

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA – BEJAIA

Faculté de Technologie



Département de Génie des Procédés

Mémoire EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE

Master

Domaine : Science et Technologie

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

Présenté par

Mazouz Lahna

Foughali Sara

Thème

**Production de biodiesel à partir d'une huile de friture usagée :
Caractérisation, Modélisation et optimisation par le plan de Box
Behnken Design**

Soutenu le 03/07/2023

Devant les membres de jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
Mme N. BELHADJ	MCB	Université de Bejaia	Présidente
Mme H. BELKACEMI	Pr	Université de Bejaia	Examinatrice
Mme Z. BOUARICHE	MAA	Université de Bejaia	Encadrante

Année Universitaire : 2022/2023

Remerciements

Merci الله, celui qui nous a guidé et éclairé durant toutes ces années d'étude.

On tient à remercier

Notre encadrante **Madame BOUARICHE .Z**, de nous avoir partagé son expérience, son sens de l'écoute et sa disponibilité.

Les membres du jury **Madame BELKACEMI. H** et **Madame BELHADJ. N** pour avoir d'accepter de juger notre travail.

Madame RABOUHI. A, Responsable de laboratoire de NAFTAL, de nous avoir reçues pour ce stage qui nous a tant apporté.

Monsieur **TIGHEZRET. H**, de nous avoir accordé son temps et qui nous a permis de réaliser quelques analyses au sein de son laboratoire.

Madame Magueda, Kahina et **Sonia** du bloc 11 Pour nous avoir transmis leur connaissance et leur sympathie.

Merci à tous.

Dédicaces

Je dédie ce projet à mes chers parents qui n'ont jamais cessé de m'encourager,
malgré les difficultés rencontrées.

Un grand merci à mes frères et sœurs et à mon époux.

Je tenais à remercier ma copine Lahna pour ces moments à travailler d'arrache-
pied.

Enfin ces dernières années ont été inoubliable, et riche en émotions.

Merci à tous.

SARA

Dédicaces

Je dédie ce projet à mes chers parents qui n'ont jamais cessé de m'encourager,
malgré les difficultés rencontrées.

Un grand merci à Mon grand frère et ma petite sœur et toute ma famille.

Je tenais à remercier ma chère copine Sara pour ces moments à travailler
d'arrache-pied.

Enfin ces dernières années ont été inoubliable, et riche en émotions.

Merci à tous.

LAHNA

Liste des figures

Figure I.1 : Résumé des 4 générations des biocarburants.	3
Figure I.2 : Biocarburants de la première génération.	4
Figure I.3 : Biocarburants de la deuxième génération.	4
Figure I.4 : Biocarburants de la troisième génération.	5
Figure I.5 : Etapes de la réaction de transestérification.	9
Figure I.6 : la réaction globale d'une transestérification d'un triglycéride.	9
Figure I.7 : Raffinage par voie chimique.	20
Figure I.8 : Raffinage par voie physique.	20
Figure I.9 : Formule développée des principaux acides gras des huiles végétales.	22
Figure I.10 : Différentes huiles commercialisées en Algérie.	23
Figure I.11 : Schéma simplifié du mécanisme de l'oxydation thermique.	29
Figure I.12 : Réaction d'hydrolyse dans l'huile de friture.	29
Figure I.13 : Formation de polymères acycliques à partir d'acide oléique pendant la friture.	30
Figure I.14 : Définition de domaine d'étude.	33
Figure I.15 : Surface de réponse.	34
Figure I.16 : Plan de Box Bhenken pour 3 facteurs.	38
Figure I.17 : courbes de surface de réponses.	44
Figure II.1 : Filtration de l'huile.	48
Figure II.2 : Montage de la transestérification.	49
Figure II.3 : Séparation du glycérol et du biodiesel.	50
Figure II.4 : Lavage du biodiesel.	50
Figure II.5 : Montage de la distillation du biodiesel.	51
Figure II.6 : Viscosimètre de Couette.	53
Figure II.7 : Calorimètre pour mesurer la couleur.	54
Figure II.8 : Appareil de mesure de point de congélation.	55
Figure II.9 : Instrument de mesure de point d'éclair.	56
Figure II.10 : Montage et titrage pour la détermination de l'indice de saponification.	57
Figure II.11 : Appareil de l'analyse FTIR.	59
Figure III.1 : Résumé du tracé d'ajustement.	61
Figure III.2 : Résumé du tracé d'ajustement après élimination de deux expériences.	62
Figure III.3 : Représentation graphique des valeurs observées en fonction des valeurs prédites pour la densité.	63
Figure III.4 Représentation graphique des valeurs observées en fonction des valeurs prédites pour l'indice d'acide.	63
Figure III.5 : Effet de la concentration de catalyseur sur la densité.	67
Figure III.6 : Effet de rapport molaire méthanol : huile sur la densité.	67
Figure III.7 : Effet de la température sur la densité.	68
Figure III.8 : Courbe isoréponse de l'effet d'interaction température concentration sur la densité.	69
Figure III.9 : Effet du rapport molaire sur l'indice d'acide.	70
Figure III.10 : Courbe isoréponse de l'effet d'interaction température rapport sur l'indice d'acide.	71

