

République algérienne démocratique et populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
Université A. Mira de Bejaia



Faculté de Technologie  
Département de Génie des procédés  
Laboratoire des MPA

**Mémoire**  
**EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE**  
**Master**  
Domaine : Science et Technologie  
Filière : Génie des Procédés

Présenté par

**Izountar Zakaria** Spécialité : Génie des procédés de l'environnement

**Djouder Sara** Spécialité : Génie Chimique

*Thème*

**Optimisation de la production du biodiesel par le plan  
d'expérience Box-Behnken**

Soutenu le 06/07/2022

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
Mr A. BOUKERROU	Pr	Université de Bejaia	Président
Mme H. BELKACEMI	Pr	Université de Bejaia	Examinateur
Mme Z. BOUARICHE	MAA	Université de Bejaia	Encadrant

Année Universitaire : 2021/2022

## Remerciements

Après avoir rendu grâce à Dieu Le Tout Puissant et le Miséricordieux, nous tenons à remercier vivement tous ceux qui de près ou de loin qui ont participé à la rédaction et la réalisation de ce modeste mémoire, il s'agit plus particulièrement de :

**Madame BOUARICHE. Z**, notre enseignante et promotrice pour sa disponibilité, sa rigueur scientifique et son sens d'écoute et d'échange.

**Monsieur BOUKERROU. A** qui a bien voulu nous faire l'honneur de présider notre jury.

**Madame BELKACEMI.H** d'avoir accepté d'examiner ce mémoire.

**Madame RABOUHI. A**, Responsable de laboratoire de **NAFTAL**, d'avoir accepté de nous recevoir pour ce stage qui nous a tant apporté.

**Monsieur AITHENIA.A**, ingénieur de recherche de **NAFTAL**, qui nous a aidés et accompagnés tout au long du stage avec beaucoup de patience et de pédagogie.

**Monsieur TIGHEZRET.H** de nous avoir permis de faire quelques analyses au niveau de son laboratoire.

Tous les techniciens et ingénieurs du Bloc 11, Madame Magueda et Kahina, pour leur aide et gentillesse.

Et à tout le corps professoral qui nous a fait bénéficier d'une formation de bonne qualité au cours de notre cursus universitaire.

## ***Dédicaces***

*En ce moment chaleureux de ma vie, je tiens à remercier tout d'abord le bon Dieu le tout*

*Puissant qui m'a procuré du courage et de la volonté pour réaliser ce modeste travail*

*que je dédie :*

*À mes parents merci pour votre aide, merci pour votre patience, merci de m'avoir soutenu*

*tout au long de ma vie, durant mon cursus scolaire et universitaire,*

*et d'avoir toujours été fière de moi*

*A mes chers grands parents*

*À mes frères Essaid et lounis*

*À mes grandes sœurs et leurs maris qui m'ont beaucoup soutenu.*

*À mes neveux Massi, Aimad et mes belles nièces Meriem et Maroua.*

*À toute la famille DJOUDER et YAHIAOUI*

*À mon collègue Zaki pour son soutien et sa patience, ainsi pour sa famille.*

*À tous mes amis et proches: Ibtisseme, chicha et nabil*

***Sara***

## ***Dédicaces***

*Je tiens tout d'abord à remercier le bon Dieu Le Tout Puissant de m'avoir donné le courage,  
la foi et la force pour réaliser ce travail et la patience pour aller jusqu'au bout  
du parcours de mes études.*

*Je dédie ce modeste travail :*

*À Mes chers parents, pour leur sacrifices, Leur tendresse, leur amour, leur soutien,  
et leur prières tout au long de mes études, que dieu les préserve  
et les garde prêts de moi en bonne santé.*

*À ma seule et unique sœur Manel à qui je souhaite beaucoup de Succès et de réussite*

*À mes frère Charaf et Idir*

*À toute la famille IZOUNTAR et BARR*

*À mes amis, Scander, Ibrahim, Nassim, fougou, Mouhammed*

*À ma chère collègue Sara et sa famille*

***Zakaria***

## Liste des figures

<b>Figure I.1</b> : Composition panoramique des corps gras .....	1
<b>Figure I.2</b> : Structure général d'un triglycéride.....	2
<b>Figure I.3</b> : Etapes de préparation des graines et leurs buts.....	5
<b>Figure I.4</b> : Etapes d'extraction d'huile brute.....	7
<b>Figure I.5</b> : Différentes huiles alimentaires commercialisée en Algérie.....	7
<b>Figure I.6</b> : Réactions croisées intervenant dans l'huile lors de son utilisation en friture.....	9
<b>Figure I.7</b> : Réaction de transformation des huiles vierges lors de la friture.....	9
<b>Figure II.1</b> : Biocarburants de première génération-filière classique.....	15
<b>Figure II.2</b> : Biocarburants de deuxième génération – filière de la future.....	15
<b>Figure II.3</b> : Filières principales de synthèse des biocarburants de seconde génération.....	16
<b>Figure II.4</b> : Différentes étapes de la fabrication du biocarburant micro-algal.....	17
<b>Figure II.5</b> : Cycle de vie de la biomasse pour les biocarburants.....	18
<b>Figure II.6</b> : Equation général de la réaction de transestérification.....	20
<b>Figure II.7</b> : Etapes de la réaction de transestérification.....	21
<b>Figure II.8</b> : Mécanisme de la réaction d'estérification des triglycérides avec le méthanol en présence d'un catalyseur basique.....	22
<b>Figure II.9</b> : Mécanisme de la réaction d'estérification des triglycérides avec le méthanol en présence d'un catalyseur acide.....	23
<b>Figure II.10</b> : Hydrolyse des triglycérides pour former des acides gras libres (AGL).....	26
<b>Figure II.11</b> : Formation de savon dans la transestérification par le catalyseur homogène de base.....	26
<b>Figure II.12</b> : Classification du catalyseur utilisé dans la production de biodiesel.....	27
<b>Figure II.13</b> : Procède de fabrication du biodiesel.....	33
<b>Figure III.1</b> : Domaine de variation d'un facteur.....	36
<b>Figure III.2</b> : Domaine d'étude.....	37
<b>Figure III.3</b> : Surface de réponse.....	38
<b>Figure III.4</b> : Illustration du plan de Box-Behnken pour trois facteurs.....	42
<b>Figure IV.3</b> : Choix des réponses dans MODDE 6.0.....	47
<b>Figure IV.4</b> : Filtration de l'huile usagée.....	49
<b>Figure IV.5</b> : Montage de la réaction de transestérification.....	50
<b>Figure IV.6</b> : Séparation des phases glycérol et biodiesel.....	51

<b>Figure IV.7 :</b> Lavage du biodiesel avec l'eau distillée.....	51
<b>Figure IV.8 :</b> Montage de distillation.....	52
<b>Figure IV.9 :</b> Mesure de densité avec densimètre.....	54
<b>Figure IV.10 :</b> Mesure de la couleur avec le colorimètre.....	55
<b>Figure IV.11 :</b> Appareil de mesure de point d'éclair.....	56
<b>Figure IV.12 :</b> Appareil de Point de congélation.....	57
<b>Figure IV.13 :</b> Un viscosimètre de couette.....	59
<b>Figure IV.15 :</b> Titrages de L'indice d'acide .....	60
<b>Figure V.1 :</b> Résumé de l'ajustement.....	63
<b>Figure V.2 :</b> Représentation graphique des valeurs observées en fonction des valeurs prédites pour la densité.....	64
<b>Figure V.3 :</b> Illustration des valeurs des coefficients.....	68
<b>Figure V.4 :</b> Courbe iso-réponse de la densité en fonction de rapport méthanol/huile et de la concentration en saccharose à T=20 C° .....	71
<b>Figure V.5 :</b> Courbe iso-réponse de la densité en fonction de rapport méthanol/huile et de la concentration en saccharose à T=50 C° .....	72
<b>Figure V.6 :</b> Courbe iso-réponse de la densité en fonction de rapport méthanol/huile et de la concentration en saccharose à T=80 C° .....	73
<b>Figure V.7 :</b> Densité de l'huile usagée comparée à la norme.....	74
<b>Figure V.8 :</b> Indice de saponification de l'huile usagée comparé à la norme.....	75
<b>Figure V.9 :</b> Indice d'acide de l'huile usagée comparé à la norme.....	76
<b>Figure V.10 :</b> Histogrammes des différentes densités de l'huile, son biodiésel et du diesel conventionnel.....	77
<b>Figure V.11 :</b> Histogrammes de différentes Viscosité de l'huile, son biodiésel et du diesel conventionnel.....	78
<b>Figure V.12 :</b> Histogrammes de différents Point d'éclair de l'huile, son biodiésel et du diesel conventionnel.....	79
<b>Figure V.13 :</b> Histogrammes des différentes Couleurs de l'huile, son biodiésel et du diesel conventionnel. ....	80
<b>Figure V.14 :</b> Histogrammes des différents Indice d'acide de l'huile, son biodiésel et du diesel conventionnel.....	80

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1 :</b> Composition chimique des huiles alimentaires fabriquées en Algérie .....	8
<b>Tableau I.2 :</b> Voies de formation d'espèces chimiques nouvelles lors de la friture profonde.....	10
<b>Tableau II.1 :</b> Avantages et inconvénients du catalyseur.....	30
<b>Tableau III.1 :</b> Récapitulatif des expériences du plan box Behnken pour 3 facteurs.....	43
<b>Tableau IV.1 :</b> Niveaux des paramètres choisis.....	46
<b>Tableau IV.2 :</b> Matrice d'expérimentation.....	46
<b>Tableau IV.4 :</b> Produits utilisés.....	48
<b>Tableau IV.5 :</b> Valeurs de correction des densités.....	54
<b>Tableau V.1 :</b> Matrice d'étude complétée.....	64
<b>Tableau V.2 :</b> Validités du modelé modifiés et améliorés.....	65
<b>Tableau V.3 :</b> Analyse de la variance du modèle et défaut d'ajustement pour la densité.....	68
<b>Tableau V.4 :</b> Coefficient de régression estimée du modèle polynomial du second degré.....	69
<b>Tableau V.5 :</b> Propriétés désirées pour la formule.....	72
<b>Tableau V.6 :</b> Solutions renvoyées par l'optimiseur du logiciel Modde 6.0.....	73
<b>Tableau V.7 :</b> Valeurs de Densité optimale.....	73
<b>Tableau V.8 :</b> Résultats de caractérisation physico-chimiques de l'HVU .....	77
<b>Tableau V.9 :</b> Propriétés physicochimiques du biodiesel issu de l'HVU, comparées à celles du pétrodiesel.....	79

## Liste des abréviations

**AGLs** : acides gras libres.

**ASTM** : American society for testing and matériel.

**BBD** : Box-Behnken Design.

**CST** : Centistokes.

**DOE** : Design Of Experiment

**EMHV** : Ester méthylique de l'huile végétale.

**HF** : Huile fraîche.

**HVU** : Huiles végétales usagées.

**ISO** : International standard organisation.

**KOH** : Hydroxyde de potassium.

**MeOH** : Méthanol.

**MG** : Matières grasses.

**MPA** : Méthode physique d'analyse.

**NAFTAL** : Entreprise nationale de commercialisation et de distribution des produits

Pétroliers.

**RMS** : Réponse Méthodologie de Surface.

# Sommaire

<b>Remerciements</b>	
<b>Dédicaces</b>	
<b>Liste des figures</b>	
<b>Liste des tableaux</b>	
<b>Abréviation</b>	
<b>Avant-propos</b>	
<b>Introduction générale</b>	<b>I</b>

## **CHAPITRE I : Synthèse bibliographique**

I.1	Généralité sur les huiles végétale	1
I.1.1	Définition	2
I.2	Propriétés des huiles végétales utilisées	3
I.3	Méthode de production des huiles végétales	4
I.3.1	Nettoyage des graines	4
I.3.2	Prétraitement des graines	4
I.3.3	Extraction de l'huile	5
I.3.3.1	Le raffinage de l'huile	6
I.3.3.2	La méthode physique	6
I.4	Différentes huiles commercialisées en Algérie et leur composition	7
I.5	Les huiles alimentaires usagées	8
I.5.1	La friture	8
I.5.2	Réactions de dégradation des huiles de friture	9
I.5.3	Réactions d'oxydation	9
I.5.4	Réactions d'hydrolyse	10
I.5.5	Réaction de polymérisation	10
I.6	L'impact environnemental des huiles usées	11
I.6.1	L'air	11
I.6.2	Le sol	11
I.6.3	L'eau	11

## **CHAPITRE II : Généralité sur les biocarburants**

II.1	Introduction	12
II.2	Généralité sur biocarburants	12
II.2.1	Définition des biocarburants	12
II.3	Type des biocarburants	13
II.3.1	Les biogaz	13
II.3.2	Le bioéthanol	13
II.3.3	Le biodiesel ( <i>biogazol</i> )	13
II.4	Classification des biocarburants	14
II.4.1	Les biocarburants de première génération	14
II.4.2	Les biocarburants de 2ème génération	15
II.4.3	Les biocarburants de 3ème génération	17
II.5	Effets des biocarburants sur l'environnement	17

II.6	Définition du biodiesel	18
II.7	Méthodes de production de biodiesel	19
II.7.1	La microémulsion	19
II.7.2	La pyrolyse	19
II.7.3	La dilution (mélange)	20
II.7.4	La transestérification	20
II.7.4.1	Le mécanisme de la réaction de transestérification	21
II.7.4.1.1	Le mécanisme des catalyseurs basique	21
II.7.4.1.2	Mécanisme du catalyseur acide	23
II.7.4.2	Les différents paramètres influent la réaction de transestérification	24
II.7.4.2.1	Influence du rapport molaire alcool/huile	24
II.7.4.2.2	Influence de la température et du temps de réaction	24
II.7.4.2.2.1	Temps de réaction	24
II.7.4.2.2.2	Température de la réaction	24
II.7.4.2.3	Effet de l'agitation	25
II.7.4.2.4	Influence d'eau et d'acide libre	25
II.7.4.2.4	Effet du taux et du type de catalyseur	26
II.7.4.2.3.1	La catalyse enzymatique	27
II.7.4.2.3.2	Catalyse hétérogène	27
II.7.4.2.3.2.1	Catalyseur hétérogène basique	27
II.7.4.2.3.2.2	Catalyseur hétérogène acide	28
II.7.4.2.3.3	Catalyseur homogène	28
II.7.4.2.3.3.1	Catalyseur basique	28
II.7.4.2.3.3.2	Catalyseur acide	29
II.8	Avantages de biodiesel	30
II.9	Production du biodiesel	31
II.9.1	Mélange des réactifs	31
II.9.2	La réaction	32
II.9.3	La décantation	32
II.9.4	Lavage	32
II.9.5	Purification	32
II.9.6	Séchage	32
II.10	Inconvénient du biodiesel	33
II.11	Applications du biodiesel	34
II.11.1	Routier	34
II.11.2	Hors route	34
II.11.3	Fixe	34
<b>CHAPITRE III : Généralités sur les plans d'expériences</b>		
III.1	Introduction	35
III.2	Généralités sur les plans d'expériences	35
III.3	Terminologie	36
III.3.1	Facteurs	36
III.3.2	Réponse	36
III.3.3	Domaine d'étude	36

III.3.4	Surface de réponse	37
III.3.5	Matrice d'expérience	38
III.4	Intérêt des plans d'expériences	38
III.5	Les type des plans d'expérience	39
III.6	La méthodologie des surfaces de réponse	39
III.6.1	Concept de surface de réponse	39
III.6.2	Modélisation par la méthodologie des surfaces de réponse (MRS)	39
III.6.3	Modélisation mathématique de la réponse	40
III.7	Le plan de Box-Behnken	41
III.7.1	Conception expérimentale de Box-Behnken	42
III.8	Analyse des résultats	43
III.9	Le logiciel d'analyse de variance « MODDE 0.6 »	44

#### **CHAPITRE IV : Matériels et méthodes**

IV.1	Introduction	45
IV.2	Optimisation des paramètres de production du biodiésel par le plan d'expérience Box-Behnken	45
IV.2.1	Construction du plan d'expérience	45
IV.2.2	Choix de plan d'expériences	45
IV.2.3	Choix des paramètres	45
IV.2.4	Application du model Box-Behnken pour l'optimisation de la production.	46
IV.2.5	Choix des réponses	47
IV.3	Protocole de synthèse de biodiesel	47
IV.3.1	Matériels utilisés	47
IV.3.2	Produits utilisés	48
IV.4	Traitement préalable des huiles des fritures usagées	48
IV.4.1	Matière première	48
IV.4.2	Décantation	48
IV.4.2.1	Principe	48
IV.4.3	Filtration	49
IV.4.3.1	Principe de la filtration	49
IV.5	Mode d'opérateur	49
IV.5.1	Réaction de transestérification	50
IV.5.2	Décantation	50
IV.5.3	Lavage	51
IV.5.4	Purification	52
IV.6	Paramètres physico-chimiques de l'huile végétale usagée	52
IV.6.1	Paramètres physiques	53
IV.6.1.1	Densité	53
IV.6.1.1.1	Mode opératoire	53
IV.6.1.2	Couleur	54
IV.6.1.2.1	Mode opératoire	54
IV.6.1.3	Point d'éclair	55
IV.6.1.3 .1	Mode opératoire	55
IV.6.1.4	Point trouble, point d'écoulement et point de congélation	56

IV.6.1.4.1	Point trouble	56
IV.6.1.4.2	Point d'écoulement	56
IV.6.1.4.3	Point de congélation	57
IV.6.1.4.3.1	Mode opératoire	57
IV.6.1.5	La viscosité	57
IV.6.1.5.1	Mode opératoire	58
IV.6.2	Paramètres chimiques	59
IV.6.2.1	Indice d'acidité	59
IV.6.2.1.1	Principe	59
IV.6.2.1.2	Mode opératoire	60
IV.6.2.2	Indice de saponification	60
IV.6.2.2.1	Mode opératoire	61

## **CHAPITER V : Résultats et discussion**

V.1	Résultats du plan Box-Behnken	62
V.2	Analyses des résultats	63
V.2.1	Ajustement et validité du domaine	63
V.2.2	Analyse graphique	64
V.2.3	Modèle global et manque d'ajustement	65
V.2.4	Détermination des effets significatifs	66
V.2.4.1	Effets linéaires	66
V.2.4.2	L'effet d'interactions	67
V.2.4.3	L'effet quadratique	67
V.2.5	Modèle mathématique	67
V.2.6	Coefficients du modèle	68
V.2.6.1	Effets linéaires	68
V.2.6.2	Effets d'interactions	68
V.2.6.3	Effet quadratique	69
V.2.7	Recherché des conditions optimales	69
V.2.8	Courbes iso-réponses	71
V.3	Caractérisation physico-chimique des huiles de friture usagée	73
V.3.1	Densité	74
V.3.2	Indice de saponification	75
V.3.3	L'indice d'acide	76
V.4	Caractérisation physico-chimique du biodiesel	77
V.4.1	Densité	77
V.4.2	Viscosité	78
V.4.3	Point d'éclaire	79
V.4.4	Point d'écoulement	79
V.4.5	La couleur	80
V.4.6	Indice d'acide	80

## **CONCLUSION**

**II**

## **BIBLIOGRAPHIE**

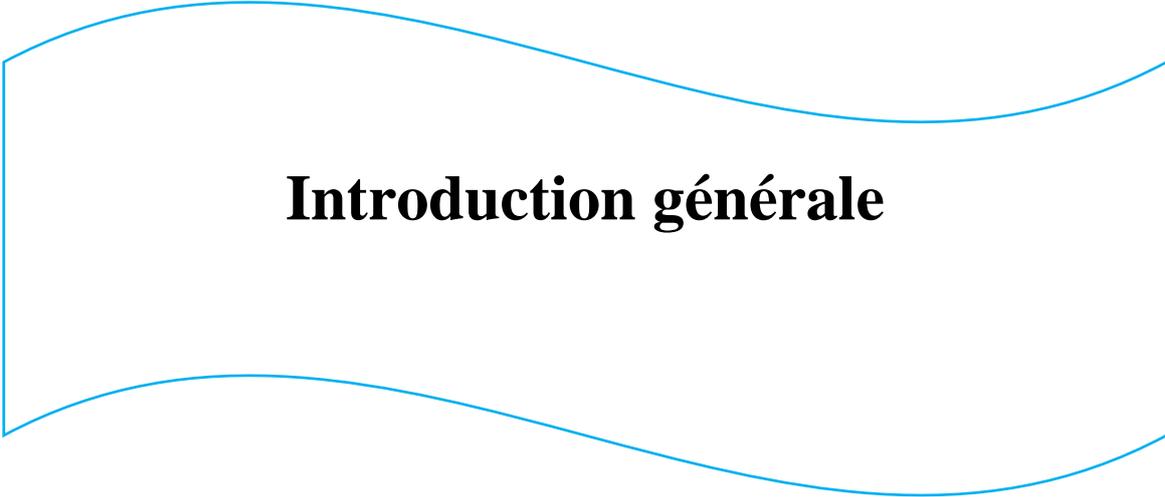
## **ANNEXES**



## **Avant-propos**

Ce présent manuscrit a été réalisé dans le cadre d'un projet fin d'étude pour d'obtention du diplôme de Master, option Génie Chimique, Génie des procédés de l'environnement, à l'Université des Sciences et de la Technologie A. MIRA – BEJAIA ; le stage pratique était réalisé au siège de l'Entreprise Nationale de Commercialisation et de Distribution des Produits Pétroliers (**NAFTAL**).

Dans notre thématique proposée par la promotrice **Madame BOUARICHE Zakia**, nous avons essayé d'évaluer avec les moyens présents, l'optimisation de la production du biodiesel par la réaction de transestérification des huiles végétales usagées, avec les caractérisations physico-chimiques de l'huile et du biodiesel au siège de **NAFTAL**, afin de déterminer les valeurs optimales au processus de transestérification.



# **Introduction générale**

### Introduction générale

Face à la conscience environnementale liée aux conséquences d'utilisation des énergies fossiles, il devient nécessaire de chercher et développer d'autres nouvelles sources d'énergie. Cependant, l'orientation des recherches vers les énergies renouvelables, est devenue un élément important de la politique énergétique dans le monde entier est un besoin vital, ce qui augmente l'intérêt des recherches, pour développer d'autres énergies plus propres et durables, par l'utilisation des sources d'énergie renouvelables.

Parmi ces sources d'énergie, les bioénergies en général et les biocarburants en particulier. Les biocarburants issus de la biomasse apparaissent comme la solution la plus intéressantes, afin de s'affranchir des besoins actuels et à court terme, vis-à-vis des ressources énergétiques du moment. La valorisation de la biomasse suscite ces derniers temps un engouement fort remarquable, en particulier pour les matières premières de nature glucidique (céréales, betteraves et cannes à sucre), lignocellulosique (bois, pailles et fourrages) ou bien oléagineuses (huiles végétales). Les biocarburants font partie de deux grandes familles, les substituts à l'essence (bioéthanol, biobutanol et biométhanol) et les substituts au carburant diesel (biodiesel).

Le biodiesel est un carburant diesel renouvelable alternatif qui possède des propriétés comparables au diesel obtenu à partir du traitement du pétrole. Étant donné que le biodiesel est renouvelable et qu'il crée des émissions moins dangereuses lorsqu'il est brûlé, l'utilisation de ce carburant est un changement vers une « énergie durable ». En plus des carburants de remplacement, le biodiesel est généralement considéré comme un additif de lubrification pour le diesel pétrolier. Une addition de seulement 1% en volume de biodiesel au gasoil améliore la propriété lubrifiante du diesel pétrolier. L'ester alkylés peut être produit à partir d'huile végétale, de graisse animale par une réaction chimique appelée transestérification.

Dans la réaction de transestérification, le triacylglycérol (TAG) réagit avec un alcool (méthanol, éthanol), en présence d'un catalyseur (base ou acide) pour produire du glycérol et des esters alkylés d'acides gras. L'ensemble de la production de biodiesel est résumé par cette réaction et, par conséquent, divers paramètres de réaction sont surveillés ; Le rapport molaire alcool-huile, Température de réaction et la Concentration du catalyseur.

Ce travail consiste initialement à éliminer une des grandes causes de pollution dans l'environnement par la réaction de transestérification des huiles végétales usagées et de produire un biodiesel conforme à la norme international. En utilisant la méthode d'optimisation Box Behnken Design (BBD).

Le présent manuscrit est ainsi structuré.

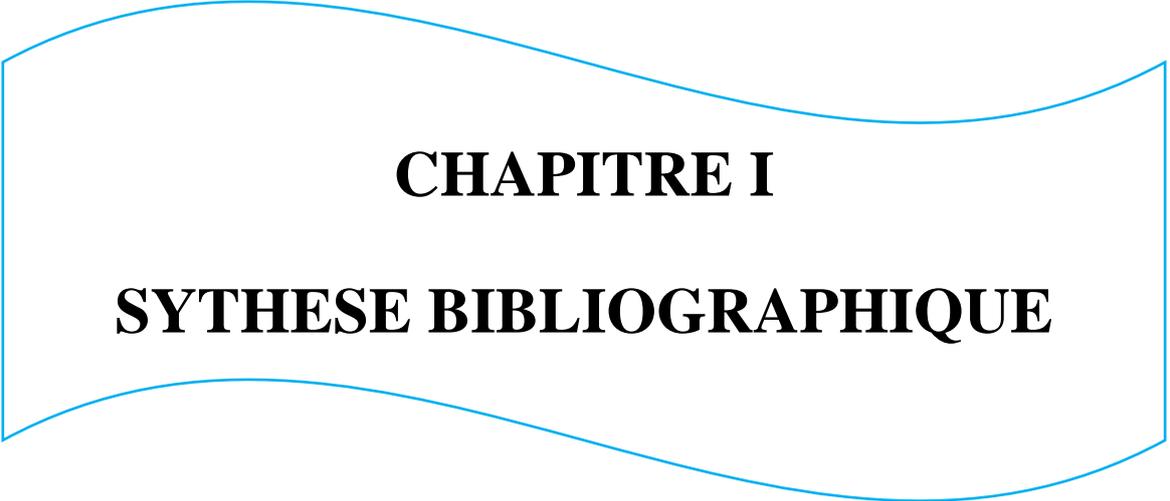
**Le premier et le second chapitre** sont dédiés à une revue bibliographique ; nous nous intéresserons plus particulièrement aux notions sur les huiles, le biocarburant et la transestérification.

**Le troisième chapitre** portera sur l'optimisation des conditions de fabrication d'un biodiesel à partir de l'huile végétale usagée par le plan d'expérience de Box- Behnken (BBD).

**Le quatrième chapitre** sera consacré essentiellement à la présentation du matériel et des méthodes utilisés dans notre travail, des appareils de caractérisation et d'analyse.

**Le cinquième chapitre** sera dédié à la discussion des résultats obtenue.

Enfin, nous clôturerons notre étude par une conclusion suivie de quelques perspectives.



**CHAPITRE I**

**SYTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

## CHAPITRE I : Synthèse bibliographique

## I.1 Généralité sur les huiles végétale

Les huiles végétales sont composées d'une grande variété de constituants que la figure I.1 présenté de façon panoramique ; les triglycérides sont très largement majoritaires (95-99 %) ils sont composés de glycérol (3-5 %) et d'acides gras (90-95 %). Le reste de la fraction lipidique (1 à 5 %) renferme des composés dits « mineurs », en raison de leur faible teneur.

Ces composés correspondent à la fraction insaponifiable de l'huile, c'est-à-dire aux composés qui restent hydrophobes après une hydrolyse basique, et aux contaminants et constituants de dégradation. Ils sont très variés en nature (hydrocarbures divers, composés terpéniques, vitamines liposolubles...) et en proportions [1].

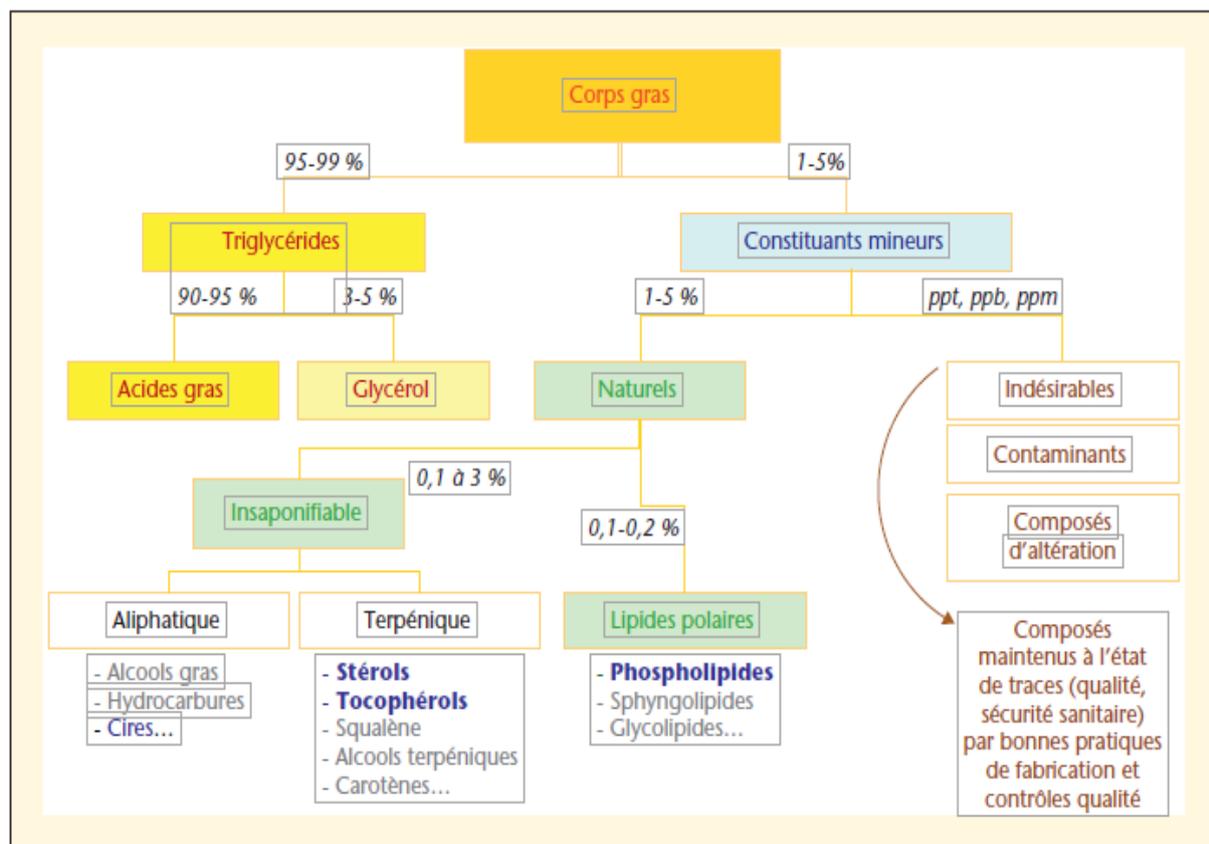
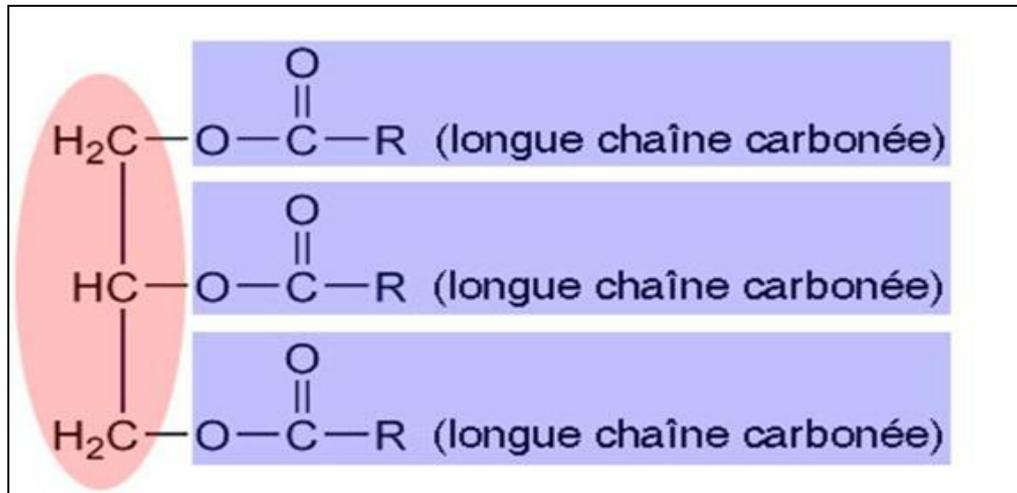


Figure I.1 : Composition panoramique des corps gras.

Les triglycérides (TAGs) sont constitués d'un glycérol estérifié par trois acides gras Figure I.2. Selon la combinaison et l'assemblage des acides gras sur le glycérol, le TAG n'aura pas la même structure et pourra être homogène (acides gras semblables) ou hétérogène (acides gras différents) [1].



