

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ ABDELHAMID IBN BADIS - MOSTAGANEM



Faculté des Sciences Exactes et d'Informatique

Département de Chimie

Filière : Chimie Appliquée

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Informatique

Option : **Chimie Appliquée**

Présenté par :

LOMBOLE Cleidy Andrea

THEME :

Synthèse d'un biodiesel à partir d'huiles de friture usagée par un procédé catalytique

Soutenu le : 06/06/2024

Devant le jury composé de :

BELHAKEM Ahmed	Pr.	Université de Mostaganem	Président
KADI Abdelkader	M.A.A	Université de Mostaganem	Examineur
BOURAAHLA Sarra	M.C.A	Université de Mostaganem	Encadrant

Année Universitaire 2023-2024

REMERCIEMENTS

Je remercie tout d'abord le **Dieu** tout puissant pour son amour, pour la force qu'il m'a donnée pendant toutes mes années universitaires.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire Pédagogique, Faculté des Sciences Exactes et d'Informatique, Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem

Je remercie à mon encadreur **BOURAHLA Sarra**, qui s'est montré toujours à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi pour l'inspirations, l'aide, soutien et son temps qu'elle m'a accordé pendant ce temps.

J'exprime mes vifs remerciements aux membres de jury qui vont juger notre travail :

Monsieur Professeur **BELHAKEM Ahmed** qui m'a fait l'honneur de présider ce jury.

Monsieur **KADI Abdelkader** qui a bien voulu examiner ce travail.

Je remercie les responsables du laboratoire : Monsieur **Gheribe Hmida** , Monsieur **Bouaza Touati** et madame **Rahmani Touatia** pour l'aide et l'assistance pendant le temps du travail au laboratoire .

Enfin je remercie tous mes proches, ami(e)s et collègues qui m'ont toujours soutenu et encouragé pour la réalisation de ce mémoire.

Merci

DEDICACES

A mes parents **Abelardo Mario Lombole** et **Alcinda Jaime Muhate** j'aimerais vous remercier pour vos engagements, responsabilité et amour envers moi depuis le début de mes études.

Vous avez toujours été présent pour les bons conseils.

Votre affection et soutien m'ont été d'un grand secours au long de toute ma vie, car je savais que je n'étais pas seule.

Que ce travail soit signe de ma reconnaissance envers vous.

A mes oncles : **Andre Mario Lombole** et **Carlota Jaime Muhate**, merci pour vos paroles d'encouragements comblés de beaucoup d'amour.

A mes sœurs : **Nilzia Zizinha**, **Shelsia Sneidy** et **Esmeralda Deny** c'est pour vous aussi.

Mes cousin(e)s : **Isabel Lombole**, **Stelio Langa**, **Malva Muhate**, **Nilzia** & **Orlando Chapepa**.

Mes amies pour la vie : **Donelia Mutota**, **Claudio Marina**, **Helio Siteo**, **Eric Bule**, **Mimo**.

Mes parraines de guerre : **Diana Culpa** & **Vania Guambe**.

Ma Famille de l'Algérie : **Frère Xema**, **Frère Bernard**, **Père Jean Marie**, **Kevin Guillaume**, **Augustin**, **Frank**, **Raoul**, **Criss**.

Un grand merci à toi mon binôme : **Emmanuel Routuang**.

Un grand et spécial merci à toi **Michael Ewere Ekpenisi** pour toujours me rappeler que je suis capable.

Ma poupée : **Sheila Edite**.

Minhas Sotainas : **Jerusa Carolina**, **Adnes Cossa**, **Ana Cristina**, **Deisy Fernandes** et **Britney Lucia**.

Mes compagnons de batailles : **Gisela Salvado**, **Ildarminda**, **Moses Saba**, **Jude Lah**.

A toute ma famille, mes ami(e)s.

LOMBOLE Cleidy Andrea

RÉSUMÉ

Ce travail a pour objectif d'étudier à l'échelle laboratoire la synthèse du biodiésel par transestérification alcoolique d'une huile usagée en catalyse hétérogène par deux catalyseurs. L'étude de l'influence des différents paramètres affectant la synthèse tels que : le temps, la masse des catalyseurs et le rapport (alcool/huile). Une caractérisation physico-chimique a également été réalisée pour l'huile et les biodiesels synthétisés. Les résultats obtenus après comparaison avec les normes ont révélé que nos biodiesels respectent en partie la norme.

Mots clé : Biodiesel, huile de friture usagées, Paramètres physico-chimiques, catalyse hétérogène.

ABSTRACT

The objective of this work is to study on a laboratory scale the synthesis of biodiesel by alcoholic transesterification of a used oil in heterogeneous catalysis by two catalysts. The study of the influence of different parameters affecting the synthesis such as: time, mass of catalysts and ratio (alcohol/oil). A physicochemical characterization was also carried out for the synthesized oil and biodiesels. The results obtained after comparison with the standards revealed that our biodiesels partially comply with the standard.

Key words: Biodiesel, used cooking oil, physicochemical parameters, heterogeneous catalysis.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau III.1. Matériels et produits utilisés pour la synthèse et caractérisation du biodiesel	17
Tableau IV.1. Caractéristiques physico-chimiques de l'huile de friture usagée	27
Tableau IV.2. Caractérisations physico-chimiques du biodiesel	30
Tableau IV.3. Densité du biodiesel	32
Tableau IV.4. Indice de diesel et indice de cétane des biodiesels	34

LISTE DES FIGURES

Figure I.1. Source de production du biodiesel	5
Figure I.2. Méthodes de production du biodiesel	6
Figure I.3. Synthèse de transestérification	7
Figure II.1. Différentes étapes de valorisation des huiles usagées	15
Figure III.1. Balance et montage du ballon	19
Figure III.2. Synthèse au cours de productions	20
Figure III.3. Décantation du biodiesel	20
Figure III.4. Refractomètre	22
Figure III.5. Viscosimètre	22
Figure III.6. Pycnomètre	24
Figure IV1.1. Influence du temps de la réaction de transestérification sur le rendement du biodiesel	28
Figure IV1.2. Effet de la masse des catalyseurs sur le rendement du biodiesel	29
Figure IV1.3. Effet du rapport molaire huile / alcool sur le rendement du biodiesel	30
Figure IV1.4. Courbe de correspondance entre l'indice de cétane et l'indice de diesel d'après wuithier	34

ABRÉVIATIONS

CAT : Matériau brut

CAT-Activé : Matériau brut activé

KOH : Hydroxyde de Potassium

R : Rendement (%)

V : Volume (mL)

M : Masse molaire (g/ mol)

N : Normalité (N)

η : viscosité cinématique (mm²/s)

P : la masse d'essai (g)

IA : Indice d'acide (mg de KOH/g)

D : Densité

IR : Indice de réfraction

ID : Indice de diesel

IC : Indice de cétane

Sp.Gr.60°F/60°F : Specific Gravity

API – Institut de Pétrole American

SOMMAIRE

Remerciements	i
Dédicaces	ii
Résumé / Abstract	iii
Liste des tableaux	iv
Liste des figures	v
Abréviations	vi
Introduction générale	1

Chapitre I. Généralités sur les biodiesels

I.1. Définition du biodiesel	3
I.2. Matière première pour la production de biodiesel	3
I.3. Méthodes de synthèse du biodiesel	4
I.3.1. Craquement thermique ou pyrolyse	6
I.3.2. Transestérification (estérification)	6
I.4. La transestérification catalytique hétérogène	7
I.5. Étapes de préparation du biodiesel	8
I.6. Avantages et inconvénients du biodiesel	8
I.6. 1. Avantages	8
I.6.2. Inconvénients	9

Chapitre II. Huiles végétales usagées

II.1. Introduction	11
II.2. Définition des huiles végétales usagées	12
II.3. Différents types d'huiles végétales usagées	12
II.4. Valorisation des huiles usagées	14
II.4.1. Saponification	14
II.4.2. Dépôt de décharge	15
II.4.3. Production de biodiesel	15

II.5. Impacts des huiles végétales usagées sur l'environnement	16
--	----

Chapitre III : Procédure expérimentale

III.1. Introduction	17
III. 2. Echantillonnage	17
III.3. Matériels et produits	17
III.4. Origine du matériau brut	18
III.5. Synthèse du matériau brut activé	18
III.6. Synthèse du biodiesel	19
III.6.1. Principe	19
III.7. Rendement	21
III.8. Méthodes de caractérisation physico-chimiques	21
III.8. Indice de réfraction	21
III.8.2. Viscosité	22
III.8.3. Indice d'acide	23
III.8.4. Densité	24
III.8.5. Indice de cétane	24
III.8.6. Indice de diesel	25
III.8.7. Point d'aniline	25
III.9. Normes biodiesel	25

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1. Introduction	27
IV.2. Caractérisation physico-chimique d'huile de friture usagée	27
IV.3. Synthèse du biodiesel	28
IV.3.1. Effet du temps de réaction de transestérification	28
IV.3.2. Effet de la masse des catalyseurs	29
IV.3.3. Effet du rapport molaire huile / alcool	29
IV.4. Caractérisations physico-chimiques du biodiesel	30
IV.4.1. Densité	31
IV.4.2. Indice d'acide	32
IV.4.3. Viscosité	32

IV.4.4. Indice de cétane	33
Conclusion générale	36
Références bibliographiques	37



Introduction

Introduction générale

Actuellement, avec la croissance démographique et le développement continu de l'industrie et des transports, la demande en énergie augmente chaque jour. Cependant, la totalité de cette énergie est fournie par les énergies fossiles, qui proviennent du pétrole. En revanche, ces ressources ne sont pas renouvelables et leur consommation continue entraînera la disparition des réserves dans quelques dizaines d'années. En contrepartie, les industriels émettent constamment de grandes quantités de gaz nocifs, ce qui entraîne une pollution de l'environnement.

Depuis quelques années, plusieurs filières de production d'énergie renouvelable se sont développées. Le biodiesel est une alternative au diesel renouvelable qui présente des caractéristiques similaires au diesel issu du traitement du pétrole [1].

En Algérie, la production de biodiesel a suscité beaucoup d'intérêt ces dernières années. Parmi les sources de biomasse disponibles, les huiles et graisses végétales animales ont fait l'objet de recherches approfondies pour les programmes d'énergie renouvelable. Plus qu'une alternative respectueuse de l'environnement, l'adoption de carburants biodégradables sera une option pour le développement économique de toute région [2].

Le biodiesel est un carburant issu d'une réaction chimique connue sous le nom de transestérification. Les réactifs initiaux sont l'huile (végétale ou animale) et un alcool (méthanol ou éthanol) en présence d'un catalyseur (homogène ou hétérogène) pour obtenir un mélange d'esters (biodiesel) et de glycérol.