Figure III.11 : Courbe isoréponse de l'effet d'interaction concentration rapport sur l'indice d'acide.	71
Figure III.12 : Densité de l'huile, de son biodiesel et les normes internationales.	76
Figure III.13 : Viscosité cinématique de l'huile, de son biodiesel et la norme NAFTAL.....	77
Figure III.14 : Indice d'acide de l'huile, de son biodiesel et les normes internationales.	78
Figure III.15 : Indice d'iode de l'huile, de son biodiesel et la norme européenne.	79
Figure III.16 : Indice d'ester de l'huile, de son biodiesel et la norme européenne.....	80
Figure III.17 : Indice de cétane de l'huile, de son biodiesel et les normes internationales et norme NAFTAL.	81
Figure III.18 : Point d'éclair de l'huile, de son biodiesel et les normes internationales.	82
Figure III.19 : Spectre infrarouge de l'huile de friture usagée.	83
Figure III.20 : Spectre infrarouge du biodiesel.	84

Liste des tableaux

Tableau I. 1 : La composition des huiles commerciales en Algérie	23
Tableau I. 2 : Matrice de plan BoxBehnken.....	39
Tableau I. 3 : Analyse ANOVA sur l'ajustement du modèle.	41
Tableau II. 1 : les produits chimiques utilisés.....	46
Tableau II. 2 : Niveaux des paramètres choisis.	47
Tableau II. 3 : Matrice d'expérience de plan Box Behnken.	47
Tableau II. 4 : Valeurs de correction de la densité. [25].....	52
Tableau III.1 : Matrice de Box Behnken avec les réponses étudiées.....	60
Tableau III. 2 : Matrice de Box Behnken après élimination de deux expériences.	62
Tableau III. 3 : Les valeurs de R^2 , Q^2 et la reproductibilité pour chaque réponses.....	64
Tableau III. 4 : Résultats d'ANOVA pour la densité.	64
Tableau III. 5 : Résultats de l'ANOVA pour l'indice d'acide.	65
Tableau III. 6 : Les coefficients du modèle de second degré pour la densité.....	65
Tableau III. 7 : Les coefficients du modèle de second degré pour l'indice d'acide.....	69
Tableau III. 8 : Les valeurs désirées des réponses.....	72
Tableau III. 9 : Les optimums suggérés par le MODDE 6.0.....	72
Tableau III. 10 : Les valeurs de densité et d'indice d'acide de la réaction optimale.	72
Tableau III. 11 : Résultats de caractérisation physico-chimiques de l'huile de friture.	73
Tableau III. 12 : Propriétés physicochimiques du biodiesel, comparées à celles du pétrodiesel et à celles des normes internationales.	75
Tableau III. 13 : Résultats de FTIR de l'huile de base et de biodiesel.....	84

Liste des abréviations

AG : Acide gras.

