de biodiesel

Plusieurs méthodes ont été étudiées pour la production du biodiesel. Ces méthodes ont été élaborées en vue d'atteindre les propriétés et performance que celui du petro-diésel. On distingue quatre méthodes de production de biodiesel

1.2.3.1. Microémulsion

Une microémulsion est formée spontanément lors d'un mélange de deux liquides normalement non miscibles souvent en combinaison avec un (ou plusieurs) tensioactifs (petite molécule amphiphile) ionique ou non ionique. C'est une dispersion isotrope, claire ou translucide et thermodynamique stable (Hamad, 2009).

Le diamètre des gouttelettes d'une microémulsion est dans la gamme de 100 à 1000 Å°. on peut envisager un mélange d'une huile végétale, d'un ester et d'un dispersant (co-solvant), ou d'une huile végétale, d'un alcool (méthanol, éthanol ou le 1-butanol) et d'un tensioactif, avec ou sans gazole en raison de leur teneur en alcool, les microémulsions ont des chaleurs de combustions volumétriques plus faibles que le carburant diesel mais les alcools ont des chaleurs de vaporisation latente élevées et tendent à refroidir la chambre de combustion, ce qui permet de réduire le dépôt de carbones (Hamad, 2009).

1.2.3.2. Pyrolyse

Il s'agit de la décomposition d'un produit organique pour en donner d'autres produits sous l'effet de la chaleur seule ou aidée par un catalyseur. Il est possible d'effectuer la pyrolyse des huiles végétales. La chimie de la pyrolyse est difficile à interpréter vu le nombre de voies chimiques que la réaction peut confronter ainsi que la variété de produits pouvant être obtenus. Généralement, la décomposition thermique de ces structures passe via la formation de radicaux libres ou perdes des ions cabanions. Les réactions suivantes montrent le Mécanisme de la décomposition thermique lors de la pyrolyse (Bouti et all., 2017).

La figure I-2 présente le mécanisme de la décomposition thermique lors de la pyrolyse.

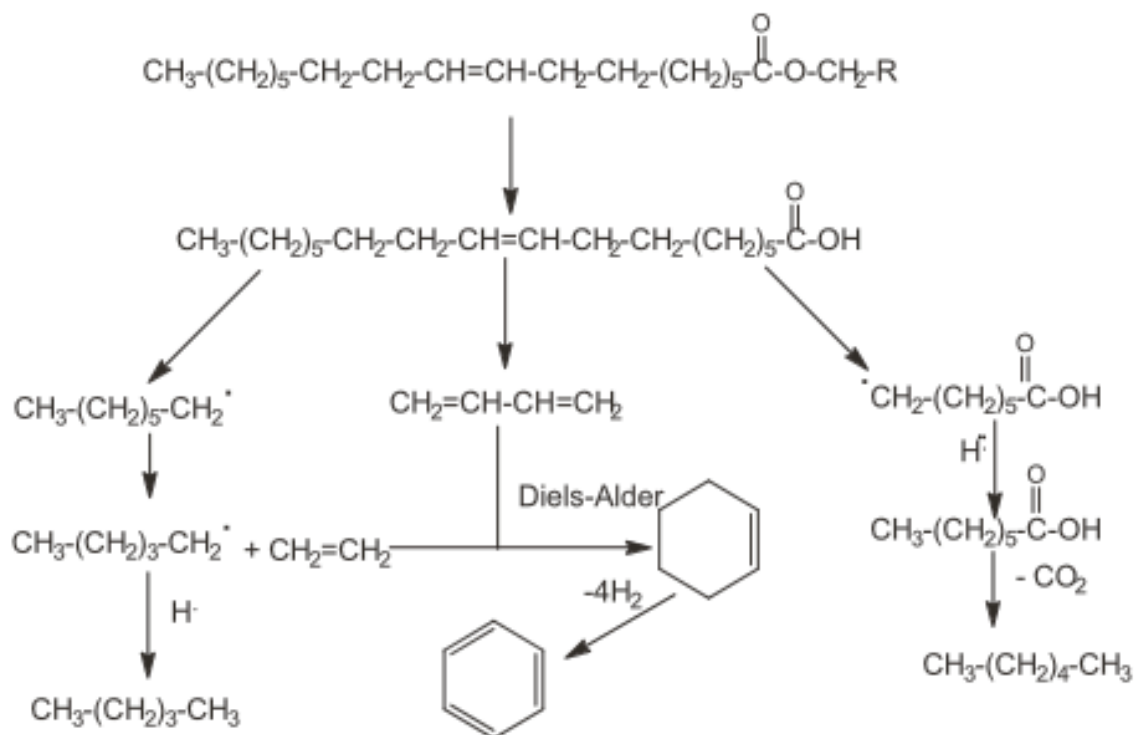


Figure I-2 : Mécanisme de la décomposition thermique

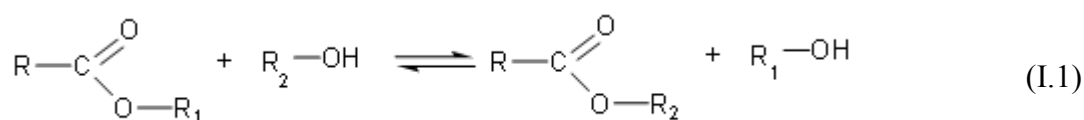
I.2.3.3. Dilution

Une autre méthode pour utiliser l'huile végétale en tant que carburant, est la dilution. Cette dernière peut être accomplie avec le carburant diesel, un solvant ou de l'éthanol. La dilution de l'huile de tournesol avec le diesel dans un rapport 1/3 en volume a été étudié et testé par Zeijewski et autres. Ils ont conclu que le mélange ne peut pas être recommandé pour une utilisation à long terme dans les moteurs diesel à injection directe en raison des graves problèmes de collage et cokéfaction des injecteurs (Bouti et al., 2017).

I.2.3.4. Transestérification

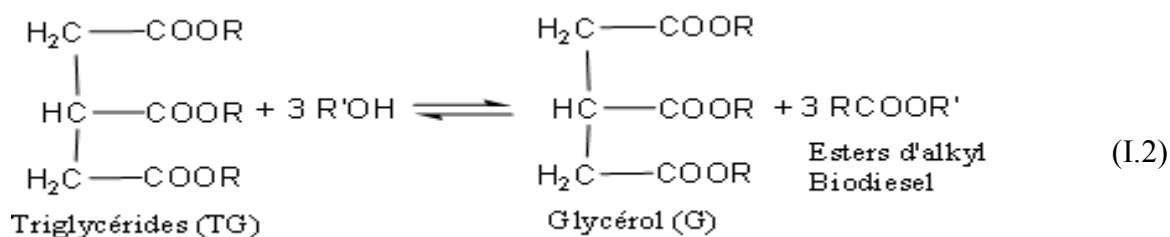
La transformation des huiles ou des graisses en esters éthyliques, méthyliques ou encore alkyliques, permet de réduire la masse moléculaire à un tiers de sa valeur initiale, de réduire à la fois la viscosité et la densité et d'augmenter la volatilité. Cette réaction a été l'objet d'études intenses et les recherches ont montré que ce procédé est influencé par plusieurs paramètres, à savoir la nature du catalyseur, le type d'alcool, le rapport molaire alcool/triglycérides, la température, la présence d'acides libres et d'eau, la vitesse d'agitation et enfin, le temps de la réaction (Aboïna, 2009).

L'équation (I.1) donne la réaction de transestérification



Dans notre cas, il s'agit de la réaction entre le triglycéride contenu dans une huile végétale avec un alcool pour former le glycérol et un mélange de mono esters utilisés comme biocarburant. La réaction de formation du biodiesel lors de la transesterification avec un alcool se fait comme suit (Hamad, 2009).