L'objectif de cette étude est de produire un biodiesel par transestérification d'huiles usagées en utilisant deux catalyseurs hétérogènes provenant de bioressources marines collectées sur la côte de Mostaganem, à l'ouest de l'Algérie. Ces catalyseurs naturels sont considérés comme non toxiques.

Ce travail est divisé en quatre chapitres : le premier chapitre aborde les aspects généraux des biodiesels et le deuxième chapitre donne un aperçu sur les huiles végétales et leur utilisation. Dans le chapitre trois, nous abordons les méthodes expérimentales où nous exposons la nature de l'huile utilisée et le protocole de synthèse du biodiesel, ainsi que les

méthodes de caractérisation physico-chimiques. Le quatrième chapitre traite des résultats obtenus et discussion. Pour ces quatre chapitres, une introduction générale est préalable.

La conclusion globale expose le résultat du travail effectué.



Chapitre I.

Généralités sur les biodiesel

Chapitre I. Généralités sur les biodiesel

I.1. Définition du biodiesel

Le biodiesel est un carburant biodégradable provient de sources renouvelables, telles que les huiles végétales pures ou déjà utilisées, ainsi que les graisses animales qui peuvent être obtenues par craquage, estérification et transestérification. Il présente les mêmes caractéristiques que le diesel minéral, ce qui lui permet de le remplacer sans avoir besoin de modifications des moteurs ou autres d'adaptations, tout en diminuant les émissions de polluants dans l'atmosphère [1,2].

On peut utiliser le biodiesel en tant que tel ou en le mélangeant avec du diesel issu du pétrole, et il peut être appelé de différentes manières en fonction du pourcentage reçu. Par exemple, B2 correspond à 2% de biodiesel, b20 correspond à 20% de biodiesel, jusqu'à b100 lorsque le pourcentage de biodiesel atteint 100% [3].

Il est essentiel que le biodiesel respecte les exigences établies dans le règlement technique n° 4/2012 de l'Agence nationale du pétrole et du gaz naturel - ANP [4].

I.2. Matière première pour la production de biodiesel

Le biodiesel peut être produit à partir de graisses animales ou d'huiles végétales, de nombreuses espèces étant utilisées en fonction des propriétés chimiques et physiques associées à la technologie, le rendement du processus de conversion ainsi que les variations du rendement du produit final. Plus de 360 espèces végétales ayant un potentiel pour la production de biodiesel ont déjà été identifiées.

Toutes les formes vivantes de plantes et d'animaux sont composées d'huiles et de graisses de triacylglycérides, car elles se développent même en petites quantités et sous des formes suffisantes pour être exploitées dans une exploitation commerciale. Selon Ramos, 2016, les matières premières pour la production de biodiesel peuvent être classées en trois groupes : les huiles comestibles et non comestibles, les graisses et les matières résiduelles ou mises au rebut. Il est également mentionné que les asters gras aquilins peuvent être fabriqués à partir de toutes sortes de matières premières oléagineuses, mais qu'ils ne respectent pas tous les critères internationaux du biodiesel car ils ont certaines caractéristiques qui sont transférées pour le biocarburant, ce qui les rend impropres à être utilisés directement dans les moteurs à cycle

diesel [4]. L'une des propriétés en cause est la faible oxydation, ce qui rend le stockage du biodiesel plus complexe, tout comme les huiles à très haute viscosité sont techniquement inadaptées.

Le choix de la matière première influence les coûts de production du biodiesel à l'échelle industrielle via la transestérification en milieu alcalin. Les coûts de conversion impliquant l'alcool, les catalyseurs et l'énergie sont responsables de 10 % des coûts totaux et peuvent atteindre jusqu'à 25 à 45 % dans les petites usines.

La quantité pouvant être extraite est décisive dans le choix de la matière première et celles qui stockent une plus grande quantité de pétrole sont préférées par l'industrie du biodiesel car elles réduisent les coûts de production. Malgré cela, le soja, étant celui qui stocke le moins de grandes quantités d'huiles, reste la matière première la plus utilisée dans la production de biodiesel grâce à sa disponibilité et sa culture à grande échelle.

La synthèse du biodiesel utilise également les huiles et les graisses résiduelles, mais les résultats de l'alcoolyse dépendent de la quantité de graisse utilisée à plusieurs reprises lors de la friture, car elles sont dégradées lors de la friture par des réactions hydrolytiques et oxydatives qui les rendent inadaptées. Son niveau d'acidité augmente, bien qu'il soit possible de le purifier pour la production de biodiesel par estérification, cela n'est pas économiquement viable car la qualité du biodiesel obtenu dépendra de l'historique d'élimination de cette huile. Cependant, les huiles usagées sont intéressantes d'un point de vue environnemental et économique car ce sont des déchets constamment rejetés dans les eaux usées domestiques ou utilisés dans des processus semi- industriels non réglementés.

Pour résumer, les huiles utilisées pour la production de biodiesel dépendent fortement d'aspects techniques, économiques et socio-environnementaux. De plus, des aspects tels que la teneur en huile végétale et la complexité de l'extraction, la productivité par unité, l'équilibre agronomique et le cycle de vie des plantes sont pris en compte.

I.3. Méthodes de synthèse du biodiesel

Le terme biodiesel s'applique à tout carburant d'origine renouvelable destinée à être utilisé dans les moteurs à cycle diesel. Mais uniquement le mélange de mono-esters pouvant être obtenu à partir d'huiles végétales ou de graisses animales. Ces mono-esters sont obtenus par le procédé de transestérification, d'estérification ou d'inter-estérification, procédé qui sera à la base de nos recherches.

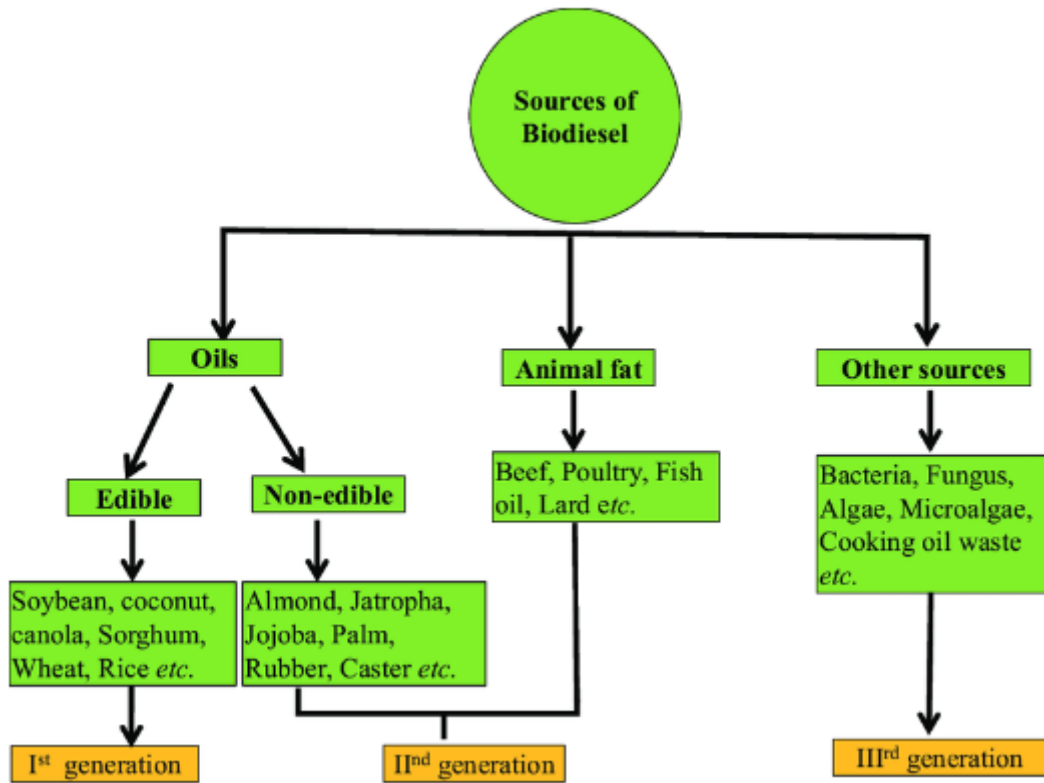


Figure I.1. Source de production du biodiesel

Les matières premières du biodiesel varient en fonction de la composition en acides gras. Le produit doit être adapté au diesel pétrolier et peut donc être utilisé dans n'importe quel moteur à cycle diesel. La technologie de production de biocarburant doit donc s'adapter aux spécifications du moteur.

Le biodiesel est un carburant biodégradable qui peut être obtenu par le procédé de craquage et d'estérification ou de transestérification.

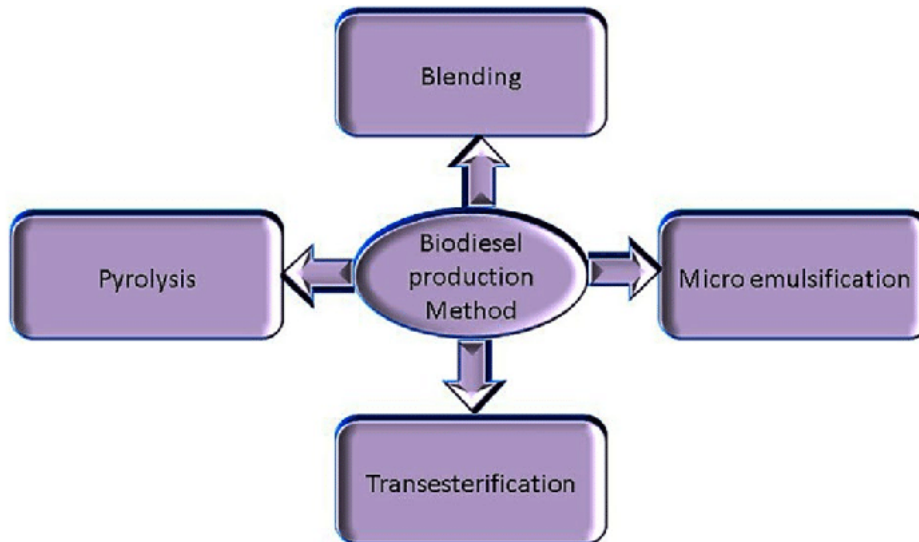


Figure I.2. Méthodes de production du Biodiesel.

I.3.1. Craquement thermique ou pyrolyse

Il est défini comme un processus qui provoque la dégradation des molécules par chauffage à des températures élevées, c'est-à-dire en chauffant la substance en l'absence d'air ou d'oxygène à des températures supérieures à 450 °C, formant ainsi un mélange de composés chimiques ayant des propriétés très similaires à celles de diesel pétrolier. Dans certaines situations, ce processus est facilité par un catalyseur pour rompre les liaisons chimiques, afin de générer des molécules plus petites [8]. D'après (Embrapa, 2024), dans ce processus, des mélanges composés d'hydrocarbures saturés, insaturés et aromatiques se forment [6].