**Figure I.2 :** Structure général d'un triglycéride.

Les huiles végétales sont généralement utilisées dans l'industrie agroalimentaire entre autres comme huiles d'assaisonnement. Mais ces huiles peuvent être valorisées pour des utilisations autres qu'alimentaires. Malgré la hausse des cours des huiles végétales ces dernières années, elles deviendront compétitives sur le long terme par rapport au prix du pétrole en tant que matière première [2].

### I.1.1 Définition

Les plantes oléagineuses sont spécifiquement cultivées pour leurs graines (tournesol, colza et soja) ou leurs fruits (olives et noix) dont on extrait l'huile pour un usage alimentaire, énergétique, etc. L'huile est une matière grasse, onctueuse, insoluble dans l'eau et épaisse ; elle est souvent liquide à température ambiante [3]. Constituées en majeure partie d'esters de glycérol d'acides gras, appelés triglycérides [4].

Les huiles sont différenciées des graisses par leur point de fusion. Les huiles sont des corps gras liquides à la température de 15°C, tandis que les graisses sont plus ou moins solides à cette température ; elles sont dites aussi « concrètes » [3].

## **I.2 Propriétés des huiles végétales utilisées**

### **I.2.1 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 [5].

### **I.2.2 Huile de colza**

L'huile de colza est une huile non desséchante issue du canola, variété de colza reconnaissable à sa couleur jaune vif et ses petites graines noires riches en lipides. Elle est utilisée dans le domaine culinaire. Elle sert également de biocarburant, de lubrifiant pour diverses machines industrielles [5].

### **I.2.3 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 [5].

### **I.2.4 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 poly-insaturés et notamment en acide gras essentiel alpha-linolénique. Elle est recommandée pour les assaisonnements [5].

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 [5].

### **I.2.5 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 [5].

## **I.3 Méthode de production des huiles végétales**

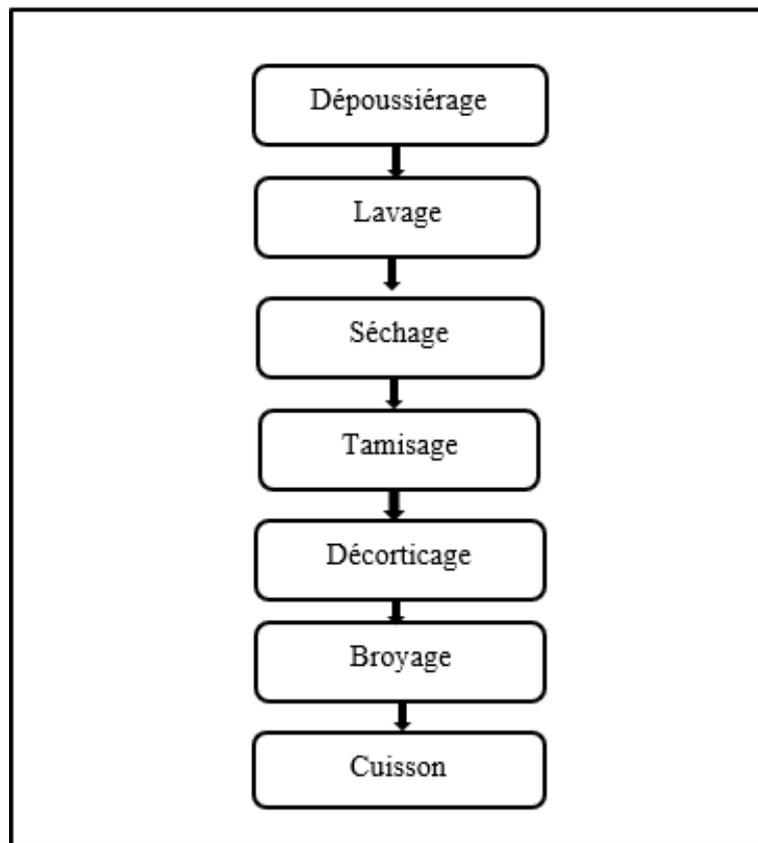
Les étapes de l'extraction d'huiles végétales sont les suivantes [6].

### **I.3.1 Nettoyage des graines**

Les graines sont tamisées et nettoyées des impuretés (feuilles, tiges etc....) par aspiration d'air [6].

### **I.3.2 Prétraitement des graines**

La préparation des graines ou des fruits joue un rôle très important dans la qualité de l'huile, elles sont tout d'abord triées afin d'éliminer celles qui sont endommagées, elles subissent ensuite un dépoussiérage par un courant d'air (15-90 minutes à 90-100 °C) qui a pour but d'éliminer les corps étrangers suivi d'un tamisage et d'un brossage, puis elles sont décortiquées, et sont broyées à l'aide d'un broyeur dans le but de réduire les graines entières en des fractions de granulométrie optimale [6].



**Figure I.3 :** Etapes de préparation des graines.

### I.3.3 Extraction de l'huile

Il existe deux procédés d'extraction.

- **Extraction par pression :** Elle s'effectue avec une pression relativement élevée de 400 à 500 bars dans des presses continues. Par ce procédé, on obtient une huile très pure ne contenant aucune substance étrangère. Par contre, ce procédé ne retire pas l'entièreté de l'huile des graines. Il reste, selon le type de graines extraites, 9 à 20% d'huile dans le tourteau d'extraction. Cette partie de l'huile ne pourra donc pas être valorisée comme huile de consommation. Ceci explique pourquoi les huiles "pression" sont plus onéreuses que les huiles "solvant" [7].
- **Extraction par solvant :** Ce type d'extraction fait appel à des solvants organiques apolaires. Le solvant le plus utilisé est l'hexane (une essence issue du pétrole). L'hexane est soi-disant éliminé de l'huile mais en réalité, il en reste une quantité non négligeable dans l'huile que nous consommons. Cette méthode est la plus utilisée pour

l'extraction des huiles végétales car elle permet de retirer plus d'huile que la méthode "pression » [8].

### I.3.3.1 Raffinage de l'huile

Le raffinage de l'huile est une suite de procédés destinés à [8].

- Éliminer les substances étrangères de l'huile (lécithines, acides gras libres)
- Désodoriser l'huile
- Décolorer l'huile

Les étapes de raffinage sont facultatives et dépendent de la qualité commerciale à obtenir. Le raffinage peut être réalisé selon deux méthodes distinctes :

### I.3.3.2 Méthode physique

Cette méthode est réalisée en 5 étapes [8].

- **Degumming** : élimination des phospholipides (lécithines...) par acidification (acide citrique, phosphorique ou sulfurique).
- **La centrifugation** : afin d'éliminer les mucilages.
- **Le blanchiment** : par filtration sur terre de Foulon ou de charbon actif.
- **La filtration** : pour éliminer la terre à Foulon ou le charbon actif de l'étape précédente.
- **Le raffinage physique** : par distillation sous vide à 250°C afin d'éliminer les aldéhydes odorants et les acides gras libres. L'utilisation de vapeur d'eau par injection directe est souvent utilisée.

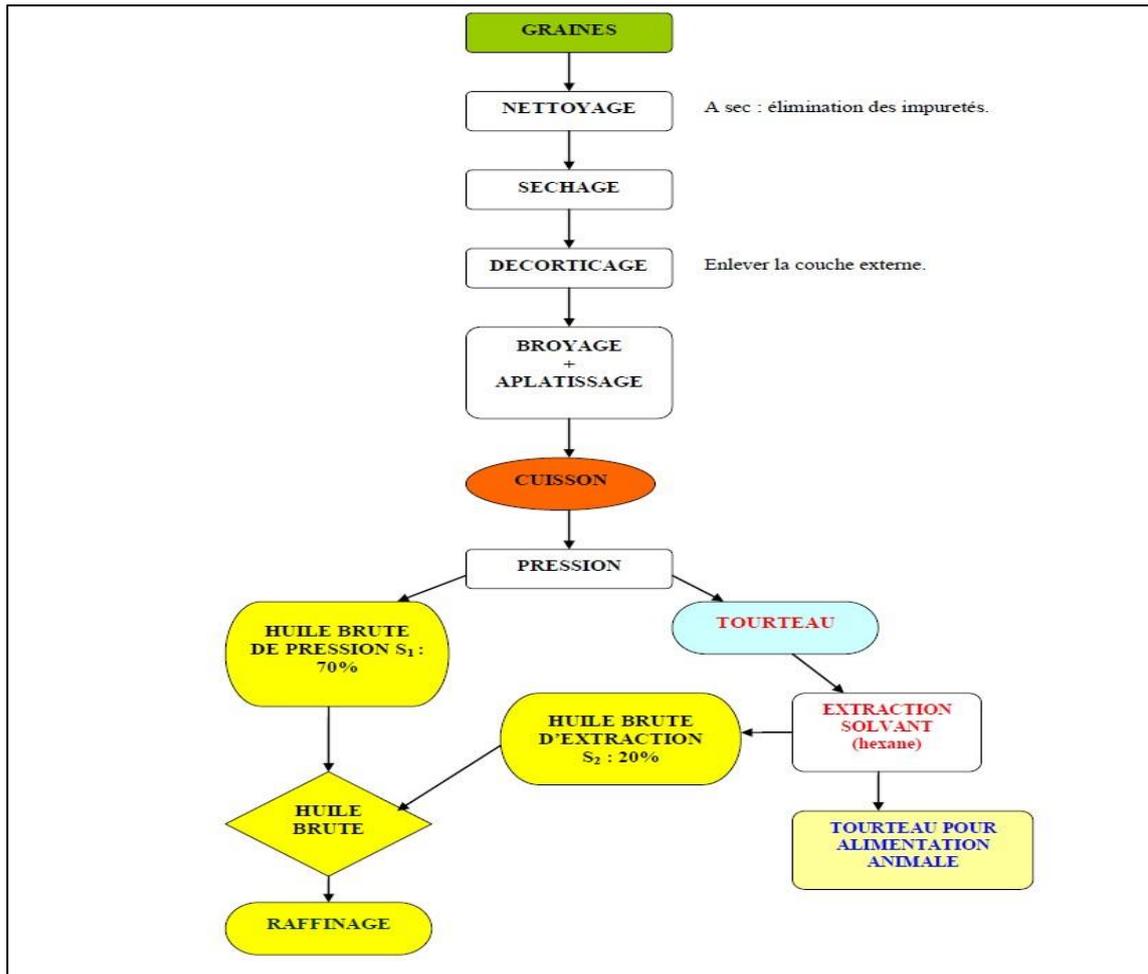


Figure I.4 : Les étapes d'extraction d'huile brute.

### I.4 Différentes huiles commercialisées en Algérie et leur composition

Il existe sur le marché algérien différents marques d'huiles végétales alimentaires, pures (huile de soja et tournesol) ou mélangées, celles-ci sont utilisées pour l'assaisonnement, la cuisson ou la friture [9].



Figure I.5 : Différentes huiles alimentaires commercialisée en Algérie.

Les différentes compositions des huiles alimentaires fabriquées en Algérie sont représentées dans le tableau I.1 suivant.

**Tableau I.1 :** Composition chimique des huiles alimentaires fabriquées en Algérie.

Marque	Nature de l'huile
Huile ELIO	80% Soja, 20 % Tournesol
Huile FLEURIAL	100 % Tournesol
Huile AFIA	95 % Soja, 5% Mais
Huile HUILOR	100% Soja
Huile BONAL	100% Soja
Huile LYNOR	90% Soja, 10% Palme
Huile SAFIA	100% Soja

### I.5 Huiles alimentaires usagées

On entend par huiles alimentaires usagées, les résidus de matières grasses, majoritairement d'origine végétale, utilisées lors des opérations de friture destinées à l'alimentation humaine, en industries agroalimentaires ou en restauration commerciale mais également par les particuliers [10].

Les huiles alimentaires usagées sont composées de matières grasses, souvent figées à température ambiante, contaminées par de l'eau et des impuretés de toute nature (papiers chiffons, résidus de viande) [11].

#### I.5.1 La friture

Aujourd'hui le procédé de friture, l'un des plus anciens procédés d'élaboration d'aliments, absorbe la majorité des huiles alimentaires produites et consommées dans le monde. Notre société actuelle est une grande consommatrice d'huiles alimentaires et produit par conséquent des huiles alimentaires usagées qui sont les huiles de friture. L'évolution de modes de vie, la restauration hors foyer, l'éloignement du travail ont contribué à la diversification des produits frits dans l'industrie agro-alimentaire et dans la restauration [12].

La friture est l'opération qui permet, en seul et même étape, de déshydrater, cuire et texturer les aliments ; elle permet l'imprégnation en matière grasse, une perte de solutés propres et un développement d'arôme [12].

### I.5.2 Réactions de dégradation des huiles de friture

À des températures élevées entre 160 °C et 180 °C, en présence d'eau et d'oxygène figure I.6, les triglycérides subissent un grand nombre de réactions complexes qui peuvent être classées en trois grandes familles : oxydation, polymérisation et hydrolyse [13].

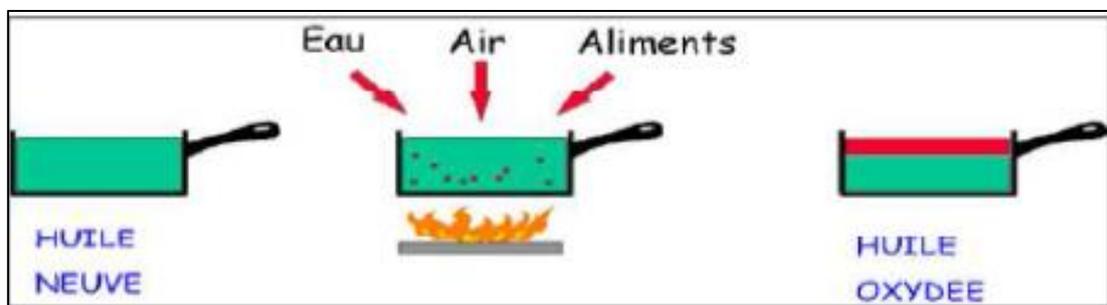


**Figure I.6 :** Réactions croisées intervenant dans l'huile lors de son utilisation en friture [13].

### I.5.3 Réactions d'oxydation

Au contact de l'oxygène de l'air, les réactions d'oxydation provoquent l'apparition d'arômes et un changement de couleur, souvent indésirable, dans les huiles de friture ou dans les produits frits [14].

Ces composés d'oxydation dérivent des hydro peroxydes, composés primaires de l'oxydation. Les réactions en chaînes responsables de leur formation sont autocatalysées, car initiées par l'apparition de composés radicalaires, issus eux-mêmes de l'oxydation des triglycérides du bain figure I.7. Les cations métalliques (le fer ou le cuivre) peuvent aussi initier et accélérer les réactions d'oxydation [15].



**Figure I.7 :** Réaction de transformation des huiles vierges lors de la friture.[15]

### I.5.4 Réactions d'hydrolyse

Dans les conditions de friture normale, les réactions hydrolytiques sont considérées comme étant les plus nombreuses. Elles conduisent au contact de la vapeur l'eau, à la formation des acides libres, de monoglycérides, de diglycérides, de glycérol. Ce phénomène est particulièrement marqué dans les bains de pré cuisson de pommes frites où l'apport en eau est important. Ces composés sont très sensibles aux réactions de polymérisation et d'oxydation et sont responsables des défauts de goût et d'odeur [10].

### I.5.5 Réaction de polymérisation

La polymérisation est une réaction qui conduit à la formation de composés de haut poids moléculaire et de polarité. Pendant le chauffage d'une matière grasse, des liaisons sont formées entre les chaînes d'AG de triglycérides du même triglycéride et entre les chaînes d'AG de triglycérides différents, il peut s'agir de liaisons carbonées très polaire (-C-C-), ou de liaison de type éther (-C-O-C-) plus polaire pour former des dimères et polymères cyclique ou acyclique. La formation de dimères et de polymères dépend du type d'huile, la température de friture et le nombre de fritures. Lorsque les produits de la polymérisation augmentent dans l'huile à friture, ce dernier devient plus visqueux [16].

Le tableau suivant présente les principaux produits d'altération des corps gras lors de la friture profonde.

**Tableau I.2:** Les voies de formation d'espèces chimiques nouvelles lors de la friture profonde.

Type d'altération	Origine	Composés formés
Oxydations	Oxygène de l'air	- Monomères oxydés - Dimères, trimères - Aldéhydes, cétones, alcools, hydrocarbures
Thermique	Temperature du bain	- Monomères cycliques - Dimères non polaires
Hydrolyse	Eau des aliments	- Acides gras libres - Di glycerides

## **I.6 Impact environnemental des huiles usées**

### **I.6.1 L'air**

Les huiles de friture usagées n'ont pas beaucoup d'influence sur l'air sauf lorsque ces huiles sont mélangées ou jetées avec les déchets ménagers et incinérés à l'air libre, ce qu'il peut engendrer des rejets atmosphériques polluants [17].

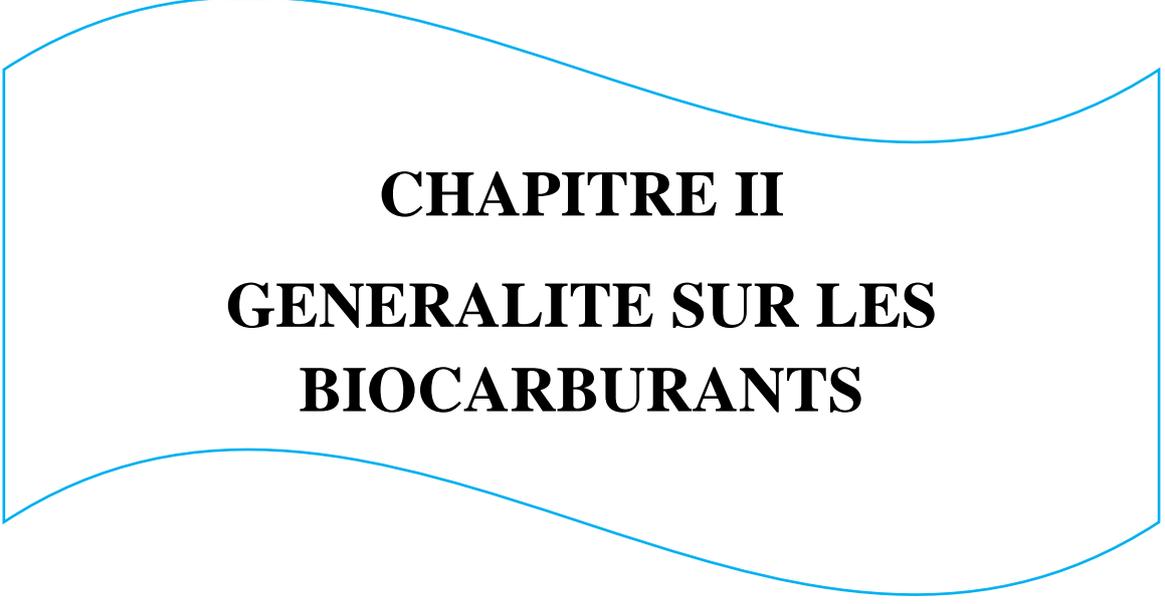
### **I.6.2 Le sol**

Lorsqu'elles sont déversées dans la nature elles influencent le sol en modifiant sa composition chimique ce qui peut rendre ce sol non fertile à long terme [17].

### **I.6.3 L'eau**

L'huile est nature nuisible et provoque

- L'huile est moins dense par rapport à l'eau dont elle va flotter et rester à la surface en formant une sorte de couche ou pellicule imperméable l'oxygène de pénétrer, asphyxier alors la flore et la faune aquatique.
- Une partie de cette huile adhère aux branchies est à la peau des poissons ce qui perturbe leur mode de vie. Le fait que l'huile se mélange avec d'autres éléments chimiques comme les adoucissants ou les détergents engendre une couche gélatineuse qui bouche les canalisations ce qui provoque des inondations par la suite, et engendre l'apparition des mauvaises odeurs et le risque d'apparition des cafards ou rongeurs dans la cuisine. D'autre part, il perturbe le fonctionnement des stations d'épuration qui se fait avec un traitement bactérien aérobie donc ces dernières vont s'asphyxier [17].



**CHAPITRE II**  
**GENERALITE SUR LES**  
**BIOCARBURANTS**

**CHAPITRE II : Généralité sur les biocarburants****II.1 Introduction**

Le biodiesel est un carburant écologique renouvelable, sa production par le mécanisme de transestérification à partir d'huiles végétales de friture usagées est bien qu'encore peu développée, représentant à l'heure actuelle un réel potentiel pour les années à venir.

La transestérification est un procédé chimique dans lequel une huile végétale ou animale est mélangée à un alcool en présence d'un catalyseur pour obtenir de l'ester alkylque d'huile végétale ou animale communément appelé biodiesel. Le passage d'état d'huile à celui d'ester permet de réduire la masse moléculaire au tiers de celle de l'huile en question, de diminuer la densité, la viscosité d'un facteur de huit, et augmenter sa volatilité.

Dans ce chapitre, nous essayons de traiter cette filière, ses avantages, ses inconvénients ainsi que le mécanisme de la transestérification.

**II.2 Généralité sur biocarburants**

L'énergie renouvelable, également appelée énergie verte, est dérivée de ressources naturelles qui sont renouvelables et qui ne s'épuisent pas. C'est une énergie respectueuse de l'environnement car les émissions qui en résultent sont du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) ou (NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>) qui augmentent le réchauffement climatique sont peu nombreuses par rapport aux énergies traditionnelles non renouvelables. Les sources d'énergie renouvelables varient telles que l'énergie solaire, l'énergie éolienne, l'énergie hydraulique et la bioénergie [18].

**II.2.1 Définition des biocarburants**

Les biocarburants sont des fluides produits à partir de matériaux organiques non fossiles et issus de la biomasse ou matière première considérée comme étant la fraction biodégradable des produits, déchets et résidus provenant de l'agriculture, de la sylviculture et de leurs industries connexes, ainsi que la fraction biodégradable des déchets industriels et municipaux [18].

Les biocarburants représentent une source d'énergie renouvelable, sans grand danger pour l'environnement et constituent ainsi une voie de développement soutenable et durable. En effet, ils contribuent à réduire les émissions de gaz à effet de serre et de ce fait, à améliorer la qualité de l'air [19]. De plus, ils peuvent se substituer aux carburants fossiles [20]. Et assurer une certaine stabilité économique en réduisant la dépendance énergétique.

### II.3 Type des biocarburants

On distingue trois principaux types de biocarburants.

#### II.3.1 Les biogaz

Les biogaz sont les produits gazeux obtenus à partir de la biomasse par différents procédés ; ils sont produits par fermentation (digestion microbienne en l'absence d'oxygène) de la matière organique. Il en résulte principalement la production du méthane (molécule combustible dans le gaz naturel), du monoxyde de carbone et de l'hydrogène [21].

Les biogaz peuvent être obtenus soit par méthanisation des déchets organiques [21], soit par gazéification (craquage thermique) du bois [22]. De même, plusieurs processus naturels entraînent la production du biogaz (digestion des ruminants et décomposition naturelle dans les étendues marécageuses). Cependant, les sources générées par l'activité humaine sont également importantes et, plutôt que de représenter des déchets, elles pourraient être utilisées comme matière première pour produire de l'énergie ; ces sources de biogaz sont les déchets solides des sites d'enfouissement sanitaire ou technique (dépotoirs) ou encore les boues des stations d'épuration.

#### II.3.2 Le bioéthanol

Le bioéthanol provient de la fermentation alcoolique de sucres simples par des levures ; les sucres simples doivent être obtenus à partir de la biomasse et les sources de la matière première pour la fabrication du bioéthanol sont :

- Les sucres simples ou amidon hydrolysé (dégradé) provenant de plantes consommables (canne à sucre, maïs, etc.) ; ce sont des agro-carburants.
- Les débris végétaux de toute sorte (résidus forestiers, copeaux issus de scieries ou de papeteries, etc.) riches en cellulose (éthanol cellulosique) ; la cellulose peut être hydrolysée en sucre simple fermentable.

L'éthanol produit par cette fermentation est combustible et peut être ajouté aux carburants conventionnels. Les alcools peuvent être utilisés comme additifs pour les carburants et dans d'autres cas, ils sont utilisés comme matière première pour la fabrication d'autres carburants ; dans des moteurs conçus pour cette utilisation [23].

#### II.3.3 Le biodiesel (*biogazol*)

Le biodiesel est un biocarburant destiné à être utilisé dans les moteurs Diesel et provient de la conversion de lipides (huiles végétales et graisses animales) en carburant.

Les sources de matière première les plus utilisées pour la fabrication du biodiesel sont

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

Le biodiesel est très semblable au Diesel conventionnel et peut être utilisé sans modifications majeures des moteurs ; c'est un carburant prometteur qui pollue moins. Actuellement, il est souvent ajouté au Diesel classique dans des pourcentages variables [24].

#### **II.4 Classification des biocarburants**

Les biocarburants sont, en général, classés en deux catégories de produits dits primaires et secondaires. Les biocarburants primaires, comme le bois, sont utilisés sous leur forme brute : ils ne subissent aucun traitement et ils sont dédiés principalement à la production de la chaleur (chauffage) ou de l'électricité. Les biocarburants secondaires tels l'éthanol et le biodiesel, sont produits à partir du traitement de la biomasse et ont un large éventail d'applications, à l'instar du transport et des procédés industriels opérant à hautes températures [25].

##### **II.4.1 Les biocarburants de première génération**

Ils regroupent selon le mode de production utilisé deux grands types de produits. Nous avons la filière biodiesel et celle des alcools dont le plus connu est l'éthanol [26].

Le biodiesel, pour utilisation en mélange dans le gazole dans les moteurs Diesel ; il est constitué d'esters méthyliques d'huiles végétales (EMHV), eux-mêmes fabriqués à partir d'huiles végétales (colza, tournesol, soja, palme) ;

L'éthanol, issu de la fermentation des sucres contenus dans les plantes sucrières (betterave, canne à sucre) et dans les céréales telles que le blé, le maïs, l'orge. Il peut être employé directement, pur ou en mélange dans les essences, ou après transformation en ETBE (éthyltertiobutyléther) [27].

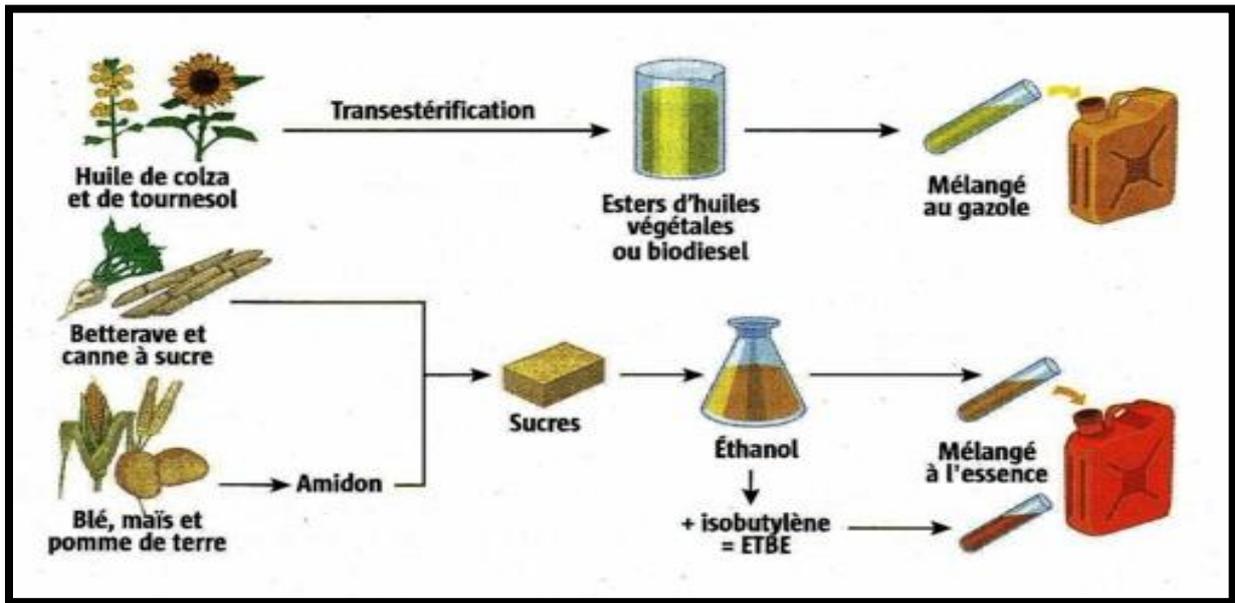


Figure II.1 : Biocarburants de première génération-filière classique.

### II.4.2 Biocarburants de 2ème génération

Les filières de deuxième génération, qui font l'objet d'efforts de recherche et développement très poussés, visent à produire de l'éthanol ou des hydrocarbures de synthèse à partir de la Lignocellulose, c'est-à-dire une matière organique très générique [28].

Il s'agit essentiellement de résidus d'origine agricole non consommables (pailles, tiges de maïs), de résidus forestiers et de sous-produits issus de la transformation du bois. Les déchets organiques des industries papetières et agroalimentaires constituent également d'importantes ressources [26].

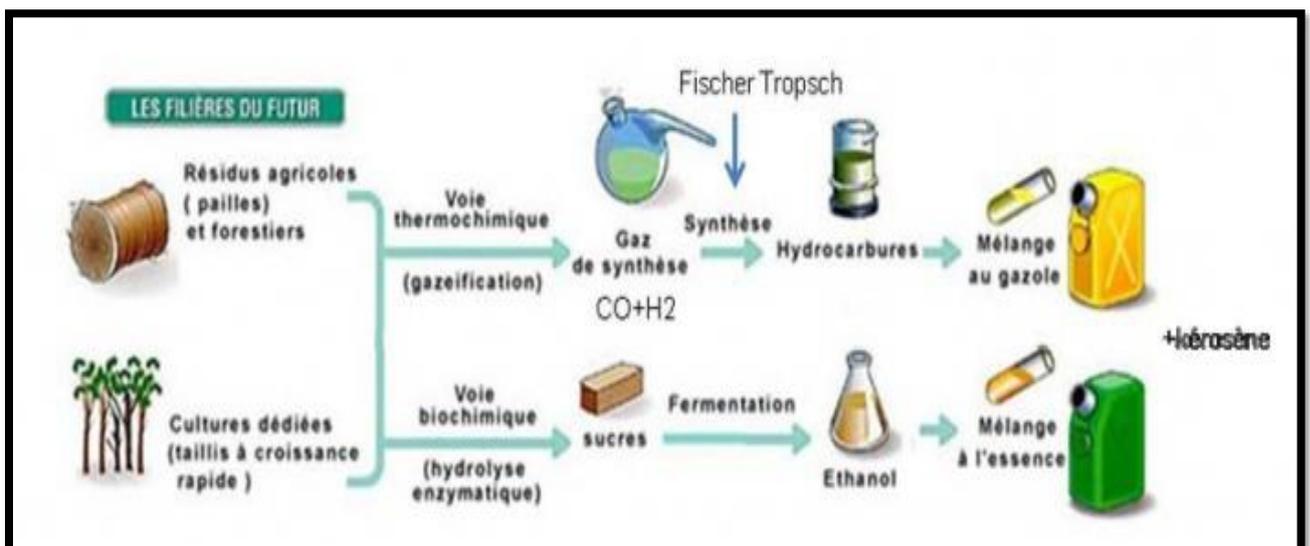


Figure II.2 : Biocarburants de deuxième génération – filière de la future

Deux voies principales de synthèse de biocarburants à partir de ces nouvelles ressources sont en cours de développement figure 3.

- La voie thermochimique, encore appelée voie sèche. La biomasse est alors convertie soit en huile par pyrolyse, soit par gazéification, en un mélange riche en CO et H<sub>2</sub> (gaz de synthèse), qui après purification, peut être utilisé pour la production de carburants liquides via la voie de synthèse Fischer-Tropsch. Cette voie est plutôt destinée à produire du carburant pour moteurs Diesel.
- La voie biochimique, encore appelée voie humide. Les deux principaux composants de la biomasse, la cellulose et les hémicelluloses, sont alors transformés en éthanol, tandis que le troisième constituant, la lignine, est utilisé pour fournir l'énergie nécessaire à la mise en œuvre du procédé de transformation [27].