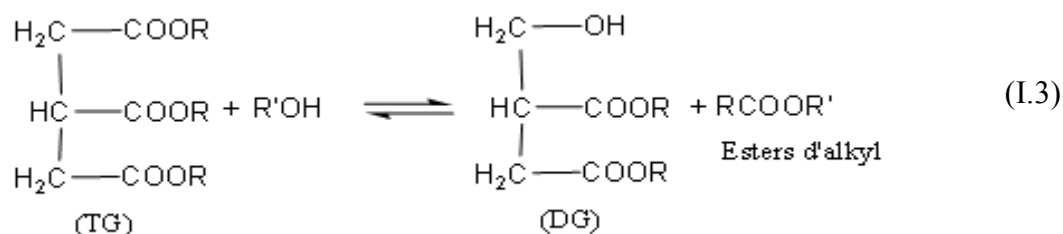
L'équation (I.2) présente la réaction de transesterification des triglycérides avec un alcool

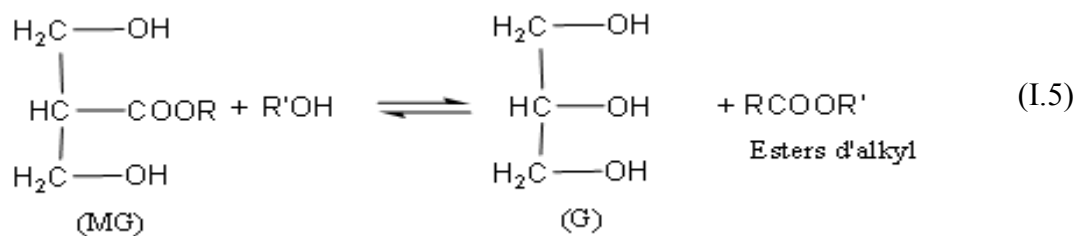
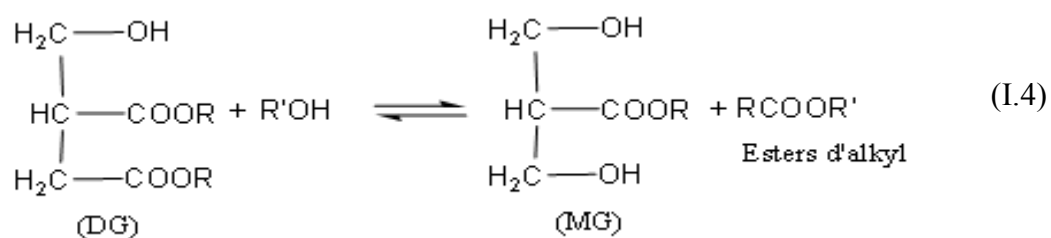


Elle est catalysée aussi bien par les acides que par les bases. Elle est favorisée par une augmentation de température, un excès d'alcool ou lorsque les conditions opératoires permettent la décantation du glycérol (Hamad, 2009).

1.2.3.4.a. Mécanisme de la réaction

Les relations données aux équations (I.3), (I.4) et (I.5) nous montrent le mécanisme de réaction transesterification.





La réaction de transestérification est chimiquement équilibrée. Les réactions données aux équations (I.3) et (I.4) sont rapides car les fonctions esters primaires sont transestérifiées en premier, la réaction donnée à l'équation (I.5) est plus lente. En catalyse basique, le mécanisme est donné par la figure I-3

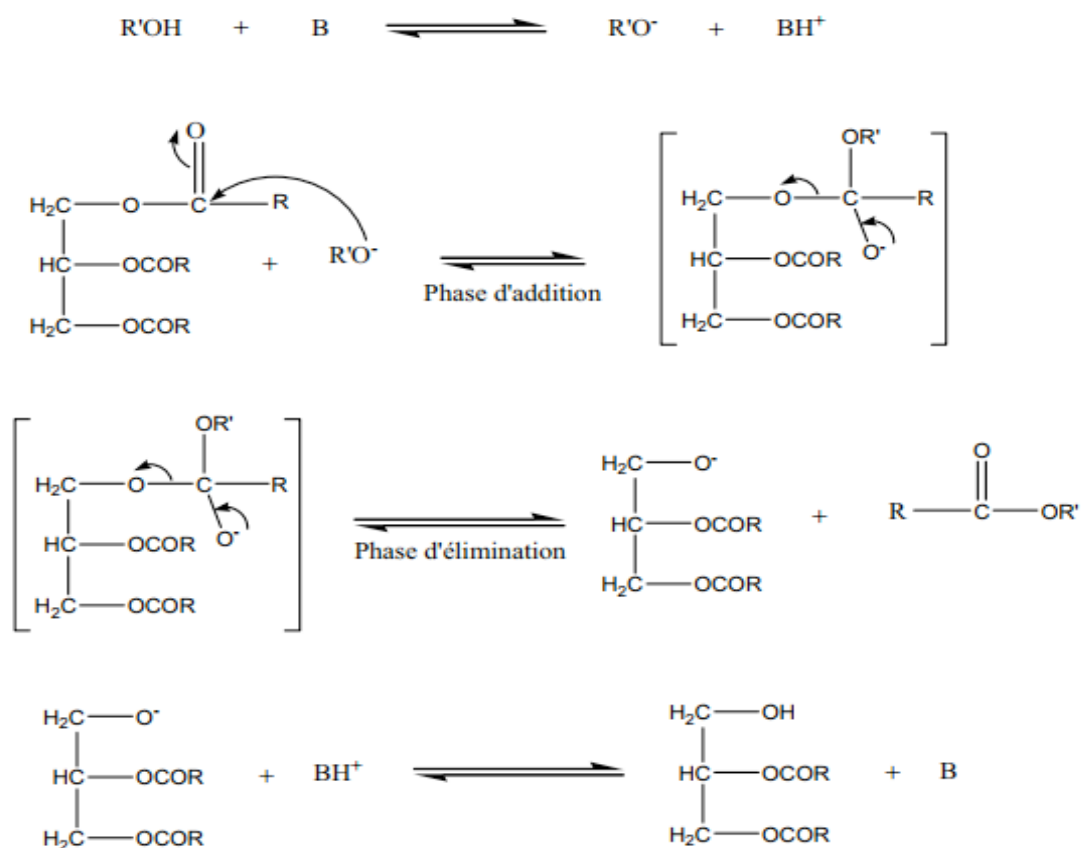


Figure I-3 : Mécanisme de la réaction de transesterification d'huile végétale par le méthanol catalysée par une base

Il consiste d'abord en une attaque nucléophile du carbonyle (du triglycéride) par l'anion alcoolate pour former un carbanion intermédiaire (phase d'addition). Puis, départ nucléofuge lors du rabattement du doublet de l'oxygène (phase d'élimination). L'alcoolate est régénéré dès l'apparition d'une fonction alcoolate du glycérol. Avec le NaOH, le KOH, le K_2CO_3 ou d'autres catalyseurs similaires, l'alcoxyde formé est souvent identifié comme l'espèce catalytique. La troisième réaction (mono donne l'ester) semble être l'étape déterminante de la réaction car les mono glycérides sont des intermédiaires plus stables que les di glycérides (Hamad, 2009).

I.2.3.4.b. Les principaux paramètres de la réaction de transesterification

Certains facteurs peuvent jouer sur la vitesse de la réaction et la composition du mélange à l'équilibre. Il s'agit entre autres de la catalyse, de la température, de la composition initiale du milieu, de la nature des réactifs (Bouti et al., 2017).