Le craquage produit des mélanges chimiquement similaires au diesel, mais il n'est pas considéré comme du biodiesel par la nomenclature internationale et est appelé biodiesel craqué. Elle se caractérise par la dégradation des huiles et graisses à des températures de 400°C et peut être thermique et catalytique.

I.3.2. Transestérification (estérification)

La méthode que nous utiliserons pour réaliser nos travaux est également la méthode la plus utilisée actuellement dans la production de biodiesel. Il s'agit d'une réaction chimique d'huiles végétales ou de graisses animales avec de l'alcool commun (éthanol) ou du méthanol, via un catalyseur, à partir duquel la glycérine peut également être obtenue. Ce processus consiste à convertir les triglycérides en molécules plus petites, appelées esters d'acides gras [2].

Au cours de cette réaction, une mole de triacylglycérides réagit avec trois moles d'un alcool à chaîne courte pour produire trois moles de mono-esters gras et une mole du principal coproduit, la glycérine. Voir la figure I.3. ci-dessous.

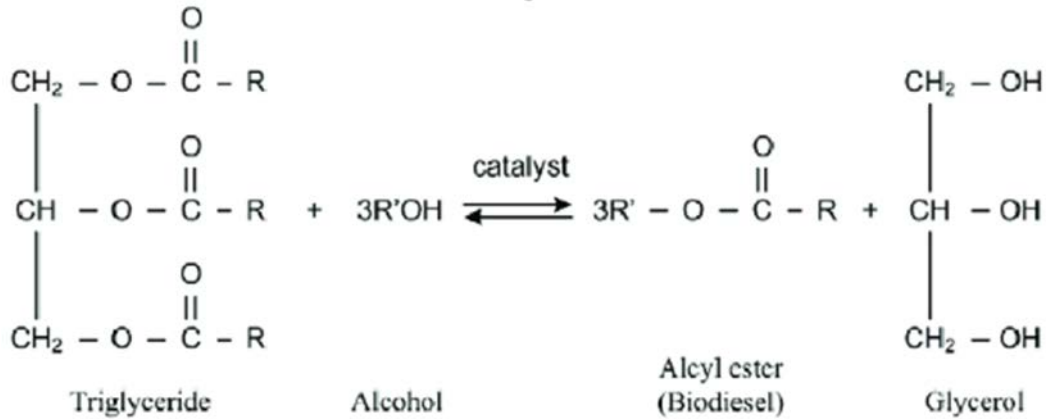


Figure I.3. Synthèse de transestérification.

Le méthanol est l'alcool le plus utilisé au monde et c'est aussi l'alcool que nous avons choisi d'utiliser lors de notre processus de production de biodiesel, car son coût sur le marché international est inférieur à celui de l'éthanol, la température d'ébullition est basse, atteignant 65°C, ce qui facilite la récupération des excès dans le processus de distillation. Le méthanol permet de meilleures conditions de production en raison de ses propriétés physiques et chimiques et parce qu'il offre de meilleures installations de séparation. Il s'agit donc d'un alcool toxique et présente un risque d'explosion [4].

I.4. La transestérification catalytique hétérogène

Les catalyseurs solides pour la transestérification des huiles végétales et des graisses animales ont suscité un vif intérêt ces dernières années. En catalyse de conversion des huiles en esters, les oxydes des métaux sont les plus étudiés. En tête, on retrouve les catalyseurs à base d'alumine, suivis des oxydes des métaux du groupe IIA (CaO, MgO, BaO et SrO), des oxydes mixtes (CaCeO₃, CaMnO₃, CaZrO₃, CaO-MgO) et des oxydes de métaux de transition qui sont supportés sur divers supports poreux (alumine, zéolithes, ...). Ces catalyseurs peuvent être acides ou basiques.

En raison de sa capacité à transestérifier les huiles acides sans la nécessité de la formation de savons, la catalyse hétérogène acide a suscité un vif intérêt. Effectivement, l'utilisation de la catalyse acide permet de transestérifier efficacement les triglycérides et d'estérifier les acides libres, ce qui améliore la productivité. Pour la catalyse hétérogène basique, les principaux

catalyseurs utilisés dans l'industrie des biodiesels sont classés en fonction de leur importance. Ces catalyseurs, les oxydes, ont suscité un intérêt en raison de leur basicité relativement élevée, de leur faible solubilité dans les alcools et de leur potentielle production à partir de matières premières moins coûteuses [18,19,20].

I.5. Etapes de préparation du biodiesel

Selon (Auth at all, p.5-6), pour la production de biodiesel, certaines étapes spécifiques doivent être suivies :

- ✓ Préparation du biodiesel – qui implique la préparation de réactifs et l'utilisation de la technique choisie pour la production de biodiesel.
- ✓ Élimination résiduelle du méthanol – pour éliminer l'excès de méthanol utilisé dans le processus et qui n'a pas participé à la réaction de transestérification.
- ✓ Séparation du glycérol et du biodiesel – phase de séparation du produit final et du coproduit.
- ✓ Processus de nettoyage du biodiesel – car le biodiesel obtenu à cette étape contient encore des molécules nocives pour le moteur, comme la soude [2].

I.6. Avantages et inconvénients du biodiesel

Tout produit présente des avantages et des inconvénients dans le processus de production ainsi que dans son utilisation, et cela vaut également pour la production de biocarburants.

Ce paragraphe est dédié à rapporter ces avantages et inconvénients auxquels nous sommes confrontés avec la production et l'utilisation du biodiesel.

I.6. 1. Avantages

Le biodiesel est un carburant renouvelable avec le grand avantage que lors de la formation des grains, le dioxyde de carbone de l'air est absorbé par la plante, compensant le dioxyde de carbone émis lors de la combustion du biodiesel [2].

Il peut être utilisé dans les moteurs sans modifications mécaniques, et la chaleur produite par litre est similaire à celle du diesel en plus de produire moins d'émissions de particules de charbon.

Puisqu'il s'agit d'un ester composé de 2 atomes d'oxygène dans la molécule, le biodiesel entraîne une combustion plus complète que la combustion du diesel.

Ajoutent que la réutilisation de l'huile de cuisson est un avantage car elle réduit les coûts de production et contribue à la solution d'élimination de ce produit et l'émission de gaz polluants par le biodiesel est considérablement réduite selon l'étude de Branwal et Sharma 2005 qui concluent que de nombreux polluants sont éliminés lors de la combustion du biodiesel [7].

(Silva et Freitas, 2008, p. 846) Il considère également que la concurrence entre la production alimentaire et la production de carburant peut augmenter, ce qui entraînera une augmentation de la valeur des céréales [7].

La production du biocarburant utilise des ressources naturelles par rapport à la production de diesel pétrolier.

I.6.2. Inconvénients

Pour les chercheurs les inconvénients existants dans la production et l'utilisation du biodiesel sont :

- ✓ Des coûts élevés dans la production du biodiesel, qui deviennent un obstacle à sa production [7].
- ✓ La demande de graines oléagineuses augmente l'échelle de production et d'offre, ce qui peut entraîner une réduction des coûts.
- ✓ L'utilisation à grande échelle de nutriments destinés à la production alimentaire dans la production de biodiesel constitue également un inconvénient.



Chapitre II.

Huiles végétales usagées

Chapitre II. Huiles végétales usagées

II.1. Introduction

L'utilisation d'huiles végétales transformées constitue une matière première alternative dans la fabrication de biocarburants, une alternative au remplacement des carburants dérivés du pétrole.

Les huiles végétales représentent l'un des produits extraits des plantes, dont les 2/3 sont utilisés pour l'alimentation. Parmi les huiles végétales destinées à la consommation humaine, celles produites à grande échelle sont les huiles de soja et de canola, car elles contiennent 5 à 10 % de linoléum delta dans les acides gras [8].

Les huiles et les graisses font partie de la source d'énergie utilisée par l'homme, également appelées graisses claires, elles sont constituées de molécules d'hydrogène, d'oxygène et de carbone, entre autres comme le phosphore et offrent deux fois le poids des glucides et des protéines [8].

La friture est un processus de préparation rapide des aliments. La consommation d'aliments frits a augmenté ces dernières années, ce qui a entraîné une augmentation de la consommation d'huiles et de graisses soumises à des températures élevées, car les gens disposent de moins de temps et optent pour des préparations rapides comme la friture [9].

Cette huile de friture est généralement rejetée dans les égouts et, lorsqu'elle entre en contact avec la nature, elle crée des problèmes environnementaux [10]. Lorsque les huiles de friture sont jetées dans les égouts, elles peuvent entrer en contact avec les eaux souterraines et, comme elles ont une charge organique très élevée, elles peuvent polluer les rivières, en plus de créer des fils flottants et des substances qui entravent l'oxygénation de l'eau. C'est pourquoi il est essentiel de réutiliser cette matière en la transformant par des procédés thermochimiques afin de produire du biocarburant.

Les huiles végétales généralement utilisées dans la fabrication du savon et parfois dans l'industrie chimique et des lubrifiants. C'est un type de valorisation qui permet d'économiser des matières premières et qui joue un rôle important dans l'économie et la santé environnementale.

II.2. Définition des huiles végétales usagées

Les huiles végétales usagées sont des huiles généralement dérivées de graines de soja ou de graisses végétales, sont couramment utilisées dans les restaurants ou les foyers, principalement dans les fritures, ce qui entraîne la formation de résidus huileux. Une fois raffinée, cette huile peut servir à fabriquer du savon, des lubrifiants et du biocarburant. [13]

L'huile de friture résiduelle post-consommation est une matière première organique et huileuse qui est à l'origine de la pollution, ce qui rend nécessaire des approches innovantes pour le bénéfice environnemental. [14]. Les huiles et graisses végétales jouent un rôle crucial et indispensable dans notre alimentation. On les appelle triglycérides, car ils sont des triesters d'acides gras et de glycérol [11].

II.3. Différents types d'huiles végétales usagées

Les sources d'huile et de graisse résiduelle sont les cafétérias et les cuisines industrielles, commerciales et domestiques qui traitent des produits alimentaires frits comme les amandes, les tubercules, les snacks, etc. Il existe également des eaux usées municipales et des eaux usées de traitement provenant de certaines industries du poisson et du cuir, etc [12].

Les types d'huiles utilisés dépendent généralement de la région, car chaque région produit un type d'huile différent. Cependant, pour la majorité des cas, il y a des huiles courantes. Je me concentre particulièrement sur le soja, le canola, le maïs, le tournesol, le coton, le chia, le lin et le macadamia.