AGL : Acide gras libre.

AGPI : Acides gras polyinsaturés.

AGS: Acide gras saturé.

ANOVA: Analysis of Variance.

API: American Petroleum Institute.

ASTM: American society for testing and materiel.

BB: Box-Behnken.

BBD: Box-Behnken Design.

BLC : Biomasse lignocellulosique.

CE : Communauté européenne.

CTC : Conversion thermochimique.

DG: Diglycéride.

DOE: Design of experiment.

EEHV : Ester éthylique de l'huile végétale.

EMHV : Ester méthylique de l'huile végétale.

EN : Norme européenne.

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée Fourier.

GES : Gaz à effet de serre.

GL : Glycérol.

HFU : Huiles de friture usagées.

ISO: International Organization for Standardization.

LDL : Lipoprotéine de basse densité.

LMR : Limites maximales autorisées en résidus.

MG: Monoglycéride.

MODDE: Modeling and Design.

MPS : Matière Première Secondaire.

NAFTAL : Entreprise nationale de commercialisation et de distribution des produits Pétroliers.

NF : Norme française.

Nox : Emission d'oxyde nitreux.

PCI : Pouvoir calorifique inférieure.

PCS : Pouvoir calorifique supérieure.

PEX: Plans des expériences.

Sp.gr: specific gravity.

TAG: Triacylglycéride.

TG: Triglycéride.

UE : Union Européenne.

USDA-NASS : National Agricultural Statistics Service.

Sommaire

Remerciements

Dédicaces

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale

Chapitre I: Synthèse bibliographique

I.1	Généralités sur les biocarburants	3
I.1.1	Introduction.....	3
I.1.2	Définition.....	3
I.1.3	Classification des biocarburants	3
I.1.3.1	Biocarburants de la première génération.....	4
I.1.3.2	Biocarburants de la deuxième génération	4
I.1.3.3	Biocarburants de la troisième génération ou les algo-carburants.....	4
I.1.4	Les différents types des biocarburants.....	5
I.1.4.1	Le bioéthanol.....	5
I.1.4.2	Le biogaz	5
I.1.4.3	La bio-huile	6
I.1.4.4	Le bio-hydrogène	6
I.1.4.5	Le biodiesel	6
I.1.5	La synthèse de biodiesel.....	7
I.1.5.1	La voie thermochimique.....	7
I.1.5.1.1	La pyrolyse	7
I.1.5.1.2	La solvolyse.....	7
I.1.5.2	La voie chimique et biochimique	8
I.1.5.2.1	Microémulsion	8
I.1.5.2.2	La transestérification	8
I.1.5.2.2.1	Les paramètres qui influent la réaction de transestérification	9
I.1.6	Les caractéristiques physico-chimiques du biodiesel.....	12
I.1.6.1	La densité	12
I.1.6.2	La viscosité cinématique	12

I.1.6.3	Le pouvoir calorifique	13
I.1.6.4	Point d'éclair	13
I.1.6.5	Point trouble	13
I.1.6.6	Point d'écoulement.....	13
I.1.6.7	Point de congélation	13
I.1.6.8	Indice de cétane	13
I.1.6.9	Indice de réfraction.....	13
I.1.6.10	L'indice d'acide.....	14
I.1.6.11	L'indice d'iode	14
I.1.6.12	L'indice de saponification	14
I.1.6.13	L'indice d'ester	14
I.1.6.14	Teneur en eau	14
I.1.6.15	Les domaines d'utilisation de biodiesel	14
I.1.7	Le biodiesel dans Algérie	15
I.1.8	Les avantages et les inconvénients de biodiesel.....	16
I.1.8.1	Les avantages	16
I.1.8.2	Les inconvénients	16
I.2	Généralités sur les huiles végétales	18
I.2.1	Introduction	18
I.2.2	Définition	18
I.2.3	Méthodes de production des huiles végétales	18
I.2.3.1	Le principe de l'extraction mécanique	18
I.2.3.2	Le principe de l'extraction chimique (par solvant)	19
I.2.3.3	Le raffinage	19
I.2.4	La composition des huiles végétales	21
I.2.4.1	Les composés majeurs.....	21
I.2.4.1.1	Les triglycérides	21
I.2.4.1.2	Les acides gras	21
I.2.4.2	Les composés mineurs	22
I.2.4.2.1	La fraction insaponifiable.....	22
I.2.4.2.2	La fraction soluble.....	23
I.2.5	Les différentes huiles commercialisées en Algérie et leur composition	23
I.2.6	Les huiles végétales alimentaires principales.....	24