❖ **Types de Catalyse** : Dans le cas de la réaction de transesterification, la catalyse

basique est beaucoup plus rapide que la catalyse acide. Ainsi, les temps de réaction varient de 3 à 48 heures avec un catalyseur acide. Les Catalyseurs basique les plus utilisés : NaOH, KOH. Les catalyseurs acides les plus utilisés sont les acides minéraux HCl, H₂SO₄, H₃PW₁₂O₄₀ et les acides sulfoniques : l'acide para toluène sulfoniques

- ❖ **Le rapport alcool/huile** : La stoechiométrie de la réaction de transestérification montre que le nombre de moles d'alcool soit le triple de celui des triglycérides. Donc au minimum il faut doubler le nombre de moles de l'un des réactifs. Pour différentes raisons l'alcool est pris en excès ; le rapport molaire alcool/huile est de 6 au minimum. La littérature montre que ce rapport est très variable selon la nature de l'huile et du catalyseur utilisé.
- ❖ **La nature des réactifs** : Le méthanol a une meilleure réactivité que l'éthanol mais son pouvoir a solubilisé l'huile est moindre d'où une limitation du rendement due au transfert de masse. L'huile est beaucoup plus soluble mais cette dernière est moins réactive que le méthanol ce qui a un impact positif sur le rendement mais négatif sur la vitesse. Cet avantage sur le rendement se trouve par ailleurs affecter par le fait que le mélange obtenu après la réaction faite avec l'éthanol forme une forte émulsion et pose donc des difficultés lors de la séparation. Une technique suggère de mélanger éthanol et méthanol pour profiter des avantages de chacun des deux alcools.
- ❖ **La température et la pression** : La plupart des réactions de transestérification sont conduites au voisinage de la température d'ébullition de l'alcool utilisé lorsque la catalyse est basique. Les températures d'ébullition du méthanol et de l'éthanol étant respectivement de 65 °C et 78 °C, les réactions sont réalisées généralement à 60 °C avec du méthanol et à 70-75 °C avec de l'éthanol. Les différentes études de la réaction de transestérification d'huiles végétales à des températures plus faibles montrent que la cinétique est ralentie au début de la réaction. Toutefois, elle n'agit pas sur l'équilibre thermodynamique de la réaction : en fin de réaction (pour un temps infini), quelle que soit la température, le milieu réactionnel possède la même composition. A titre d'exemple, après 1 h de réaction de l'huile de soja avec le méthanol, les rendements en esters méthyliques sont identiques pour des températures de 60 °C et 45°C et très légèrement inférieurs pour une température de 32 °C. Par contre, après 6 min de réaction à 60 °C, 45 °C et 32 °C, les rendements sont respectivement de 94 %, 87 % et 64 % (Richard, 2011).
- ❖ **L'agitation** : Il est connu dans les réactions chimiques que l'agitation a un effet positif sur la vitesse dans la mesure où elle favorise l'homogénéité du milieu et donc

le contact entre les différents réactifs.

I.3.3. Les alcools

L'alcool est l'un de deux réactifs mis en jeu lors de la réaction de transesterification. Dans notre présente étude, nous utiliserons l'éthanol (Aboina, 2009).

I.3.3.a. Le méthanol

Le méthanol de formule CH_3OH est un produit chimique très toxique résultant de la synthèse du dihydrogène avec le monoxyde de carbone. Il fond vers $-95\text{ }^\circ\text{C}$, bout à $64,7\text{ }^\circ\text{C}$ et à une densité de 0,79 à la température de $20\text{ }^\circ\text{C}$.

Peu soluble mais très réactif, le méthanol est utilisé dans beaucoup de synthèses dont celle des EMHV. A cet effet, il doit respecter les recommandations ci-dessous (Aboina, 2009):

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

I.3.3.b. L'éthanol

De la classe des alcools primaires, l'éthanol de formule $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OH}$ à usage des boissons et usage industriel, est obtenu par fermentation de solutions sucrées, naturelles (jus de raisin, canne à sucre, etc.) ou artificielles (hydrolyse de l'amidon).

La majeure partie de l'éthanol à usage industriel est synthétisée à partir de l'éthanal ou de l'éthylène issu du pétrole (Aboina, 2009).

L'éthanol a une température de fusion de $-114,1\text{ }^\circ\text{C}$, une température d'ébullition de $78,3\text{ }^\circ\text{C}$ et une densité de 0,789 à $20\text{ }^\circ\text{C}$. L'éthanol est plus soluble mais moins réactif que le méthanol, ce qui a un impact positif sur le rendement mais négatif sur la vitesse lors des réactions de transesterification (Aboina, 2009).

I.2.4. Etapes de production du biodiesel

a. 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 séparée dans de différentes cuves par la suite, mélangés dans la cuve d'huile (Bouti et al., 2017).

b. 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 un autre état d'ester en changeant ses propriétés physico-chimiques : la viscosité, la densité, la masse molaire (Bouti et al., 2017).

c. Etape de décantation

Après la formation des esters au cours de la transestérification, une étape de décantation du produit est nécessaire pour séparer le biodiesel du glycérol. Le glycérol plus dense que le biodiesel se condense dans la partie basse. La décantation peut s'effectuer dans le réacteur par gravité, ou dans des décanteurs statiques ou par des centrifugeuses pendant deux à trois heures de temps (Bouti et al., 2017).

d. Etape de lavage

Une étape de purification de l'ester consiste à éliminer les impuretés telles que le glycol résiduel, l'excès d'alcool, les traces de catalyseurs, savons et sels formés par la catalyse homogène. Cette opération s'effectue par lavage du biodiesel à l'eau. Une purification poussée des esters est réalisable par passage sur une colonne remplie d'un absorbant sélectif ou un lit de résines échangeuses d'ions. La distillation de type flash sous vide assure également la pureté de l'ester (Bouti et al., 2017).

e. Etape de séchage

Après lavage du biodiesel à l'eau, l'opération de séchage permet d'évacuer l'eau résiduelle (Bouti et al., 2017)

La figure I-4 présente le schéma des procédés de production du biodiesel

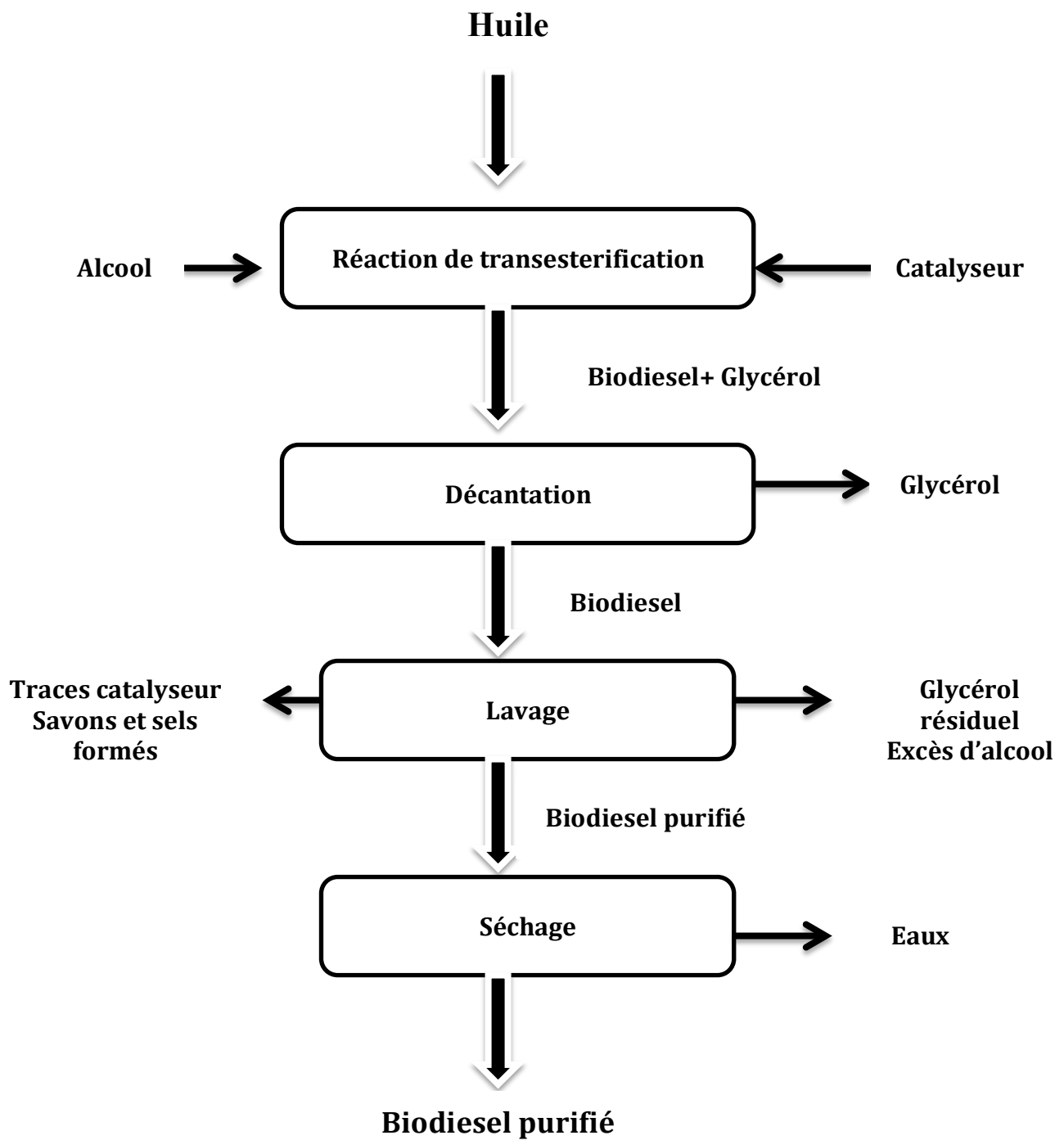


Figure I-4 : Schéma de procédé de production du biodiesel

I.2.5. Caractéristiques 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 (Fitta, 2017).