- **Le soja**, qui est une légumineuse de la famille des Fabacées, originaire du Vietnam, sa culture est connue en Chine depuis plus de 5000 ans. De couleur légèrement jaunâtre, claire avec une odeur et une saveur douces typiques. Il est composé de linoléique, oléique, palmitique et linoléique. Au cours des dernières décennies, le son et l'huile ont été massivement produits. Son avantage par rapport aux autres huiles est son prix bas combiné à sa qualité.
- **Canola** de la famille des crucifères comme le chou. C'est l'une des huiles les plus saines avec des oméga-3, de la vitamine E, des graisses monoinsaturées et la plus faible teneur en graisses saturées. Il est de couleur jaune avec une odeur et une saveur caractéristique. Il est actuellement produit dans plusieurs pays, le Canada, la Chine, la Pologne, l'Australie, la France, l'Allemagne et l'Inde étant les plus grands producteurs.

- **Maïs** de la famille des graminées, probablement originaire du centre du Mexique. Utilisé comme aliment humain et animal en raison de sa qualité nutritionnelle. Il est largement utilisé pour préparer des gâteaux, des tartes et des friandises. Riche en vitamines A et E, il contient de faibles niveaux de graisses saturées qui peuvent être nocives pour la santé. Considérée comme une huile premium pour sa stabilité.
- **Tournesol** a le Pérou comme centre d'origine. Il est essentiellement composé de triacylglycérols, avec une teneur élevée en acides insaturés, mais une faible teneur en acide linoléique. Cependant, il contient une plus grande présence de vitamine E. Il est inclus dans la margarine et autres pâtes à tartiner en combinaison avec d'autres composants.
- **Coton** extrait des graines de malvacées, une excellente source de protéines à faible coût. La graine couverte est riche en huiles, la pulpe cassée contient 30 à 40 % de protéines sur base sèche et 30 à 38 % d'huiles.
- **Chia** de la famille des Lamiacées, originaire du sud du Mexique et du nord du Guatemala. La graine contient entre 5 et 6 % de mucilage, une fibre alimentaire source de polysaccharides. Il est pauvre en fibres, protéines et autres nutriments présents dans les graines, tandis que le chia est riche en vitamines B et en minéraux comme le phosphore, le potassium, le zinc, le cuivre et le calcium.
- **De lin** de la famille des Linaceae, graine de la plante de lin et l'une des plantes les plus anciennes de l'histoire. Sa production se situe entre 2 300 000 et 2 500 000, le Canada étant son plus grand producteur. Contient de grandes quantités d'acides alpha-linoléniques. Les végétariens et les végétaliens l'utilisent souvent comme substitut à l'huile et au poisson. Il existe deux variétés destinées à la consommation humaine, le lin brun et le lin doré. Il agit comme une statine pour réduire le cholestérol et constitue une excellente source de magnésium, de phosphore, de potassium, de calcium et de soufre.
- **La macadamia**, originaire d'Australie et également l'un des plus grands producteurs, est également produite dans de nombreux pays comme l'Afrique du Sud, le Kenya, les États-Unis et le Malawi. Ce sont les graines comestibles les plus riches en graisses monoinsaturées, parmi les plus connues figurent les acides oléique, palmitoléique, palmitique et linoléique.

II.4. Valorisation des huiles usagées

De nombreux foyers et établissements spécialisés dans la vente de produits alimentaires déversent de grandes quantités de déchets alimentaires et une partie de ceux-ci sont biodégradables, par exemple les déchets alimentaires [8].

Beaucoup de ces déchets ne sont pas biodégradables, comme les huiles résiduelles issues du processus de friture. De nombreux foyers et restaurants ont augmenté de façon exponentielle ce processus, entraînant une augmentation de la production d'huile résiduelle. L'élimination de ces huiles constitue un gros problème étant donné que la plupart d'entre elles sont rejetées dans les égouts, provoquant de graves problèmes de blocages et de complications dans le processus de traitement des eaux usées. Et lorsqu'ils sont jetés avec les ordures ménagères, il n'y a aucune certitude quant à leur destination finale, créant ainsi de graves impacts sur l'environnement.

La solution trouvée pour réduire ce problème énergétique a été l'utilisation des déchets produits par la société à travers le processus de conversions thermochimiques pour la production de carburants.

Les collecteurs jouent un rôle fondamental dans l'acheminement de ces déchets vers l'unité de valorisation, car dans certains cas, ils effectuent une filtration et un traitement préalable à travers le processus de filtration, centrifugation et stockage.

La valorisation des déchets peut être effectuée en utilisant trois méthodes : la saponification, la mise en décharge et la production de biodiesel [8].

II.4.1. Saponification

Les huiles et les graisses dépendent beaucoup de leur origine, qui peut être animale ou végétale, c'est pourquoi, après leur utilisation dans la préparation des aliments par friture, de nombreux éléments sont ajoutés, provoquant des modifications dans leurs caractéristiques, par exemple : les peaux et les œufs (particules en suspension) . Lorsqu'elles atteignent 250°C, les huiles brûlent, produisant de la fumée, de la suie et des cendres en suspension qui leur donnent leur couleur sombre.

La saponification résulte de la réaction d'une matière grasse insoluble (MOH). Si le radical métallique (M) est le sodium, le potassium ou encore l'ammoniac, ils forment des savons hydrosolubles. Dans cette réaction de saponification, les triglycérides (graisses) sont

hydrolysés en présence d'une base forte, entraînant la formation de savon ainsi que du glycérol sous-produit.

II.4.2. Dépôt de décharge

Même si de nombreux déchets sont actuellement utilisés, une grande partie finit dans les décharges. Une décharge est un lieu d'élimination des déchets, soit en dessous, soit au-dessus de la surface naturelle. Il s'agit d'un processus plus simple et moins coûteux en termes économiques et énergétiques, mais il présente un risque environnemental élevé en raison du lessivage, des métaux lourds, des toxines et de la formation de gaz toxiques.

II.4.3. Production de biodiesel

L'huile végétale est combinée avec de l'alcool, généralement du méthanol, en présence d'un catalyseur pour générer de la glycérine et du biodiesel. Le méthanol est ajouté en excès pour que la conversion soit plus rapide et le catalyseur utilisé est généralement de la soude ou de la potasse que l'on mélange avec du méthanol.

La glycérine, issue de cette conversion, est utilisée par les entreprises pharmaceutiques et cosmétiques tandis que le biodiesel, considéré comme un carburant alternatif sans composés aromatiques ni soufre, est utilisé en complément du diesel.

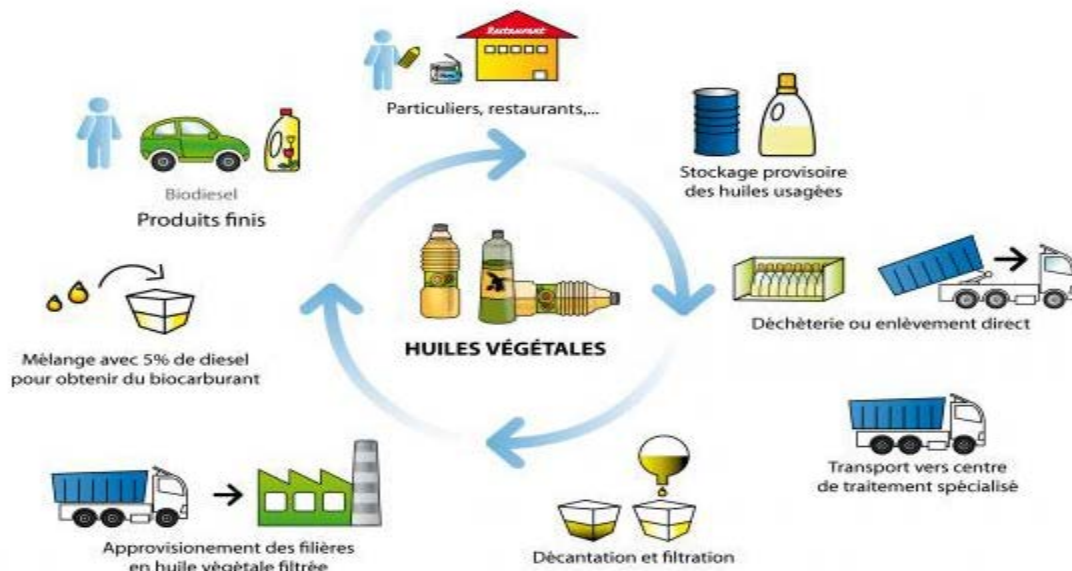


Figure II.1. Différentes étapes de valorisation des huiles usagées [29]

II.5. Impacts des huiles végétales usagées sur l'environnement

L'importance du marché de l'huile végétale a augmenté en raison de sa composition chimique, en fonction de la source d'huile, ainsi que des avancées technologiques dans la transformation des espèces d'oléagineux, telles que la résistance aux ravageurs, l'expansion des frontières agricoles, l'augmentation de la teneur en huile, entre autres [9]. Affirme également que l'utilisation des huiles végétales comme matière première renouvelable s'est intensifiée dans les domaines scientifiques et technologiques, étant utilisées dans certains cas comme substitut non renouvelable dans la génération de technologies [9].

Les déchets urbains sont devenus un problème majeur, le recyclage étant l'un des moyens de minimiser le problème, car avec cette méthode, les déchets sont transformés en matière première, protégeant ainsi l'environnement [10].

Les huiles et graisses utilisées lors de la friture font partie des matières qui présentent un risque de pollution pour l'environnement. L'élimination des huiles usagées dans les maisons et les restaurants, bien qu'elle ne représente qu'une petite partie de la pollution environnementale mondiale, peut encore contaminer jusqu'à un million de litres d'eau potable dans le monde. Les établissements commerciaux ont consommé de grandes quantités d'huile et de graisse végétales, souvent présentes dans les aliments frits, source de résidus huileux qui causent des dommages irréparables à l'environnement lorsqu'ils sont éliminés de manière inappropriée.

Le recyclage gagne beaucoup de place en raison de la dégradation alarmante de l'environnement résultant des activités industrielles et urbaines. D'où la nécessité d'adopter des pratiques de réutilisation de ces déchets, en minimisant leur impact au contact de la nature.

En plus du recyclage, des projets de sensibilisation communautaire à une gestion correcte des déchets, ainsi que le recyclage des huiles de friture, comme source alternative de revenus pour la population à faible revenu, sont nécessaires.



Chapitre III.

Procédure expérimentale

Chapitre III. Procédure expérimentale

III.1. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons la nature de l'huile utilisée pour la production du biodiesel à partir d'huile de friture usagée par le méthanol, avec catalyse hétérogène et les méthodes de synthèse qui a conduisent à la préparation de nos catalyseurs et le biodiesel synthétisé.

En effet les caractéristiques physico-chimiques de l'huile usagée et biodiesel ainsi que le matériels et les méthodes appliquées dans ce travail seront énoncées.

















III. 2. Echantillonnage

Dans cette étude, nous avons utilisé une huile de friture usagée de la marque « Afia », qui n'est pas consommable et qui est exposée au rejet pour la synthèse du biodiesel. Nous l'avons récupérée d'un fastfood et la conditionné dans une bouteille et placée dans une armoire au laboratoire à température ambiante.