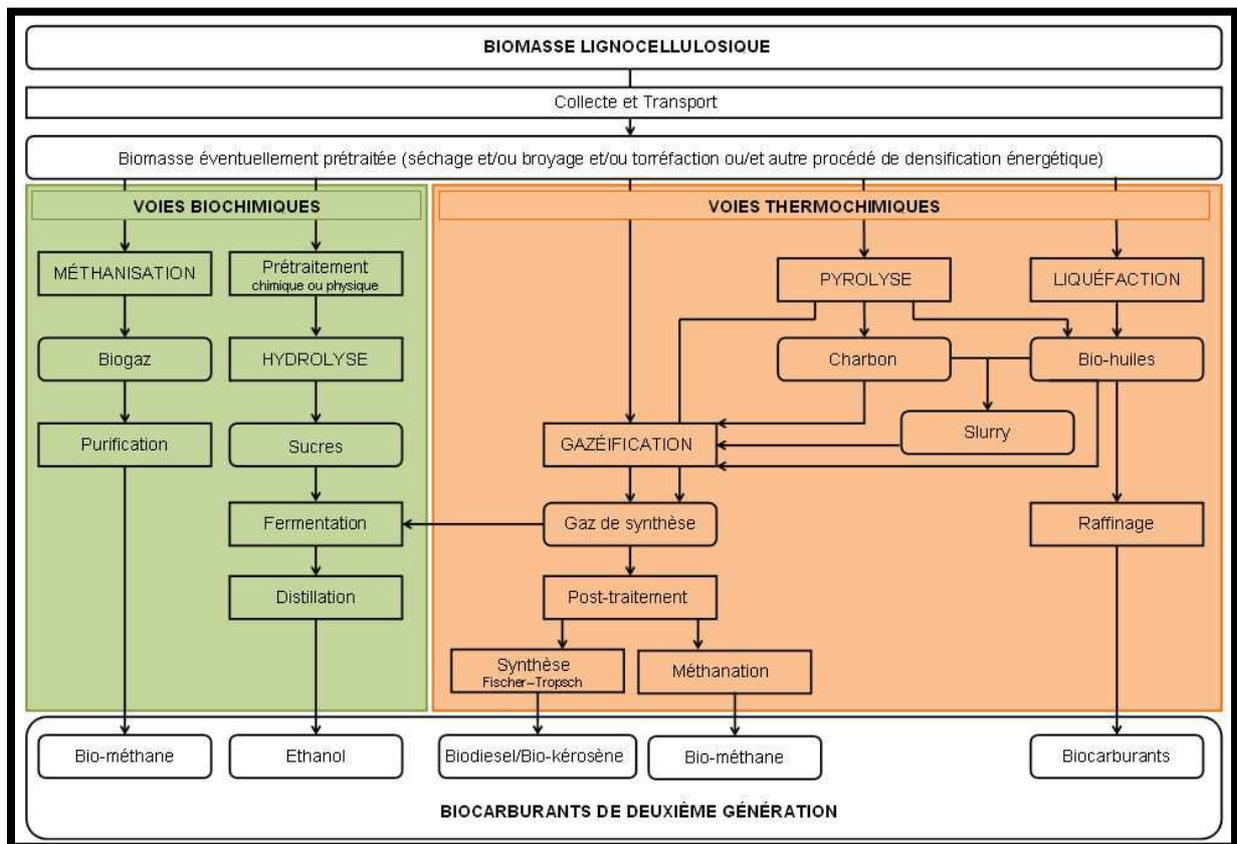


Figure II.3 : Filières principales de synthèse des biocarburants de seconde génération.

### II.4.3 Biocarburants de 3<sup>ème</sup> génération

Ils sont obtenus par conversion de la biomasse algale (micro ou macro algues, ou organismes marins). La biomasse algale est un peu particulière car des milliers d'espèces sont encore méconnues. A partir de cette biomasse, le potentiel d'obtention de carburants est important, mais qui est pour l'instant limité économiquement [29].

Les micro-algues peuvent subir différentes transformations pour être valorisées en biocarburants. Ainsi, elles peuvent être utilisées pour la production du biodiesel, du bioéthanol ou du biogaz [30].

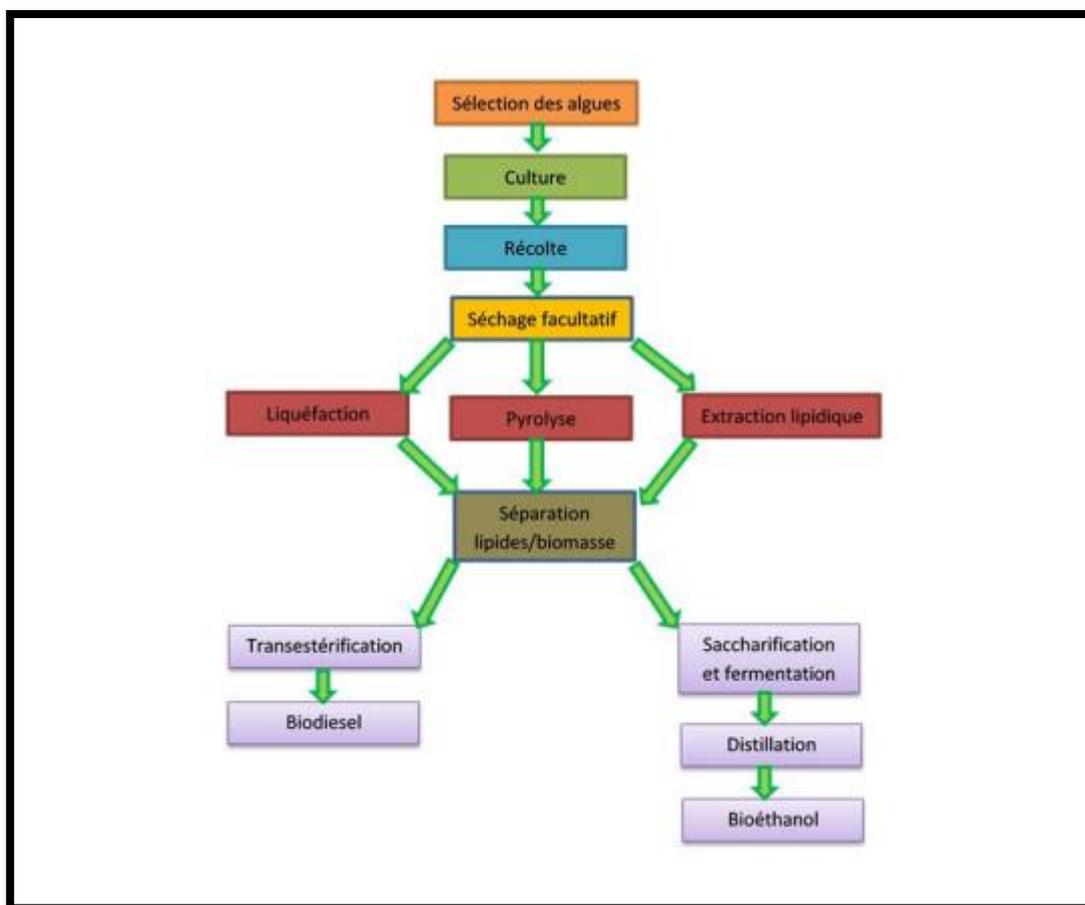


Figure II.4 : Différentes étapes de la fabrication du biocarburant micro-algal.

### II.5 Effets des biocarburants sur l'environnement

Une étude indique que les biocarburants ont un impact positif sur l'environnement contrairement aux combustibles fossiles, dont la combustion conduit à la production d'un pourcentage élevé (72%) de dioxyde de carbone et de gaz à effet de serre  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ , contrairement aux biocarburants, qui réduisent les émissions Les gaz à effet de serre de (65%-40%).

Étant donné que la combustion des deux types de combustibles n'a pas le même effet que celui illustré à la figure I.5, où les combustibles fossiles produisent du dioxyde de carbone toxique dans l'atmosphère, ce qui entraîne le réchauffement de la planète, contrairement aux biocarburants, qui brûlent mieux parce qu'ils contiennent l'atome d'oxygène est dans une formule chimique, où le carbone émis par elle agit comme une source d'énergie pour les plantes (ils l'utilisent dans le processus de photosynthèse). Par conséquent, les biocarburants sont plus écologiques [31].

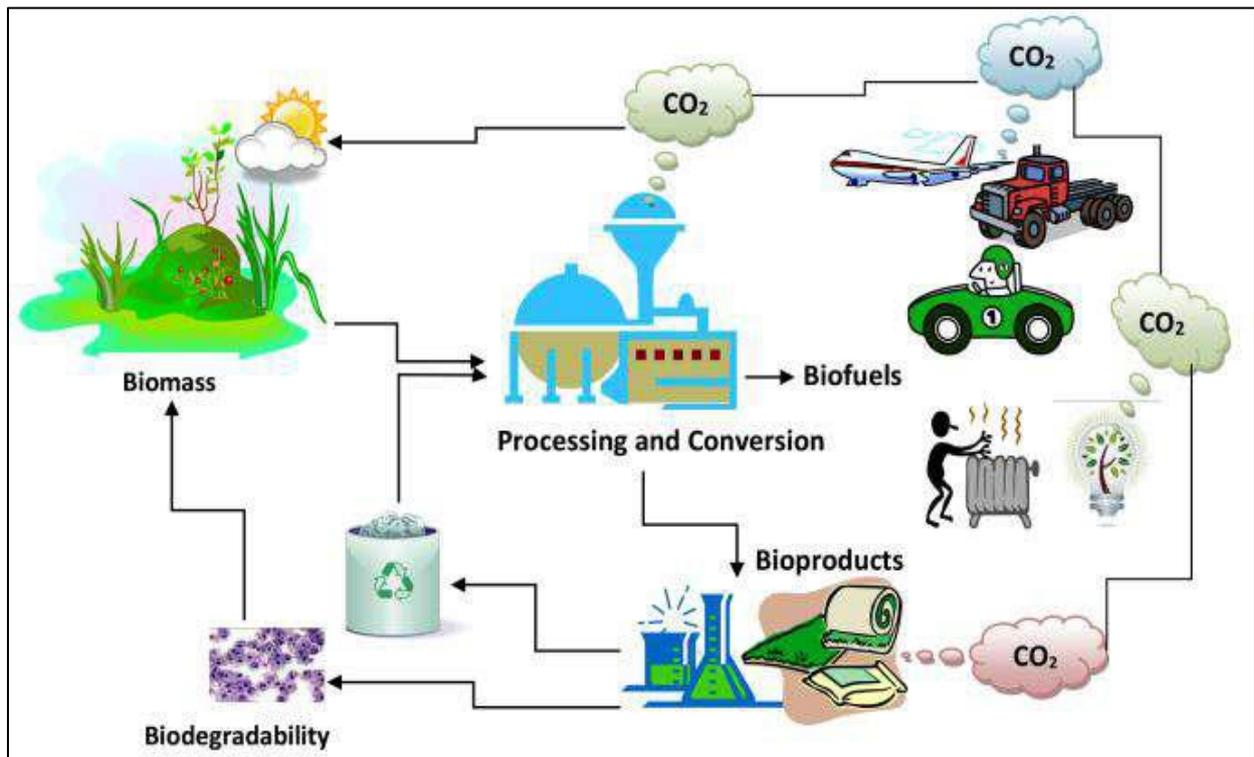


Figure II.5 : Cycle de vie de la biomasse pour les biocarburants.

## II.6 Définition du biodiesel

Le biodiesel est un terme désignant les esters alkylique d'acides gras produits à la suite d'une réaction de transestérification entre les triglycérides et tout alcool alkylique. Il est largement reconnu dans l'industrie des carburants alternatifs ainsi que par le DOE (Department of Energy), ASTM (l'American Society of Testing and Materials) et EPA (l'Environmental Protection Agency). Le biodiesel peut être produit à partir d'huiles vierges (telles que le colza ou le soja), d'huiles/grasses animales, de suif et d'huile de cuisson usagée [32].

Ce biocarburant peut être utilisé seul sous forme B100 (pur) ou en mélange avec du pétrodiesel dans les moteurs diesel existants sans aucune modification mécanique [36]. B20 (Un mélange de 20 % de biodiesel avec 80 % de pétrodiesel), B2 (2 % de biodiesel avec 98 % de pétrodiesel), et ainsi de suite [33].

## **II.7 Méthodes de production de biodiesel**

Différentes méthodes ont été développées pour réduire la viscosité des huiles végétales telles que la dilution (mélange), la micro-émulsification, la pyrolyse (craquage thermique) et la transestérification.

### **II.7.1 La microémulsion**

Une microémulsion se forme spontanément lors du mélange de deux liquides non miscibles, souvent en combinaison avec un ou plusieurs Co-surfactants ou molécules amphiphiles (ioniques ou non ioniques) : un mélange d'une huile végétale, un ester et un dispersant ou Co-solvant, ou encore une huile végétale, un alcool (méthanol, éthanol, ou butanol) et un surfactant, avec ou sans ajout de carburant Diesel.

En raison de leur teneur en alcool, les microémulsions possèdent des chaleurs de combustion plus faibles que dans le cas du carburant Diesel, mais les alcools possèdent des chaleurs latentes de vaporisation élevées et tendent à refroidir la chambre de combustion, ce qui permet de réduire le dépôt de carbone.

Les microémulsions sont considérées comme une approche fiable pour réduire la viscosité des huiles végétales. Deux procédés d'émulsification sont souvent considérés, l'un utilise l'agitation mécanique classique et l'autre, les ultrasons de puissance [25].

### **II.7.2 La pyrolyse**

La pyrolyse est la conversion d'une substance en une autre au moyen de la chaleur ou par la chaleur à l'aide d'un catalyseur. Cela implique un chauffage en l'absence d'air ou d'oxygène et le clivage des liaisons chimiques pour produire de petites. La chimie pyrolytique est difficile à caractériser en raison de la variété des voies de réaction et de la variété des produits de réaction qui peuvent être obtenus à partir des réactions qui se produisent. La matière pyrolyses peut être des huiles végétales, des graisses animales, des acides gras naturels et des esters méthyliques d'acides gras [34].

### II.7.3 La dilution (mélange)

Dilution (mélange) Les huiles végétales brutes peuvent être mélangées directement ou diluées avec du carburant diesel pour améliorer leur viscosité. La dilution réduit la viscosité et les problèmes de performances du moteur. En 1980, vous avez envoyé Caterpillar Brésil en utilisant un mélange à 10 % d'huile végétale et de diesel pour maintenir la pleine puissance sans aucune modification ou réglage du moteur. Une étude de moteur diesel avec un mélange de 20 % d'huile végétale et de 80 % de carburant diesel a également été réalisée [35].

### II.7.4 Transestérification

La transestérification, également appelée alcoololyse, est un processus chimique dans lequel des huiles végétales ou des graisses animales sont mises à réagir avec de l'alcool en présence d'un catalyseur acide ou basique [36]. Pour produire des esters alkylés et du glycérol. Les esters d'alkyle sont ce qu'on appelle le biodiesel.

Le passage d'état d'huile à celui d'ester permet de : réduire la masse moléculaire au tiers de celle de l'huile, réduire la viscosité d'un facteur de huit, réduire la densité et augmenter sa Volatilité [37].

La réaction de transestérification a lieu en présence d'un catalyseur et produit [38].

- De l'ester méthylique d'huile végétale (EMHV) lorsqu'on utilise du méthanol, ou de l'ester éthylique d'huile végétale (EHV) lorsqu'on utilise de l'éthanol.
- Le glycérol, appelé glycérine, est un sous-produit de grande valeur.

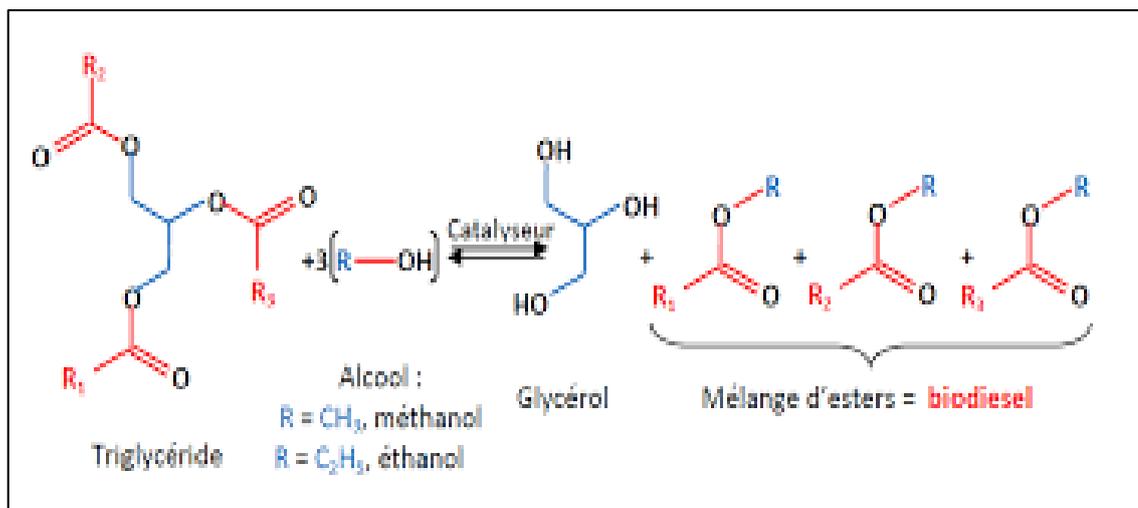


Figure II.6 : Equation général de la réaction de transestérification

### II.7.4.1 Mécanisme de la réaction de transestérification

Le mécanisme réactionnel de la réaction d'estérification se résume à trois réactions consécutives et réversibles où les triglycérides (TG) sont convertis en diglycérides (DG), puis les diglycérides (DG) sont convertis en monoglycérides (MG), suivis de la conversion des monoglycérides (MG) en glycérol. À chaque étape, une molécule d'ester d'acide gras est formé [31].

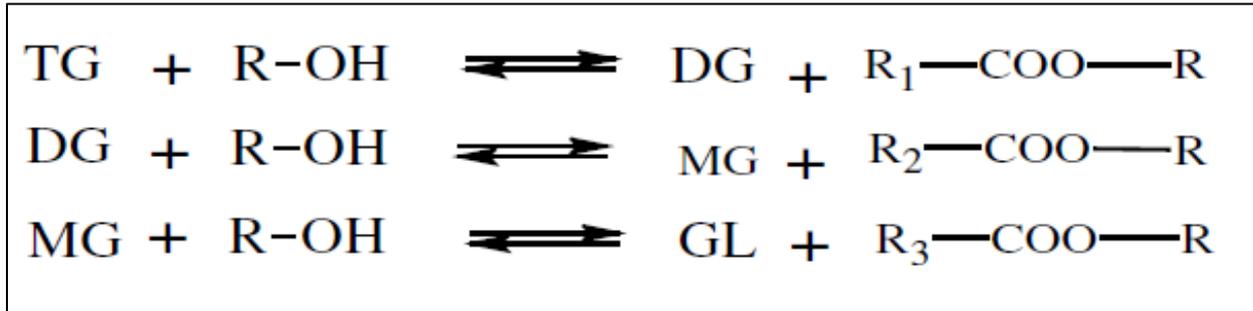
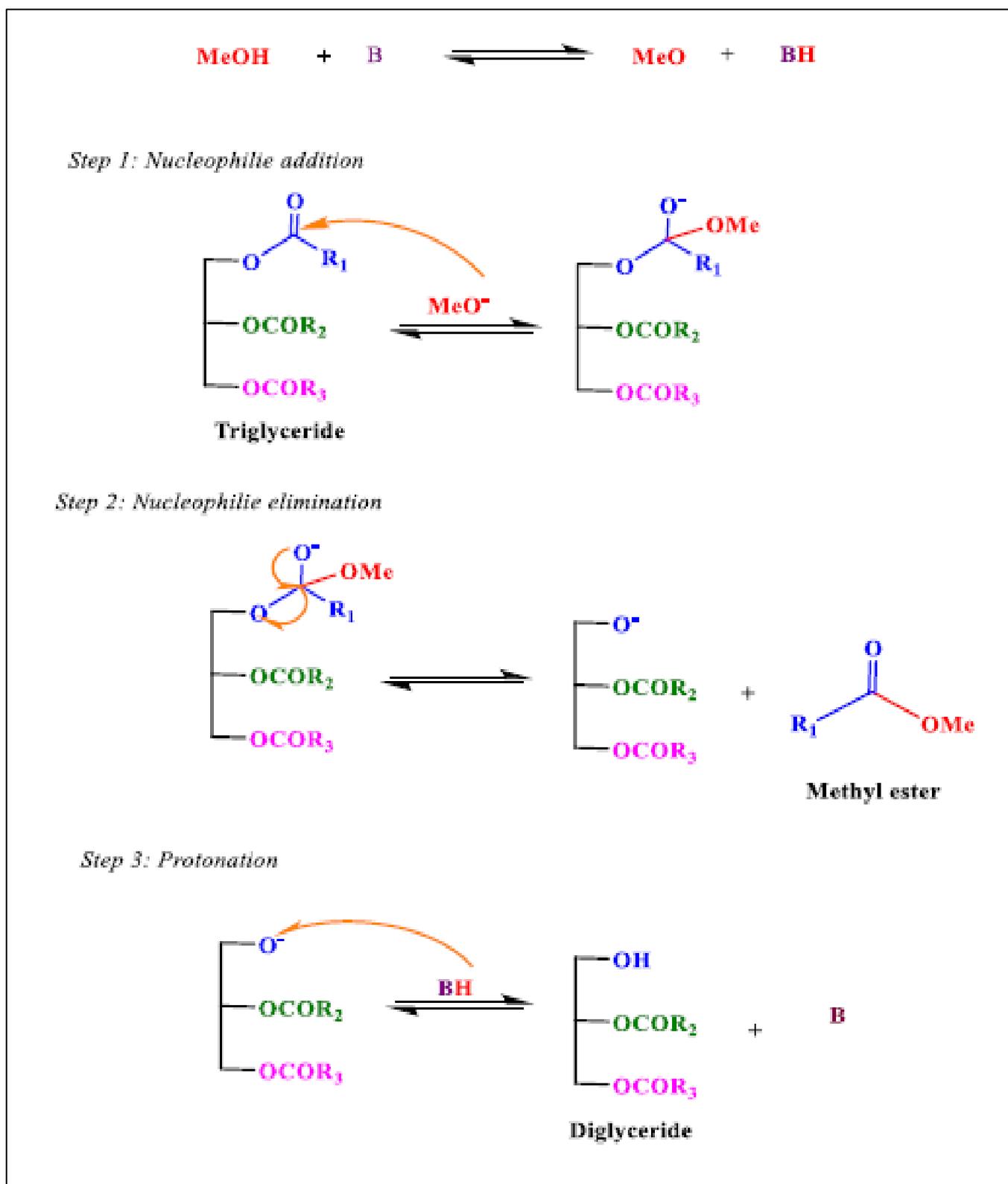


Figure II.7 : Les étapes de la réaction de transestérification.

#### II.7.4.1.1 Mécanisme des catalyseurs basiques

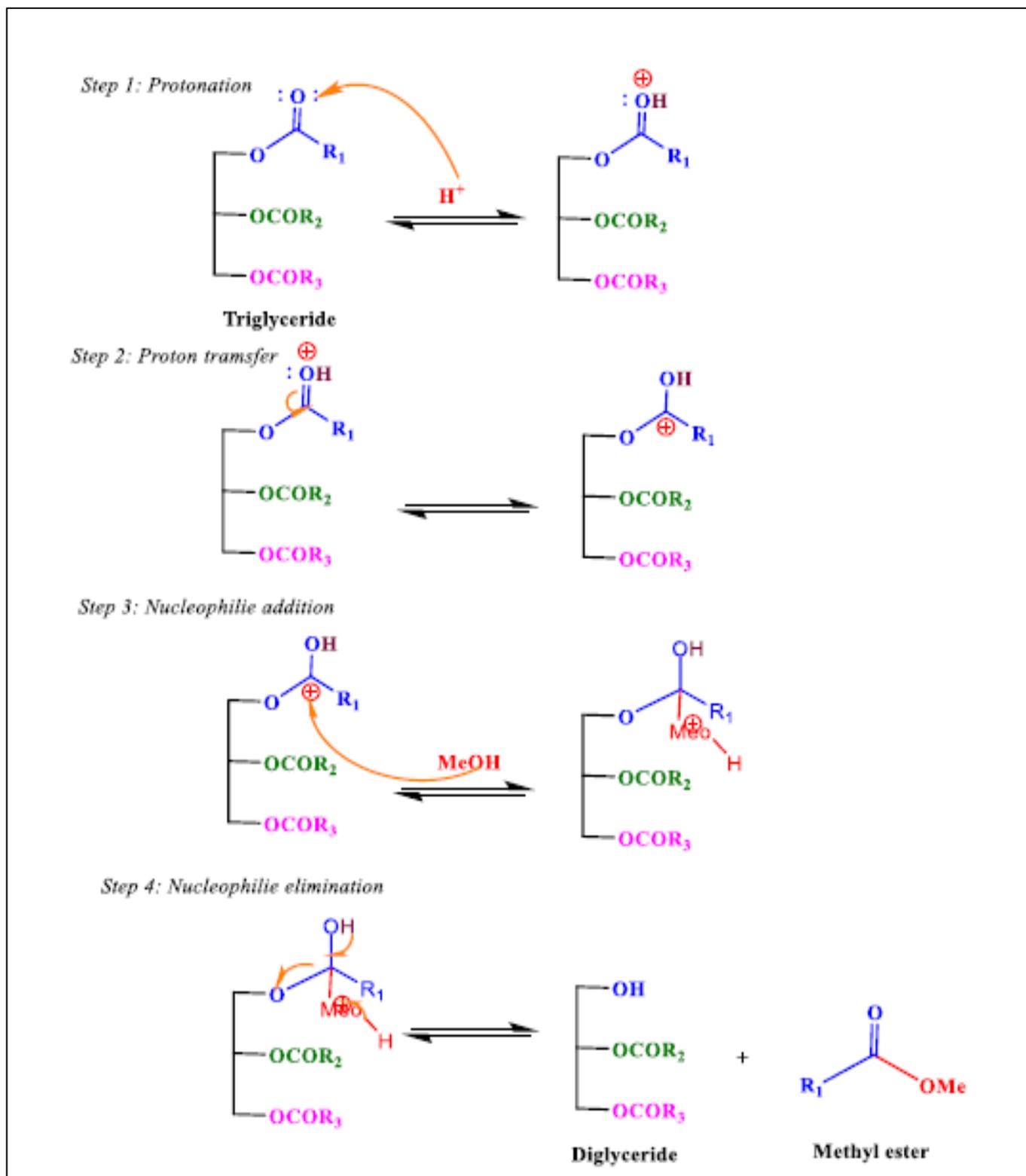
Le mécanisme de réaction de l'estérification avec les catalyseurs basiques de chacune des transformations précédentes se déroule en trois étapes. Les étapes (1) et (2) étant rapides car les fonctions ester sont converties en premier, et l'étape (3) est plus lente. Comme le montre la figure (II.8) [35].



**Figure II.8** : Mécanisme de la réaction d'estérification des triglycérides avec le méthanol en présence d'un catalyseur basique

## II.7.4.1.2 Mécanisme du catalyseur acide

Le mécanisme réactionnel de l'estérification avec les catalyseurs acides chacune des trois transformations se déroule en quatre étapes comme le montre la Figure II.7 [31].



**Figure II.9 :** Mécanisme de la réaction d'estérification des triglycérides avec le méthanol en présence d'un catalyseur acide.

## II.7.4.2 Les différents paramètres influent la réaction de transestérification

### II.7.4.2.1 Influence du rapport molaire alcool/huile

De nombreux chercheurs ont affirmé que l'un des principaux facteurs affectant le rendement du biodiesel est le rapport molaire alcool/triglycéride. Théoriquement la réaction stœchiométrique nécessite 1 mole d'un triglycéride et 3 moles de l'alcool pour produire 1 mole de glycérol et 3 moles d'esters d'acide gras.

La transestérification est une réaction équilibrée et selon le principe de Le Chatelier, l'excès d'alcool permet de conduire la réaction dans le sens d'une conversion maximale en esters. Cependant, le rapport molaire élevé en alcool/huile végétale influe sur la séparation de la glycérine, d'autant plus qu'il améliore la solubilité de cette dernière. L'existence de la glycérine en solution favorise le déplacement de l'équilibre vers la gauche, sens de l'abaissement du rendement en esters [25].

Le rendement du biodiesel est accru lorsque le ratio molaire est supérieur à 3 :1 et peut atteindre des valeurs de 15 :1 rapportent que pour des essais avec le KOH à 1%, une température de 60°C, et des ratios molaires différents (6.1; 9.1; 12.1; et 15.1), le meilleur rendement de EEHV est atteint pour un ratio molaire éthanol/huile végétale de 12.1.

Cependant, l'augmentation du ratio conduit à rendre la séparation post réactionnelle des phases plus difficiles et augmente les coûts de procédé [25].

### II.7.4.2.2 Influence de la température et du temps de réaction

#### II.7.4.2.2.1 Temps de réaction

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

A considéré les temps de réaction entre 30 – 120 mn. Elle montre que le rendement. De biodiesel augmente avec le temps avec un maximum en 60 mn de réaction [37].

#### II.7.4.2.2.2 Température de la réaction

La température influence la réaction et le rendement du biodiesel produit. Une température de réaction plus élevée peut diminuer la viscosité de l'huile et donner lieu à une augmentation de la vitesse de réaction, et une durée de réaction réduit. Toutefois, Leung et Guo et Eevera et al ont constaté que lorsque la température augmente au-delà du niveau

optimal de la réaction, le rendement du produit du biodiesel diminue car une température plus élevée accélère la réaction de saponification des triglycérides [40].

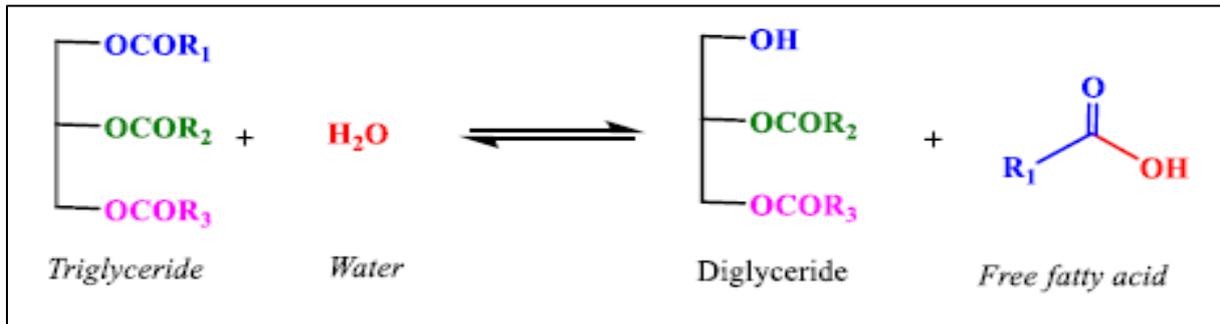
Le processus de transestérification est habituellement effectué aux températures d'ébullition du méthanol et de l'éthanol, respectivement 65 °C et 78 °C. Le méthanol est largement utilisé dans ce processus, les réactions étant généralement effectuées à 60 °C avec du méthanol et à 70-75 °C avec de l'éthanol. Selon les huiles utilisées, la température optimale varie de 20 °C à 80°C [31].

#### **II.7.4.2.3 Effet de l'agitation**

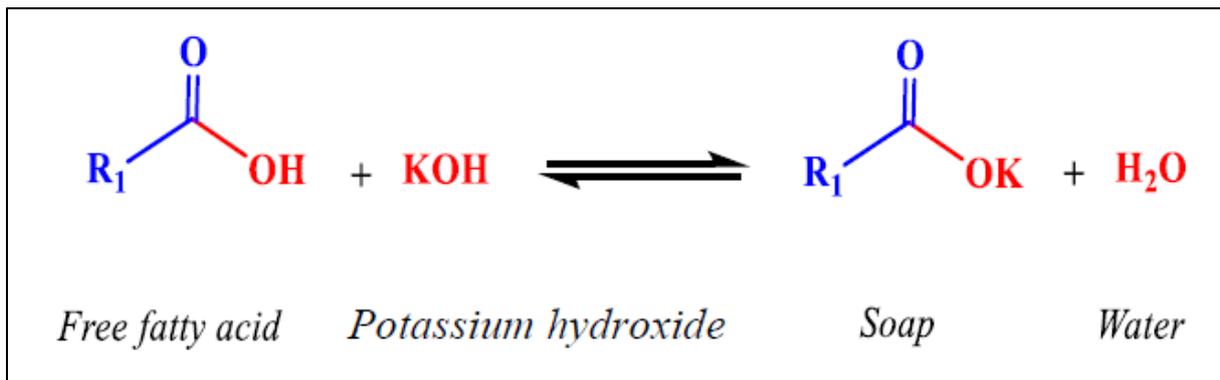
Afin d'obtenir une conversion importante lors de la transestérification, le milieu biphasique de la réaction impose une agitation suffisamment vigoureuse pour que la surface d'échange entre les deux phases soit le plus grand possible, pour un transfert de matière efficace. De plus, la vitesse d'agitation est non seulement importante lors de l'amorçage de la réaction de transestérification, mais également durant le déroulement du processus réactionnel. Pour certains auteurs, l'étude de ce paramètre à trois vitesses d'agitation (110, 220 et 330 tr/mn) en fonction du temps de réaction (une, deux et trois minutes), a montré que les rendements sont maximums, pour une durée de réaction donnée, à la vitesse d'agitation la plus élevée [25].

#### **II.7.4.2.4 Influence d'eau et d'acide libre**

Dans la transestérification catalysée par des alcalis, même si l'on utilise des huiles végétales et de l'alcool sans eau, une certaine quantité d'eau est formée par la solution  $\text{CH}_3\text{ONa}$  en raison de l'interaction entre le  $\text{NaOH}$  et le méthanol [25]. La présence d'eau entraîne l'hydrolyse des huiles à FFA. La figure II.10 montre l'hydrolyse des graisses et des huiles pour former des acides gras libres. La FFA réagit avec des catalyseurs alcalins pour produire des savons. La figure II.11 présente la formation de savons dans une transestérification homogène catalysée par des alcalis. La formation de savons consomme le catalyseur qui réduit le rendement en biodiesel et affecte la qualité du produit [41].