a. La viscosité

Comme indice de cétane, la viscosité augmente avec le nombre de carbone et diminue avec le degré d'insaturation. Une plus grande viscosité cinématique créerait des problèmes comme des dépôts dans le moteur. La transestérification favorise donc une diminution de la viscosité de l'huile à des valeurs généralement comprises entre 4 à 6 mm²/s (Fitta, 2017).

b. Le pouvoir calorifique

Le pouvoir calorifique indique si un biodiesel est adapté à brûler dans un moteur diesel. Le pouvoir calorifique augmente avec la longueur de la chaîne carbonée. En utilisant des lipides extraits de microalgues hétérotrophes, en présence de H₂SO₄ dans le méthanol ont obtenu un biodiesel avec un pouvoir calorifique de 41 MJ/kg, valeur se trouvant dans la gamme du carburant diesel (40-45 MJ/kg) (Mostafa, 2013).

c. Le point trouble et le point d'écoulement

Les propriétés d'écoulement à froid sont des paramètres importants lors de la production de biodiesel pour les pays nordiques comme le Canada et pourraient être évaluées par le point trouble et le point d'écoulement. La diminution de la température pourrait conduire à la formation de cristaux visibles dans le biodiesel à une limite de température appelée point trouble.

La température du point trouble diminue avec la fraction molaire de composés non saturés et augmente légèrement avec la longueur de la chaîne carbonée. Le point d'écoulement est défini comme la température à laquelle le biodiesel ne coule plus. Habituellement, les points de trouble et d'écoulement augmentent en fonction du rapport volumique de biodiesel dans le carburant pétro-diesel.

Un niveau élevé de composés polyinsaturés dans le biodiesel de micro algues pourrait être un avantage en termes de propriétés à froid pour un mélange de biodiesel micro algues / pétro

diesel dans des climats froids (Fitta, 2017).

d. L'indice de cétane

L'indice de cétane est un indicateur de qualité de rallumage d'un carburant qui augmente avec le nombre de carbone et diminue avec le nombre de liaisons de carbone insaturées. Par conséquent, un biodiesel avec une insaturation élevée comme le biodiesel issu des micro algues aurait un indice de cétane plus faible que celui du biodiesel saturé. Selon nos connaissances, aucune mesure de l'indice de cétane du biodiesel des micro algues n'a été effectuée. Cependant, certaines études ont estimé l'indice de cétane de nombreuses espèces de microalgues en fonction de leur teneur en FAME et ont trouvé des valeurs variant de 39 à 54, tandis que l'indice de cétane du carburant pétro-diesel se situe entre 47 et 51 (Fitta, 2017).

e. L'oxydation

L'oxydation du biodiesel pourrait se produire lorsque les FAME sont en contact avec l'oxygène et sont transformés en hydrogénoperoxydes, aldéhydes, acides et autres composés oxygénés, ce qui pourrait former des dépôts dans le moteur. L'oxydation du biodiesel augmente en fonction du degré d'insaturation. La stabilité à l'oxydation des lipides de micro algues est un réel problème qui peut être surmonté par l'ajout d'antioxydants si le mélange de biodiesel est stockée plus de quelques mois (Fitta, 2017).

f. Le pouvoir lubrifiant

La définition de la lubricité du diesel est influencée par sa viscosité, son acidité, sa teneur en eau et les composés soufrés. Même avec des additifs, le frottement mesuré (pas d'unité déclarée) du biodiesel (0,114 et 0,117) est inférieur à celui du diesel (0,238 et 0,210) pour les températures de 25 et 60 °C. Par conséquent, un avantage de l'ajout de biodiesel ayant une faible teneur en soufre dans du pétro-diesel conventionnel est d'améliorer sa lubrification (Mostafa, 2013).

Chapitre II : Matériels et méthodes

II.1. Introduction

Le but poursuivi dans ce chapitre est de présenter les différents matériels et méthodes utilisés qui nous ont permis d'obtenir le biodiesel.

II.2. Matériels

II.2.1. Echantillonnage et préparation de l'échantillon

Nous avons utilisé les matériels suivants pour l'échantillonnage et la préparation de notre échantillon :

- la verrerie de laboratoire
- le statif ;
- le papier filtre ;
- le barreau magnétique et ;
- la plaque chauffante.

II.2.3. Caractérisation de l'échantillon

Pour la caractérisation de l'échantillon, nous avons utilisé les matériels ci-après :

- la verrerie de laboratoire ;
- le bain marie et ;
- l'agitateur magnétique ;

II.2.4. Production du biodiesel

Pour arriver à produire le biodiesel, nous avons utilisé comme matériels :

- la verrerie de laboratoire ;
- le montage à reflux et ;
- la plaque chauffante ;

II.2.5. Réactifs et autres équipements

Les réactifs utilisés dans le cadre de notre travail sont les suivants :

- l'huile végétale usée
- l'hydroxyde de potassium (KOH) ;
- l'hydroxyde de sodium (NaOH) ;
- l'acide sulfurique (H_2SO_4) ;
- l'acide chlorhydrique (HCl) ;
- l'eau distillée ;
- l'iodure de potassium (KI) ;
- l'éthanol (CH_2OH) ;
- le thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$) ;
- l'amidon ;

- le chloroforme et ;
- l'acide acétique.

II.3. Méthodes expérimentales

II.3.1. Echantillonnage et préparation de l'échantillon

L'huile usagée utilisée a été recueillie dans un ménage, c'est une huile de soja utilisée pour la friture de différents aliments. Elle a été recueillie dans un récipient d'une capacité de 10 litres.

Après l'échantillonnage, l'huile a été soumise à un prétraitement qui consiste à la filtrer afin d'éliminer les impuretés qu'elle contenait et cela de la manière suivante : commencer par prélever 600 ml d'huile ensuite placer un papier filtre sur l'entonnoir et enfin laisser filtrer pendant 48 heures en la recueillant dans une bouteille.

Après la filtration, nous avons lavé l'huile avec de l'eau afin d'éliminer les matières mucilagineuses qui peuvent s'y trouver. Cette opération s'est faite de la manière suivante : il faut commencer par chauffer l'eau à une température de 65 °C et prendre une quantité d'eau (30 % de la masse de l'huile), la mélanger à l'huile et l'homogénéiser pendant 30 minutes et enfin la laisser décanter pendant quelques minutes. L'équation (II.1) donne la relation de la détermination du rendement

$$Rendement = \frac{Poids\ de\ l'huile\ lavée}{Poids\ de\ l'huile\ brute} \times 100 \quad (II.1)$$

II.3.2. Préparation de l'alcool

Nous avons produit l'alcool en utilisant comme matières premières le sucre, l'eau et la levure et cette production s'est faite de la manière ci-après : nous avons pris 596,114 g de sucre que nous avons mélangé dans 2980 ml d'eau et ensuite prendre 5,96 g de levure pour le mélanger à l'eau sucrée. Il faut laisser le mélange fermenter pendant 7 jours et après cette fermentation faire la distillation en récupérant l'alcool.

La figure II-1 illustre le montage de production de l'alcool.