III.3. Matériels et produits

Le tableau III.1 représente matériels et produits utilisés dans cette étude pour la synthèse et caractérisation de notre biodiesel.

Tableau III.1. Matériels et produits utilisés pour la synthèse et caractérisation du biodiesel.

Liste des matériaux	Liste des produits
<ul style="list-style-type: none">  Becher 250ml  Fiole  Eprouvette  Spatule  Barreau magnétique  Thermomètre  Bain marine  Erlenmeyer  Balance 	<ul style="list-style-type: none">  L'huile usagée  Méthanol  Ethanol  CAT  CAT-active  Indicateur coloré (phénolphtaléine)  Hydroxyde de potassium KOH

<ul style="list-style-type: none">✚ Verre de montre✚ Entonnoir✚ Ampoule à décanter✚ Papier filtre✚ Burette✚ Agitateur magnétique✚ Support élévateur✚ Pycnomètre✚ Réfrigérant à reflux✚ Agitateur magnétique✚ Viscosimètre✚ Réfractomètre	
---	--

III.4. Origine du matériau brut

Nous avons opté pour la valorisation d'un matériau brut provenant d'une bioressource marine, récolté sur la côte de Mostaganem, à l'ouest de l'Algérie. Les bioressources marine sont des minéraux qui existent à l'état naturel, en particulier sont une source naturelle de carbonate de calcium.

III.5. Synthèse du matériau brut activé

Le matériau utilisé dans cette étude a été préparé selon deux traitements : traitement chimique utilisé selon un protocole standard [21] à partir d'une bio ressource marine, suivi d'un traitement physique, qui consiste à la carbonisation du matériau obtenu à une température et un temps bien déterminé. La poudre obtenue est ensuite lavée à l'eau distillée, jusqu'à pH neutre puis introduit dans l'étuve pendant une nuit à 60 °C et enfin broyer et tamiser.

Durant notre travail, nos matériaux sont nommés de la manière suivante :

- ✓ Matériau brut : CAT
- ✓ Matériau brut activé : CAT-Activé

III.6. Synthèse du biodiesel

III.6.1. Principe

Le biodiesel est synthétisé par transestérification d'huiles usées avec du méthanol en présence de deux catalyseurs (catalyse hétérogène). La synthèse chimique du biodiesel s'effectue en plusieurs étapes selon le protocole expérimental suivant :

- Tarer la balance analytique avec un verre de montre pour peser la quantité 0.5g de CAT et CAT-active ;



Figure III.1. Balance et montage du ballon.

- Prélever 21ml de méthanol ;
- Mettre les réactifs (0.5g de CAT et 21ml de méthanol) dans un bécher de 250ml;
- Placer le barreau magnétique dans le bécher pour mettre en agitation pendant 20minutes ;
- Dans un ballon introduire notre mélange avec 100ml de l'huile usagée ;

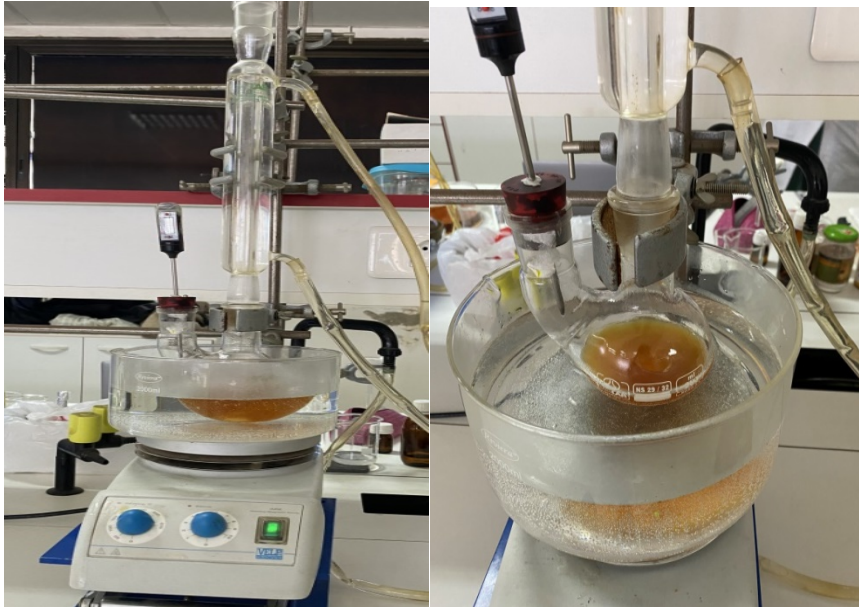


Figure III.2. Synthèse au cours de productions.

- Adapter le réfrigérant et chauffer à reflux pendant 2h a une température de 63°C ;
- Verser le mélange dans un bécher pour refroidir, pendant 10min ;
- Ensuite, verser le mélange dans une ampoule à décanter ;
- Laisser le mélange décanter pendant 24h ; après le produit final alors est récupéré dans un flacon propre.

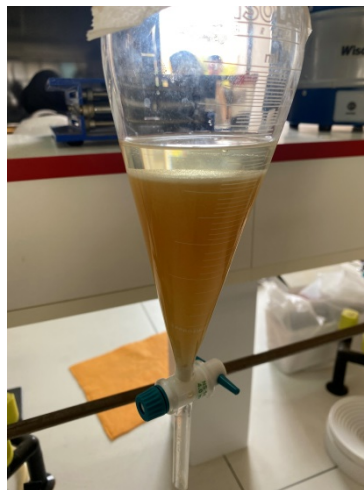


Figure III.3. Décantation du biodiesel.

On refait les mêmes étapes en changeant le temps de la réaction, les masses des deux catalyseurs et le rapport huile/alcool afin d'étudier l'influence de ces derniers paramètres sur le rendement de la synthèse du biodiesel.

→ Le temps : 2h, 3h, 4h et 5h.

→ les masses des deux catalyseurs : 0.25g, 0.5g, 0.75g et 1g.

→ Les rapports : 1/1, 1/2, 2/1.

III.7. Rendement

Le rendement d'une synthèse, noté R (exprimé en %) est le rapport de la quantité de rendement expérimental par la quantité de rendement théorique dans produit attendu, et est exprimé par la formule suivante :

$$R (\%) = \frac{\text{rendement expérimentale}}{\text{rendement théorique}} * 100\% \quad (\text{Eq.1})$$

III.8. Méthodes de caractérisation physico-chimiques

Afin de garantir l'utilisation du biodiesel produit, il est nécessaire de mesurer sa qualité en la comparant aux normes principales de biodiesel pour les carburants. Pour évaluer la qualité du biodiesel, il est nécessaire d'évaluer sa composition physico-chimique. La caractérisation du biodiesel a été effectuée dans le laboratoire pédagogique de la faculté des sciences exactes et de l'informatique, université de Mostaganem.

III.8. Indice de réfraction

L'indice de réfraction est un paramètre essentiel en optique qui détermine la vitesse à laquelle la lumière se déplace dans le vide et dans un milieu. Un vide, comme celui présent dans l'espace, est le seul milieu dans lequel les ondes électromagnétiques ne subissent aucune dispersion et se propagent à la vitesse de la lumière.

Les vitesses sont effectuées au réfractomètre, à une température ambiante en °C, la méthode suivie est celle décrite dans la norme.

Protocole

- Etalonner le réfractomètre à l'aide d'un alcool ;
- Déposer prisme ;
- Abaisser le prisme supérieur pour mieux observer le résultat ;
- Tourner le verrier du compensateur afin d'obtenir une image la plus nette possible ;
- Amener l'interface clair-obscur au centre du réticule à l'aide du second verrier ;
- Lire la valeur de l'indice dans l'oculaire et la température.



Figure III.4. Refractomètre.

III.8.2. Viscosité

C'est mesure de la capacité d'un fluide de résister à un écoulement. Plus visqueux le fluide est plus de frottement se crée lors de son mouvement et donc plus difficile est son écoulement. L'aide d'un viscosimètre capillaire (Figure III.5), on mesure le temps nécessaire au biodiesel pour parcourir la distance entre deux traites gravés sur le tube en verre.

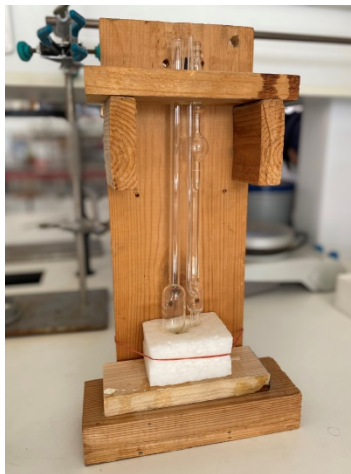


Figure III.5. Viscosimètre.

Le calcul de la viscosité se fait par cette relation :

$$\eta = K * t \quad (\text{Eq.2})$$

Ou :

η : viscosité cinématique, (mm^2/s);

K : constante du viscosimètre utilisé (dans notre cas $cst = 0,1 \text{ mm}^2/\text{s}^2$) ;

t : temps d'écoulement (s);

III.8.2.1. Protocole

- À l'aide d'une seringue en verre introduisez 10 ml du solvant dans le tube de remplissage du viscosimètre capillaire ;
- Le viscosimètre étant dans son support et les trois tubes ouverts en le maintenant soigneusement ;
- En utilisant le doigt pour fermer le tube de ventilation, aspirez la solution à un niveau supérieur à l'index supérieur en utilisant une seringue ou une poire en caoutchouc ;
- Boucher le tube de remplissage avec le doigt et retirer la seringue ;
- Chronomètre en main, retirer le doigt, le liquide va s'écouler, mesurer la durée d'écoulement « t » entre les deux indexes du haut (M1 et M2) ;
- On commence les mesures avec le solvant et l'on poursuivra avec les échantillons en partant des solutions les plus diluées et en terminant par les solutions les plus concentrées ;
- On répète la mesure de chaque échantillon 3 fois avant de passer à un autre échantillon, pour avoir une précision ;
- Chaque mesure nécessite environ 20-25ml de produits.

III.8.3. Indice d'acide

C'est le nombre de mg de KOH nécessaire pour la neutralisation des acides libres contenus dans 1g de corps gras.

Mode opératoire

- Peser environ 3g d'huile (biodiesel) ;
- Ajouter un volume de 5ml d'éthanol à 96% ;
- Ajouter 2-3 gouttes de phénolphtaléine, et homogénéiser le mélange ;
- Remplir la burette graduée d'une solution d'hydroxyde de potassium KOH à 0,1N ;
- Commencer le titrage par l'ajoute de KOH, Ajouté goutte à goutte jusqu'à le virage de couleur vers rose persistant.