**Figure II.10 :** Hydrolyse des triglycérides pour former des acides gras libres (AGL)

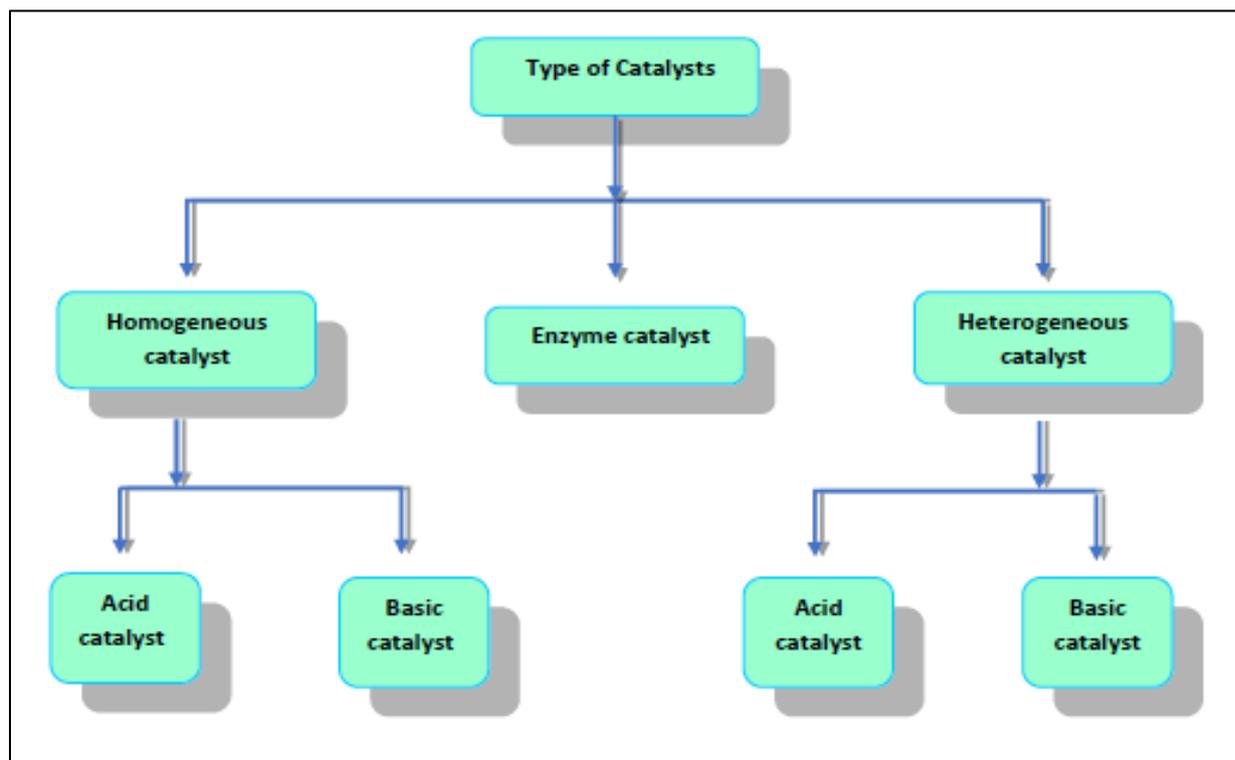


**Figure II.11 :** Formation de savon dans la transestérification par le catalyseur homogène de base.

Un processus de réaction en deux étapes (estérification acide suivie d'une transestérification alcaline) a été mis au point pour réduire le temps de réaction et le coût en utilisant l'estérification acide comme première étape pour se débarrasser de la teneur élevée en FFA [42]. On a constaté que le sulfate ferrique est un bon catalyseur acide dans l'estérification du FFA dans l'huile de cuisson usagée. La conversion totale en deux étapes de FFA de déchets d'huile de cuisson dans FAME (ester méthylique d'acides gras) dans la méthode en deux étapes était de 97,22 % [31].

#### II.7.4.2.4 Effet du taux et du type de catalyseur

La réaction de transestérification s'effectue en présence d'un catalyseur. On parle de catalyse homogène pour des catalyseurs solubles dans le milieu réactionnel et de catalyse hétérogène pour des catalyseurs totalement insolubles dans les réactifs. Il existe aussi la catalyse enzymatique avec un temps de séjour relativement long et le chauffage par micro-ondes avec un temps de catalyse fortement réduit [43].



**Figure II.12** : Classification du catalyseur utilisé dans la production de biodiesel.

#### II.7.4.2.3.1 Catalyse enzymatique

Les catalyseurs enzymatiques sont des catalyseurs biologiques, où le catalyseur enzymatique a attiré un grand intérêt dans la production de biodiesel en raison de sa décomposition rapide dans l'environnement car il a une structure protéique, et il nécessite une basse température pour donner une productivité élevée cependant il nécessite un temps plus long pour obtenir un bon rendement (95%). Il existe plusieurs types d'enzymes catalyseurs, mais différents selon le type de biomasse et l'interaction de l'utilisateur [44].

#### II.7.4.2.3.2 Catalyse hétérogène

Le système de catalyse hétérogène est triphasique : une phase alcool et une phase huile végétale non miscibles ainsi qu'un catalyseur solide. Elle exige des conditions de température et de pression sévères (180°C à 200°C et 40 à 60 bars). Elle n'est pas adaptée aux conditions de laboratoire et de petites et moyennes entreprises (PME) [45].

##### II.7.4.2.3.2.1 Catalyseur hétérogène basique

Les processus hétérogènes en catalyse basique sont connus bien après la catalyse hétérogène acide, tant les catalyseurs basiques n'ont été utilisés que récemment ; les sites basiques sont facilement couverts de composants atmosphériques tels CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et O<sub>2</sub> qui

produisent respectivement des carbonates, des hydroxydes et des peroxydes, tout en désactivant les sites basiques. C'est à partir des années 70 que ces derniers ont commencé à subir des prétraitements thermiques à plus de 500°C, afin de s'affranchir des matières toxiques en surface [44].

#### **II.7.4.2.3.2 Catalyseur hétérogène acide**

La recherche sur les biodiesels est concentrée actuellement sur l'exploration de nouveaux catalyseurs, soutenable, acides et solides pour la réaction de transestérification. De plus, les catalyseurs acides solides peuvent aisément et potentiellement remplacer les catalyseurs acides liquides.

Les avantages dans l'emploi des catalyseurs acides solides sont divers : il s'agira de transestérifier les triglycérides et d'estérifier les acides libres afin d'augmenter le rendement, éliminer l'étape de lavage du biodiesel, séparer facilement le catalyseur du milieu réactionnel, assurer un minimum de contamination du produit et enfin, régénérer et réutiliser le catalyseur tout en réduisant le problème de corrosion, même en présence de l'espèce acide [46].

#### **II.7.4.2.3.3 Catalyseur homogène**

Le système de catalyse homogène pour la réaction de transestérification est biphasique, une phase huile végétale et une phase alcoolique, dans laquelle le catalyseur est dissout. Actuellement, les catalyseurs basiques homogènes sont les plus utilisés dans les procédés industriels de transestérification pour la production de biodiesel, principalement en raison de leur efficacité à des températures relativement modérées et de leur coût moins élevé que les catalyseurs hétérogènes et surtout enzymatiques [47].

##### **II.7.4.2.3.3.1 Catalyseur basique**

Les recherches montrent que dans le cas de la transestérification, la catalyse basique est plus rapide que la catalyse acide, à plus forte raison dans le cas des huiles végétales ne contenant qu'une faible teneur en acides gras libres (AGLs) avoisinant 0,5% en masse, ou dans le cas des huiles dont l'indice de saponification est inférieur à 1mg KOH/g. Néanmoins, certains travaux rapportent que les catalyseurs basiques peuvent supporter des teneurs en AGLs plus élevées [25].

### II.7.4.2.3.3.2 Catalyseur acide

En raison des difficultés rencontrées au niveau de la catalyse basique (dont la principale étant la sensibilité aux (AGLs) et dans l'optique de passer outre ces limitations, la catalyse acide s'impose comme une alternative exploitable, par utilisation surtout de catalyseurs tels les acides minéraux (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), mais également les acides sulfoniques comme l'acide paratoluène sulfonique [46].

La catalyse acide permet de s'affranchir des réactions parasites pouvant nuire au rendement de la réaction. En effet, les catalyseurs acides sont insensibles aux AGLs et peuvent catalyser simultanément la réaction d'estérification des AGLs et de transestérification des triglycérides, augmentant ainsi la conversion. Il a été rapporté dans la littérature que le catalyseur acide devient plus efficace quand la teneur en AGLs dans l'huile dépasse 1% en masse. Cependant, il a été également établi que la transestérification en catalyse acide est beaucoup plus lente que le processus effectué en catalyse basique. A montré que dans le cas de la catalyse acide, la transestérification est 4000 fois plus lente [48].

**Tableau II.1** : Avantages et inconvénients du catalyseur

Catalyseur	Avantages	Inconvénients
<b>Catalyseur homogène</b>		
Basique	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Activité motivante élevée</li> <li>- Temps de réaction plus rapide</li> <li>- Faible coût</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Hypersensibilité à l'eau et à la FFA (plus de 1 %)</li> <li>- La formation de savon comme réaction secondaire</li> <li>- La corrosion des catalyseurs n'est pas recyclable</li> </ul>
Acide	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Insensible à la teneur en eau dans l'huile et aux acides gras libres</li> <li>- Évite la fabrication de Savon</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Temps de réaction long et vitesse de réaction lente</li> <li>- Le Catalyseur est corrodé et non-recyclable.</li> <li>- Exigences élevées en matière d'alcool et de température de réaction</li> </ul>
<b>▪ Catalyseur hétérogène</b>		
Basique	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Non-corrosif</li> <li>- Recyclable</li> <li>- Facile à séparer</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Très sensible à l'eau et aux FFA (plus de 1%)</li> <li>- Formation de savon comme réaction secondaire</li> <li>- Le coût de production du Catalyseur est élevé</li> </ul>
Acide	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Insensible à la teneur en eau dans l'huile et les acides gras libres</li> <li>- Recyclable et respectueux de l'environnement</li> <li>- Non corrosif</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Temps de réaction long et vitesse de réaction lente</li> <li>- Exigences élevées en matière d'alcool/huile, de température de réaction et de pression</li> <li>- Le coût de production du Catalyseur est élevé</li> </ul>
<b>○ Catalyseur enzymatique</b>		
	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Insensible à la teneur en eau dans l'huile et aux acides gras libres</li> <li>- Évite la fabrication de savon</li> <li>- Non polluant et recyclable</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- La vitesse de réaction est trop lente</li> <li>- Coût élevé</li> <li>- Hypersensible à l'alcool</li> </ul>

## II.8 Avantages de biodiesel

Le biodiesel a des propriétés similaires au carburant diesel, mais présente de nombreux avantages par rapport à ce dernier [49].

➤ **Teneur élevée en oxygène**

La teneur élevée en oxygène du biodiesel facilite sa combustion complète qui conduit à l'utilisation complète du carburant sans produire de sous-produits nocifs.

➤ **Réduction des émissions de particules**

Les particules sont un mélange de composés organiques et inorganiques complexes, tels que des résidus de carbone, des composants d'huile de lubrification, etc. La suspension de ces particules dans l'environnement entraîne de nombreux effets néfastes tels que la pollution, l'intoxication d'air, déséquilibre climatique, etc.

➤ **Réduction des émissions de dioxyde de carbone**

Il est connu que le dioxyde de carbone est un gaz à effet de serre et un contributeur majeur au réchauffement climatique. L'utilisation de biodiesel réduit considérablement le bilan atmosphérique en dioxyde de carbone puisque le carbone des matières végétales est emprunté à l'atmosphère.

➤ **Réduction des émissions de monoxyde de carbone**

Le monoxyde de carbone provoque de graves risques pour la santé en bloquant l'apport d'oxygène chez les humains et les animaux. Il est rapporté que l'utilisation de biodiesel à 100 % [B100] réduit les émissions de monoxyde de carbone de 35 %.

➤ **Réduction des émissions d'oxydes de soufre**

Les composés à base de soufre sont également identifiés comme faisant partie des nuisances potentielles pour l'environnement. Par exemple, le dioxyde de soufre provoque une irritation des voies respiratoires chez l'homme. Le biodiesel est généralement sans soufre, tant que l'acide sulfurique n'est pas utilisé dans le processus de production de biodiesel.

➤ **Point d'éclair élevé**

Le point d'éclair est la température à laquelle un carburant devient inflammable. Comme le biodiesel a un point d'éclair plus élevé que le diesel, il évite suffisamment tout type d'incendie [49].

## II.9 Production du biodiesel

Ce processus se déroule principalement en cinq étapes.

### II.9.1 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, soit de manière séparée dans différentes cuves puis mélangés dans la cuve contenant l'huile.

### **II.9.2 La réaction**

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

### **II.9.3 La décantation**

La réaction génère deux nouveaux produits, le glycérol et le biodiesel, 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 pour accélérer cette séparation.

### **II.9.4 Lavage**

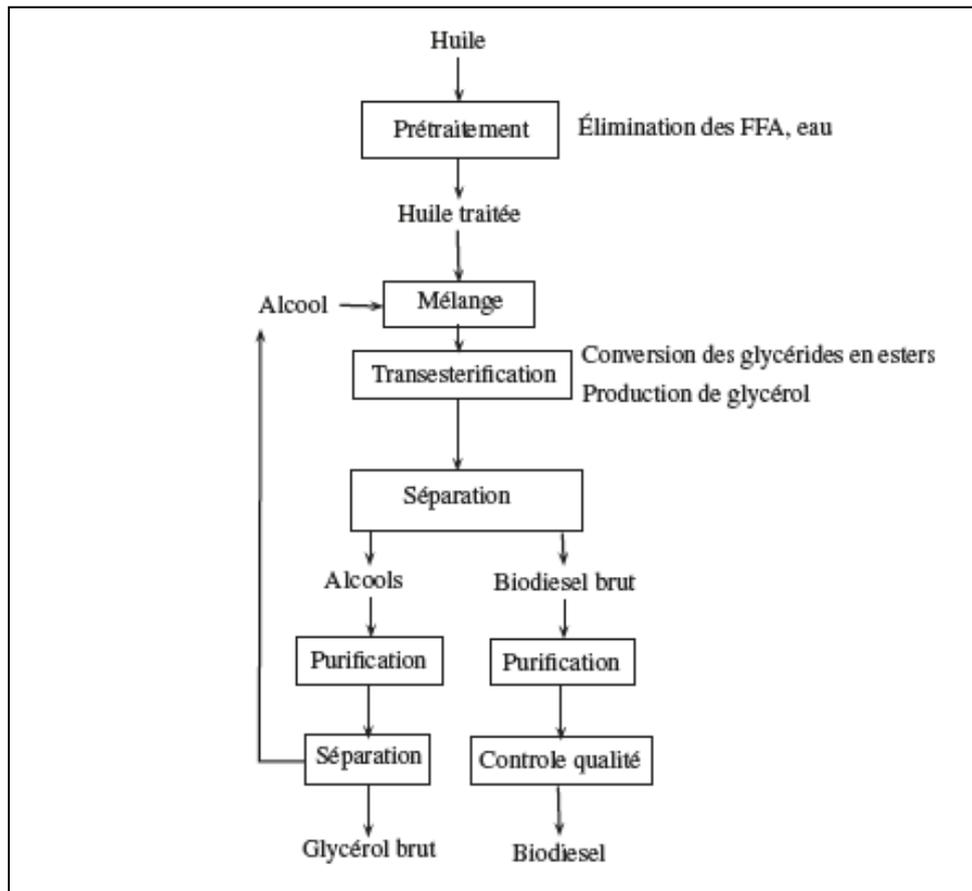
Une étape de purification de l'ester consiste à éliminer les impuretés telles que la glycérine résiduelle, l'excès d'alcool, les traces de catalyseurs, savons et sels formés par la catalyse homogène, s'effectue par lavage du biodiesel à l'eau.

### **II.9.5 Purification**

La purification des esters est réalisable par passage sur la colonne de rot à vapeur remplie d'un absorbant sélectif ou un lit de résines échangeuses d'ions. La distillation du type flash sous vide assure également la pureté de l'ester.

### **II.9.6 Séchage**

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



**Figure II.13** : les procédés de fabrication du biodiesel.

## II.10 Inconvénient du biodiesel

- Rendement par temps froid, Lorsque l'air se refroidit, les cires contenues dans le biodiesel se cristallisent ; le liquide commence donc à se figer et à boucher les conduites et les filtres du système d'alimentation en carburant des véhicules. Le biodiesel à base de matières grasses animales provenant des usines d'équarrissage se fige à une température plus élevée que le biodiesel fabriqué à partir de graines oléagineuses [49].
- Le biodiesel présente une teneur en énergie légèrement inférieure au pétrodiesel, de sorte que la consommation de ce type de carburant risque d'être légèrement plus élevée. Les chercheurs ont conclu que l'augmentation de la consommation pouvait atteindre cinq pour cent pour la même quantité d'énergie produite [42].

**II.11 Applications du biodiesel**

On peut utiliser le biodiesel pour les moteurs au diesel dans plusieurs secteurs, y compris les véhicules routiers, le matériel mobile et les véhicules hors route, ainsi que le matériel fixe, mais il faut prendre certaines précautions [42].

**II.11.1 Routier**

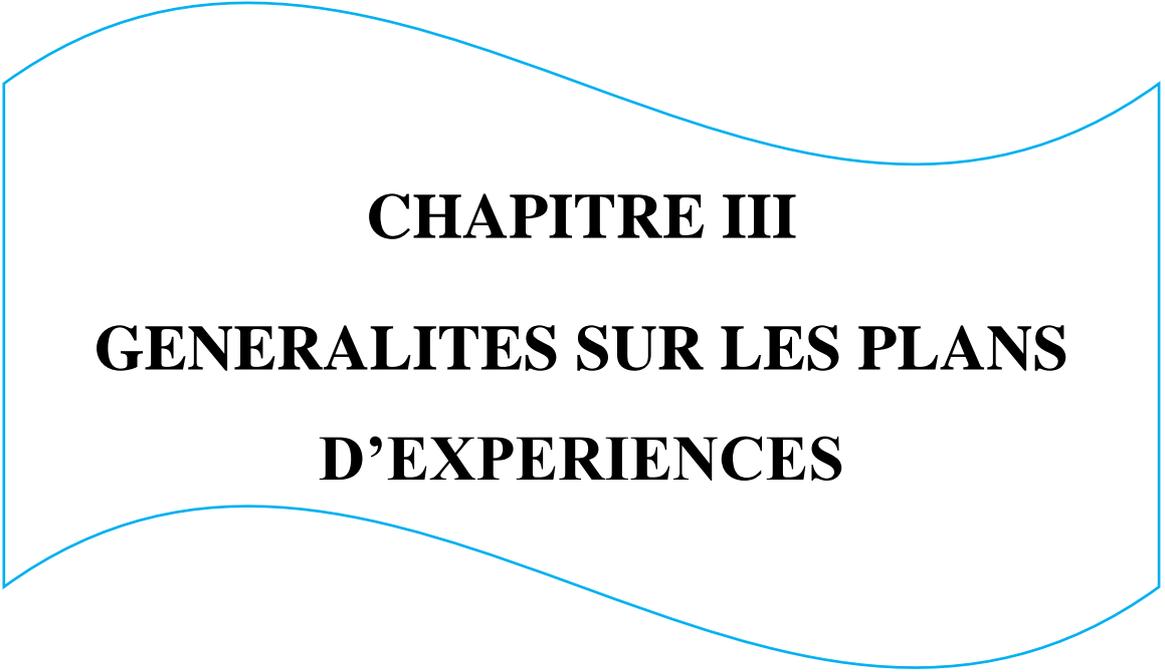
- Parcs de véhicules.
- Camions lourds.
- Autobus scolaires.
- Autobus de transport en commun.

**II.11.2 Hors route**

- Matériel agricole.
- Matériel de construction.
- Matériel d'exploitation forestière.
- Locomotives (trains).
- Navires.
- Matériel d'exploitation minière.

**II.11.3 Fixe**

- Génératrices (groupes électrogènes).
- Appareils de chauffage.



**CHAPITRE III**  
**GENERALITES SUR LES PLANS**  
**D'EXPERIENCES**

## Chapitre III Généralités sur les plans d'expériences

### III.1 Introduction

Les plans d'expériences (DOE) vous permettent d'analyser simultanément les effets de variables d'entrée (facteurs) sur une variable de sortie (réponse). Ces expériences consistent en une série d'essais ou de tests au cours desquels les variables d'entrée ou les facteurs sont intentionnellement modifiés et dont les données sont recueillies à la fin de chaque essai. Les professionnels de la qualité ont recours aux DOE pour identifier les conditions des procédés et les composants des produits qui influent sur la qualité, et ainsi déterminer les paramètres des variables d'entrées (facteur) permettant d'améliorer les résultats. On a quatre types de plans d'expériences : factoriel, mélange, Taguchi (robuste) et surface de réponse.

La modélisation par surface de réponse des caractéristiques de qualité (réponses) d'un système nous aidera à diminuer le temps du calcul nécessaire au processus d'optimisation sans avoir à faire appel à cette méthode.

Ce chapitre détaille plus spécifiquement le plan d'expérience, la méthode de surface de réponse et les différents plans associés à cette méthode et aussi l'analyse de résultat.

### III.2 Généralités sur les plans d'expériences

Les plans d'expériences, c'est l'application de méthodes mathématiques et statistiques, à l'expérimentation. Dans le but de la résolution des problèmes de l'organisation des essais, dus au nombre élevé de paramètres à étudier, qui ne permet pas la multiplication du nombre d'expériences étudiées, ainsi réaliser l'étude de plusieurs facteurs à la fois, par simple définition des tables d'expériences permettant de réduire considérablement le nombre d'expériences à effectuer sans diminuer la pertinence de la campagne d'essais [50].

Il consiste à faire varier simultanément les niveaux d'un ou de plusieurs facteurs, qui sont les variables, discrètes ou continues, à chaque essai. Ceci va permettre de diminuer fortement le nombre d'expériences à réaliser tout en augmentant le nombre de facteurs étudiés, en détectant les interactions entre les facteurs et les optimaux par rapport à une réponse. L'objectif principal de cette méthode peut être résumé par la devise : « Obtenir un maximum d'information avec un minimum d'expériences » [51].

### III.3 Terminologie

#### III.3.1 Facteurs

Les variables que l'on désire étudier sont appelées facteurs. En général, un facteur varie entre deux bornes, la borne inférieure et la borne supérieure. Dans le langage des plans, on dit que le facteur varie entre le niveau bas (borne inférieure que l'on note souvent par -1) et le niveau haut (borne supérieure que souvent notée par +1) [52].

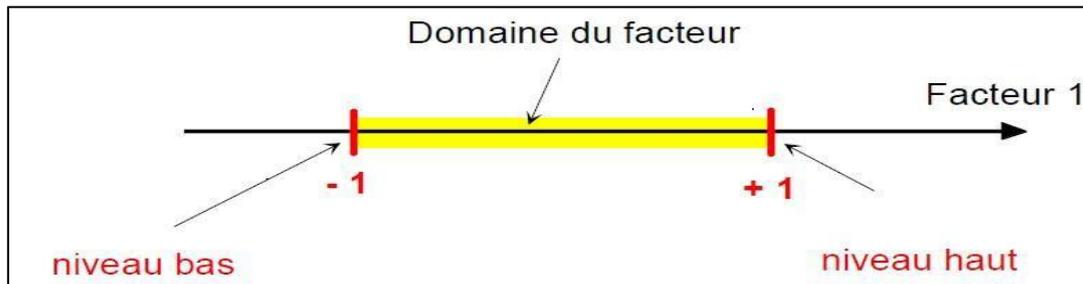


Figure III.1 : Domaine de variation d'un facteur.

#### III.3.2 Réponse

Une réponse  $Y$  correspond à un paramètre de sortie du système étudié. Elle doit être représentative et le moins dispersée possible pour des variables d'entrées constantes. La réponse  $Y$  peut être exprimée sous la forme  $Y = f(X_1, X_2, X_3, \dots, X_n)$  où  $f$  est la relation fonctionnelle qui lie la réponse aux  $n$  facteurs  $X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$ . Dans le cadre des processus d'optimisation, la grandeur étudiée dont on recherche les meilleures valeurs est généralement appelée fonction objective. Les fonctions objectives peuvent être une réponse particulière ou une combinaison de plusieurs réponses du système étudié [52].

#### III.3.3 Domaine d'étude

Dans la pratique, l'expérimentateur sélectionne une partie de l'espace expérimental pour réaliser son étude. Cette zone particulière de l'espace expérimental est le domaine d'étude.

Ce domaine est défini par les niveaux hauts et les niveaux bas de tous les facteurs et éventuellement par des contraintes entre les facteurs [53].

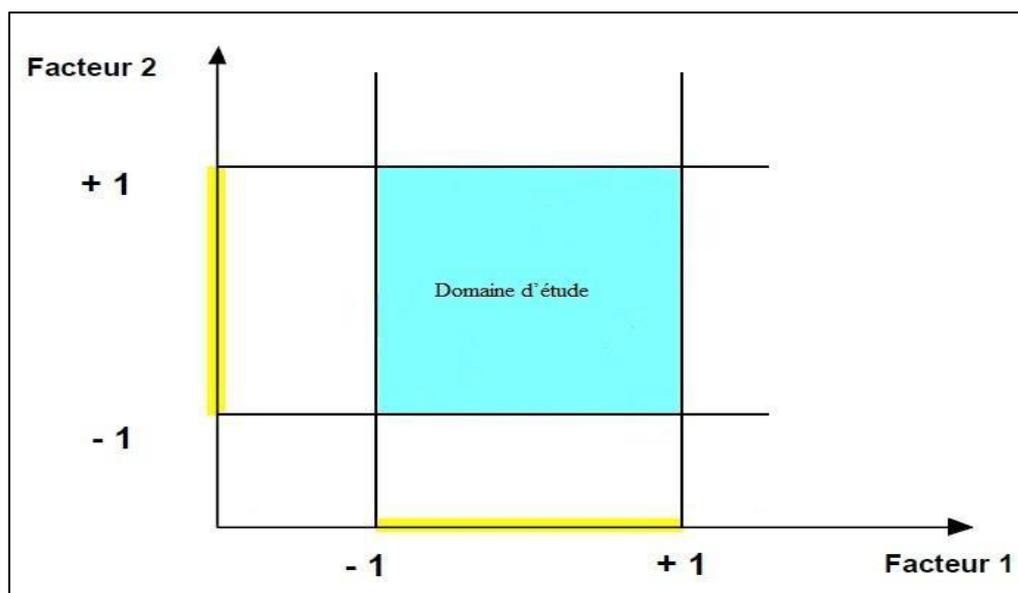


Figure III.2 : Domaine d'étude.

### III.3.4 Surface de réponse

A chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. L'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localisent sur une surface appelée la surface de réponse figure III.3, cette surface de réponse est très importante puisque c'est elle qui représente le comportement de la réponse quand on fait varier les niveaux des facteurs.

De sa connaissance on peut déduire les meilleurs ajustements des facteurs pour répondre à une question donnée. Les plans d'expérience permettent de trouver cette surface de réponse en effectuant un minimum d'essais et en obtenant une bonne précision sur sa localisation. La connaissance de cette surface permet de résoudre la plupart des problèmes qui se pose à l'expérimentateur [53].

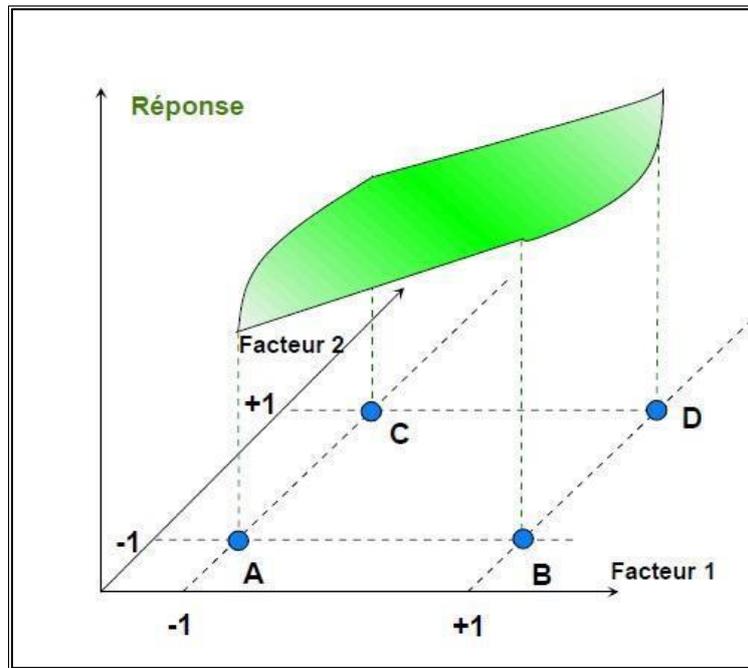


Figure III.3 : Surface de réponse.

### III.3.5 Matrice d'expérience

La matrice d'expérience est un objet mathématique qui représente, sous forme codée [0, 1] ou non codée (variables), l'ensemble des expériences à réaliser. C'est un tableau constitué de  $n$  lignes correspondant aux  $n$  expériences à réaliser et de  $k$  colonnes, correspondant aux  $k$  variables étudiées. L'élément  $X_{ij}$  de la matrice ainsi formée correspond à la valeur des niveaux que prend la  $j^{\text{ème}}$  variable à la  $i^{\text{ème}}$  expérience [54].

### III.4 Intérêt des plans d'expériences

- Possibilité d'étudier un très grand nombre de facteurs ;
- Détection des interactions éventuelles ;
- Détermination des résultats avec une bonne précision ;
- Détermination rapide des facteurs influents avec un minimum d'expériences ;
- Optimisation de l'organisation des essais de façon à obtenir le maximum d'informations avec un minimum d'essais ;
- Minimisation du coût d'obtention d'une information fiable [55].

### III.5 Les type des plans d'expérience

Il existe différents types des plans d'expériences, qui peuvent être regroupés en deux grandes familles [56].

- Plans de criblage : plans à un facteur à la fois, plans factoriels fractionnaires, plans sursaturés et plans factoriels complets.
- Plans de modélisation : plans factoriels complets, plans non conventionnels, plans composites centrés, plans de Doehlert, plans de Box-Behnken, plans de Roquemaure, plans D-optimaux, plans de mélange et plan de Plackett-Burman

### III.6 La méthodologie des surfaces de réponse

#### III.6.1 Concept de surface de réponse

Lorsqu'on réalise une étude expérimentale (ou des simulations numériques), d'un phénomène ou d'un procédé, on la caractérise par des réponses dont on suit les variations d'en fonction divers paramètres (facteurs) influents.

La réponse d'un système mécanique à des variables aléatoires stimuli peut être obtenue par modèles physiques successifs (appelée surface de réponse physique par la suite), ou par ajustement d'une fonction mathématique (appelée surface de réponse analytique), en général de forme polynomiale, sur une base de données [57].

#### III.6.2 Modélisation par la méthodologie des surfaces de réponse (MRS)

La méthode des surfaces de réponse (MRS) est une technique d'analyse statistique puissante, adaptée à la modélisation de processus complexe ou la réponse peut être influencé par plusieurs variables, cette technique est utilisée dans le but d'optimisé cette réponse.

Les MRS sont utilisés pour la modélisation et la prédiction de l'effet des différents paramètres expérimentaux sur une réponse bien définie ainsi que sur l'identification des interactions entre les paramètres expérimentaux, que d'autres techniques ont tendance à négliger. La MSR est largement employée dans le domaine de l'ingénierie et de la fabrication où de nombreux paramètres  $y$  sont impliqués [58].

Les étapes à suivre dans le cas d'une étude de surface de réponse sont les mêmes que celles réalisées lors d'une étude de criblage. Cependant, leur contenu est différent. En effet, le modèle à établir lors d'une étude de surface de réponse n'a pas la même forme que celui

recherché dans une étude de criblage. Or, le contenu des étapes à suivre lorsqu'on mène une étude par plan d'expériences est étroitement lié à la forme du modèle recherché. Les étapes d'une étude par plan d'expériences sont rappelées ici [59].

- Définition des objectifs et des réponses,
- Choix d'une stratégie expérimentale,
- Définition des facteurs,
- Définition du domaine expérimental,
- Définition du modèle empirique,
- Construction du plan d'expériences,
- Expérimentation,
- Analyse globale des résultats d'essais,
- Analyse mathématique des résultats d'essais,
- Analyse statistique du modèle,
- Analyse graphique du modèle,
- Validation du modèle et des informations obtenues.