Figure II-1 Montage pour la production de l'éthanol

II.3.3. Caractérisation des huiles

a. Indice d'acidité

L'Indice d'Acidité (Ia) correspond au nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium (potasse caustique) nécessaire pour neutraliser les acides gras libres présents dans 1 g de corps gras. Le principe est un simple dosage acido-basique, utilisant un indicateur coloré pour marquer l'équilibre. L'équation (II.2) donne la formule pour la détermination de l'indice acide

$$Ia = \frac{Mm_{KOH} \times V_{KOH} \times C_{KOH}}{m_{Huile}} \quad (II.2)$$

Mm_{KOH} : masse molaire de KOH (56 g.mol⁻¹)

V_{KOH} : volume de la solution KOH utilisé (ml)

C_{KOH} : concentration exacte de la solution titrée de KOH (mol.l⁻¹)

m_{huile} : masse de la prise d'essai (g)

On commence par prélever un volume de 25 ml de KOH titrée à 0,5 mol.l⁻¹ que l'on place dans une burette de 25 ml puis on prélève 2 ml d'huile dans un Bechet de 100 ml ; ensuite mélanger les 2 ml avec 10 ml d'éthanol, y ajouter 2 à 3 gouttes de phénolphtaléine ; en fin Commencer le dosage jusqu'à ce que la coloration vire au rose cela indique le point d'équivalence. On fini par prélever le volume utilisé lors du dosage pour l'utiliser dans la

relation de l'équation (II.2).

b. Indice de saponification

Le dosage de l'indice de saponification s'effectuera par le principe de dosage en retour. On fait réagir à chaud une solution de corps gras avec un excès de KOH. Cet excès est ensuite dosé par une solution d'acide chlorhydrique (HCl). Si un corps gras est porté à ébullition en présence de KOH, les esters se saponifient. Il s'agit d'une réaction totale et lente à température ambiante ; elle nécessite 30 à 60 minutes à l'ébullition douce. Le KOH réagit avec les acides gras libérés pour former un savon. La relation de l'équation (II.3) donne la formule de la détermination de l'indice de saponification.

$$I_s = \frac{V_o - V_{eq} \times 20}{V_{ech}} \quad (II.3)$$

Il faut peser approximativement 2 g d'huile dans l'erlenmeyer (Vech) ; Y ajouter 20 ml de NaOH alcoolisé 0.5N et un barreau magnétique puis agiter le mélange. après porter au bain marie bouillant pendant 30 minutes notre mélange d'huile et de NaOH alcoolisé et laisser refroidir puis doser 10 ml du contenu du ballon à l'aide de la solution d'acide chlorhydrique 0.5N en utilisant comme indicateur coloré la phénolphthaléine. Soit V_{eq}, le Volume équivalent obtenu ; ensuite reprendre la même opération, dans les mêmes conditions mais sans la matière grasse et noter V₀, le volume équivalent du blanc trouvé.

c. Teneur en eau

Le but de cette opération est de déterminer la quantité d'eau contenu dans une matière après l'avoir chauffée à une température légèrement supérieure à 100 °C.

L'équation (II.4) reprise dans la relation donne la formule qui permet à déterminer la teneur en eau

$$\%H_2O = \frac{(P_b + P_e) - P_{ae}}{P_e} \times 100 \quad (II.4)$$

où :

%H₂O : la teneur en eau ;

P_b : le poids du bécher vide de 100 g;

P_e : la prise d'essai ;

P_{ae} : poids du bécher contenant de l'huile de friture après étuvage

Faire la pesée de 2 à 5g de l'échantillon dans un bécher de 100 ml préalablement taré ; le placer dans l'étuve à 105 °C pendant 4 heures ; puis retirer l'échantillon de l'étuve et le placer dans le dessiccateur durant 5 minutes et en fin faire la pesée de nouveau.

d. Densité

Le mode opératoire à suivre est le suivant :

Commencer par la mesure du poids P_0 du ballon vide et faire la mesure de l'huile dans un ballon jusqu'au trait de jauge et en fin la prise de poids P_x après la mise au trait. La relation (II.5) nous donne l'équation qui nous aide à déterminer la densité.

$$d = \frac{\rho}{\rho_{ref}} \quad (II.5)$$

$$\rho = P_x - P_0 / 0.2$$

$\rho_{\text{réf}} = 1000 \text{ g/l}$, la masse volumique d'eau prise comme liquide de référence.

e. Détermination de la viscosité

Pour objectif de calculer la viscosité cinématique ($^{\circ}\text{E}$), la méthode de l'écoulement d'Engler est efficace. On laisse l'huile dans une ampoule à décanter s'écouler goutte à goutte, à l'aide d'un chronomètre on mesure le temps d'écoulement de la première goutte jusqu'à la dernière goutte. Et on fait de même pour l'eau distillée, puis on applique la relation (II.6) donnée par la formule :

$$\text{Viscosité cinématique } ^{\circ}\text{E} = \frac{\text{temps d'écoulement de l'huile}}{\text{temps d'écoulement de l'eau distillée}} \quad (II.6)$$

$$v = 0,0731 \times ^{\circ}\text{E} - \frac{0,0631}{^{\circ}\text{E}} \quad (II.7)$$

f. Détermination de l'indice d'iode

C'est un paramètre très important qui entre en jeu avec l'indice de saponification dans la détermination de pouvoir calorifique ainsi que de l'indice de cétane. Cet indice est calculé par la formule donnée à l'équation (II.8)

$$I_2 = \frac{(V - V_t) \times 12,7}{PE} \quad (\text{II.8})$$

Il faut peser 0,25 g d'huile dans un flacon à col rodé et le dissoudre dans 15 ml de chloroforme en ajoutant 25 ml d'acide acétique ; puis fermer le flacon et agiter lentement et après le placer à l'abri de la lumière pendant 2h ensuite ajouter 20 ml de KI à 10 % et 150 ml d'eau distillée. Commencer le Titrage avec le $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N jusqu'à la coloration jaune verdâtre après le virage ajouter 2 ml de la solution d'amidon et continuer à titrer avec le $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N jusqu'à la disparition de la coloration bleue.

Avec V le volume de la solution témoin, V_t le volume de la solution titrant et PE la prise d'essai de l'huile.

g. Détermination de l'indice de cétane

Il représente la quantité de cétane dans un mélange cétane-alphaméthylnaphtalène qui donne des propriétés d'auto-inflammation identiques à celles du gazole. La façon la plus rapide pour la détermination de cet indice est l'utilisation de l'équation de Klopfenstein à partir de l'indice d'iode et celui de saponification. L'équation (II.9) nous donne la relation qui nous permet de déterminer l'indice de cétane

$$I_c = 46,3 + \frac{5456}{I_s} - (0,225 \times I_2) \quad (\text{II.9})$$

h. Détermination de la masse molaire de l'huile de friture

Pour le calcul de la quantité des différents réactifs lors de la réaction d'estérification et de transestérification, la détermination de la masse molaire de l'huile de friture s'est avérée très importante. Cette masse a été déterminée par l'expression donnée à la relation (II.10) :

$$M_m = \frac{1 - \frac{I_a}{I_s}}{I_s - I_a} \times 56 \times 3000 \quad (\text{II.10})$$

i. Calcul de la quantité de réactifs

L'expérience a été réalisée avec une prise d'essai de 45g d'huile usagée. La quantité correspondante d'alcool est obtenue en utilisant les formules suivantes :

Calcul du nombre de moles d'huile usagée

- ◆ Nous avons utilisé la formule reprise dans la relation (II.11):

$$n = \frac{\text{masse huile usagée}}{\text{Masse molaire de l'huile usagée}} \quad (\text{II.11})$$

- ◆ calcul de la quantité d'alcool

$$n(\text{éthanol}) = n(\text{huile}) \times X$$

Où X est le ratio

Connaissant la masse molaire de l'éthanol qui est de 46 g/mol, la masse de l'éthanol sera calculée comme suit :

$$m(\text{éthanol}) = n \times 46$$

Il est toujours nécessaire de prendre l'alcool avec un excès.

Nous avons pris 1% de concentration du catalyseur par rapport à la masse de l'huile.