L'indice d'acide est donné par la relation :

$$IA = \frac{V \cdot M \cdot N}{P} \quad (\text{Eq.3})$$

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

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

N: normalite de KOH (0,1N);

P : la masse d'essai (en g) ;

III.8.4. Densité

La densité c'est un paramètre chimique quand utilise pour décrire l'espace qu'occupe un objet ou substance (le volume) par rapport à la quantité de matière dans cet objet ou cette substance (sa masse). Pour le calcul de la densité, nous suivrons le protocole suivant :

- Nettoyer le pycnomètre avec de l'eau distillé ;
- Dans une balance de précision, On y pose un pycnomètre vide ;
- Appuyé sur "tare" pour se remettre à zéro et effacé la masse de pycnomètre ;
- On prélève 10ml de l'eau distille ;
- On prélève dans ce même pycnomètre 10ml d'huile.

Ces résultats permettre de mettre en évidence la grande différence de viscosité entre l'huile usagée et le biodiesel. Pour déterminer la densité on utilise la formule ci-dessous :

$$D = \frac{M_{\text{pic.solution}}}{V} = \frac{M_{\text{pic.écha.}} - M_{\text{pic.vide}}}{V} \quad (\text{Eq.4})$$

V : volume de la prise d'essai (10ml) ;

$M_{\text{pic.écha.}}$: masse du pycnomètre contenant l'échantillon (g) ;

$M_{\text{pic.vide}}$: masse du pycnomètre vide (g) ;



Figure III.6. Pycnomètre.

III.8.5. 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. L'équation de l'indice de cétane calculé est :

$$IC = (0,72 \times ID) + 10 \quad (\text{Eq.5})$$

III.8.6. Indice de diesel

L'indice de diesel étudie la capacité d'un carburant à s'enflammer sur une échelle de 0 à 100. Il est vraiment important pour les moteurs Diesel, où le carburant doit s'auto-enflammer sous l'effet de la compression.

$$ID = \frac{\text{point d'aniline} \times \text{densité}^{\circ}\text{API}}{100} \quad (\text{Eq.6})$$

Où :

$^{\circ}\text{API}$: American Petroleum Institute

III.8.7. Point d'aniline

Il est nécessaire de déterminer le point d'aniline pour déterminer les deux indices (IC et ID). La température minimale à laquelle le volume d'aniline ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) et le solvant sont miscibles, c'est-à-dire qu'ils forment une seule phase lors du mélange, est appelée point d'aniline d'un solvant.

Protocole

- Préparer un bécher ;
- Prélever 5ml du biodiesel et 5ml d'aniline ;
- Passer par l'agitation à en fonction de la température jusqu'à avoir une solution miscible ;
- Mesurer et noter la température.

III.9. Normes biodiesel

ASTM International est une organisation qui développe et publie des normes techniques pour diverses industries. L'ASTM a établi, dans le cadre du biodiesel, un cahier des charges pour garantir la qualité et les performances de ce carburant alternatif.

Elle a établi des normes telles que 'ASTM D6751-20a', une norme qui couvre le biodiesel en tant que composant de mélange avec des carburants distillés moyens. Il définit les propriétés du biodiesel - B100.

Il peut être utilisé dans les nuances S15 et S500 et est utilisé dans différentes applications:

- ✓ Grade n° 1-B S15: Biodiesel spécial destiné à être utilisé dans les applications de distillats moyens qui peuvent être sensibles à la présence de glycérides partiellement réagis. Un composant de mélange de carburant avec une teneur en soufre de 15 ppm (maximum) est également requis.
- ✓ Grade N°1-B S500: Similaire au précédent, mais avec une teneur en soufre de 500 ppm (maximum).
- ✓ Grade n° 2-B S15: Un biodiesel à usage général pour les applications de distillats moyens nécessitant un composant de mélange avec une teneur en soufre de 15 ppm (maximum).
- ✓ Grade N°2-B S500: Similaire au précédent, mais avec une teneur en soufre de 500 ppm (maximum).

Elle a également établi la norme ASTM D975: bien qu'elle ne soit pas exclusive au biodiesel, elle précise les exigences relatives aux carburants diesel. Le biodiesel pur est autorisé au cas par cas par les motoristes.

En 2023, l'ASTM a mis à jour ses normes de la règle D6751, normes de qualité et le principal changement observé a été la diminution des niveaux de quatre métaux. La quantité de sodium (NA), de potassium (K), de calcium (CA) et de magnésium (MG) admise dans le biodiesel était de 10 parties par million (ppm) et est désormais de 4 ppm.

Ces normes garantissent que le biodiesel répond aux normes de qualité et de performance nécessaires à son utilisation sûre et efficace.



Chapitre IV.

Résultats et discussion

Chapitre IV. Résultats et discussion

IV.1. Introduction

Au cours de ce chapitre, nous examinerons l'influence des conditions opératoires de la réaction de transestérification sur la production de biodiesel à partir d'huile de friture usagée par le méthanol, en utilisant la catalyse hétérogène. De plus, nous examinerons et discuterons des caractéristiques physico-chimiques du biodiesel obtenu.

IV.2. Caractérisation physico-chimique d'huile de friture usagée

Le tableau IV.1 ci-dessous présente les résultats des caractéristiques physico-chimiques de notre huile de friture usagée.

Tableau IV.1. Caractéristiques physico-chimiques de l'huile de friture usagée.

Caractéristiques physico-chimiques	Huile de friture usagée.
Densité à 20°C	0,91
Viscosité (mm ² /s) à 20 °C	54,2
Indice de réfraction (à 20°C)	1,476
Indice d'acide (mg KOH/g)	3,3

Les caractéristiques de l'huile de friture usagée utilisée pour la production de biodiesel sont regroupées dans le tableau IV.1. L'indice d'acide de cette huile est de 3.3 mg de KOH/g, ce qui est légèrement plus élevé, suggérant ainsi que la quantité d'acides gras libres présente dans les huiles analysées ne peut pas entraîner des réactions hydrolytiques des triglycérides lors de la transestérification. De plus, plus l'indice est élevé, plus le rendement en biodiesel reste faible [22].

La viscosité des carburants joue un rôle crucial, car elle est fortement influencée par la température et a un impact direct sur le fonctionnement du système d'injection, en particulier à des températures basses. Il est observé que notre huile végétale usagée présente une viscosité de 54,2 mm²/s à une température de 20°C.

Les huiles végétales ont une densité qui varie en fonction de leur teneur, de leur composition en acides gras et de la pureté des matières premières employées. La mesure de la

densité de l'huile usagée à une température de 20°C donne une valeur de usagées de 0,91, ce qui suggère que notre huile renferme de nombreux acides gras insaturés.

Le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide et la vitesse de la lumière à travers un matériau spécifique est connu sous le nom d'indice de réfraction. Selon le tableau IV.1, l'indice de réfraction de l'huile de friture usagée est de 1,476. L'indice de réfraction élevé est attribué au nombre élevé d'atomes de carbone présents dans leur composition en acides gras, ce qui en fait une huile demi-siccative.

IV.3. Synthèse du biodiesel

Une synthèse par transestérification en catalyse hétérogène a été réalisée pour obtenir du biodiesel. Nous avons examiné l'influence de trois paramètres en présence de deux catalyseurs, à savoir le temps de réaction, la masse du catalyseur et le rapport huile/alcool, sur le rendement de production du biodiesel.

IV.3.1. Effet du temps de réaction de transestérification

Nous avons varié le temps de la réaction de transestérification pour nos catalyseurs, dans le but de trouver le temps optimal qui correspond au meilleur rendement. La figure IV.1 illustre les résultats obtenus.

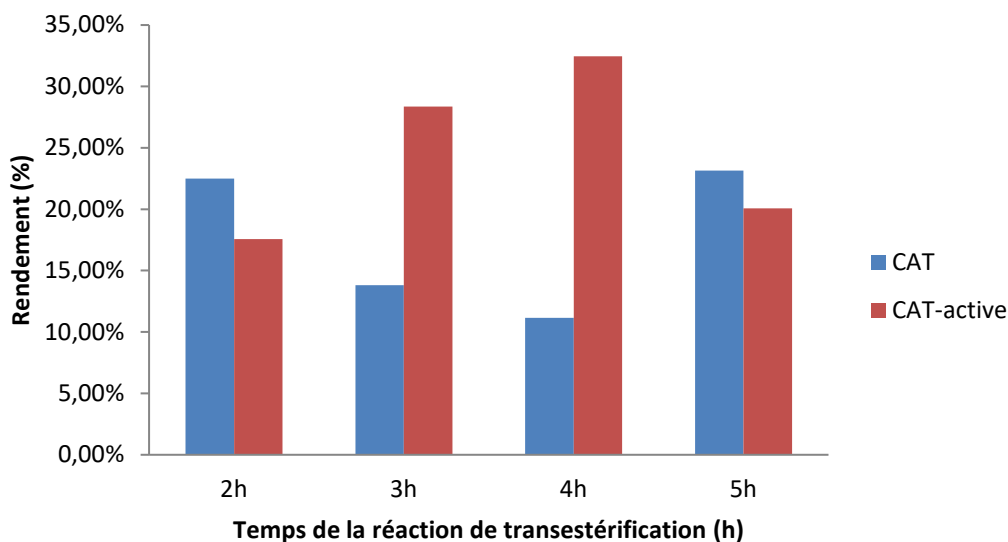


Figure IV1.1. Influence du temps de la réaction de transestérification sur le rendement du biodiesel.

On remarque que le temps de la réaction de transestérification varier en fonction du catalyseur, nous avons obtenu un meilleur rendement à un temps de 5h et 4h pour le CAT et CAT-activé, respectivement.

IV.3.2. Effet de la masse des catalyseurs

Après avoir fixé le temps de réaction de transestérification pour nos deux catalyseurs, nous avons étudié la variation de la masse des deux catalyseurs, dans le but de trouver la masse optimale pour un meilleur rendement. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure IV.2.

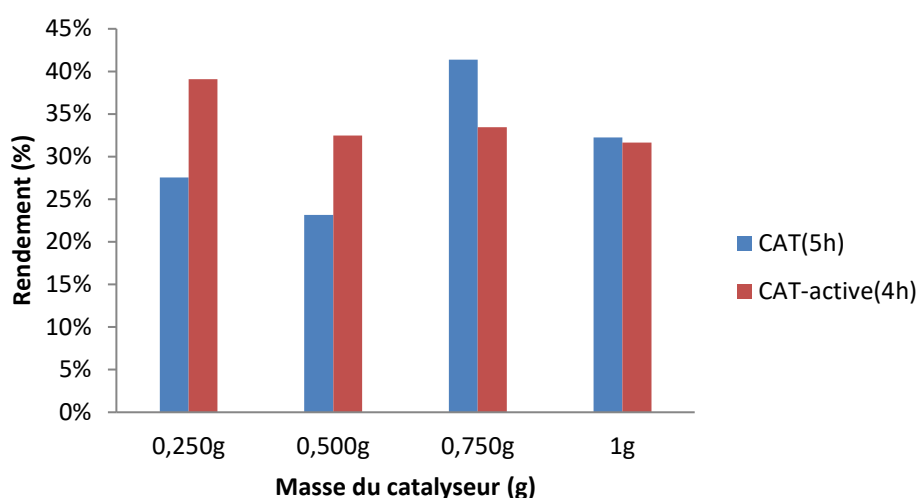


Figure IV1.2. Effet de la masse des catalyseurs sur le rendement du biodiesel.