### III.6.3 Modélisation mathématique de la réponse

En l'absence de toute information sur la fonction qui lie la réponse aux facteurs, on se donne a priori une loi d'évolution dont la formulation la plus générale est la suivante :

$$y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$$

Cette fonction est trop générale et il est d'usage d'en prendre un développement limité de Taylor-Mac Laurin, c'est-à-dire une approximation. Si les dérivées peuvent être considérées comme des constantes, le développement précédent prend la forme d'un polynôme de degré plus ou moins élevé [54].

$$y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \sum a_{ii} x_i^2 + \dots$$

- Y : Est la grandeur à laquelle s'intéresse l'expérimentateur ; c'est la réponse ou la grandeur d'intérêt
- Xi : Représente un niveau du facteur i ;

- $X_j$  : Représente un niveau du facteur  $j$  ;
- $A_0, a_i, a_{ij}, a_{iii}$  : Sont les coefficients du polynôme ;

Ce modèle est appelé le modèle a priori ou le modèle postulé. Les modèles établis sont des modèles de prévision valables dans le domaine d'étude, domaine que l'on doit toujours préciser. Ce ne sont pas des modèles théoriques basés sur des lois physico-chimiques ou mécaniques. Dans quelques rares cas, il est possible d'utiliser des lois physiques théoriques connues [51].

### III.7 Le plan de Box-Behnken

Box et Behnken ont proposé en 1960 ces plans qui permettent d'établir directement des modèles du second degré. Tous les facteurs ont trois niveaux :  $-1, 0$  et  $+1$ . Ces plans sont faciles à mettre en œuvre et possèdent la propriété de séquentialité. On peut entreprendre l'étude des  $k$  premiers facteurs en se réservant la possibilité d'en ajouter de nouveaux sans perdre les résultats des essais déjà effectués [60].

Le plan de Box-Behnken pour trois facteurs est construit sur un cube. Pour quatre facteurs ce plan est construit sur un hyper cube à quatre dimensions. On place les points expérimentaux non pas aux sommets du cube ou de l'hyper cube, mais au milieu des arêtes ou au centre des faces (carrés) ou au centre des cubes. Cette disposition a pour conséquence de répartir tous les points expérimentaux à égale distance du centre du domaine d'étude, donc sur une sphère ou sur une hyper sphère suivant le nombre de dimensions. On ajoute des points au centre du domaine d'étude [61].

Le plan de Box-Behnken pour trois facteurs est illustré par la figure III.4. Le cube possède 12 arêtes. On a l'habitude d'ajouter des points d'expériences au centre du domaine d'étude, en général trois. Le plan de Box-Behnken pour 3 facteurs possède donc  $12 + 3$  essais, soit 15 essais. On pourra remarquer qu'avec 4 points au centre au lieu de 3, on obtient un plan qui répond au critère de presque-orthogonalité [61].

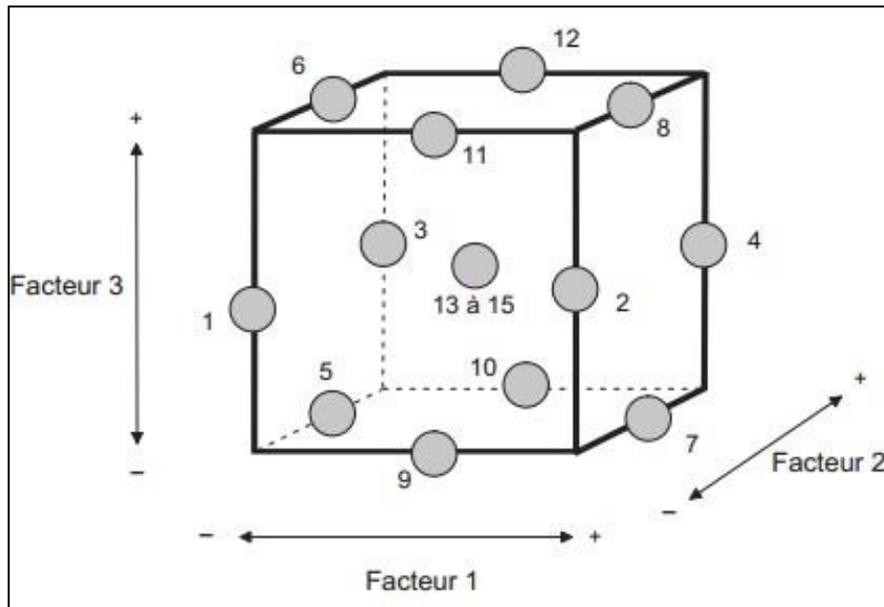


Figure III.4 : Illustration du plan de Box-Behnken pour trois facteurs

### III.7.1 Conception expérimentale de Box-Behnken

Le nombre d'expériences (N) nécessaires pour le développement de la BBD est défini comme suit :

$$N = 2k(k - 1) + C_0$$

- **K** : le nombre de facteurs
- **C<sub>0</sub>** : le nombre de points centraux.

A titre de comparaison le nombre d'expériences pour un plan composite central est  $N = 2k(k - 1) + C_0$ . Tous les niveaux de facteurs doivent être ajustés uniquement à trois niveaux (-1, 0, +1) avec des intervalles réguliers, Le tableaux 1 contiennent les valeurs codées du niveau des facteurs pour le BBD sur trois, quatre ou cinq points centraux. Une comparaison entre le BBD et d'autres plans de surface de réponse (composite central, Doehl, etc.) a été effectuée [62].

Le plan de Box-Behnken pour 3 facteurs impliquent trois blocs, dans chacun, un plan factoriel  $2^2$  qui est représenté par chaque paire de traitement pendant que le troisième facteur reste fixé à 0. Donc le plan de Box-Behnken de 3 facteurs possède 15 essais (12 arêtes et 3 points au centre).

**Tableau III.1** : Récapitulatif des expériences du plan box Behnken pour 3 facteurs

Expérience	X1	X2	X3
1	-1	-1	0
2	1	-1	0
3	-1	1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	1	0	-1
7	-1	0	1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	1	-1
11	0	-1	1
12	0	1	1
C	0	0	0
C	0	0	0
C	0	0	0

Ainsi, 15 expériences seront réalisées afin d'estimer le modèle mathématique de la réponse étudiée. La méthodologie des surfaces de réponse va permettre de modéliser les réponses étudiées sous la forme d'une équation polynomiale du second degré ci-dessous.

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 + a_1X_1^2 + a_2X_2^2 + a_3X_3^2 + E$$

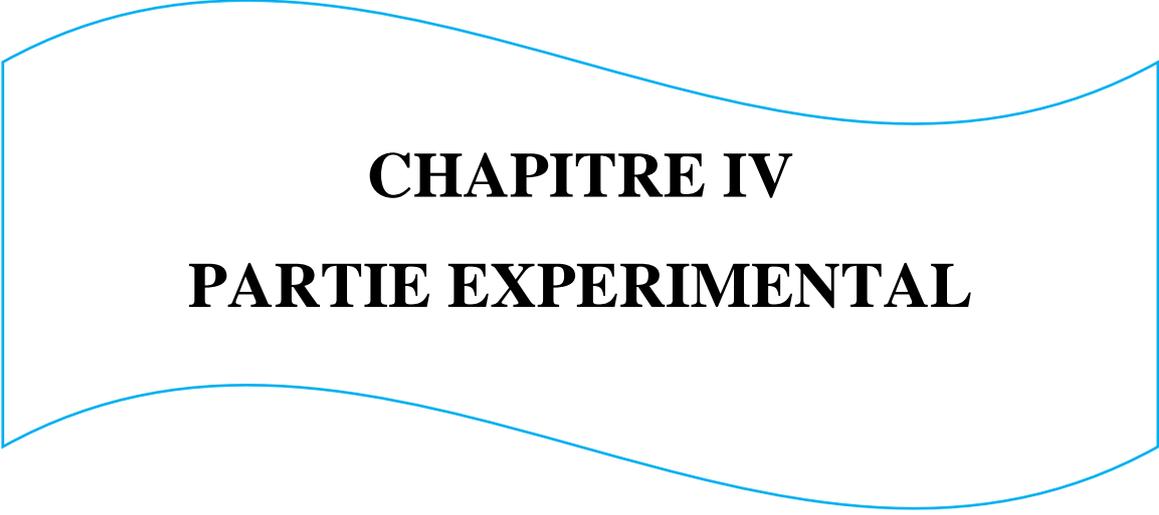
### III.8 Analyse des résultats

Lorsque le nombre de moyens est supérieur à deux, on utilise l'analyse de la variance (ANOVA). Cette méthode a aussi de nombreuses autres applications. Elle a été développée par R. Fisher. Ce statisticien travaillait dans un laboratoire statistique qui faisait des analyses pour de recherches en agriculture. On essayait différents types d'engrais pour analyser les effets sur le rendement des cultures. Or, le rendement était influencé aussi par d'autres facteurs tels que la qualité du sol, la température, etc. il fallait analyser les effets des engrais dans ce contexte ou

d'autres facteurs influencent le résultat final. Fisher propose alors une méthode basée sur l'analyse de la variance [58].

### **III.9 Le logiciel d'analyse de variance « MODDE 0.6 »**

Logiciel MODDE (Modeling And Design) version 6.0 est un programme Windows permettant de générer et d'évaluer des plans statistiques expérimentaux. Il utilise les principes du DOE pour analyser les processus et aide l'utilisateur à obtenir des informations précieuses à partir des données brutes. Avec différents outils d'analyse et de visualisation, l'utilisateur obtient de l'aide pour comprendre des processus complexes et a la possibilité d'améliorer les processus en réalisant des conceptions expérimentales [63].



**CHAPITRE IV**  
**PARTIE EXPERIMENTAL**

## CHAPITRE IV : Matériels et méthodes

### IV.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des outils et techniques utilisés de l'étude expérimentale et méthodique. Il comporte trois parties, dans la première on expose l'étude de l'évolution de la température, le ratio molaire et la concentration.

Nous utilisons Le plan de Box-Behnken (15 essais), et les différentes opérations de prétraitement de notre matière première telle que la décantation et la filtration, la seconde partie, on a donné le protocole expérimental de la synthèse de transestérification et la troisième partie, on a entamé les diverses caractérisations physico-chimiques de l'huile végétale usagé et le biodiesel.

### IV.2 Optimisation des paramètres de production du biodiesel par le plan d'expérience Box-Behnken

#### IV.2.1 Construction du plan d'expérience

Pour étudier la production du biodiesel, nous avons utilisé la méthodologie des surfaces de réponse. Dans cette méthodologie, le plan box Behnken permet d'obtenir le meilleur paramètre possible sur la modélisation des résultats.

#### IV.2.2 Choix du plan d'expérience

L'objectif étant d'optimiser les caractéristiques du système étudié, à savoir, la densité. Nous avons choisi un plan de surface du type box Behnken car il permet d'étudier les facteurs extérieurs et intérieurs qui influent considérablement sur la formulation. Ce plan permet d'obtenir une meilleure précision sur la modélisation des résultats, l'étude du mode d'action des facteurs sur les réponses, et permet également la prédiction et l'optimisation des réponses.

#### IV.2.3 Choix des paramètres

Dans le but de déterminer les valeurs optimales permettant une meilleure production, avant de procéder à l'optimisation, une étude préliminaire a été effectuée afin de pouvoir sélectionner la concentration, la température et la quantité de méthanol optimale pour la production de biodiesel.

Cette étude permet d'évaluer l'influence de chaque paramètre sur la production du biodiesel étudié d'une part et les effets des interactions entre les facteurs d'autre part. Les paramètres opératoires étudiés sont dans le tableau IV.1.

**Tableau IV.1** : Niveaux des paramètres choisis.

Les facteurs	Niveau minimal	Centre	Niveau maximal
	-1	0	+1
La concentration C (%)	<b>0.5</b>	<b>1.25</b>	<b>2</b>
La température T (°C)	<b>20</b>	<b>50</b>	<b>80</b>
Ratio molaire R	<b>3 :1</b>	<b>7.5 :1</b>	<b>12 :1</b>

#### IV.2.4 Application du model Box-Behnken pour l'optimisation de la production.

Une fois les paramètres optimaux déterminés, l'optimisation de la production du biodiesel est réalisée en employant le plan de surface et de réponse (RMS) avec trois niveaux (-1, 0,1) pour chaque paramètre choisis respectivement (C, T, R) sont mis en place. Le modèle expérimental du plan Box-Behnken est représenté dans le tableau IV.2.

**Tableau IV.2** : Matrice d'expérimentation.

Essai	Concentration C (%)	Température T (°C)	Ratio molaire R
01	<b>0.5</b>	<b>20</b>	<b>7.5 :1</b>
02	<b>2.00</b>	<b>20</b>	<b>7.5 :1</b>
03	<b>0.5</b>	<b>80</b>	<b>7.5 :1</b>
04	<b>2.00</b>	<b>80</b>	<b>7.5 :1</b>
05	<b>0.5</b>	<b>50</b>	<b>3 :1</b>
06	<b>2.00</b>	<b>50</b>	<b>3 :1</b>
07	<b>0.5</b>	<b>50</b>	<b>12 :1</b>
08	<b>2.00</b>	<b>50</b>	<b>12 :1</b>
09	<b>1.25</b>	<b>20</b>	<b>3 :1</b>
10	<b>1.25</b>	<b>80</b>	<b>3 :1</b>
11	<b>1.25</b>	<b>20</b>	<b>12 :1</b>
12	<b>1.25</b>	<b>80</b>	<b>12 :1</b>
13	<b>1.25</b>	<b>50</b>	<b>7.5 :1</b>
14	<b>1.25</b>	<b>50</b>	<b>7.5 :1</b>
15	<b>1.25</b>	<b>50</b>	<b>7.5 :1</b>

### IV.2.5 Choix des réponses

Dans cette étape, il est important de sélectionner des réponses pertinentes en fonction de la formulation du problème. De nombreuses réponses sont souvent nécessaires pour bien cartographier les caractéristiques de performance d'un procédé. Dans notre problématique, on va étudier la variation de la Densité (D).

Responses							
	Name	Abbr.	Units	Transform	MLR Scale	PLS Scale	Type
1	Densite	D		None	None	Unit Variance	Regular
				<i>Double-click</i>	<i>here to</i>	<i>add a new</i>	<b>response</b>

**Figure IV.3 :** Choix des réponses dans MODDE 6.0.

## IV.3 Protocole de synthèse de biodiesel

### IV.3.1 Matériels utilisés

Le matériel utilisé pour la manipulation.

- Ballon Bicol de 250 ml.
- Système de chauffage au bain-marie.
- Agitateur de type VELP SCIENTIFICA avec un barreau magnétique.
- Condenseur (Réfrigérant).
- Entonnoir et Papier filtre.
- Des ampoules à décanter.
- Balance analytique de type RADWAG 2007.
- Eprouvette graduée.
- Burette +support.
- Thermomètres.
- Béchers.
- Pissette.
- Spatule.
- Micro pipette.

## IV.3.2 Produits utilisés

Tableau IV.4 : Produits utilisés.

Produit	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Pureté (%)	Firme
Méthanol	CH <sub>4</sub> OH	32	0.792	99.9	Osi
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	46.07	0.789	99.8	BIOCHEM chemopharma
Hydroxyde de potassium	KOH	56.1	56.11	85	PRS Panreac
Acide chlorhydrique	HCL	36.46	1.18	36	ORGANICS
Phénolphtaléine	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	318.32	1.28	99	ORGANICS

## IV.4 Traitement préalable d'huile de friture usagée

## IV.4.1 Matière première

L'huile de friture usagée utilisée dans cette étude était fournie par les restaurants de la ville de BEJAIA (quantité de 20 litres), ce dernier est un mélange des huiles Elio et la belle (100% soja).

Le restaurant utilise l'huile dans la préparation des frites. La friture se fait à des températures comprises entre 180 et 200°C.

## IV.4.2 Décantation

La décantation est une opération de séparation mécanique, par différence de gravité de phases non-miscibles dont l'une au moins est liquide. On peut séparer des phases liquides, une phase solide en suspension dans une phase liquide.

## IV.4.2.1 Principe

Laisser reposer l'huile dans des échantillons en attendant que les constituants se séparent et tendent à tomber vers le fond ou à remonter à la surface selon leur densité et leur taille sous l'action de la gravité.

### IV.4.3 Filtration

La filtration est un procédé utilisé pour séparer les solides des liquides à l'aide d'un milieu filtrant qui permet au fluide de passer à travers, mais pas le solide. Le terme "filtration" s'applique que le filtre soit mécanique, biologique ou physique. Le fluide ayant subi la filtration se nomme filtrat, et ce que le filtre retient se nomme un résidu.

#### IV.4.3.1 Principe de la filtration

- La filtration permet de purifier l'huile usagée en éliminant toutes les particules solides telle que les copeaux de fritte, sable, poussière, particules et micro-impuretés.
- Filtrer L'huile usagée plusieurs fois pour éliminer le maximum d'impuretés :
- La première filtration(A) est réalisée à l'aide d'une passoire en plastique fine.
- Deuxième filtration (B) est réalisée à l'aide de compresse médicale.
- La dernière filtration (C) est réalisée à l'aide d'un papier filtre placé dans un entonnoir (diamètre des pores =1 micromètre)



A

B

C

**Figure IV.4 :** Filtration de l'huile usagée.

### IV.5 Mode d'opérateur

Le protocole de synthèse de biodiesel comporte les étapes suivantes.

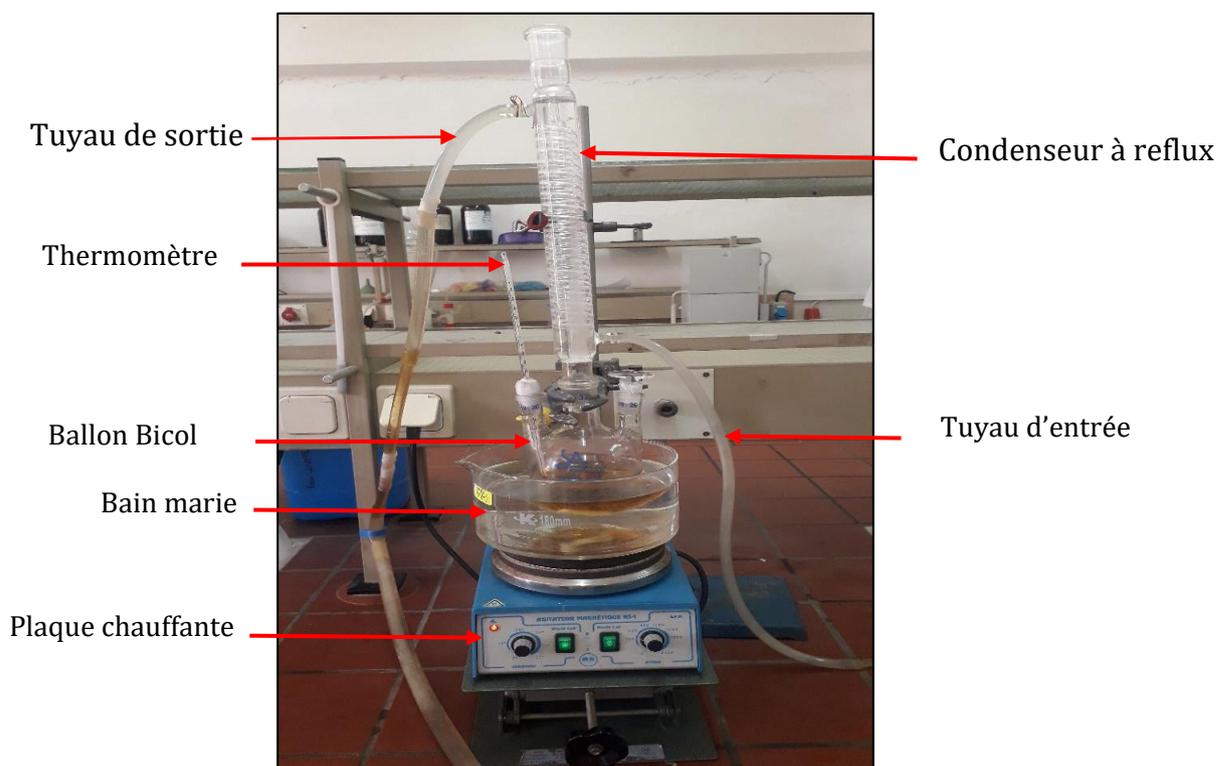
### IV.5.1 Réaction de transestérification

En pratique la réalisation de la transestérification est effectuée selon le protocole suivant :

La réaction de transestérification est réalisée dans un ballon en verre à Bicol (250 ml) relié à un condenseur à reflux, utilisant de l'eau du robinet pour condenser la vapeur de méthanol et un thermomètre ;

D'un côté on chauffe la quantité nécessaire d'huile à la température désirée sous agitation magnétique.

D'un autre côté, dans un bécher on fait Dissoudre le catalyseur (KOH) dans le méthanol à l'aide d'un agitateur magnétique. Pour finir, on verse la solution obtenue à l'huile chauffé en agitent vigoureusement pendant 1 heure.



**Figure IV.5 :** Montage de la réaction de transestérification.

### IV.5.2 Décantation

La solution issue de la réaction est mise au repos dans une ampoule à décanter pour la séparation des deux phases, le glycérol qui a une densité plus grande que l'ester est situé en bas de l'ampoule après 24 heures de décantation. Nous constatons nettement sur la figure la séparation des deux phases.

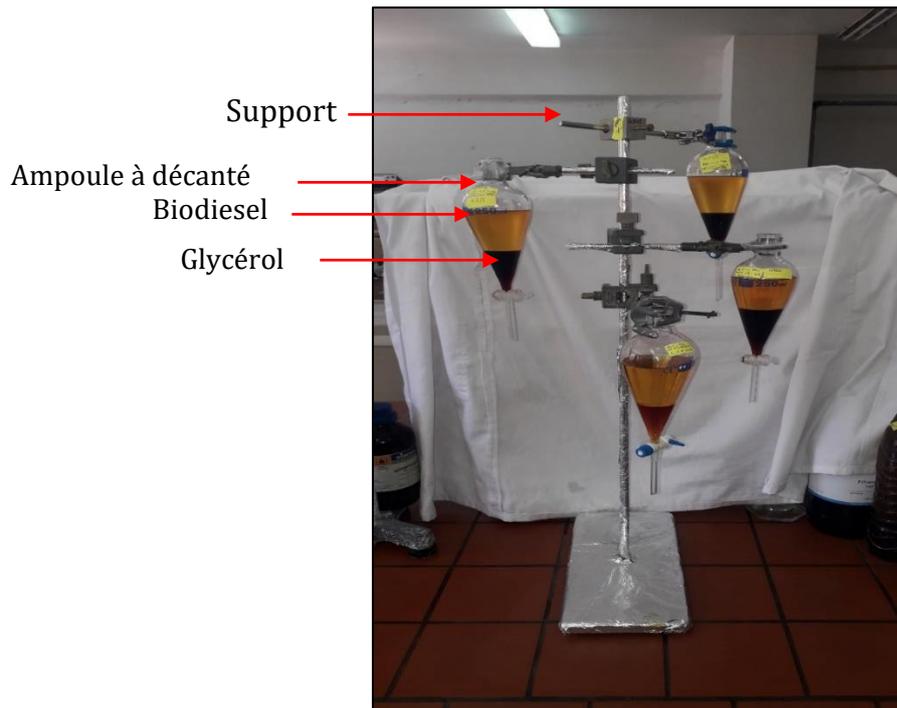


Figure IV.6 : Séparation des phases glycérol et biodiesel.

### IV.5.3 Lavage

Le biodiesel obtenu doit être lavé pour éliminer l'excès d'alcool et de catalyseur. Rincer lentement à l'eau distillée environ 100ml.

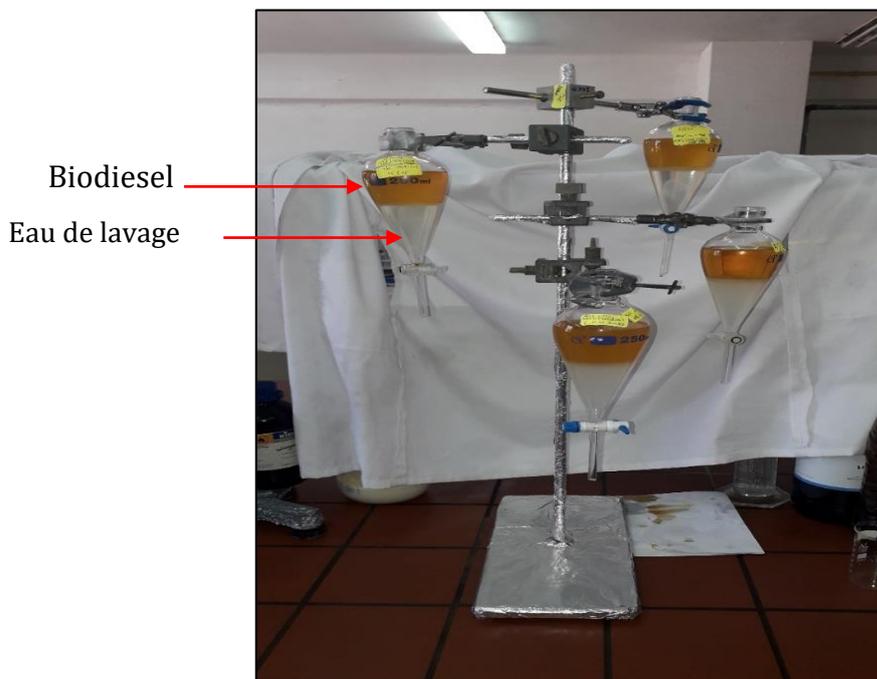


Figure IV.7 : Lavage du biodiesel avec l'eau distillée.

Cette opération est très délicate, elle doit être réalisée avec moins d'agitation possible afin d'éviter la formation d'une émulsion qui diminue le rendement de la synthèse. Laisser l'ampoule décanter à nouveau pendant 48h pour la récupération du biodiesel.

#### IV.5.4 Purification

Une fois le biodiesel est récupéré on fait distiller le biodiesel à une température de 70°C pour évaporer l'excès d'alcool.



Figure IV.8 : Montage de distillation.

### IV.6 Paramètres physico-chimiques de l'huile végétale usagée

#### IV.6.1 Paramètres physiques

##### IV.6.1.1 Densité

La densité est un paramètre physique sans dimension, spécifique à chaque produit. C'est le rapport entre la masse d'un certain volume d'échantillon à une température donnée et celle du même volume de l'échantillon de référence, généralement on se réfère à l'eau à 4°C ; elle est notée  $d_4^T$  [64]. Elle est déterminée selon ASTM D 1298 / ISO 3675 / NA 417 au niveau du laboratoire de la direction régionale NAFTAL de BEJAIA. Le calcul de la densité à 20°C et 15°C à partir de la densité à n'importe quelle température se fait selon la formule de correction suivante :

$$D_4^{15} = D_4^T + K(T_1 - 15)$$

$$D_4^{20} = D_4^T + k(T_2 - 20)$$

Où :

$D_4^{15}$  : La densité à la température 15°C.

$D_4^{20}$  : La densité à la température 20°C.

$D_4^T$  : La densité à la température d'analyse.

**K** : Valeurs de corrections des densités.

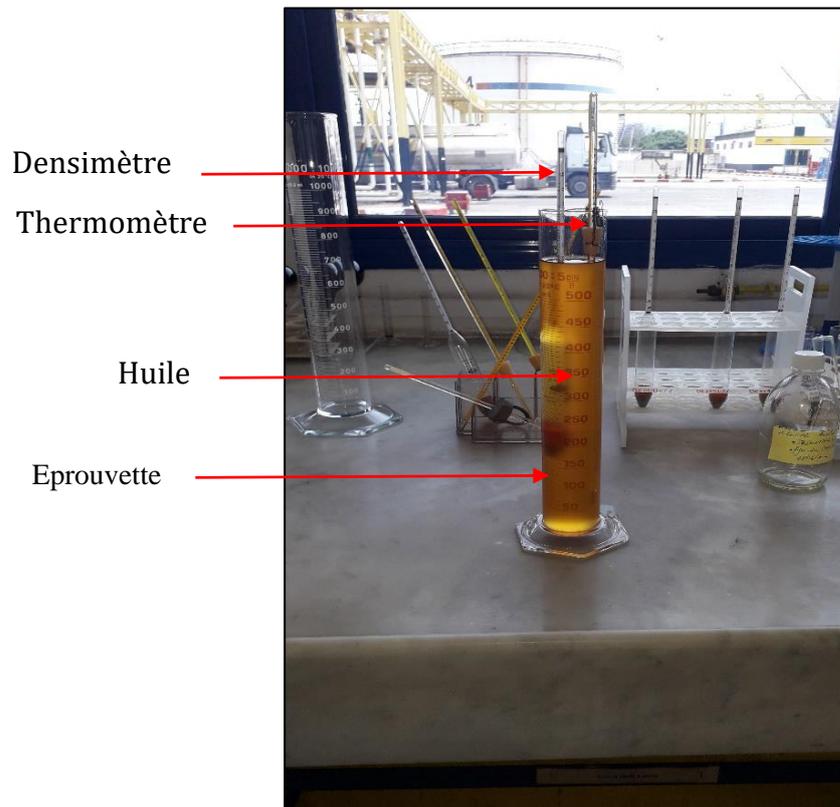
**T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>** : 15°C et 20°C pour l'huile usagée respectivement.

**Tableau IV.5** : Valeurs de correction des densités.

<b>D</b>	0.60-0.70	0.70-0.76	0.76-0.80	0.80-0.85	0.85-0.88	0.88-0.90	0.90-0.93
<b>K</b>	0.0009	0.00085	0.0008	0.00075	0.00065	0.00062	0.0006

#### IV.6.1.1.2 Mode opératoire

Après avoir remplie l'éprouvette (500 ml) avec la solution ; on introduit lentement le densimètre et le thermomètre. Puis on laisse le densimètre remonter tout en veillant à ce qu'il ne colle pas à la paroi de l'éprouvette sous l'influence des forces de tension superficielle. Après 10 à 15 min, on prend la valeur de température en même temps que la densité. On répète la lecture plusieurs fois.



**Figure IV.9 :** Mesure de densité avec densimètre.

#### IV.6.1.2 Couleur

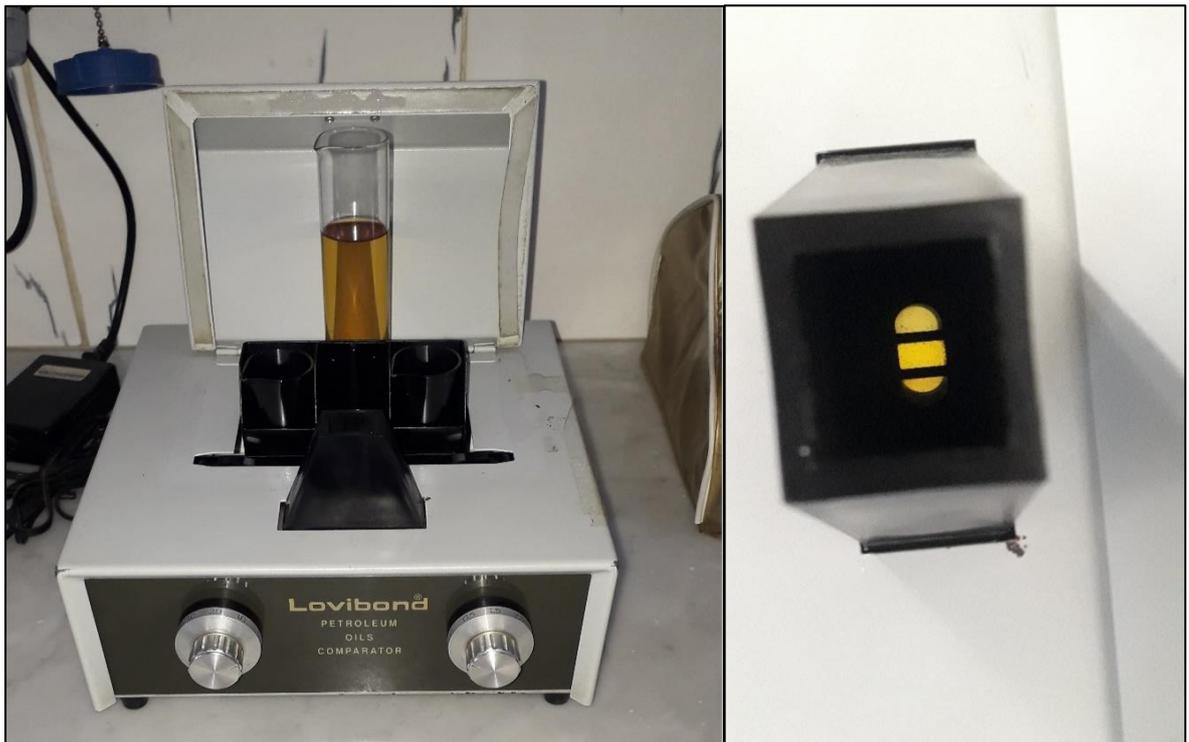
Couleurs ASTM D1500 présente une norme internationale, prescrit une méthode de détermination visuelle de la couleur de certains produits pétroliers, tels que les huiles lubrifiantes, les combustibles de chauffage, les combustibles pour moteurs diesels et les cires de pétroles. Elle est limitée aux produits qui ne contiennent pas de colorants artificiels.