II.3.4. Production du biodiesel

Il est question dans cette section de décrire la manière dont le biodiesel a été produit en utilisant la méthode de taguchi tout en commençant par l'Estérification.

a. Estérification

L'estérification de l'huile de cuisson usée (HCU) se fait en utilisant le H_2SO_4 comme catalyseur. Un mélange de 2 % de catalyseur H_2SO_4 concentré en fonction du volume de l'huile utilisée, et d'éthanol (rapport huile-éthanol de 1/24) sera placé dans la cuve qui jouera le rôle de réacteur. On fait ensuite refluer le mélange dans un mélangeur durant 1 heure avec une température de réaction de 70 °C. Après réaction, le mélange sera placé dans un décanteur. Le mélange sera ensuite agité et laissé au repos pendant 1h30 minutes pour former deux couches. La partie du fond (aqueuse) sera rejetée et la partie supérieure sera placée dans un autre réacteur pour poursuivre le processus de transestérification. Le rendement d'estérification est donné par la formule (II.12) :

$$\text{Rendement} = \frac{\text{poids de l'huile esterifiée}}{\text{poids de l'huile brute}} \times 100 \quad (\text{II.12})$$

b. Analyse de taguchi

La méthode de Taguchi fait une utilisation spécifique de la technique des plans d'expériences.

○ Choix des facteurs

Les facteurs capables d'influencer le rendement de production sont : la vitesse d'agitation, le temps d'agitation, le type de catalyseur, la température, le ratio huile/alcool, la concentration du catalyseur, etc.

Les facteurs contrôlables pour cette étude sont : la température, le temps d'agitation, le type de catalyseur, le ratio huile/alcool. Nous les avons choisis à cause de l'indisponibilité de certains appareils et faute de temps.

Le tableau II-1 représente les facteurs et les paramètres choisis que nous avons choisis pour nos expériences.

Tableau II-1 : Paramètres choisis et niveau

Niveau	Température	Temps agitation	Type catalyseur	Ratio huile/alcool
1	60	30	H2SO4	1/3
2	65	40	KOH	1/6
3	70	60	NaOH	1/9

c. Plan expérimental

Les expériences ont été planifiées à l'aide du logiciel minitab version 19 selon le plan orthogonal L9 de taguchi. Les expériences planifiées sont reprises dans le tableau II-3

Tableau II-2 : Expériences planifiées selon le plan orthogonal L9 de taguchi

Température	Temps d'agitation	Type catalyseur	Ratio huile/alcool	Rendement
60	30	1	1/3	
60	40	2	1/6	
60	60	3	1/9	
65	30	2	1/9	
65	40	3	1/3	
65	60	1	1/6	
70	30	3	1/6	
70	40	1	1/9	
70	60	2	1/3	

Où 1,2 et 3 sont respectivement le H_2SO_4 , le KOH et NaOH

Détail expérimental :

Commencer par le prélèvement de 45 g d'huile, le chauffer jusqu'à X °C sous agitation magnétique et prélever Y g du catalyseur, le mélanger avec Z ml d'éthanol, le mettre sous agitation magnétique afin de bien le mélanger, puis mélanger ce dernier avec l'huile à la température de X °C sous agitation magnétique pendant t min, ensuite le mettre sous décantation après 24 heures ; laver le mélange et recueillir le biodiesel après 24 heures du lavage et en fin mettre le biodiesel recueilli dans l'étuve pendant 4 heures afin d'éliminer l'eau qui pourrait s'y trouver.

Où : X : température choisie

Y : quantité du catalyseur

Z : quantité de l'éthanol

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats obtenus dans la production du biodiesel en utilisant le plan d'expérience selon la méthode de taguchi. Ces résultats vont porter sur le lavage de l'huile, la caractérisation des huiles, le rendement du biodiesel avec le plan d'expérience ainsi que la caractérisation du biodiesel.

III.2. Caractérisation de l'huile

Après le lavage à eau, un rendement de 97,775 % a été trouvé à l'aide de la formule donnée ci haut. Le rendement assez élevé traduit la présence négligeable des matières mucilagineuses qui se trouvaient dans l'huile après son utilisation.

La caractérisation des huiles végétales usagées a donné les résultats qui seront présentés dans le tableau III-1 en le comparant à ceux des huiles végétales pures.

Tableau III-1 : Présentation des résultats de la caractérisation des huiles

Caractéristique	Huile Usagée	Huile Pure
Densité	0,899	0,850-0,970
Indice de saponification (mg KOH/g)	273,49	< 200
Indice d'acidité (mg KOH/g)	4,68	< 0,2
Viscosité (mm ² /sec)	29,21	31,5
Teneur en eau (%)	2 %	< 0,1%

Nous pouvons interpréter ces résultats en le comparant à ceux des huiles végétales pures de la manière suivante :

La densité de notre huile est de 0,899 se trouvant ainsi dans la plage des huiles pures, ceci pourrait s'expliquer par le fait que l'huile a été débarrassée des impuretés après la cuisson.

En ce qui concerne l'indice de saponification, il doit être inférieur à 200 mg de KOH/g d'huile (Mutono, 2017) tandis que dans notre échantillon il est au-delà, c'est une conséquence des réactions d'oxydation et de polymérisation qui auraient lieu durant son traitement.

L'indice d'acidité dans notre huile est de 4,68 mg de KOH/g d'huile alors que dans l'huile pure il doit être inférieur à 0,2 mg de KOH/g d'huile (Mutono, 2017). D'après ce résultat nous

pouvons dire que lors de la cuisson le contact vapeur d'eau-huile conduit à la formation des acides gras libres et cela provoque une augmentation de l'acidité.

Nous avons trouvé une viscosité de 29,21 mm²/sec ceci pourrait être attribuée à la présence des composés de polymérisation formés lors de la cuisson.

Nous avons trouvé une teneur en eau de 2 % contrairement à celle des huiles pures qui doit être inférieur à 0,1 %. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que les aliments qui ont été cuits avaient beaucoup d'eau (Mutono, 2017).

III.4. Production du biodiesel

L'estérification a donné le rendement de 98,30 %, L'estérification d'une huile usagée permet d'obtenir une huile de bonne qualité à un faible taux d'acidité sans forcément modifier la longueur de la chaîne carbonée.

L'analyse de taguchi réalisée à l'aide du logiciel minitab 19, nous a conduit à avoir le rendement de production du biodiesel en fonction de 4 facteurs. Le tableau III-2 reprend les résultats du plan de taguchi avec le rendement de production du biodiesel ainsi que le rapport signal bruit et la prévision du rapport signal Bruit.

Tableau III-2 : tableau du rapport SB et Prev1

Température	Temps d'agitation	Type Catalyseur	Ratio	Rendement	Rapport SB1	Rapport SB PREV1
60	30	1	1/3	90,30	39,1138	40,0050
60	40	2	1/6	92,80	39,3510	
60	60	3	1/9	89,14	39,0015	
65	30	2	1/9	93,56	39,4218	
65	40	3	1/3	89,50	39,0365	
65	60	1	1/6	83,20	38,4025	
70	30	3	1/6	84,05	38,4908	
70	40	1	1/9	80,06	38,0683	
70	60	2	1/3	67,70	36,6118	

Où 1, 2,3 sont respectivement H₂SO₄, KOH et NaOH

a. Analyse rapport signal/bruit

Le tableau III-3 donne les résultats de l'analyse signal/bruit pour chaque niveau des facteurs de contrôle.

Tableau III-3 : Résultats de l'analyse rapport signal/bruit

Niveau	Température	Temps	Catalyseur	Ratio
1	39,16	39,01	38,53	38,25
2	38,95	38,82	38,46	38,75
3	37,72	38,01	38,84	38,83
Delta	1,43	1,00	0,38	0,58
Rang	1	2	4	3

Les rangs du tableau de réponses pour les rapports signal/bruit permettent d'identifier rapidement les facteurs dont l'effet est le plus important. Le facteur qui a la valeur delta la plus grande prend le rang 1, ici, il s'agit de la température et le facteur qui a la plus petite valeur delta prend le rang 4, qui est le catalyseur. Ainsi la température a l'effet le plus important sur le rapport signal/bruit.