On constate que les deux catalyseurs provenant de l'huile de friture usagée ont un meilleur rendement à une masse de 0,75g et 0,25g respectivement pour les catalyseurs CAT et CAT-activé.

IV.3.3. Effet du rapport molaire huile / alcool

Une fois que le temps de réaction de transestérification et la masse des deux catalyseurs ont été optimisés, il est crucial de déterminer le rapport huile/alcool optimal afin d'optimiser la synthèse du biodiesel. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure IV.3.

Nous avons utilisé les rapports suivants :

- **1/1** : même quantité de l'huile et l'alcool ;
- **1/2** : la quantité du méthanol est doublé par rapport à l'huile ;
- **2/1** : la quantité de l'huile est doublée par rapport au méthanol.

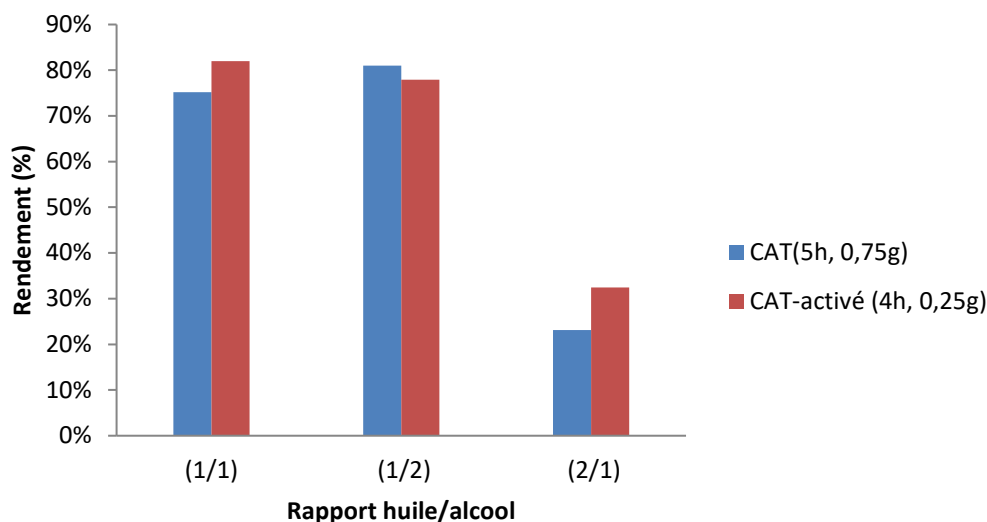


Figure IV1.3. Effet du rapport molaire huile / alcool sur le rendement du biodiesel.

Le rendement optimal pour le catalyseur CAT est obtenu avec un rapport huile/alcool de 1/2, qui représente 80,98%. En revanche, pour le catalyseur CAT-activé, le rendement optimal est obtenu avec un rapport de 1/1, qui représente 81,95%.

IV.4. Caractérisations physico-chimiques du biodiesel

Le Tableau IV.2 montre les propriétés physicochimiques du biodiesel produit à partir d'huile de friture usagée, tels que la densité, la viscosité, l'indice d'acide, l'indice de réfraction, l'indice de cétane et de diesel, qui ont été déterminées selon des méthodes bien établies. Ces propriétés du biodiesel ont été comparées avec les normes NA8110 du Pétro-diesel, ASTM 6751 et EN 14214.

Tableau IV.2. Caractérisations physico-chimiques du biodiesel

	Biodiesel		Pétro-diesel (La norme NA8110)	Biodiesel (ASTM 6751)	Biodiesel (EN 14214)
	CAT	CAT- activé			
Densité à 20°C	0,86	0,84	0.810-0.860	0.55-0.90	0.86-0.90
Viscosité (mm ² /s) à 20 °C	1,6	1,1	max 9	max 9	max 9
Indice de réfraction à 20°C	1,338	1,338	-	-	-
Indice d'acide (mg	0,18	0,37	max 0,5	max 0,5	max 0,5

KOH/g)					
Indice de cétane	-	-	-	-	-
Indice de diesel	-	-	-	-	-

Le biodiesel obtenu à partir d'huile de friture usagée montre des résultats similaires en termes de propriétés physiques telles que : la densité, la viscosité, l'indice de réfraction, l'indice d'acide et indice de cétane. De même le biodiesel de synthèse possède des propriétés physiques acceptables selon la norme NA 8110 et la norme de Biodiesel [23].

IV.4.1. Densité

La densité du carburant est une caractéristique physique importante car elle a un impact direct sur les performances du moteur. Le rôle de la densité est crucial pour l'atomisation du carburant lors de la combustion d'un moteur diesel [22,24].

La densité est mesurée à la température de 20°C, elle est ensuite corrigée à 15°C. La terminologie anglo-saxonne utilise la Specific Gravity Sp.Gr. qui est définie pour deux température standards identiques, soit 60°F, et a pour expression [25]:

$$\text{Sp. Gr. } 60^{\circ}\text{F}/60^{\circ}\text{F} = d_4^{15} / 0,99904 \quad (\text{Eq IV.1})$$

Un autre concept est utilisé également pour mesurer la densité, le degré API, défini par l'American Petroleum Institute, comme étant une fonction hyperbolique de la Specific Gravity 60°F/60°F [25].

$$^{\circ}\text{API} = \left(\frac{141,5}{(\text{Sp.Gr. } 60^{\circ}\text{F}/60^{\circ}\text{F})} \right) - 131,5 \quad (\text{Eq IV.2})$$

Tableau IV.3. Densité du biodiesel

Densité	Biodiesel	
	CAT	CAT-activé
Densité à 20°C	0,86	0,84
Densité à 15°C	0,863	0,843
Sp. Gr. 60°F/60°F	0,864	0,844
°API	32,2	36,1

D'après le tableau, les valeurs de la densité varient entre 0,86 et 0,84 g/cm³ ce qui est en accord avec les normes ASTM 6751 et EN 14214. En effet, Il est évident que les biodiesels synthétisés dans cette étude sont plus conformes, ce qui explique la bonne conversion des huiles extraites, en éliminant le glycérol initialement présent.

Ces résultats de densité sont confirmés par la diminution des valeurs de l'indice de réfraction du biodiesel par rapport au l'huile de friture usagée (Tableau IV.1), indiquant ainsi la synthèse des biodiesels en présence de nos deux catalyseurs.

IV.4.2. Indice d'acide

L'indice d'acide IA est une autre caractéristique du biodiesel qui joue un rôle crucial dans la corrosion des pièces internes des moteurs diesel. La norme stipule que l'IA d'un biodiesel ne doit pas excéder 0,5 mg KOH/g.

D'après les résultats obtenus, les niveaux d'acide des biodiesels issus de la catalyse hétérogène sont respectivement de 0,18 et 0,37 mg KOH/g pour le CAT et le CAT-activé, ce qui indique que ces niveaux d'acide sont adaptés à une nouvelle source de biodiesel. Il est probable que les faibles valeurs de l'indice d'acide soient attribuables à la neutralisation de la plupart des acides gras libres par les catalyseurs [26,27]

IV.4.3. Viscosité

La viscosité des carburants joue un rôle crucial, car elle est fortement influencée par la température et a un impact direct sur le fonctionnement du système d'injection, en particulier à des températures basses. Effectivement, la viscosité joue un rôle dans la régularité et la qualité de la pulvérisation du carburant. La faible valeur de viscosité entraîne une pulvérisation plus fine du produit, ce qui améliore le mélange combustible/air, ce qui entraîne un meilleur fonctionnement du brûleur ou du moteur diesel [28].

Les spécifications de viscosité du biodiesel étudié sont respectées, car la viscosité cinématique à 20°C des deux biodiesels fabriqués à partir d'huile de friture usagée en présence des deux catalyseurs (CAT et CAT-activé) a été inférieure à la norme (maximale 9 mm²/s).

IV.4.4. Indice de cétane

L'indice de cétane d'un carburant liquide représente sa qualité d'allumage par compression pour les moteurs diesel.

Un indice de cétane plus élevé se traduit par un délai d'allumage plus court, un démarrage à froid du moteur plus rapide, un processus de combustion plus fluide et une efficacité de combustion plus élevée. L'indice de cétane est fréquemment influencé par la structure des acides gras, la teneur en acides gras saturés et la longueur des chaînes carbonées d'un carburant.

Des chaînes carbonées plus longues associées à une teneur plus élevée en acides gras saturés entraînent un indice de cétane plus élevé [29].

En réalité l'indice de cétane n'est pas exprimé en degrés, mais comparé à un mélange de deux carburants- étalons donnant le même délai. Conventionnellement on a choisi :

- Le normale-cétane, hydrocarbure possédant seize carbones en chaîne droite, donnant une excellente combustion dans le moteur Diesel et affecté d'une valeur d'indice de cétane égale à 100 ;
- L'alpha-méthylnaphtalène, hydrocarbure aromatique bi-cyclique, ayant un délai d'allumage très élevé et affecté d'une valeur d'indice de cétane égale à 0.

On dit qu'un carburant a un indice de cétane de x, lorsque celui-ci a le même pouvoir d'auto-inflammation qu'un mélange constitué de x% en volume de n-cétane et (100-x)% d'alpha-méthylnaphtalène [30].

L'indice de cétane (IC) peut être déterminé par différentes façons :

- ✓ A partir de l'indice de diesel par la formule : $IC = 0.72*DI + 10$.
- ✓ A partir de l'abaque suivant donnant l'indice de cétane en fonction de l'indice de diesel.