La couleur d'huile change progressivement au cours de son utilisation. La couleur foncée d'une HVU est un très bon moyen d'apprécier son altération.

Elle est déterminée à l'aide d'un colorimètre LOVIBOND selon ASTM D 1500/ ISO 2049 / NA 114, au niveau du laboratoire de la direction régionale NAFTAL de BEJAIA.

##### IV.6.1.2.2 Mode opératoire

On remplit l'une d'éprouvette avec l'huile, puis on la place dans le compartiment centre du colorimètre ; d'autre coté on remplit les deux autres éprouvettes avec de l'eau distillée et les placer dans les compartiments cotés gauche et coté droite. On fait couvrir les éprouvettes avec le cache pour les mettre à l'abri de toute lumière extérieure. Pour finir on allume la source de lumière et comparer la couleur de la prise d'essai avec celle des verres étalons de l'échelle qui varie de 0.5 à 8 allant du plus claire au plus foncé.



**Figure IV.10 :** Mesure de la couleur avec le colorimètre.

#### IV.6.1.3 Point d'éclair

La température du point d'éclair correspond à la température la plus basse, à laquelle un corps combustible émet suffisamment de vapeurs pour former, avec l'air ambiant, un mélange gazeux qui s'enflamme sous l'effet d'une source d'allumage.

Cette propriété varie inversement avec la volatilité du liquide ; elle joue un rôle très important pour évaluer l'utilisation énergétique de l'état pur ou comme source de synthèse.

En effet, une valeur élevée du point d'éclair est synonyme de sécurité lors du stockage, de la manipulation et de la manutention du produit [25]. Il est déterminé à l'aide de l'appareil Cleveland à vase ouvert au niveau du laboratoire de la direction régionale NAFTAL de BEJAIA.

##### IV.6.1.3.1 Mode opératoire

On verse l'huile dans le vase d'essai jusqu'au trait de jauge ; on place le thermomètre en veillant à ce qu'il ne touche pas le fond du vase. Puis on allume la flamme d'essai et la régle de façon qu'elle ait un diamètre compris entre 3.2 mm et 4.8 mm. Au début on chauffe de manière à ce que la vitesse d'élévation de la température de la prise d'essai soit comprise entre 14°C/min et 17°C/min puis on réduit le chauffage pour que la vitesse d'élévation de la

température soit comprise entre 5°C/min et 6°C/min. à chaque fois que la température lue sur le thermomètre atteint la prochaine graduation représentant une hausse de 2°C on présente une flamme d'essai. On note pour le point d'éclair la température marquée par le thermomètre au moment où la présentation de la flamme d'essai provoque l'inflammation de la vapeur de la prise d'essai et sa propagation sur la surface de l'huile.

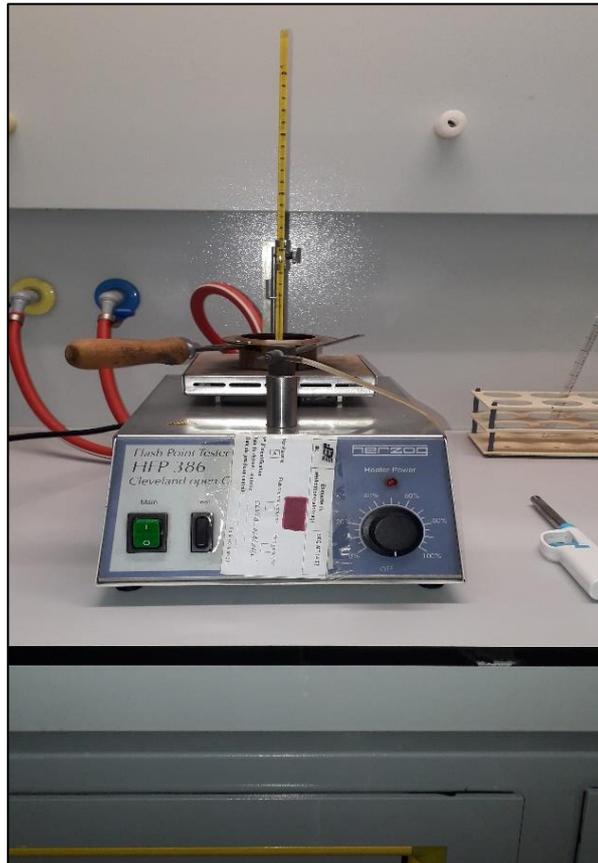


Figure IV.11 : Appareil de mesure de point d'éclair.

#### IV.6.1.4 Point de trouble, point d'écoulement et point de congélation

##### IV.6.1.4.1 Point de trouble

Le point de trouble est la température à laquelle les cristaux de paraffines commencent à apparaître dans le liquide.

##### IV.6.1.4.2 Point d'écoulement

Le point d'écoulement d'un produit est la température minimale à laquelle il s'écoule encore. Cette grandeur est surtout utilisée pour les fluides dits « lourds » de types gasoil, huiles, lubrifiants

### IV.6.1.4.3 Point de congélation

Le point de congélation est la température à laquelle un corps gras ou un liquide commence à se congeler en se solidifiant.

#### IV.6.1.4.3.1 Mode opératoire

On verse la solution dans le tube à essai jusqu'au trait de jauge et on chauffe sans agiter à une température de 45°C, puis on le laisse refroidir jusqu'à la température de 30°C puis on met le bouchon à liège équipé d'un thermomètre, ce dernier doit être immergé de 3 mm au-dessous de la surface de l'échantillon. Pour finir on refroidit la solution dans un congélateur en quatre compartiments, dès qu'elle ne coule plus, on relève la température, c'est le point de congélation. Pour obtenir le point d'écoulement on ajoute 3°C.



**Figure IV.12 :** Appareil de Point de congélation.

### IV.6.1.5 Viscosité

La viscosité d'une huile traduit sa résistance à son écoulement ; elle représente les forces de frottement internes et dépend fortement de la température. Pour les triglycérides et les acides gras, elle est liée à leurs structures et ramifications. Les triglycérides sont plus visqueux que les acides gras qui les composent [25].

La viscosité est une caractéristique importante des carburants, elle influe directement sur la combustion et affecte les performances du moteur et ses émissions polluantes. Cette dernière influe sur la facilité de démarrage du moteur, la qualité de la pulvérisation, la taille des gouttelettes, la pénétration du jet injecté et la qualité du mélange air-carburant [64]. En effet, une augmentation de la viscosité conduit à une mauvaise pulvérisation qui est liée à une mauvaise volatilité provoquant une combustion incomplète dans le moteur. Cette mauvaise combustion se traduit par des performances dégradées du moteur et des émissions polluantes plus élevées [65].

Un viscosimètre de couette, sis au niveau du laboratoire génie des procédés de l'université Abderrahmane Mira Bejaia, a servi à la détermination de la viscosité de l'huile usagée et des biodiesels produits.

#### **IV.6.1.5.1 Mode opératoire**

Le dispositif est composé de deux cylindres coaxiaux de rayons légèrement différents entre lesquels est confiné un fluide. Le cylindre externe est entraîné par l'intermédiaire d'une manivelle. La rotation du cylindre interne est libre. Si un couple résistant constant s'exerce sur le cylindre interne, en régime permanent, la différence de vitesse de rotation des deux cylindres est proportionnelle à la viscosité dynamique du fluide [66].

Remplir le cylindre extérieur avec la solution à traiter jusqu'au trait de jauge puis le mettre en place, la valeur affichée sur l'appareil est la viscosité dynamique en mpa.s.



Figure IV.13 : Un viscosimètre de couette.

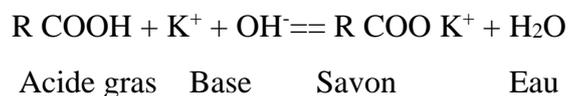
## IV.6.2 Paramètres chimiques

### IV.6.2.1 Indice d'acide

L'indice d'acide est le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaires pour la neutralisation des acides libres contenus dans un gramme de corps gras.

#### IV.6.2.1.1 Principe

Il Consiste à neutraliser les acides gras libres à l'aide d'une solution de KOH en présence de phénophtaléine comme indicateur coloré, selon la réaction suivante.



L'indice d'acide de l'huile a été déduit avec l'équation suivante :

$$IA = \frac{56.11 \times N \times V}{m}$$

Où :

**IA** : indice d'acide en mg de KOH/ g MG ;

**m** : Poids de la prise d'essai en g ;

**V** : Volume de KOH nécessaire au titrage en ml ;

**N** : Normalité de KOH à 0.1 N ;

**56.11** : Masse molaire exprimée en gramme par mole de KOH.

#### IV.6.2.1.2 Mode opératoire

Dans un erlenmeyer de 250 ml on pèse 1 g de l'huile. On ajoute 10 ml de méthanol et on mélange bien. Puis on ajoute quelques gouttes de phénolphtaléine à la solution comme indicateur coloré. On titre avec une solution de KOH (0,1M) jusqu'à l'apparition d'une couleur rose et au final on enregistre avec précision le volume de KOH.



**Figure IV.15** : Titrages de L'indice d'acide

### IV.6.2.2 Indice de saponification

L'indice de saponification est la quantité d'hydroxyde de potassium (KOH), exprimée en mg, nécessaire pour saponifier 1 g de corps gras. L'indice de saponification (IS) nous renseigne sur le comportement de l'huile. Il révèle que l'huile est plus ou moins facilement saponifiable, c'est-à-dire si cette huile va former plus d'esters ou bien plus de savons. Cet indice prend également en compte la longueur moyenne des chaînes d'acides gras constituant le corps gras. [67]

La détermination de la saponification a été calculée avec l'équation suivante.

$$IS = \frac{56.1 \times N \times (V_0 - V_1)}{P}$$

Où :

**IS** : Indice de saponification exprimé en milligramme par gramme ;

**P** : Prise d'essai en gramme ;

**N** : Normalité de la solution d'HCl (0.5N) ;

**V<sub>0</sub>** : Volume de la solution d'HCl utilisée pour l'essai à blanc en ml ;

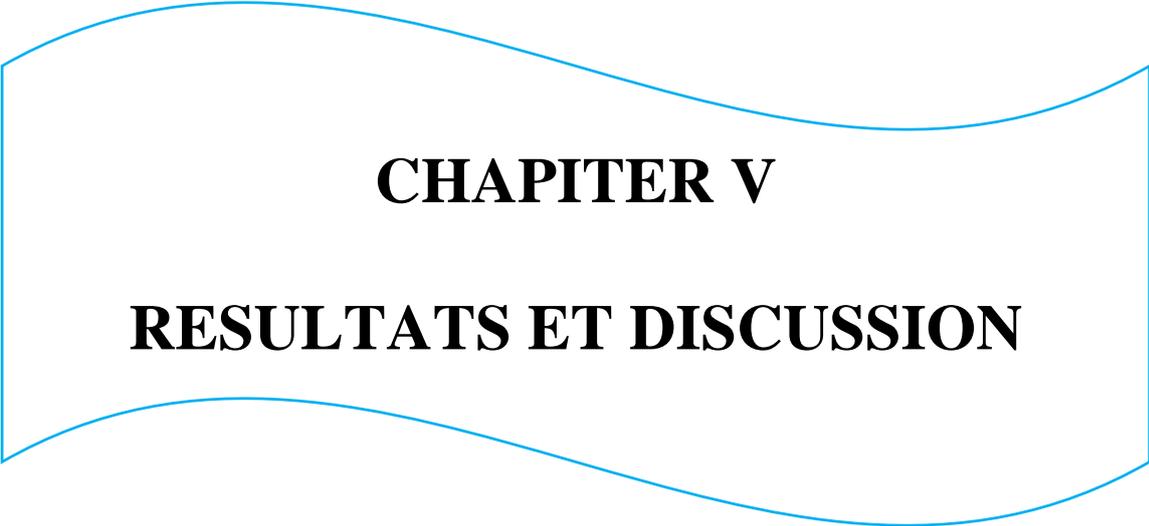
**V** : Volume de la solution d'HCl utilisée pour l'essai avec le corps gras en ml ;

**56.1**: Masse molaire exprimée en gramme par mole de KOH.

#### V.6.2.2.1 Mode opératoire

On pèse 2 g d'huile que l'on introduit dans un ballon à fond rond de 250 ml puis on ajoute 25 ml de la solution éthanolique de KOH (0,5 M) avec trois pierres pence. On porte le mélange à l'ébullition dans un chauffe ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux pendant une heure. Après refroidissement, on récupère le mélange sans les pierres pence dans un erlenmeyer, on ajoute quelques gouttes de phénolphaléine à la solution comme indicateur coloré. En retour on titre avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique HCl à 0.5 N jusqu'à la disparition de la couleur rose et réapparition de la couleur initiale du mélange ; avec précision on enregistre le volume d'HCl utilisé pendant le titrage.

Dans les mêmes conditions opératoires on réalise parallèlement, un essai à blanc dans les mêmes conditions mais sans l'huile.



## **CHAPTER V**

# **RESULTATS ET DISCUSSION**

## CHAPITER V : Résultats et discussion

### V.1 Résultats du plan Box-Behnken

Notre objectif consiste à optimiser les paramètres considérés par la minimisation de la densité. La matrice d'expériences et les résultats expérimentaux (réponses) obtenus lors de la réalisation des 15 essais du plan de Box-Behnken (BBD) par logiciel MODDE 6.0, sont présentés dans le tableau V.1.

**Tableau V.1** : Matrice d'étude complétée.

Essai	Concentration C (%)	Température T (°C)	Ratio molaire R	Répons Y (densité)
01	0.5	20	7.5 :1	
02	2.00	20	7.5 :1	
03	0.5	80	7.5 :1	
04	2.00	80	7.5 :1	
05	0.5	50	3 :1	
06	2.00	50	3 :1	
07	0.5	50	12 :1	
08	2.00	50	12 :1	
09	1.25	20	3 :1	
10	1.25	80	3 :1	
11	1.25	20	12 :1	
12	1.25	80	12 :1	
13	1.25	50	7.5 :1	
14	1.25	50	7.5 :1	
15	1.25	50	7.5 :1	

On constate à travers cette représentation tableau V.2, que les coefficients  $R^2$ , reproductibilité et validité du modèle ont de très bonnes valeurs pour la réponse. Toutefois, la valeur de  $Q^2$  est négative. Ainsi, pour l'amélioration de cet indicateur, les réponses aberrantes doivent être éliminées. Pour cela on a éliminé les deux expériences 1 et 10.

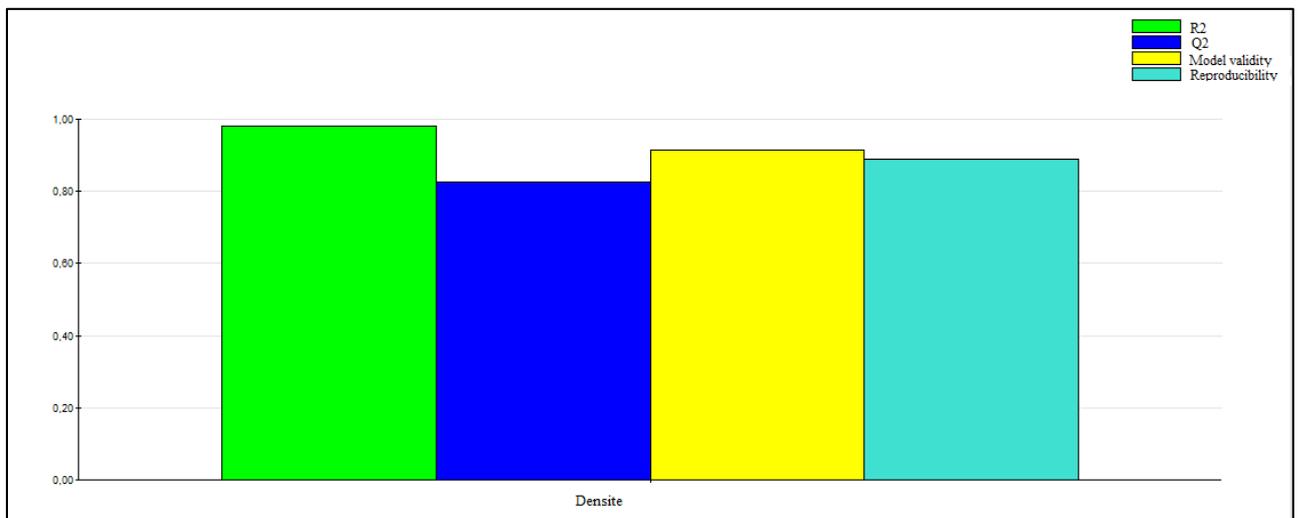
**Tableau V.2 : Validité du modèle.**

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1		R2	R2 Adj.	Q2	SDY	RSD	N	Model Validity	Reproducibility
2	densité	0,896671	0,710677	-0,475302	0,012768	0,00686776	15	0,573286	0,909429
3									
4	N = 15	Cond. no. =	4,2385						
5	DF = 5	Y-miss =	0						
6									

**V.2 Analyses des résultats**

**V.2.1 Ajustement et validité du domaine**

Après élimination des réponses aberrantes, les nouveaux histogrammes modifiés et améliorés sont représentés en figure V.3.



**Figure V.1 : Résumé de l'ajustement.**

**Facteur de corrélation ( $R^2$ )** permet une bonne prédiction des réponses de densité. Pour estimer l'adéquation du modèle, le coefficient de détermination  $R^2$  indique à quel point le modèle explique les valeurs observées, plus il est proche de 1, plus le modèle est bien ajusté.

Dans cette étude, le coefficient de détermination ( $R^2$ ) du modèle est égale à 0,98, ce qui signifie qu'uniquement 2% des variations ne sont pas expliquées par le modèle. De plus, la valeur du coefficient de détermination ajustée est de l'ordre de  $R^2$  ajusté = 0,92, ce qui est

assez élevé pour confirmer la haute significativité du modelé, sachant que le  $R^2$  représente la valeur du coefficient de détermination ( $R^2$ ) après élimination des termes (coefficient) inutiles du modèle. Un modèle contenant beaucoup de termes inutiles (non significatifs) aura une valeur de  $R^2$  ajusté très inférieur à celle du  $R^2$  [68].

**Le coefficient de prédiction ( $Q^2$ )** affiche une estimation de la précision de prédiction.  $Q^2$  doit être supérieur à 0.1 pour un modèle significatif et supérieur à 0.5 pour un bon modèle.

Dans ce modèle, le coefficient de prédiction est égal à 0.827, ce qui signifie que le modèle est bon.

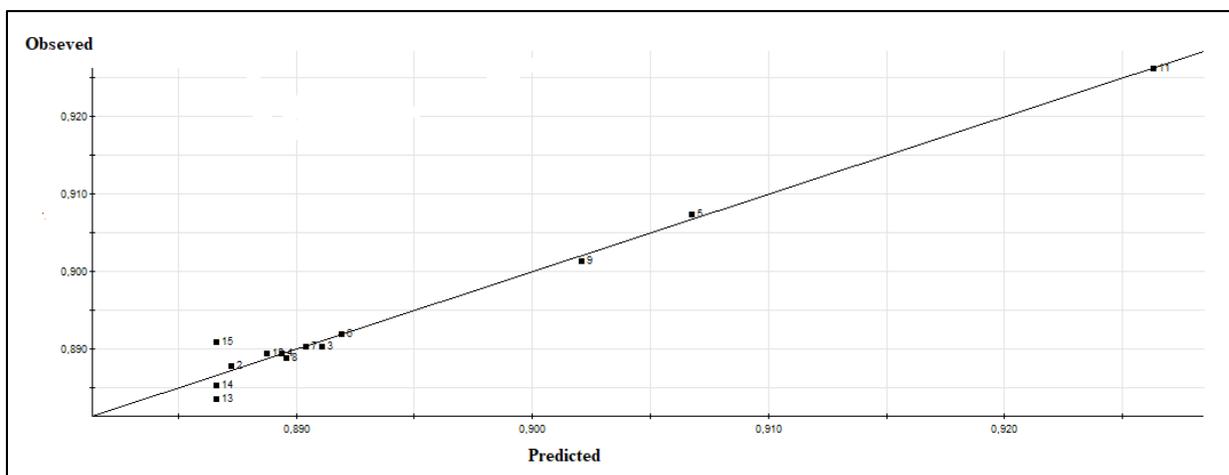
**La validité du modèle** choisi est acceptable pour notre réponse (la densité). La valeur trouvée égale à 0.915 est supérieure à 0,25. Ce qui signifie que l'erreur du modèle est dans la même gamme que l'erreur pure, donc il n'y a aucun manque d'ajustement du modèle.

**La reproductibilité** est la variation des réponses dans les mêmes conditions comparées à la variation globale. La reproductibilité doit être supérieure à 0.5. Cette dernière est acceptable pour notre réponse (densité), avec un pourcentage qui égale à 88.9%.

De ce fait, nous concluons que pour le modèle mathématique est bien ajusté pour la densité.

### V.2.2 Analyse graphique

La représentation des valeurs de réponse observées (observed) en fonction des valeurs de réponse calculées (predicted) en figure V.2, montre bien que les réponses calculées par le modèle traduisent assez bien la réalité. Les points représentatifs sont proches de la ligne bissectrice ce qui indique la fiabilité du modèle, en particulier pour la réponse de densité.



**Figure V.2 :** Représentation graphique des valeurs observées en fonction des valeurs prédites pour la densité.

**V.2.3 Modèle global et manque d’ajustement**

L’analyse de la régression du modèle indique que les carrés des moyennes des modèles sont supérieurs aux carrés des moyennes des résidus Tableau V.3. Par ailleurs, le rapport de Fisher indique la valeur de 16.3084 pour ce modèle, correspondant à une probabilité de 0.021. D’après ces résultats, nous pouvons conclure que le modèle est significatif ( $p < 0.05$ ).

Aussi, le rapport entre le carré moyen dû au défaut d’ajustement et le carré moyen dû à l’erreur pure est utilisé pour évaluer l’ajustement du modèle par rapport aux observations. Un Rapport élevé indique un défaut d’ajustement non significatif.

Cependant, le tableau indique des rapports des carrés des moyennes de défauts d’ajustement et des erreurs pures (Rapport F) de 0.180488, correspondant à une probabilité de 0.712, ce qui indique que le défaut d’ajustement du modèle n’est pas significatif. Il faut noter que lorsque le test de défaut d’ajustement est non significatif, le modèle est jugé bon.

A partir de l’analyse de la variance du modèle ainsi que son défaut d’ajustement, le modèle quadratique a des fortes puissances d’explication des résultats expérimentaux est jugé bon. Sachant que dans un modèle, si la valeur de P du manque d’ajustement est significative ce model sera rejeté [69].

**Tableau V.3 :** Analyse de la régression du modèle et défaut d’ajustement pour la densité.

	1	2	3	4	5	6	7
1	<b>densité</b>	DF	SS	MS	F	p	SD
2				(variance)			
3	Total	13	10,3938	0,799525			
4	Constant	1	10,3922	10,3922			
5							
6	Total Corrected	12	0,00160789	0,000133991			0,0115755
7	Regression	9	0,00157569	0,000175077	16,3084	<b>0,021</b>	0,0132316
8	Residual	3	3,2206e-005	1,07353e-005			0,00327648
9							
10	Lack of Fit	1	2,66583e-006	2,66583e-006	0,180488	<b>0,712</b>	0,00163274
11	(Model Error)						
12	Pure Error	2	2,95402e-005	1,47701e-005			0,00384319
13	(Replicate Error)						
14							
15	N = 13	Q2 =	0,827	Cond. no. =	6,3381		
16	DF = 3	R2 =	0,980	Y-miss =	0		
17		R2 Adj. =	0,920	RSD =	0,0033		

**V.2.4 Détermination des effets significatifs**

Les P-value sont utilisés comme un outil pour vérifier la signification de chaque coefficient et indique également l'intensité de l'interaction entre les paramètres. Plus la valeur de P-value est petite ( $P < 0.05$ ), plus la signification du coefficient correspondante est grande. Les résultats du calcul des coefficients de régression estimés du modèle polynomial sont représentés dans le tableau V.3 [68].

**Tableau V.4 :** Coefficients de régression estimée du modèle polynomial du second degré.

	1	2	3	4	5
1	densité	Coeff. SC	Std. Err.	P	Conf. int(±)
2	Constant	0,8866	0,00189168	2,14202e-008	0,0060202
3	C	-0,00391666	0,0014955	0,0790725	0,00475938
4	T	-0,00199989	0,00200643	0,392352	0,00638539
5	R	-0,00466663	0,0014955	0,0524536	0,00475938
6	C*C	-0,00595025	0,0023646	0,0864505	0,00752525
7	T*T	0,0115832	0,0019499	0,0095368	0,00620548
8	R*R	0,014	0,0023646	0,00962639	0,00752525
9	C*T	0,00308341	0,00250245	0,305656	0,00796397
10	C*R	0,00349999	0,00163824	0,122265	0,00521364
11	T*R	-0,0167834	0,00250245	0,00676424	0,00796397
12					
13	N = 13	Q2 = 0,827		Cond. no. = 6,3381	
14	DF = 3	R2 = 0,980		Y-miss = 0	
15		R2 Adj. = 0,920		RSD = 0,0033	
16				Conf. lev. = 0,95	

**V.2.4.1 Effets linéaires**

L'analyse des résultats du tableau V.4 montre qu'un seul paramètre possède une faible influence sur la densité qui est le rapport molaire méthanol/huile avec une probabilité de 0.0524 et un coefficient de l'ordre -0.0466, au risque  $P < 0.05$ .

Pour les deux autres facteurs qui sont : la concentration du catalyseur et la température, ils n'ont pas d'effet significatif sur la densité avec des probabilités respectivement : 0.07907 - 0,392352.

**V.2.4.2 L'effet d'interactions**

Les résultats de l'étude des interactions affirment qu'une seule interaction possède une influence significative sur la densité qui est T\*R (température\*rapport) avec une probabilité de P= 0.00676424 et un coefficient de l'ordre -0.0167834.

Les deux autres interactions qui sont Concentration\* Rapport (C\*R) et Concentration\* Température (C\*T) n'ont pas d'effet significatif sur la densité avec des probabilités respectivement : P=0.1222265, P=0.305656, au risque P<0.05.

**V.2.4.3 L'effet quadratique**

Les résultats de cette étude, indiquent que les effets quadratiques Température\*Température(T\*T), Rapport\*Rapport(R\*R) sont significatifs sur la densité avec des probabilités respectivement : P=0.0095368, P=0.00962639. Contrairement à l'effet Concentration\*Concentration (C\*C) est non significatif, avec une probabilité de P=0.0864505 et un coefficient de -0,00595025.

**V.2.5 Modèle mathématique**

Lorsque les facteurs sont clairement identifiés et la réponse est connue, un plan d'expérience avec une liste d'expériences à réaliser est proposé afin de cerner au mieux le phénomène étudié. Dans l'absolu, le choix d'un plan d'expérience n'a pas de sens tant qu'il n'est pas subordonné au choix préalable d'un modèle mathématique. Les modèles les plus classiques sont les modèles polynomiaux (le plus souvent de degré inférieur ou égal à deux). Le Tableau V.3, présente les p-values correspondantes à chaque coefficient du modèle.

Le modèle mathématique postulé utilisé avec le plan de Box-Behnken pour trois facteurs est un modèle de deuxième degré classique qui est volontairement simplifié par élimination des effets d'interactions jugés non significatifs dans l'analyse, ce qui permet de manipuler plus facilement cette expression réduite tout en gardant une qualité d'ajustement quasiment similaire. Le modèle mathématique retenu dans la présente étude est représenté par la relation suivante.

$$Y = 0.886 - 0.00391C - 0.00199T - 0.0046R - 0.00595C * C + 0.0115T * T + 0.014R * R + 0.0030C * T + 0.00349C * R - 0.0167T * R$$

Après élimination des coefficients non significatifs.

$$Y = 0.8866 + 0.0046R + 0.01158T * T + 0.014 R * R - 0.01678T * R$$

### V.2.6 Coefficients du modèle

Les diagrammes de la figure V.3 permet, de se rendre compte de l'importance des différents coefficients.

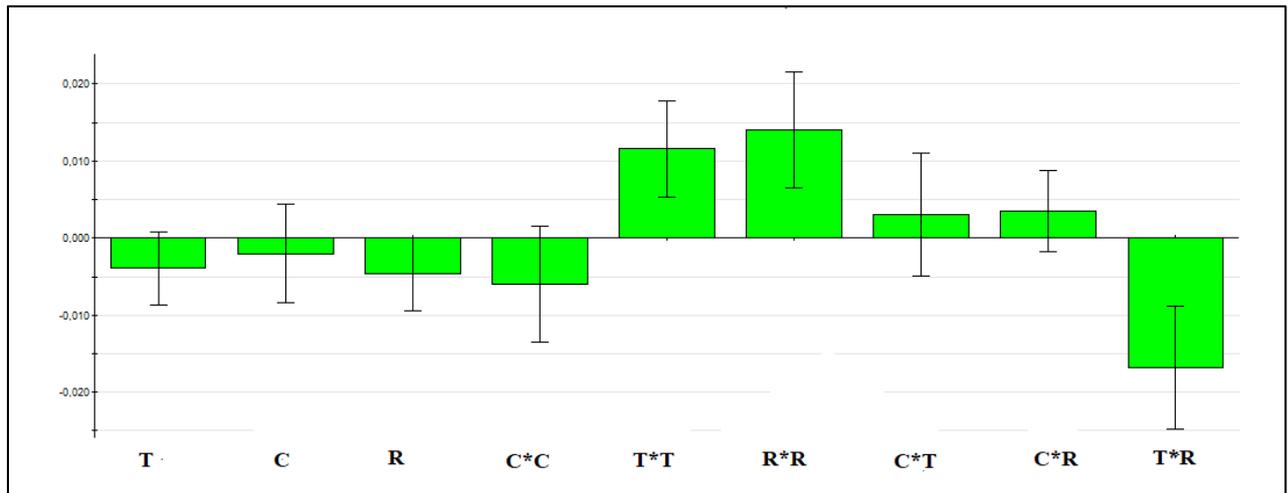


Figure V.3 : Illustration des valeurs des coefficients.

#### V.2.6.1 Effets linéaires

D'après les résultats trouvés, on remarque que tous les effets linéaires n'influencent pas dans notre étude.

#### V.2.6.2 Effets d'interactions

**T\*C** : l'effet d'interaction T\*C influence positivement sur la densité. On sait que le catalyseur ne change pas les caractéristiques chimiques, mais d'après l'analyse des résultats, on conclut qu'en accélérant la réaction de transestérification dans une température précise, l'interaction T\*C, influence sur les caractéristiques physiques d'où elle fait diminuer la densité. Comme l'exemple de la transestérification à froid (20°C) on remarque que la concentration du KOH à un bon effet sur la réaction d'où il fait diminuer la densité.

**C\*R** : le même cas pour l'interaction concentration\* Rapport qui influence positivement sur la réponse. Cela peut être justifié que le méthanol aide à diluer notre solution et le catalyseur KOH à son tour accélère la réaction, donc on conclut que le biodiesel produit ne sera pas concentré ce qui veut dire que la densité sera optimale.

**T\*R** : d'après la figure V.3, la température\*rapport influence négativement sur la densité du biodiesel. D'après l'étude réalisée par FREEDMAN et all, on affirme qu'on ne doit pas dépasser le point d'ébullition de l'alcool utilisé pour éviter son évaporation. En effet, la vaporisation peut avoir une influence négative sur la vitesse de la réaction de transestérification et une température trop élevée active les réactions secondaires de saponification.

### V.2.6.3 Effet quadratique

**C\*C** : les résultats de cette étude montrent que l'effet quadratique C\*C influence négativement et fait augmenter la densité du biodiesel. Un tel comportement est également mis en évidence dans la littérature PRADHAN.S et all (2012), donc on confirme qu'une quantité de catalyseur élevée provoque la formation de savon et augmente la densité du biodiesel.

**T\*T** : l'effet quadratique température\* température influence positivement sur notre réponse. On distingue que la température aide à rendre la solution plus soluble ce qui aide à minimiser la densité.

**R\*R** : l'effet quadratique R\*R influence lui-même positivement sur la densité de l'ester. D'où on déclare que plus on augmente la quantité d'alcool (Méthanol) plus la solution sera diluée, et une solution diluée veut dire une densité faible.

### V.2.7 Recherche des conditions optimales

Pour déterminer la formule optimale, nous avons utilisé le module « optimizer » du logiciel MODDE 6.

Les propriétés souhaitées pour la formule sont données dans le Tableau V.5.

**Tableau V.5** : Propriétés désirées pour la formule.

	Response	Criteria	Weight	Min	Target	Max
1	densité	Minimize	1		0,884615	0,888585

Le modèle procure un ensemble de solutions possibles, l'écart global avec la réponse ciblée est mesuré avec le paramètre (Log D). Le tableau V.6 donne les solutions possibles suggérées par le logiciel.