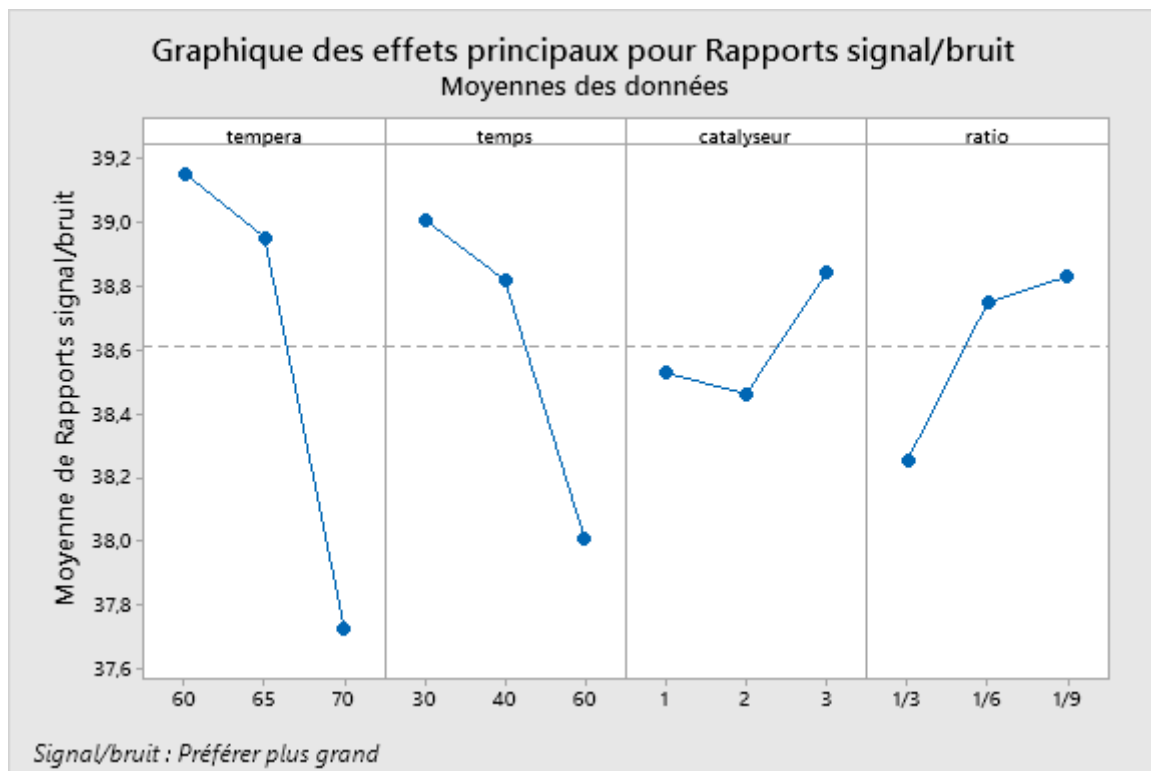


Figure III-1 : Graphique des effets principaux

Le graphique des effets principaux pour les Rapports signal/bruit montre que la température a l'effet le plus important sur le rapport S/B. De ce fait, les essais expérimentaux réalisés avec la température de 60 °C ont des rapports signal/bruit les plus élevés que ceux réalisés avec 65 et 70 °C. Cela est suivi par le temps d'agitation de 30 minutes et le ratio de 1/9. Par contre le catalyseur n'a pas d'effet considérable sur le rapport signal/bruit.

Ces résultats confirment l'hypothèse selon laquelle la température joue un rôle important dans la production du biodiesel. Et pour avoir des bons rendements, il est indispensable d'utiliser une température basse que celle mentionnée et avoir un temps d'agitation beaucoup plus court.

Le logiciel nous a permis de prédire qu'un bon rapport S/B sera atteint avec une température de 60 °C, un temps d'agitation de 30 minutes, le Catalyseur KOH et en fin avec le ratio molaire de 1/9.

b. Analyse de la variance

Les résultats des expériences sont traités statistiquement en utilisant l'analyse de la variance à un seuil de rejet de 5 %. En effet, à partir des résultats obtenus, un modèle mathématique sera établi. Ceci a pour but de montrer les paramètres qui ont le plus d'effet sur la réponse étudiée qui est le rendement.

Il est difficile de faire l'analyse de la variance avec quatre facteurs ensemble car le degré de liberté total vaudra zéro. Ainsi, nous avons réduit le nombre de paramètres en tenant compte de l'effet de chaque paramètre sur la réaction. C'est ainsi que nous avons éliminé le catalyseur et avons trouvé deux degrés de liberté pour l'erreur. Le tableau III-4 donne les résultats de l'analyse de la variance avec trois facteurs.

Tableau III-4 : Résultats de l'analyse de la variance

Source	DL	SomCar ajust	CM ajust	Valeur F	Valeur de p
Température	2	317,46	158,730	18,07	0,052
Temps agitation	2	145,08	72,540	8,26	0,108
Ratio huile/alcool	2	44,19	22,095	2,52	0,284
Erreur	2	17,56	8,782		
Total	8	524,30			

Cette valeur de p sert à tester l'hypothèse nulle selon laquelle les coefficients sont nuls pour tous les termes dont l'estimation est possible à partir des données absentes du modèle.

c. Modélisation mathématique

Une analyse de régression a été utilisée pour développer un modèle pour la réponse (rendement de production)

$$\begin{aligned} \text{Rendement} = & 85,590 + 5,16 \text{ Temperature}_{60} + 3,16 \text{ Temperature}_{65} - 8,32 \text{ Temperature}_{70} \\ & + 3,71 \text{ Temps agitation}_{30} + 1,86 \text{ Temps agitation}_{40} - 5,58 \text{ Temps agitation}_{60} \\ & - 3,09 \text{ Ratio huile/alcool}_{1/3} + 1,09 \text{ Ratio huile/alcool}_{1/6} \\ & + 2,00 \text{ Ratio huile/alcool}_{1/9} \end{aligned}$$

d. Graphiques des valeurs résiduelles

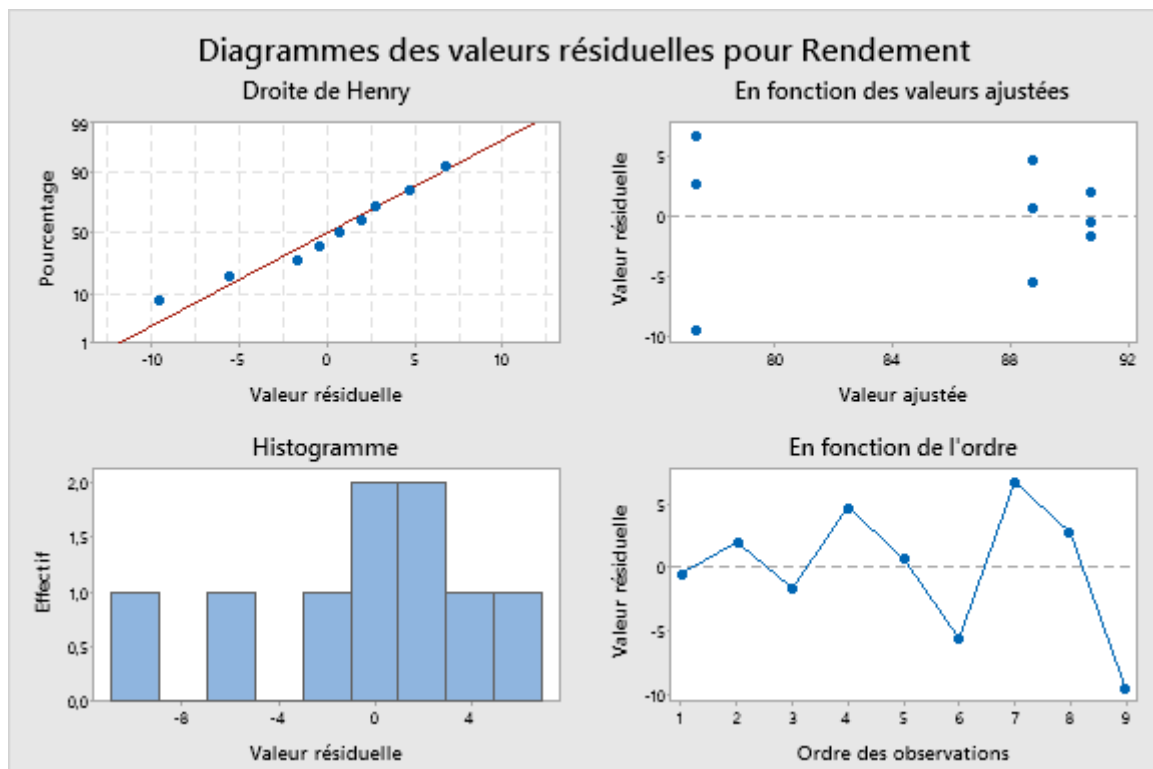


Figure III-2 : Graphiques des valeurs résiduelles

Nous avons quatre graphiques des valeurs résiduelles dans la figure III-2, le premier graphique est la droite de Henry qui nous permet de vérifier l'hypothèse selon laquelle les valeurs résiduelles sont normalement distribuées. Cette droite doit suivre approximativement une ligne droite. Dans notre cas, nous avons constaté que les valeurs s'ajustent convenablement en ligne droite et par conséquent c'est une distribution normale.