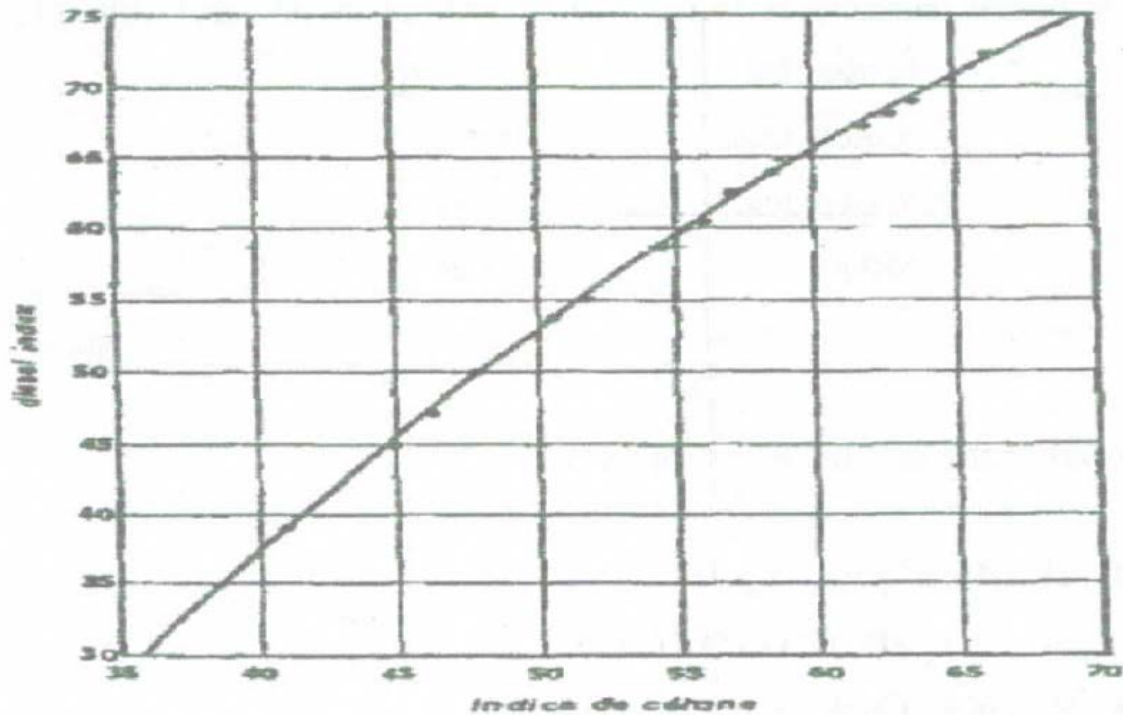


Figure IV.1.4. Courbe de correspondance entre l'indice de cétane et l'indice de diesel d'après Wuithier [31].

Soit le tableau IV.4. donne les valeurs de l'indice de diesel et l'indice de cétane des deux biodiesels.

Tableau IV.4. Indice de diesel et indice de cétane des biodiesels.

Biodiesel	ID	IC	
		A partir de la formule	A partir de l'abaque
CAT	35,	35,3	38,6
CAT-activé	42,	40,8	43

D'après le tableau, on remarque que les valeurs de l'indice de cétane sont faibles. Selon la littérature, un biodiesel avec une instauration élevée présenterait un indice de cétane inférieur à celui du biodiesel saturé. Cependant, selon nos connaissances aucune mesure d'indice de cétane du biodiesel issu d'huile de friture usagée en catalyse hétérogène n'a été effectuée. Toutefois, selon Vaitilingom (1992), certaines études ont estimé que l'indice de cétane pour le gazole doit avoir une valeur minimale de 40.

Selon les données sur l'indice de cétane obtenues, il est possible de conclure qu'il est classé comme fuel oil 180 (comprenant le gasoil routier : carburant généralement à faible teneur en soufre pour moteur diesel à allumage par compression) qui présente généralement un faible indice de cétane.



Conclusion générale

Conclusion générale

L'étude visait à exploiter l'huile de friture usagée afin de la transformer en biodiesel par réaction de transestérification en catalyse hétérogène en utilisant deux catalyseurs provenant d'un matériau bioressource marine.

En raison de ses avantages environnementaux et de sa production à partir de ressources locales renouvelables et insuffisamment exploitées, le biodiesel est devenu de plus en plus intéressant en tant que carburant alternatif pour les moteurs diesel ces dernières années.

La première partie porte sur la caractérisation de l'huile de friture usagée. Les analyses physicochimiques nous ont montré que le taux des acides gras insaturés trouvé, a été confirmé par la valeur élevée de la densité (0,91), de l'indice de réfraction (1,4766), la viscosité (54,24 mm²/s) et un indice d'acide de 3,36 mg KOH/g.

Grâce à notre étude, nous avons pu tirer des conclusions sur les conditions optimales de la réaction transestérification : Le rendement optimal a été obtenu pour le CAT avec une durée de 5 heures, une masse de 0,75g et un rapport de 1 à 2 (huile/alcool). Quant au CAT-activé : On a obtenu le meilleur résultat en 4 heures, avec une masse de 0,25g et un rapport 1 / 1 (huile/alcool).

On a étudié les caractéristiques physico-chimiques des biodiesels, telles que l'indice de réfraction, l'indice d'acidité, la densité et la viscosité.

Grâce à l'analyse de ces paramètres, nous avons pu comparer notre biodiesel aux normes ASTM 6751, EN 14214 et La norme NA8110 en se basant sur la disponibilité de la matière dans le laboratoire. Les biodiesels produits correspondent partiellement aux normes en comparant avec les valeurs fournies par ces normes.

Enfin, nous concluons que l'évolution de ce secteur contribuera à la protection de l'environnement, à la préservation de l'énergie naturelle, sans compter les coproduits de la réaction, qui peuvent être exploités dans différents domaines tels que l'industrie pharmaceutique, cosmétique, alimentaire et chimique.



Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] AUTH, Milton Antônio. Estudo e preparação do biodiesel .
- [2] RAMOS, L.P. et al. biodiesel: matérias-primas, tecnologias de produção e propriedades combustíveis, revista virtual Quim, Brasil – Paraná, 2017.
- [3] Bessah, R., Danane, F., Alloune, R., & Abada, S. (2023). Biodiesel production feedstocks: current state in Algeria. *Journal of Renewable Energies*, 26(2), 161-177.
- [4] SILVA, Paulo R. e FREITAS, Thais Fernanda Stella. biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível. Santa Maria, v.38, n° 3, mai-jun, 2008.
- [5] DA COSTA, Adilson Bem, et al. produção de biodiesel em laboratório como ferramenta para o ensino interdisciplinar. Janeiro, 2015.
- [6] <https://www.embrapa.br/agencia-de-informacao-tecnologica/tematicas/agroenergia/biodiesel/craqueamento> .
- [7] NETO, João Vicente da Silva, et al. Experimentos para a aula de química envolvendo biodiesel. 1ed. Recife, PE, Universidade Federal Rural de Pernambuco. 2021
- [8] VOLHARDT, K. P. C.; SCHORE, N. E. Química Orgânica: Estrutura e Função, Bookman: Porto Alegre, 2004.
- [9] DOS SANTOS, Ana Cristina, et al. Estudo prospectivo de óleos vegetais. Embrapa Agroenergia. Brasília, DF 2022a
- [10] CARVALHO, Ana Carolina De Oliveira. Características físico-químicas de óleos vegetais comestíveis puros e adulterados. Rio de Janeiro. 2017.
- [11] MATTOS, V. G. E. & JORGE, N. S. Avaliação da qualidade dos óleos de fritura usados em restaurantes, lanchonetes e similares. *Food Science and Technology*, 413–419, 1999.
- [12] DIAS David Jorge Baltazar. Processos de valorização energética de óleos e gorduras. Lisboa, setembro, 2013.
- [13] SEGUNDO, F. B., BIZERRA, A. M. C. MINIMIZANDO IMPACTOS AMBIENTAIS: Reaproveitamento de óleos e gorduras residuais transformando-os em fonte de limpeza. Brasil.
- [14] SILVA, Aline Maria Brito e CAMPOS Monica. Biodiesel a partir do óleo de cozinha saturado, uma alternativa sustentável para Maricá: o estudo de caso do comércio ambulante – food trucks's.
- [15] LANNES, Suzana C. S. Tecnologia de óleos e gorduras. 2005

- [16] DIB, Fernando Henrique. Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de teste comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um moto-gerador. São Paulo. Fevereiro, 2010.
- [17] DOS SANTOS, Ana Cristina, At All. Aplicação industrial de óleos vegetais em biocombustível: um estudo prospectivo e análise de sinais para apontar tendências de mercado. Brasília, 2022b
- [18] Leclercq, E., A. Finiels, and C. Moreau, (2001), “Transesterification of rapeseed oil in the presence of basic zeolites and related solid catalysts”. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 78, pp. 11611165.
- [19] Bancquart S.; Vanhove C., Pouilloux Y., Barrault J., (2001) “Glycerol transesterification with methyl stearate over solid basic catalysts. I. Relationship between activity and basicity”. *Appl. Catal. A-Gen.*, 218 (1-2), pp. 1-11.
- [20] Shu Q., Yang B., Yuan H., Qing S., Zhu G., (2007), “Synthesis of biodiesel from soybean oil and methanol catalyzed by zeolite beta modified with La³⁺.” *Catal. Commun.*, 8, pp. 2159
- [22] Jagadale S. S., Jugulkar L. M. (2012). Various Reaction Parameters and Other Factors Affecting on Production of Chicken Fat Based Biodiesel a review. *International Journal of Modern Engineering Research (IJMER)*, vol 2 pp 407-411.
- [23] Mancini, M., Lanza-Volpe, M., Gatti, B., Malik, Y., Moreno, A.C., Leskovar, D., and Cravero, V. Characterization of Cardoon Accessions as Feedstock for Biodiesel Production. *Fuel*, 2019, 235, 1287–1293.
- [24] Esmaeili, H., Yeganeh, G., and Esmaeilzadeh, F. Optimization of Biodiesel Production from Moringa oleifera Seeds Oil in the Presence of nano-MgO Using Taguchi Method. *International Nano Letters*, 2019, 9, 257–263.]
- [25] C.E. CHITOUR, « Rafinage, tome I, les propriétés physiques des hydrocarbures et des fractions pétroliers », Edition de l’Office des Publications Universitaires, 1999
- [26] Malvade, A.V., and Satpute, S.T. Production of Palm Fatty Acid Distillate Biodiesel and Effects of its Blends on Performance of Single Cylinder Diesel Engine. *Procedia Engineering*, 2013, 64, 1485–1494.
- [27] Osorio-González, C.S., Gómez-Falcon, N., Sandoval-Salas, F., Saini, R., Brar, S.K., and Ramírez, A.A. Production of Biodiesel from Castor Oil: A Review. *Energies*, 2020, 13(10),

- [28] Q. Leclere, « ETUDE ET DEVELOPPEMENT DE LA MESURE INDIRECTE D'EFFORTS - Application à l'identification des sources internes d'un moteur Diesel », phdthesis, INSA de Lyon, 2003.
- [29] [BOUDCHICHA I., SOUADI Y., '*Synthèse de biodiesel par catalyse homogène et hétérogène*', Skikda, Algérie, pages 16-59, 2016.].
- [30] WUITHIER P., '*Généralités sur le raffinage du pétrole brut*', Publications de l'Institut Français du Pétrole, Editions Technip, Paris, 1972.
- [31] J.-C. GUIBET, « Carburants et moteurs Technologies -Energie -Environnement, Tome 1 », Publication de l'Institut Français du Pétrole, éditions Technip, 1997.