**Tableau V.6 :** Solutions renvoyées par l’optimiseur du logiciel Modde 6.

	1	2	3	4	5	6
	C	T	R	densité	iter	log(D)
1	2	20	3	0,8856	7	-1,1969
2	0,5	72,6797	10,834	0,8796	0	-10
3	0,5	72,8471	10,8903	0,8796	0	-10
4	2	80	12	0,8854	5	-1,3546
5	1,55	50	7,5	0,8841	0	-10
6	1,55	50	7,5	0,8841	0	-10
7	1,55	50	7,5	0,8841	0	-10
8	1,55	50	7,5	0,8841	0	-10

Selon les valeurs données par le programme, la minimisation de la densité peut être réalisée par l’expérience correspondante à une concentration du KOH de **0.5%**, température de **72.6797°c** et un rapport méthanol/huile de **10.834 :1**.

La caractérisation de la formule optimale a donné les résultats suivantes Tableau V.7.

**Tableau V.7 :** Valeurs de densité optimale.

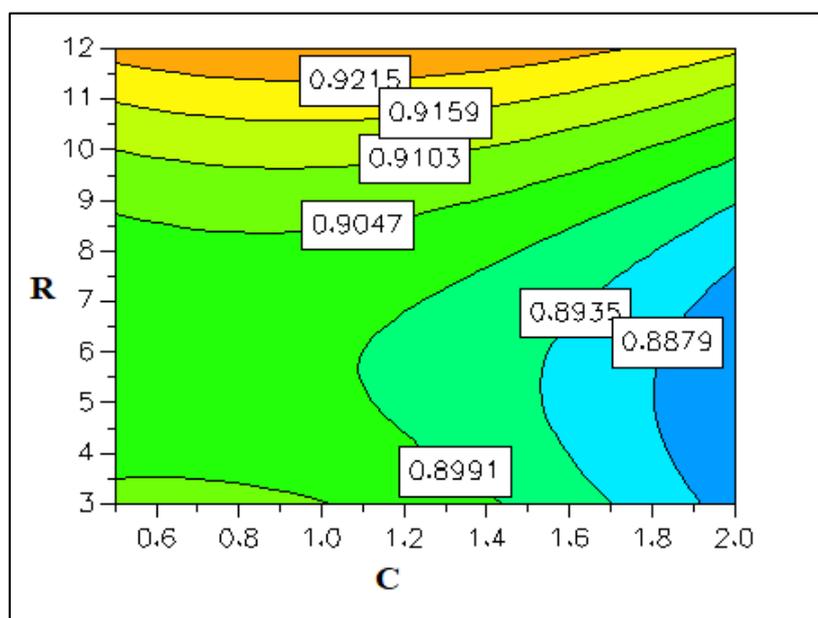
Expérience	Concentration	Température (°c)	Rapport	Densité
16	0.5	73	11 :1	0.8844
17	0.5	73	11 :1	0.8824
18	0.5	73	11 :1	0.8790
19	0.5	73	11 :1	0.8806

Nous remarquons que la densité prédite par le logiciel pour la formulation optimale est de **0.8796** et la valeur moyenne expérimentale pour cette réponse est de **0.8816**, donc l’écart entre les deux valeurs est de **0.002**. A partir de là on confirme que le modèle choisi est valide.

### V.2.8 Courbes iso-réponses

Les graphes d'iso-réponse représentent une méthode simple d'optimisation des conditions de réaction et d'identification des interactions entre les variables. Le logiciel MODDE 6.0 produit des surfaces de réponse en trois dimensions (3D), en deux dimensions (2D) et des parcelles de contour (contour plots). L'influence des paramètres étudiés sur la densité du biodiesel peut être illustrée. Ces surfaces permettent de montrer la variation de densité de biodiesel en fonction de deux paramètres tout en maintenant le troisième constant. Les résultats des interactions entre les deux variables indépendantes et la variable dépendante sont représentés sur les figures V.4, V.5 et V.6.

➤ **Pour la température de 20 C°.**



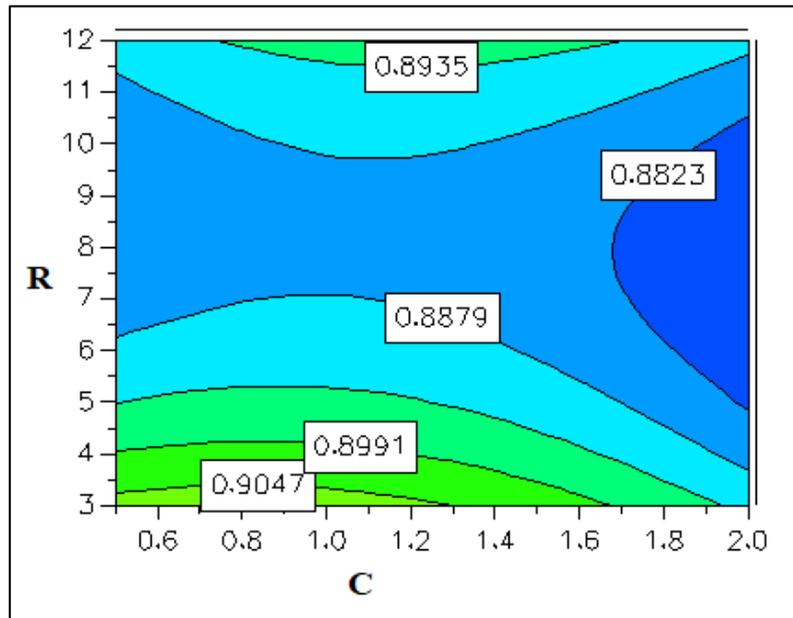
**Figure V.4 :** Courbe iso-réponse de la densité en fonction du rapport méthanol/huile et de la concentration du catalyseur à  $T=20\text{ C}^\circ$ .

La Figure V.4 montre l'effet de la concentration du catalyseur et du rapport molaire méthanol : huile sur la densité du biodiesel, à  $20\text{C}^\circ$ .

La meilleure densité est obtenue à une concentration de 2%, un ratio molaire qui peut aller de 4.5 :1 à 5.5 :1. Ceci montre que pour réaliser la réaction de transestérification à froid ( $20\text{c}^\circ$ ), il faut augmenter la concentration du KOH jusqu'à environ 2%. Au-delà, la densité augmente avec une augmentation du rapport molaire. Cependant, un rapport molaire très

élevé (12 :1) entraîne une difficulté de séparation de la glycérine car il y a une augmentation de la solubilité.

➤ **Pour la température de 50 C°.**

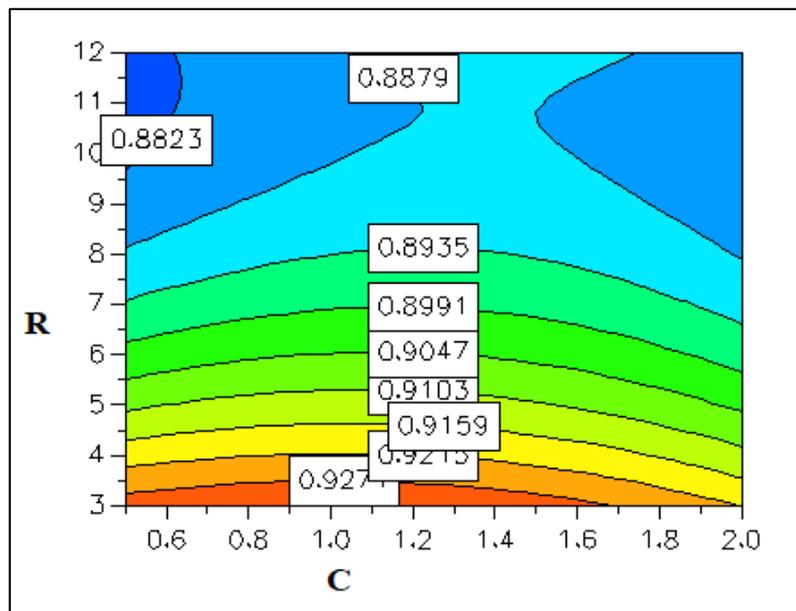


**Figure V.5 :** Courbe iso-réponse de la densité en fonction de rapport méthanol/huile et de la concentration du catalyseur T=50 C°.

La figure V.5 montrent la variation de la densité à une température de 50°C.

D'après les résultats obtenus, nous montrons que la densité optimale est obtenue pour une quantité de KOH très élevée (1.9- 2) et un ratio molaire au centre de notre domaine (7- 8.5). Par ailleurs, la valeur de la densité élevée est observée quand la concentration de KOH et le rapport molaire prennent leurs valeurs minimales.

➤ Pour la température de 80 C°.



**Figure V.6 :** Courbe iso-réponse de la densité en fonction du rapport méthanol : huile et de la concentration du catalyseur T=80 C°.

Pour ce dernier cas illustré par la figure V.6, la combinaison entre la plus faible valeur de la concentration du catalyseur KOH (0.5%) et le rapport molaire le plus élevé (10.5- 12) conduit vers la densité la plus petite.

De l'autre côté la valeur maximale de la densité est égale à 0.927 observée quand la concentration de KOH et le rapport méthanol/ huile prennent leur valeur minimale. Cela peut justifier qu'un ratio molaire méthanol/huile et une quantité de catalyseurs insuffisante provoquent une réaction incomplète de transestérification.

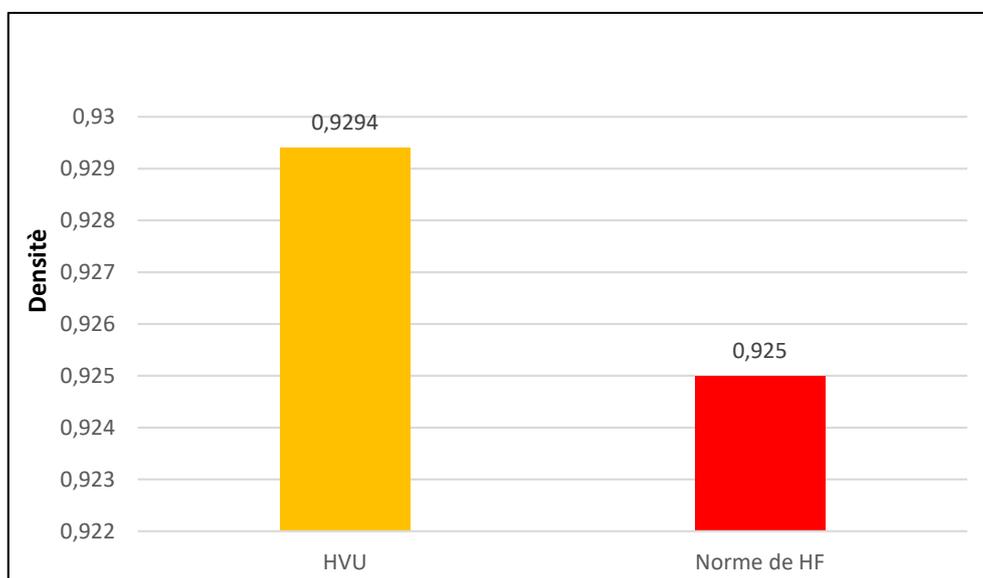
### V.3 Caractérisations physico-chimique d'huile végétale usagée.

L'huile utilisée a été caractérisée par la densité, viscosité, le point d'éclair, le point d'écoulement, l'indice d'acide et l'indice de saponification, afin de déterminer l'influence de ces derniers sur la réaction de transestérification.

**Tableau V.8** : Résultats de caractérisation physico-chimiques de l'HVU.

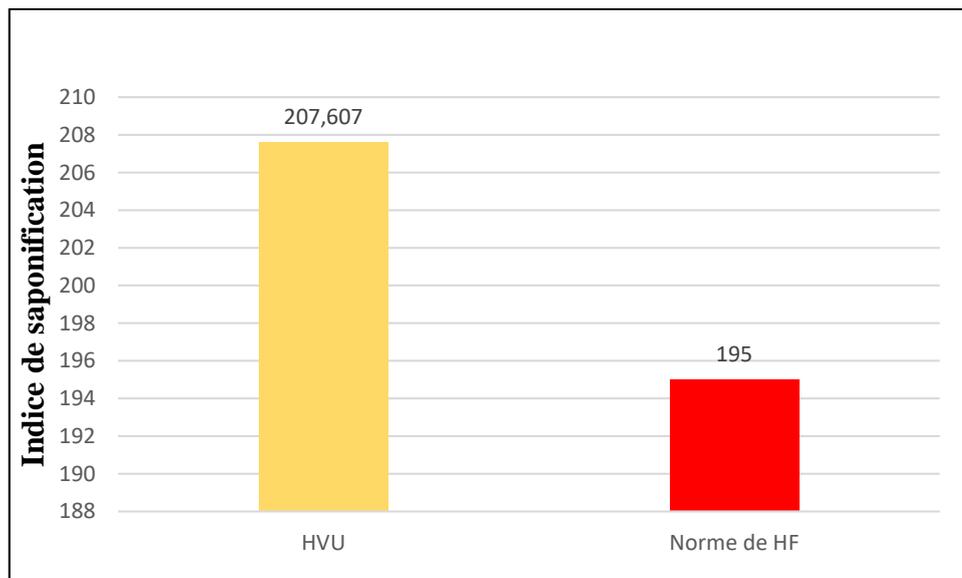
Caractérisation	HVU	Huile fraîche (Norme)
Densité à 15°C	<b>0.9294</b>	<b>0.919 - 0.925</b>
Viscosité a 20°C	<b>52</b>	-
Indice d'acide	<b>1.122</b>	<b>0.6</b>
Indice de saponification	<b>207.607</b>	<b>189 – 195</b>

### V.3.1 Densité

**Figure V.7** : Densité de l'huile usagée comparée à la norme.

D'après les résultats du tableau V.8, la valeur de la densité de l'huile usagée est légèrement supérieure à celle exigée par la ASTM D 1298/ ISO 3675/ NA 417. La différence enregistrée est due à l'utilisation du temps élevée lors de la friture en présence d'eau et d'oxygène. Les triglycérides subissent un grand nombre de réactions complexes qui peuvent être classées en trois grandes familles : oxydation, polymérisation et hydrolyse.

## V.3.2 Indice de saponification



**Figure V.8 :** Indice de saponification de l'huile usagée comparé à la norme.

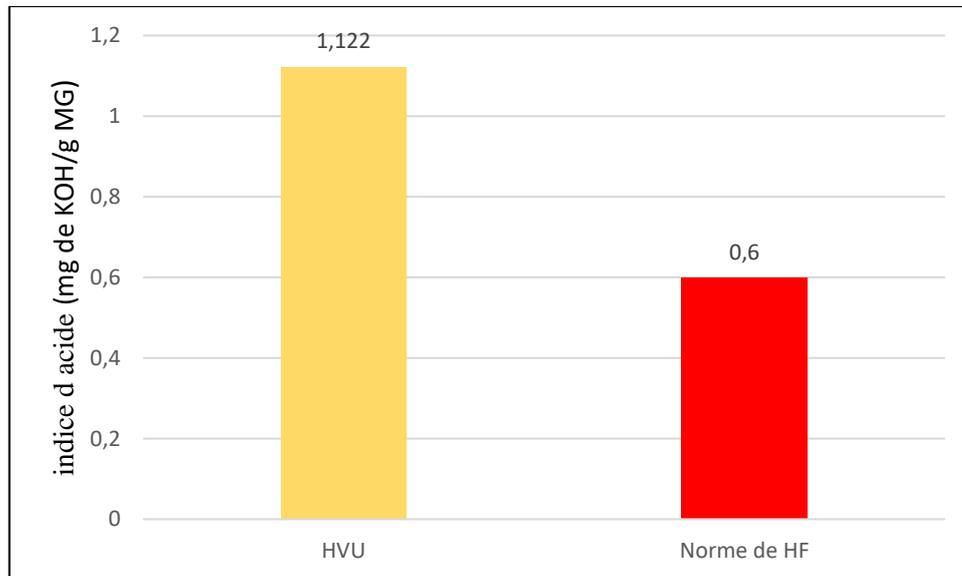
L'indice de saponification est en relation avec la longueur des acides gras constituant de l'huile. Ce dernier est aussi une mesure indirecte de la masse molaire  $PM$  des acides gras et par la suite de l'huile selon la formule suivante (HAMAD. B ; 2009).

$$PM = \frac{1000 \times (1 - IA/IS) \times 56.11 \times 3}{IS - IA}$$

Les résultats montrent que l'indice de saponification de l'huile pure est inférieur à l'huile usagée, cela est dû au raffinage et au traitement de l'huile pure par rapport aux autres huiles.

En effet, un indice de saponification élevé se traduit par un taux élevé d'acides gras à courte chaîne et une teneur en glycérol plus importante [69].

## V.3.3 L'indice d'acide



**Figure V.9 :** L'indice d'acide de l'huile usagée comparé à la norme.

L'indice d'acide d'un corps gras est un bon indicateur pour déterminer l'état d'altération de l'huile par hydrolyse. Le Tableau V.9 démontre que l'huile pure présente une acidité assez faible ce qui caractérise sa pureté et sa stabilité à la température ambiante [70], ce critère n'étant pas satisfait pour l'huile usée qui est une huile oxydée et contient des acides gras libres formés durant la cuisson ou le stockage, alors une huile de bonne qualité a un faible taux d'acidité.

V.4 Caractérisation physico-chimique du biodiesel

Tableau V.9 : Propriétés physicochimiques du biodiesel issu de l’HVV, comparées à celles du pétrodiesel.

Composant	HVV	Biodiesel	Pétrodiesel NAFTAL	Biodiesel (Norme ASTM D 6751)
Densité	0.9294	0.8816	0.810-0.860	0.860-0.90
Viscosité a 20°C	66.35	7.69	9max	-
Point d’éclaire	320	152	55 min	101 min
Point d’écoulement	- 6	0	-7 max	-
Point de congélation	-9	- 3	-10	-
Couleur	2	1.5	2.5 max	2.5 max
Indice d’acide	1.122	0.5	-	0.5 max

V.4.1 Densité

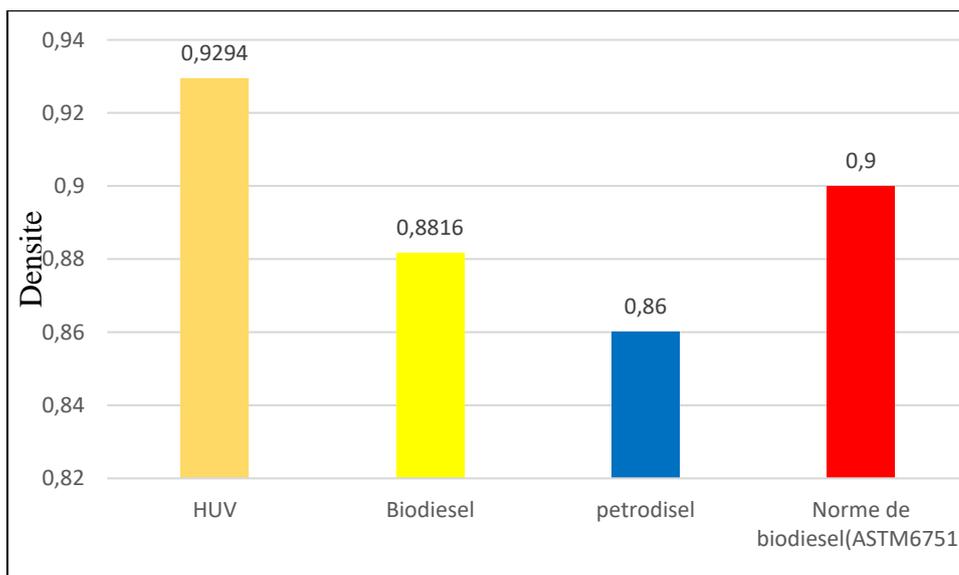
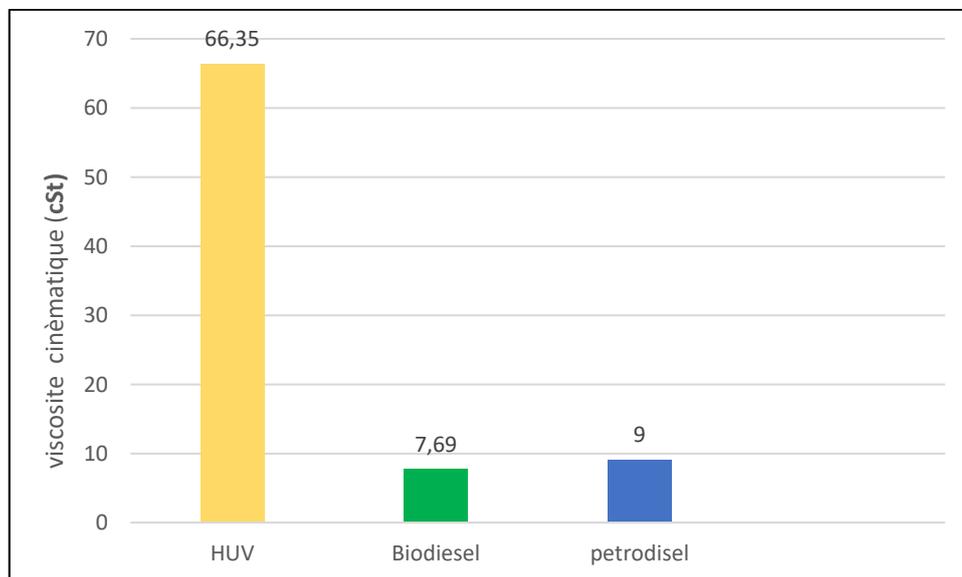


Figure V.10 : Histogrammes de différentes densités de l’huile et son biodiésel et du pétrodiesel.

Les résultats trouvés concernant la densité du biodiesel montre qu'elle est moins élevée que celles des HVU et très proche de celle du pétrodiesel. La réaction de transestérification permet donc d'obtenir des biocarburants plus légers que l'huile ce qui montre bien l'efficacité de cette réaction.

En effet, la densité de carburant est une propriété clé qui affecte les performances du moteur et les émissions polluantes. Lorsque la masse volumique du diesel est élevée, la quantité d'énergie délivrée à pleine puissance est importante. Pour cela, une limite maximale à la masse volumique est fixée, afin de réduire les émissions de certains polluants et d'éviter la formation de fumées noires, à pleine puissance.

#### V.4.2 Viscosité

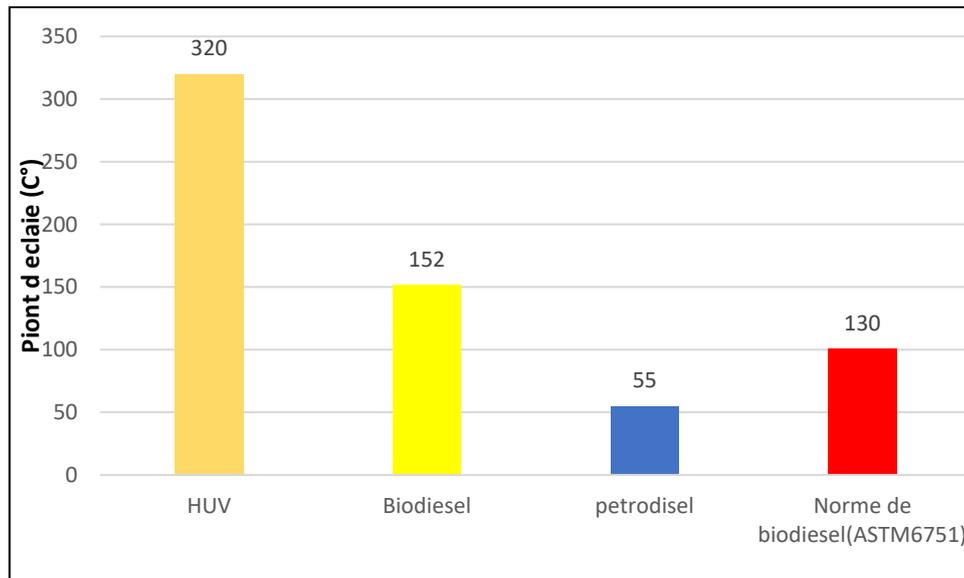


**Figure V.11 :** Histogrammes des différentes viscosités de l'huile et son biodiesel et du pétrodiesel.

Dans notre cas et au regard des résultats de la viscosité, on peut observer clairement que notre huile végétale usagée procède une très grande viscosité, ce qui est un handicap pour les utiliser directement comme biocarburant. La transestérification favorise donc une diminution de la viscosité de l'huile à une valeur de 7.69 cst.

Pour un moteur Diesel, il est nécessaire que le carburant ne soit pas trop visqueux sous peine d'augmenter les pertes de charge dans la pompe et les injecteurs, de réduire la pression d'injection et de détériorer la finesse de pulvérisation, ce qui affecterait finalement le processus de combustion. À l'inverse, une viscosité insuffisante pourrait provoquer le grippage de la pompe d'injection.

## V.4.3 Point d'éclair



**Figure V.12 :** Histogrammes des différents points éclair de l'huile et son biodiesel et du pétrodiesel.

Il ressort du tableau 1 que la valeur du point d'éclair de l'HVU est largement supérieure à celle du biodiesel, et cette dernière (152°C) est conforme à la norme ASTM D 6751 qui fixe la température minimale 130 °C. Cependant, il est 2 fois supérieur à celui du gasoil de référence 55°C selon ISO 2592 ; ce qui explique que l'HVU est moins inflammable que le biodiesel qui est à son tour moins inflammable que le diesel. Cela en fait un biocarburant moins dangereux à manipuler et il est garanti au stockage par rapport au gasoil.

V.4.4 Point d'écoulement

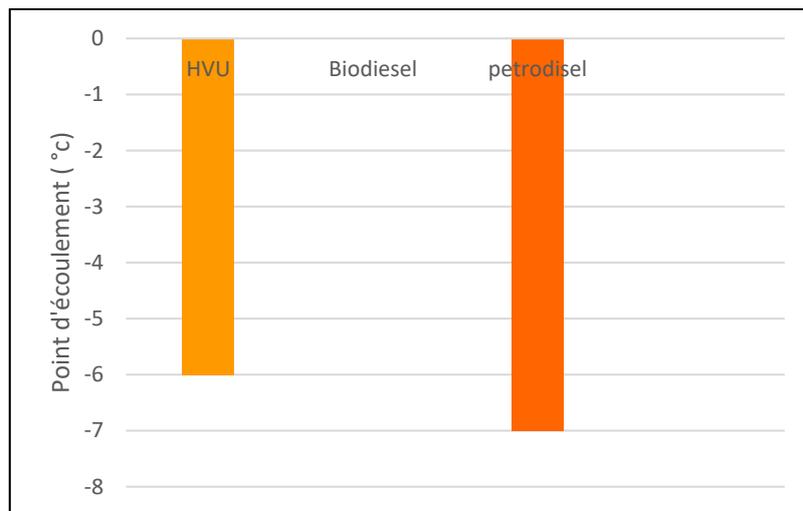


Figure V.13 : Histogrammes de différents points d'écoulement de l'huile et son biodiésel et du pétrodiesel.

Nos mesures de point d'écoulement sont fortement comparables avec les données réalisées par KHIARI Karim (2016).

Et d'après la Tableau V.13, on constate que la valeur du point d'écoulement de notre biodiesel dépasse celle d'huile et du diesel. En effet, le biodiesel comporte quelques inconvénients comme son point d'écoulement élevés qui rendent son utilisation en hiver sous forme pure difficile sur les véhicules dans les pays à climats froids. Une solution probable de ce problème consiste à l'utiliser sous forme de mélanges.

V.4.5 La couleur

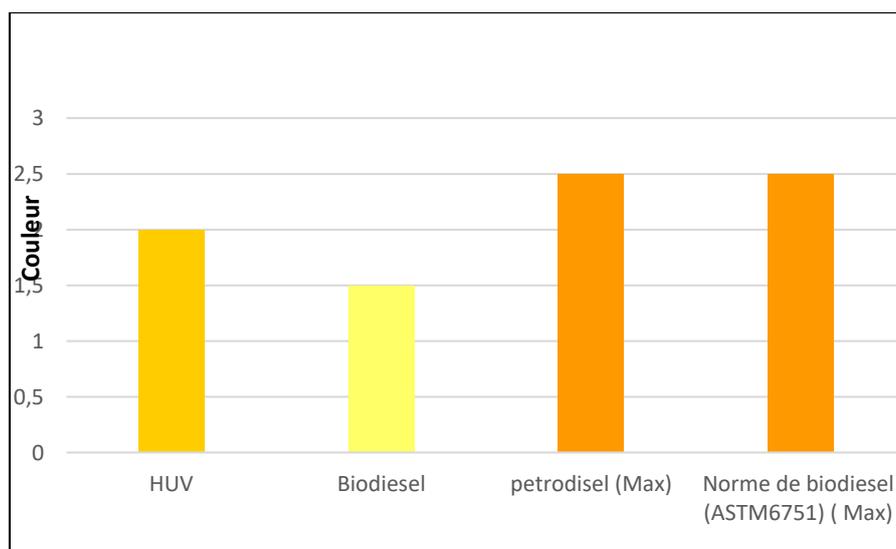
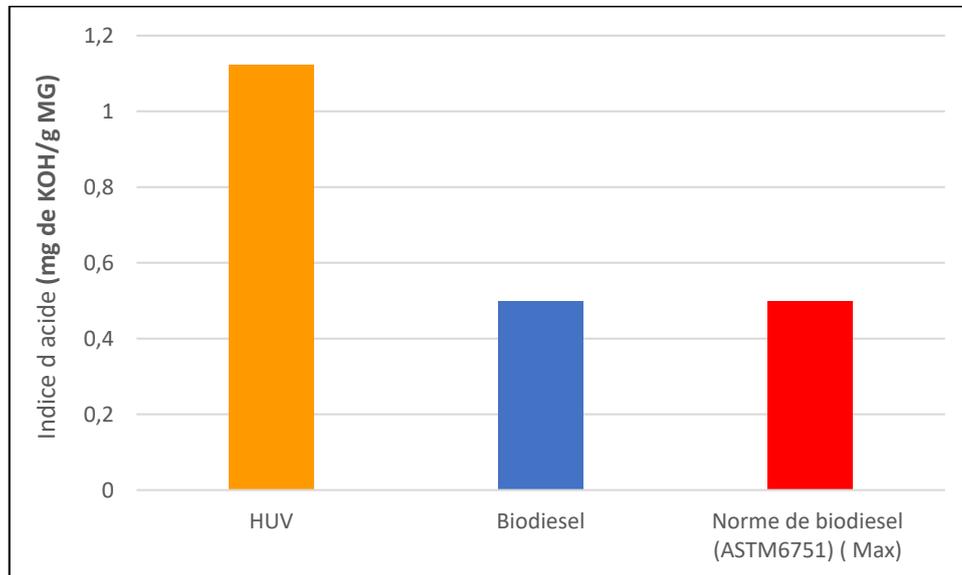


Figure V.14 : Histogrammes de différentes couleurs de l'huile et son biodiésel et du pétrodiesel.

D'après les résultats obtenus, on constate que la couleur du biodiesel produit ne dépasse pas la norme établie par NAFTAL pour le gasoil, dont la valeur maximale est de 2.5 selon ASTM D1500/ ISO 2049/ NA 1145.

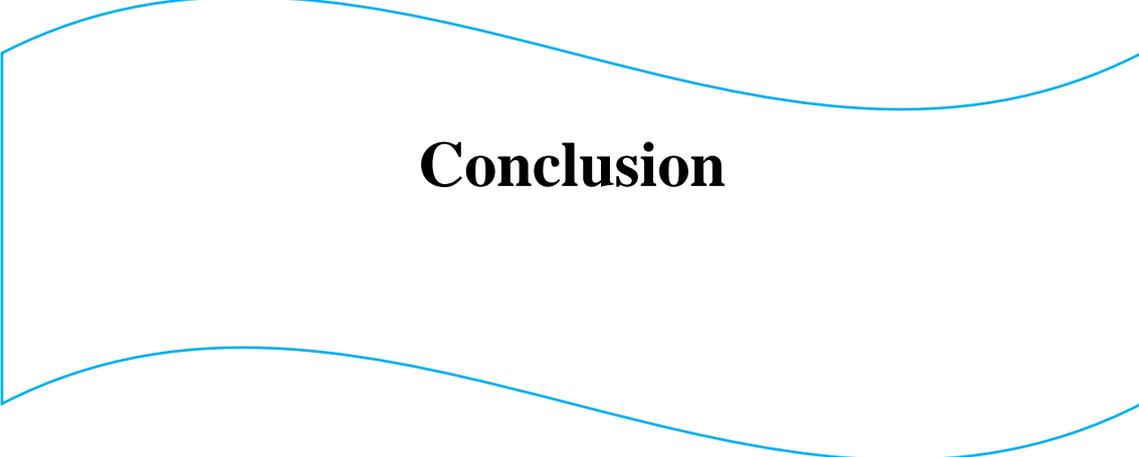
#### V.4.6 Indice d'acide



**Figure V.15 :** Histogrammes de différents indices d'acide de l'huile et son biodiesel et du diesel conventionnel.

Les résultats expérimentaux montrent qu'il y a un abaissement aux valeurs de l'indice d'acide des huiles par rapport à leurs biodiesels, ceci confirme que la réaction de transestérification raffine les huiles de ces acides gras libres. Elle diminue ainsi son taux d'acidité, c'est ce qui explique cette variation. L'acidité a donc une très grande influence sur les phénomènes de stabilité thermique. En plus de ces phénomènes, elle favorise la corrosion des pièces métalliques lors de l'utilisation directe des huiles dans les moteurs.