Le deuxième est l'histogramme qui permet de déterminer si les données sont symétriques ou si elles contiennent des valeurs aberrantes. Nos données sont symétriques.

Le troisième est le graphique en fonction de l'ordre qui nous aide à vérifier l'hypothèse selon laquelle les valeurs résiduelles sont indépendantes. Dans notre cas les valeurs résiduelles indépendantes ne présentent aucune tendance ou schéma lorsqu'elles sont affichées dans l'ordre chronologique. Ceci nous conduit à dire que les valeurs résiduelles sont indépendantes les unes par rapport aux autres.

Le quatrième est le graphique en fonction des valeurs ajustées qui nous permet de vérifier l'hypothèse selon laquelle les valeurs résiduelles suivent une loi normale et ont une variance constante. Nous avons constaté que les valeurs sont dispersées et par conséquent les valeurs suivent une loi normale.

III.5 Caractérisation du biodiesel et amélioration des ses qualités

Les résultats que nous allons présenter dans le tableau III-5, donnent les caractéristiques du biodiesel, du B75 ainsi que du B30 en le comparant à celles du gazole.

Tableau III-5 : Résultats de la caractérisation du biodiesel

Caractéristiques	Biodiesel	B75	B30	Gazole
Densité	0,884	0,867	0,839	830
Viscosité (mm ² /s)	9,35	6,25	5,6	3-5
Indice de cétane	45	48	53	> 51

Nous avons constaté que la densité diminue au fur et à mesure que l'on mélange au petrodiesel selon les proportions, cela se justifierait par le fait que la structure change en lui ajoutant une certaine quantité de gasoil.

En ce qui concerne la viscosité, les valeurs trouvées sont un peu significatives. En mélangeant notre biodiesel avec le Gasoil, la viscosité diminue également. Ce qui est dû par la diminution du degré d'insaturation.

L'indice de cétane augmente avec l'ajout du gasoil étant donné qu'un carburant ayant un indice de cétane faible est plus lent à s'enflammer et brûle de manière incomplète. C'est ainsi que l'ajout a augmenté cet indice par le fait que le nombre de carbone a augmenté ainsi que le degré de saturation.

Conclusion

Le but de ce travail était celui de valoriser les huiles végétales usagées en biodiesel afin de pallier aux problèmes environnementaux également d'étudier les effets de différents paramètres et d'améliorer ses qualités par l'ajout d'une certaine quantité de gasoil. Ces huiles ont été recueillies à Lubumbashi, elles ont été utilisées dans la cuisson des différents aliments.

Les huiles ont subi un prétraitement, il s'agit de la filtration pour enlever les impuretés et le lavage à eau dans le but d'éliminer les matières mucilagineuses qui a donné un rendement de 97,775 %. Ces impuretés ont comme conséquence la diminution du rendement de production.

Il a été ensuite fait la caractérisation physico-chimique de notre huile qui a conduit aux résultats suivants : la densité de 0,899 ; l'indice de saponification de 273,49 mg KOH ; l'indice d'acidité de 4,68 mg KOH ; l'humidité de 2 % et la viscosité de 29,21 mm²/s. Avant de passer à la transesterification, nous avons fait l'estérification dont le but est de diminuer l'acidité de l'huile.

Pour avoir le biodiesel, la transesterification en présence de trois catalyseurs notamment le KOH, NaOH et H₂SO₄ a été utilisée. L'alcool utilisé est l'Ethanol que nous avons produit nous même à partir du sucre, de l'eau et de la levure.

La méthode des plans d'expériences de taguchi a été utilisée. Ce qui a généré neuf combinaisons et pour l'interprétation nous nous sommes servi de l'analyse de taguchi avec le logiciel minitab 19.

Ainsi parmi les facteurs choisis, il a été trouvé d'abord que c'est la température qui a un effet considérable sur la réaction suivi du temps d'agitation, ensuite le ratio et enfin le catalyseur. La prédiction du meilleur rendement a fourni les valeurs optimales suivantes : une température de 60 °C, le temps d'agitation de 30 minutes, le NaOH comme catalyseur et le ratio de 1/9 que nous avons utilisé au laboratoire pour les essais de confirmation.

Après la production, le biodiesel a été caractérisé pour savoir s'il respecte les normes des produits pétroliers. A partir de là, nous avons essayé d'améliorer ses caractéristiques en lui ajoutant le gasoil selon les proportions d'abord de 75 % de biodiesel-25 % de Gasoil et enfin de 30 % de biodiesel-70 % de gasoil, en faisant ainsi nous nous sommes rendu compte qu'il y a eu quelques améliorations considérables.

D'autres études pourront se faire avec plus de paramètres pour voir lequel aura l'effet le plus significatif sur le rendement de production. Et faire plus de mélange pour améliorer d'avantages les qualités du biodiesel.

Références bibliographiques

Aboina (2009), Production De Biodiesel Par Transesterification Alcoolique : Etude Sur Réacteur Pilote, Mémoire de master.

Bouti Z and all (2017), Etude comparative de la synthèse de biodiesel par la catalyse acide (H_2SO_4 et $H_3PW_{12}O_{40}$) et Basique (KOH) à partir d'huile de tournesol, Mémoire de master.

B. Boudjemaa (2015), Production du biodiesel à partir de plante spontanée (*Ricinus communis*), Mémoire de fin d'étude.

Christine B (2006), combustibles et carburants pétroliers.

Diop (2009), Production de biodiesel à partir de l'huile de jatropha, Mémoire de fin d'Etudes.

Guibet (2011), Types de carburants : caractéristiques et principes généraux.

Fitta (2017), Synthèse du biodiesel par transesterification des huiles de friture usées, mémoire de master académique.

Hamad. B (2009), Transestérification des huiles végétales par l'éthanol en conditions douces par catalyses hétérogènes acide et basique, Thèse de doctorat.

Institut bruxellois pour la gestion de l'environnement (IBGE), 2009

Institut national de recherche et sécurité (INRS), 2019

Kapata Kapenga (2017), .Estimation de l'indice de cétane d'un biocarburant synthétisé à partir d'un mélange de deux huiles : cas de l'huile de friture et de l'huile de palme. Mémoire de fin de Cycle, polytechnique, UNILU, RDC.

Karim.Kiari (2016), contribution à l'étude des propriétés thermoplastiques de biocarburant de deuxième génération et leur influence sur le comportement des moteurs, Thèse de doctorat.

Mostafa C (2013), Optimisation de la production du biodiesel à partir d'huile de micro algues et 'huiles usées, mémoire de maitrise.

Mutono (2017), Fixation par cinq paramètres et par Catalyse homogène acide du Rendement de la transesterification D'une huile alimentaire, Projet individuel, Polytechnique, UNILU

Richard (2011), Transestérification éthanoïque d'huile végétale dans des microréacteurs : transposition du batch au continu, Thèse de doctorat.

Suzanne M and all, énergies-énergies fossiles, 2014

Tabaret (2012), Etude de la combustion d'un biocarburant innovant dans les moteurs à combustion interne de véhicules, Thèse de doctorat.