En le comparant avec la norme européenne, on trouve que notre biodiesel est conforme aux normes.



**Conclusion**

## Conclusion

L'utilisation des huiles de cuisson usées comme matière première présente des avantages économique et environnemental considérables. En effet, leur valorisation en biodiesel permet d'une part de diminuer le coût de production de ce biocombustible puisque le prix d'achat de l'huile usée est beaucoup moins élevé que celui de l'huile végétale et d'autre part d'éviter leur déversement dans le réseau d'assainissement. Cependant, le biodiesel est synthétisé par transestérification, qui est la technique la plus utilisée pour la synthèse de biodiesel. Les facteurs influençant sur cette technique comprennent : le rapport molaire de l'alcool, la quantité de catalyseur nécessaire, la température ainsi que la durée de la réaction et la vitesse d'agitation.

Cette étude a été consacrée à l'optimisation des conditions de fabrication d'un biodiesel à partir de l'huile végétale usagée par le plan d'expérience de Box- Behnken. Cette optimisation a été réalisée pour étudier les effets d'interaction des trois variables étudiées la concentration du catalyseur KOH (0.5-1.25-2), le ratio molaire méthanol : huile (3 :1-7.5 :1-12 :1) ainsi que la température (20-50-80°C) sur la réponse étudiée qui est la densité.

Ce travail postule que le coefficient de détermination ( $R^2$ ) a une valeur de 0,975, confirmant la validation du modèle.

L'utilisation du plan d'expérience Box-Behnken a révélé que les conditions optimales sont la température de 73°C, le ratio molaire 11 :1 et une concentration du catalyseur de 0.5%. Ces conditions ont permis d'obtenir un biodiesel avec une densité de 0.882.

Les différentes caractéristiques physico- chimiques à savoir : la densité, la viscosité, le point d'éclair, le point d'écoulement, l'indice d'acide et l'indice de saponification, ont été vérifiées pour l'huile végétale usagée et le biodiesel.

Les résultats de différentes analyses du biodiesel sont comparables à celles du diesel conventionnel, selon les normes de NAFTAL et les normes internationales du biodiesel, sauf pour le point d'écoulement.

## Perspectives

- Comme perspective pour l'Algérie, les biocarburants sont une bonne alternative énergétique pour les zones rurales qui nécessitent une source d'énergie décentralisée. Surtout où la matière première est disponible de manière à permettre l'installation d'unités de petite taille sur place, qui pourront assurer un apport local en carburant
- Pour l'utilisation du biodiesel synthétisé dans les voitures à pompe diesel nous devons assurer quelques modifications afin de diminuer son point de congélation, nous pouvons proposer d'ajouter certains additifs chimiques ou d'utiliser des mélanges de biodiesel–pétrodiesel.
- Compléter ce travail en effectuant une distillation ASTM qui permettra de calculer l'indice de cétane et le pouvoir calorifique du biodiesel produit.
- Étudier la possibilité d'utiliser la glycérine produite dans la production de savon.
- Étudiez les utilisations d'huile végétale usagée dans d'autres domaines tels que : les cosmétiques, les pesticides et autres.
- Imposer une classification des déchets (huiles végétale usagée) et leur mode d'élimination et de traitement en Algérie suivant la directive européenne en exigeant des taxes à leurs détenteurs pour le non respect à la réglementation.



## **Références bibliographiques**

## Références bibliographiques

- [1] POISSON.J, NACRE.M, Corps gras alimentaires: Aspect chimique, biochimie et nutritionnel. In : Lipides et corps gras alimentaires, Edition : Tec & Doc, Lavoisier, Paris. P : 1-40 (2003).
- [2] KHAMES.A, FILALI.B, Utilisation des huiles de Quercus dans les transformateurs électriques, Mémoire master en génie des procédés, Université de Ouargla (2017).
- [3] KOUIDRIS, LAMI.M, La qualité des huiles de bains de friture de certains Fast-foods de la wilaya de Tizi Ouzou, Mémoire master en sciences alimentaires, Université de Tizi-Ouzou (2020).
- [4] CHAIB.F, KHENFER.A, Synthèse de biodiesel par la transestérification des huiles commercialisées, Mémoire master en sciences appliquées, Université de Ouargla (2013).
- [5] Projet réalisé dans le cadre du DESS QUALIMAPA, Gestion de la Qualité Nutritionnelle et Marketing des Produits Alimentaires, Les Corps Gras : Entre Tradition et Modernité, Université des Sciences et Technologies de Lille, P : 33-36 (2002).
- [6] BLIBEK.A, KHIDER.S, Impact des huiles alimentaires usagées sur l'environnement et Essai de Leur valorisation, Mémoire master en Biologie, Université de TIZI-OUZOU (2016).
- [7] ANNOU.H, CHIBANI.A, Synthèse de biodiesel d'une algue verte, Mémoire master en génie des procédés, Universitaire de Ouargla (2016).
- [8] CHOUKRI. A, KINANY. M, GIBON. V, TITRIAUX. A et JAMILA. S, Improved oil treatment conditions for soft degumming. Eddition AOCS, Vol : 78, P : 1157 (2001).
- [9] BENSEGHIER. K, KHAMED.O, Huiles Alimentaire de graines Pinus pinea Extraction et Caractérisation physique-chimique, Mémoire master, Université de Ouargla (2014).
- [10] ABAGA.A, Valorisation non alimentaire des huiles de friture usagées en tant que biolubrifiants, Thèse doctorat en Biotechnologies et Industries Alimentaires, Université de Lorraine (2013).
- [11] KPROVIESSI D.S, GEORGE.C, KOCHOOH. C, MOHAMED. M et MOUDACHIROU. M, Propriétés physicochimiques et compositions de l'huile non conventionnelle de pourghère (jatropha-curca) de différentes régions du Benin, P : 1007 – 1012 (2004).
- [12] TORRES-GONZALEZ.J, ALVIS-BERMUDEZ.A, GALLO-GARCIA.L, ACEVEDO CORREA.D, CASTELLANOS-GALEANO.F and BOUCHON-AGUIRRE.P, Effect of Deep Fat Frying on the Mass Transfer and Color Changes of Arepa Con Huevo, Indian Journal of Science and Technology, 11(6), P: 1-13 (2018).

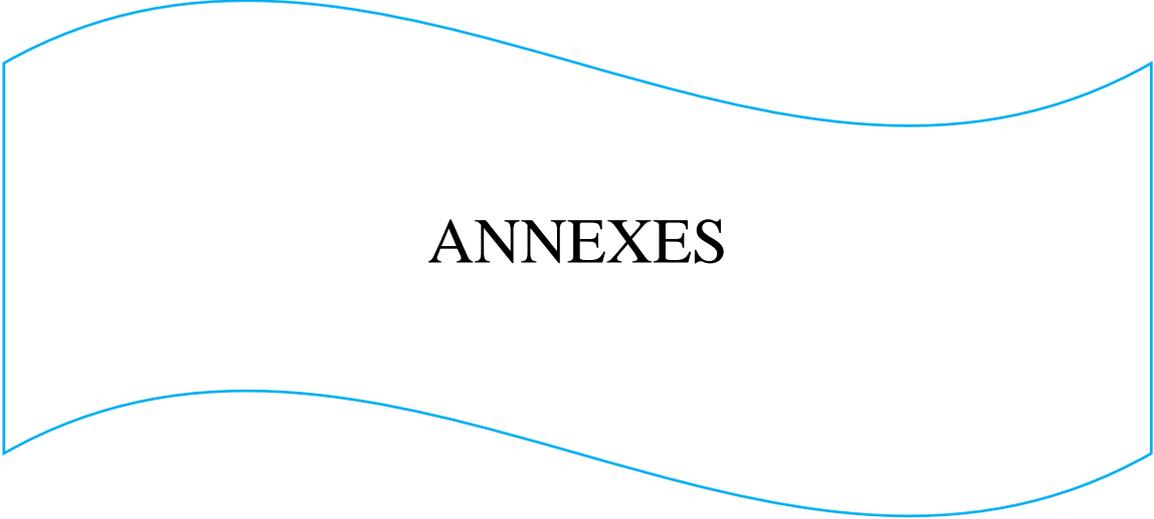
- [13] DOBARGANES. C, Formation and analysis of high molecular weight compounds in frying fats and oils [1998], Institut national de la recherche agronomique, Vol 5 (1), P : 41- 47 (1999).
- [14] PERKINS. E, The Analysis of frying oils and fats and oils, J. Am. Oil Chem. Soc, P: 520- 525 (1988).
- [15] MELTON. S, JAFAR. S, SYKES. D et TIGRIANO. M, Review of stability measurements for frying oils and fried food flavor, Oil Chemical Society, P: 1301-1308 (1994).
- [16] CHOUIKH.S, DEGDEG. H, Qualité des huiles à friture et effet des produits de dégradation sur la santé, Mémoire master en Biologie, Université de JIJEL (2016).
- [17] HAMOUCHE.T, SANAT .T, Evaluation de la stabilité de l'huile « Elio » au cours des fritures répétées avec incorporation de l'huile fraîche, Mémoire master en sciences de la nature et de la vie, Université de Tizi-Ouzou (2015).
- [18] POITRAT.E, Biocarburants, Techniques de l'Ingénieur, Génie énergétique, Vol 3(13), (1999).
- [19] HOEKMAN.S, BROCH.A, ROBBINS.C and CENICEROS.E, Review of biodiesel composition, properties, and specifications, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol: 16(1), 2012.
- [20] KNOTHE.G, The history of vegetable oil-based Diesel fuels, The Biodiesel Handbook (2005).
- [21] ABDESHAHIAN.P, JENG SHIUN.L, WAI SHIN.H, HASLEND.A.H and CHEW TIN.L, Potential of biogas production from farm animal waste in Malaysia, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol: 60(C), P: 714-723 (2016).
- [22] AMIRTA.R, HERAWATI.E, SUWINARTI.W and WATANABE.T, Two-steps utilization of Shorea wood waste biomass for the production of oyster Mushroom and biogas - A zero waste approach, Agriculture and Agricultural Science Procedia, Vol: 9, P: 202-208 (2016).
- [23] CHEN.H, FU.X, Industrial technologies for bioethanol production from lignocellulosic biomass, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol: 57, P: 468-478 (2016).
- [24] DATTA.A, MANDAL.K, A comprehensive review of biodiesel as an alternative fuel for compression ignition engine, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol: 57, P: 799-821 (2016).

- [25] KHIARI.K, Contribution à l'étude des propriétés thermo-physiques des biocarburants de seconde génération et leur influence sur le comportement des moteurs, Thèse doctorat en Génie des procédés, Université Bretagne Loire (2016).
- [26] TOGBE.C, Etude cinétique de l'oxydation de constituants de biocarburants et composés modèles formation de polluants, Thèse doctorat en Chimie – Physique, Université D'Orléans (2010).
- [27] HAKKA.M, Etude de l'oxydation en phase gazeuse de composants des gazoles et des biocarburants Diesel, Thèse doctorat en Génie des Procédés et des Produits, Université de Lorraine (2010).
- [28] GABRIELLE.B, Intérêts et limites des biocarburants de première génération, Journal de la Société de Biologie, Vol: 202(3), P : 161- 165 (2008).
- [29] RAMIREZ.L, Production de bio-carburants de 3ème génération à partir de microalgues, Thèse de doctorat en Catalyse Hétérogène et Chimie Verte, Université Claude Bernard- Lyon l'école doctorat de chimie (2013).
- [30] AKACHAT.M, HAMAIZIA.B, Etude par modélisation de la combustion d'un biocarburant, cas du pentanol, dans les conditions de laminaire de premelange, Mémoire master en génie chimie, Université de Oum elbouaghi (2020).
- [31] BEN CHEIKH.F, Contribution to the preparation of biofuels from some agricultural and industrial waste the case of Ouargla Region, Doctoral thesis in Chemistry, University of Ouargla (2022).
- [32] SHINDE.K, Biodiesel production underultrasound and homogeneouscatalysts, Thèse de doctorat en génie chimique, Université Laval, Québec, canada (2017).
- [33] VAN GERPEN.J, SHANKS.B, PRUSZKO.R, CLEMENTS.D and KNOTHE.G, Biodiesel production technology, Subcontractor Report, National Renewable Energy Laboratory (2004).
- [34] FANGRUI.M, HANNA.A, Biodiesel production; Bioresource Technology, Vol: 70, P: 1-15 (1999).
- [35] AMIT SARIN, Biodiesel: Production and Properties, Royal Society of Chemistry, P: 280 (2012).
- [36] EJAZ.M, Performance of CI Engine in Dual Fuel Mode Using Vegetable Oils, Doctoral thesis en Mechanical Engineering, University of Pakistan (2012).
- [37] TCHAKBLO.A, Production de biodiesel par transestérification alcoolique : étude sur réacteur pilote, Mémoire master en génie énergétique, Institut international d'ingénierie de l'eau et de l'environnement (2009).

- [38] MURUGESAN. A, UMARANI.C, CHINNUSAMY.T, KRISHNAN.M, SUBRAMANIAN.R et NEDUZCHEZHAIN.N, Production and analysis of bio-diesel from non-edible oils, *Renewable and sustainable energy*, Vol: 13(4), P: 825-834 (2009).
- [39] CHANGMAI.B, VANLALVENI.C, INGLE.A, BHAGAT.A and ROKHUM.S, Widely used catalysts in biodiesel production, *The royal society of chemistry*, P: 41625-41679 (2020).
- [40] KPLE.M, Etude de l'optimisation opératoires et de l'influence de la teneur en eau de la production de biodiesel par transestérification éthanolique en catalyse, *Mémoire master en génie électrique* (2010).
- [41] SCHUCHARDT.U, SERCHELI.R and MATHEUS VARGAS.R, Transesterification of Vegetable Oils, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, Vol: 9(3), P: 199-210 (1998).
- [42] FAYYAZI.E, GHOBADIAN.B, VAN. H, NAJAFI.G, HOSSEINZADEH.B, HEERES.J and YUE.J, Optimization of Biodiesel Production over Chicken Eggshell-Derived CaO Catalyst in a Continuous Centrifugal Contactor Separator, *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol: 26, P: 312-320 (2015).
- [43] MARIE.J, LOMPO.D, Analyse et dimensionnement des procédés de production des carburants du futur : les procédés d'estérification, *Mémoire de fin de formation d'ingénieur*, Institut international d'ingénierie de l'eau et de l'environnement (2008).
- [44] ALLAIN.F, Étude expérimentale et théorique de la transestérification des huiles végétales par catalyse hétérogène : approche multi-étagée du procédé de synthèse du biodiesel, *Thèse de doctorat en Génie des procédés et des produits*, Université de Lorraine (2014).
- [45] LEE.D, PARK.Y and LEE.K, Heterogeneous base catalysts for transestérification in biodiesel synthesis, *Catalysis Surveys from Asia*, Vol: 13 (2), (2009).
- [46] HAMAD.B, Transestérification des huiles végétales par l'éthanol en conditions douces par catalyses hétérogènes acide et basique, *Thèse de doctorat*, Université Claude Bernard-Lyon (2009).
- [47] LAM.M, LEE.K et MOHAMED.A, Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transestérification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel, *Biotechnology advances*, Vol: 28 (4), (2010).
- [48] CORNU.D, Etude des paramètres influençant la réactivité de bases inorganiques faibles: Application à la catalyse hétérogène de transestérification, *Thèse de doctorat*, Université Pierre et Marie Curie-Paris (2012).
- [49] SHINDE.K, Biodiesel production underultrasound and homogeneouscatalysts, *Thèse de doctorat en génie chimique*, Université Laval, Québec, Canada (2017).

- [50] BACHA.A, LALAM.M, Optimisation de l'extraction des composés phénoliques à partir de la poudre de noyaux d'olives par la méthode de Box-Behnken et l'étude de quelques activités biologiques, Mémoire master en Bioprocédés et Technologie Alimentaire (2017).
- [51] FAUCHER.J, Les plans d'expériences pour le réglage de commandes à base de logique floue, Thèse de doctorat en génie électrique et automatique, Laboratoire d'Electrotechnique et d'Electronique Industrielle de l'ENSEEIH, Toulouse (2006).
- [52] DJABOUR.K, BENSALÉM.G, Optimisation d'une préparation industrielle laitière « Raib » à base de poudre de lait en appliquant le plan d'expérience box-behnken au niveau de l'industrie « Hammadite», Mémoire master en génie des procédés, Université de Béjaia (2021).
- [53] GOUPY.J, Pratiquer les plans d'expériences, DUNOD, Paris. France, P: 552 (2005).
- [54] ASIAN. N, CEBECI.Y, Application of Box–Behnken design and response surface methodology for modeling of some Turkish coals, Mining Engineering Department, Cumhuriyet University, Turkey, Vol 86(1-2), P: 90-97 (2007).
- [55] BELAÏDI. C, BOUKHALFA. D, Optimisation de la composition et des conditions expérimentales pour stabiliser une émulsion de Pickering, Mémoire master en chimie pharmaceutique, Université de TIZI-OUZOU (2018).
- [56] HARABLI.M, BOUGUERRA.S, MARRAKCHI.F, CHRYSIKOU.L, BEZERGIANNI.S and BOUAZIZ.M, Biodiesel and Crude Glycerol from Waste Frying Oil: Production, Characterization and Evaluation of Biodiesel Oxidative Stability with Diesel Blends, Sustainability, Vol: 11(7), P: 1937 (2019).
- [57] GHALOUNI.A, Approche méthodologique à la modélisation de la croissance sur lait de deux souches de bactéries lactiques, Mémoire de magister en biotechnologie, Université d'Oran (2008).
- [58] KARAM.S, Application de la méthodologie des plans d'expériences et de l'analyse de données à l'optimisation des processus de dépôt, Thèse doctorat en électronique des hautes fréquences et optoélectroniques, Université de Limoges (2004).
- [59] RABIER.F, Modélisation par la méthode des plans d'expériences du comportement dynamique d'un module IGBT utilisé en traction ferroviaire, Thèse de doctorat en génie mécanique, Laboratoire Génie de Production UPRES EA N°1905 (2007).
- [60] YAHIAOUI.I, Les plans d'expériences Initiation à la construction et l'analyse des plans factoriels complets à deux niveaux et du plan composite centré, Plans d'expériences, Université A. Mira de Bejaia (2015).

- [61] BESSAHRAOUI. M, MAHDJOUR. L, Modélisation de la température de coupe par la méthode de surface de réponse en tournage à sec, Mémoire master en Génie Mécanique, Université de Ouargla (2017).
- [62] FERREIRA.S, BRUNS.R, FERREIRA.H; MATOS.G, J.M. DAVID.J, BRAND.G, SILVA.E, PORTUGAL.L, REIS.C, SOUZA.A, SANTOS.W, Box-Behnken design: an alternative for the optimization of analytical methods; *Analytica Chimica Acta*; Vol: 597(2), P: 179-186 (2007).
- [63] ABDESSELEM. A, BEN KACIMI.K, Modélisation du Procédé de Reformage Catalytique de la Raffinerie d'Adrar, Mémoire master en génie chimique, Université de Blida, (2020).
- [64] WAUQUIER.J, raffinage du pétrole, Tome1, Edition technique, paris (1994).
- [65] ALLOUNE. R, Contribution à la mise au point d'un combustible innovant à base de culture locale non alimentaire pour les moteurs à combustion interne, Thèse doctorat en Génie Mécanique, Université de Boumerdes (2017).
- [66] FERMIGIER.M, Viscosimètre de Couette et écoulement de Poiseuille: deux expériences d'introduction à la viscosité, *Bulletin de l'union des physiciens*, Université Paris, Vol: 90 (1996).
- [67] BOUHEROUR.R, Optimisation des conditions d'extraction des polyphénols à partir des déchets (écorces et pépins) de la mandarine, Mémoire de master en Qualité des Produits et Sécurité Alimentaire (2019).
- [68] LADJOUZE.B, Incorporation des antioxydants dans l'huile d'olive, Mémoire master en sciences des corps gras, Université de Béjaia (2018).
- [69] R. FERHAT, LAROU. S, ABDEDDAIM.M, Huile et Profil en Acides Gras des Amandes du *Crataegus Azarolus L*, *Lebanese Science Journal*, Vol : 15 (2), P : 73- 79 (2014).
- [70] NOVIDZRO.K, WOKPOR.K, FAGLA.B, KOUDOUVO.K, DOTSE.K, OSSEYI. E et KOUMAGLO.K, Etude de quelques paramètres physicochimiques et analyse des éléments minéraux, des pigments chlorophylliens et caroténoïdes de l'huile de graines de *Griffoniasimplicifolia*, *International journal of biological and chemical sciences* (2019).



# ANNEXES

## ANNEXES 1 norme du biodiesel

Feed stock of biodiesel	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Viscosity (mm <sup>2</sup> /s)	Cold filter plugging point (°C)	Flash point °C	Pour point °C	Cloud point °C	Cetane number	Calorific value (kJ/kg)	Oxygen content % of mass	Sulphur content (mg/kg)	Carbon content % mass	Acid Value mg of KOH/g of sample	Iodine value (g I <sub>2</sub> /100 g)	Oxidation stability (hr)	Refs.
Algae															
Diesel	0.82 at 20 °C	3.4 at 40 °C	8	71	1	-	45	43,200	13.4	< 10	290	0.07	6	110	[61-63]
Spirulina	0.86	5.66 at 40 °C	-	130	-18	-	-	41,360	-	-	-	0.45	-	-	[64]
Pond water algae	0.872	5.82 at 40 °C	-	-	-16	-	-	40,800	-	-	-	0.40	-	-	[64]
Chlorella variabilis	0.867 at 15 °C	4.875 at 40 °C	-	157	-	-	58.6	38,780	10.37	Nil	-	-	-	-	[65]
Heterotrophic microalgae (sugar plant)	0.772	-	-	-	-	-	75	44,000	-	-	-	-	-	-	[66]
Chlorella protothecoides	0.864	4.41 at 40 °C	-	115	-	-	-	39,010	-	-	-	0.374	-	-	[67]
Chlorella vulgaris	0.86	5.2 at 40 °C	-11	115	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	[68]
Melanothamnus afghusainii	0.87	3.67	-	-	-2	-1	-	-	-	-	-	0.75	-	-	[69]
Euglena sanguinea	0.868 at 15 °C	4.545 at 40 °C	-	172	13	-	65	-	-	< 0.015	0.05	0.29	118	6.20	[70]
Auxenochlorella protothecoides	0.877 at 15 °C	4.354 at 40 °C	-	160	-	-	52.6	-	-	8.63 × 10 <sup>-6</sup>	0.09	0.2	-	1.2	[70]
Chlorella protothecoides	0.882 at 15 °C	4.43 at 40 °C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.29	112.2	4.52	[70]
Spirulina platensis	0.8637 at 15 °C	12.4 at 40 °C	-	189	-9	-3	70	45,630	-	Nil	Nil	0.75	102	-	[70,71]
Schizochytrium mangrovei	0.880 at 15 °C	5.22 at 40 °C	-	186.3	-	19.12	-	-	-	9.37 ppm	0.42	7.59	46.12	0.05	[136]
Ankistrodesmus braunii and Nannochloropsis	0.869 at 40 °C	4.19 at 40 °C	-	144	-6	7	-	40,720	-	-	-	-	-	-	[137]
Animal fats															
Animal fat	0.875 at 15 °C	4.25 at 40 °C	3	-	-	-	63.88	36,730	-	-	-	0.38	83.02	13.03 at 110 °C	[72]
Animal fat	0.877 at 15 °C	4.03 at 40 °C	5	-	-	-	65.70	36,830	-	-	-	-	-	-	[73]
Animal fat (Cat. 1 and 2)	0.818	1.99 at 40 °C	-18	71	-	-	52.9	-	-	67	-	1.05	-	42	[74]
Animal fat	0.877 at 15 °C	4.03 at 40 °C	3	-	-	-	65.6	36,830	11.03 (% w/w)	-	76.14 (% w/w)	-	-	-	[75]
Animal fat traps	0.87 at 15 °C	4.7	-	128	-	-	53	37,000	-	-	-	0.3	-	-	[76]
Chicken fat	0.883 at 15 °C	4.98 at 40 °C	2	172	-	-7	48	40,173	-	23.45	-	0.22	-	6 at 110 °C	[56,77,79]
Fleshing oil	0.907 at 15 °C	-	-	-	-	-	-	39,613	-	> 990 ppm	-	-	52	-	[77]
Chicken fat	0.897 at 15 °C	5.3 at 40 °C	3	169	-	-	52.3	39,700	-	81.5 ppm	-	0.43	95.5	-	[78]
Chicken fat	0.869	2.8	-	74	-	-7	48	-	-	-	-	-	-	-	[60]
Chicken fat	0.867	6.25	-	-	-6	-5	61	-	-	-	-	0.25	130	-	[56]
Camelus dromedaries (Camel) fat	0.871 at 15.6 °C	3.39 at 40 °C	-	158	15.5	12.7	58.7	39,520	-	0.031 wt%	0.05 wt%	-	65.3	-	[79]
Fleshing oil	0.876	4.7 at 40 °C	11	174.8	-	-	-	39,954	-	-	-	0.32	61	-	[80]
Fleshing oil	0.8767 at 15 °C	4.7 at 40 °C	10	168	-	-	58.8	39,900	-	138.1 ppm	-	0.28	53.6	-	[78]
Beef tallow	0.832 at 15 °C	4.89 at 40 °C	-	152-171	15	-	60.36	40,230	-	-	-	0.2	44.4	-	[49]
Mutton fat	0.856 at 15 °C	5.98 at 40 °C	-5	-	-4	-	59	-	-	-	-	0.65	126	-	[81]

(continued on next page)

## ANNEXES 2 : Bulletin d'analyse gasoil de NAFTAL

 <b>BC</b>	كشف تحليلي <b>BULLETIN D'ANALYSE GAS OIL</b>	<b>ERQ LB 04 10</b>
--	---	---------------------

Provenance :

Echantillon :

Lot N° :

Source de transfert :

Date d'échantillonnage :

Date de réception :

Date d'analyse :

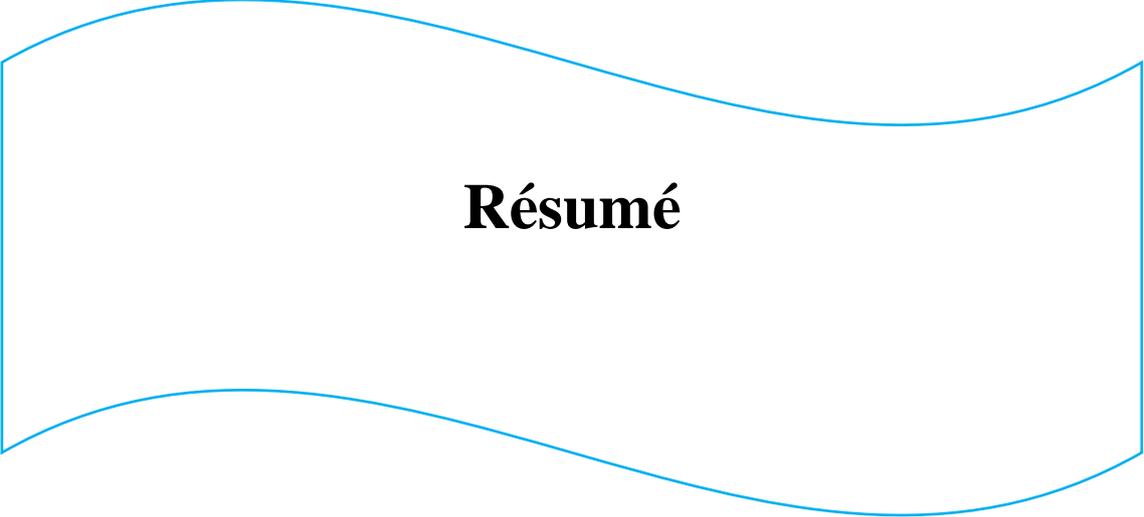
Bulletin Gas-Oil N°:

Année :

CARACTERISTIQUES	UNITES	NORMES	LIMITES		RESULTATS
			MIN	MAX	
Couleur	-	NA 1145	-	2.5	
Densité à 15°C	-	NA 417	0.810	0.860	
Point d'éclair Pensky Martens (V.F)	°C	NA 2658	55	-	
Point d'écoulement					
Hiver du 01/11 au 30/03	°C	NA 2660	-	- 12	
Eté du 01/04 au 30/10			-	-7	
Viscosité à 20°C	cSt	NA 1443		9.0	
Teneur en cendres	% poids	NA 1660	TND		
Teneur en Eau	% Vol	NA 421	TND		
Soufre Total	% poids	NA 2810	-	0.25	
Distillation 65%	°C	NA 1445	250	-	
90%			-	350	
Point finale			-	390	
Indice de cétane	-	NA 8117	48	-	

## ANNEXES 3 : Les Normes Européenne EN 14214 / Biodiesel

Propriétés	Unités	Min.	Max.	Méthodes d'essai
Densité à 15°C	kg/m <sup>3</sup>	860	900	EN ISO 3675, EN ISO 12185
Indice de cétane mesuré	-	51,00	-	EN ISO 5165
Viscosité cinématique à 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,50	5,00	EN ISO 3104
Point d'éclair	°C	101	-	ISO / CD 3679
Résidu de carbone (sur 10% du résidu de distillation)	% m/m	-	0,30	EN ISO 10370
Stabilité à l'oxydation à 110°C	Hrs	6	-	pr EN 14112
Corrosion à la lame de cuivre (3h à 50°C)	classification	Classe 1		EN ISO 2160
Esters	% m/m	96,50	-	EN 14103
Eau	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Cendres sulfatées	% m/m	-	0,02	ISO 3987
Soufre	mg/kg	-	10	-
Indice d'acide	mg KOH/g	-	0,50	pr EN 14104
Indice d'iode	-	-	120	pr EN 14111
Linoléate de méthyle	% m/m	-	12,00	pr EN 14103
Esters méthyliques polyinsaturés	% m/m	-	1,00	-
Méthanol	% m/m	-	0,20	pr EN 14110
Glycérides				pr EN 14105
Monoglycérides	% m/m	-	0,80	
Diglycérides	% m/m	-	0,20	
Triglycérides	% m/m	-	0,20	
Glycérol libre	% m/m	-	0,02	
Glycérol total	% m/m	-	0,25	
Métaux alcalins (Na, K)	mg/kg	-	5	pr EN 14108, pr EN 14109
Phosphore	mg/kg	-	10	pr EN 14107
Contamination totale	mg/kg	-	24	EN 12662



# Résumé

## Résumé

Ces dernières années, beaucoup de recherches ont été orientées vers de nouvelles ressources énergétiques qui peuvent remplacer les carburants fossiles conventionnels. Les biocarburants sont classés en tant que ressource idéale, non-toxique, renouvelable et moins polluant (diminution des gaz effet de serre), et réduit la dépendance énergétique.

Dans cette optique, nous nous sommes intéressés particulièrement à valoriser un déchet agroalimentaire pour la production d'un biodiesel. La méthode utilisée est basée sur la réaction de transestérification méthanolique d'huile végétale usagée par catalyse basique homogène (KOH). Elle a permis d'optimiser, suivant la méthode du plan d'expériences, trois facteurs de réaction (ratio molaire méthanol/huile, concentration du catalyseur KOH, température de réaction). La densité minimale de notre biodiesel est de 0.882 correspond à R=11 :1 ; C=0,5% et T=73°C. Les différentes caractéristiques physico-chimiques en termes de densité, viscosité, indice d'acide, couleur, point d'écoulement, point de congélation et le point éclair, les résultats obtenus montrent que les caractéristiques physico-chimiques du biodiesel obtenu sont comparables à celle du pétrodiesel conventionnel selon les normes de Naftal et les normes internationales.

**Mots clés :** Huile végétale usagée – Transestérification – Biodiesel- Box-Behnken

## Abstract

In recent years, much research has been directed towards new energy resources that can replace conventional fossil fuels. Biofuels are classified as an ideal, non-toxic, renewable and less polluting resource (reduction of greenhouse gases), and reduces energy dependence.

In this perspective, we are particularly interested in the valorization of an agroalimentary waste for the production of a biodiesel. The method used is based on the methanolic transesterification reaction of used vegetable oil by homogeneous basic catalysis (KOH). It allowed to optimize, following the design of experiments method, three reaction factors (methanol/oil molar ratio, KOH catalyst concentration, reaction temperature). The minimum density of our biodiesel is 0.882 corresponding to R=11:1; C=0.5% and T=73°C. The different physico-chemical characteristics in terms of density, viscosity, acid number, color, pour point, freezing point and light point, the results obtained show that the physico-chemical characteristics of the biodiesel obtained are comparable to those of petroleum diesel according to the standards of Naftal and international standards.

**Keywords:** Used vegetable oil – Transesterification – Biodiesel- Box-Behnken