I.2.6.1	Huile de Soja	24
I.2.6.2	Huile de Tournesol	24
I.2.6.3	Huile de Maïs	25
I.2.6.4	Huile d'olive.....	25
I.2.7	Les propriétés physico-chimiques des huiles végétales	26
I.2.7.1	Indice d'iode (II)	26
I.2.7.2	Indice d'acide (IA)	26
I.2.7.3	Indice de saponification (IS)	26
I.2.7.4	La viscosité.....	26
I.2.7.5	Point de fumée.....	26
I.2.8	Utilisation des huiles végétales	27
I.2.9	Les huiles végétales usagées	27
I.2.9.1	Définition	27
I.2.9.2	La friture.....	27
I.2.9.2.1	Les différents types de friture.....	28
I.2.9.3	Réactions d'altérations des huiles de fritures	28
I.2.9.3.1	L'oxydation	28
I.2.9.3.2	L'hydrolyse	29
I.2.9.3.3	La polymérisation.....	29
I.2.10	L'impact environnemental des huiles de friture.....	30
I.2.10.1	Impacts sur le système aquatique	30
I.2.10.2	Impacts sur les sols et les plantes	31
I.3	Généralités sur les plans d'expériences.....	31
I.3.1	Introduction	31
I.3.2	Définition des plans d'expérience	31
I.3.3	But et domaine d'utilisation	31
I.3.4	Principe des plans d'expériences.....	32
I.3.5	Terminologie	32
I.3.5.1	Facteur.....	32
I.3.5.2	Réponses.....	33
I.3.5.3	Domaine d'étude	33
I.3.5.4	Surface de réponse	33
I.3.5.5	Matrice d'expérience.....	34

I.3.6	Principaux avantages des plans d'expériences.....	34
I.3.7	Les différents types de plans d'expériences.....	34
I.3.8	Plans de mélanges.....	35
I.3.9	Plans de criblage.....	35
I.3.9.1	Plans factoriels complets à 2 niveaux.....	35
I.3.9.2	Plans fractionnaires à deux niveaux.....	35
I.3.9.3	Les plans de Plackett-Burman.....	36
I.3.10	Plans de modélisation.....	37
I.3.10.1	Les plans de Doehlert.....	37
I.3.10.2	Les plans composites centrés.....	38
I.3.10.3	Plan de Box-Behnken.....	38
I.3.10.3.1	Définition.....	38
I.3.10.3.2	Propriétés des plans de Box-Behnken.....	40
I.3.10.3.3	Avantage du modèle de Box-Behnken.....	40
I.3.11	L'analyse statistique.....	40
I.3.11.1	L'analyse de la variance.....	41
I.3.11.1.1	Coefficient de détermination R^2 et $R^2_{\text{ajusté}}$	42
I.3.11.1.2	La probabilité.....	42
I.3.11.1.3	Test de validation 1.....	42
I.3.11.1.4	Test de validation 2.....	43
I.3.11.1.5	Validation par les points test.....	43
I.3.11.1.6	Courbes d'isoreponses et surfaces de réponses.....	43
I.3.12	Le logiciel d'analyse de variance « MODDE 6.0 ».....	44

Chapitre II: Matériels et méthodes

II.1	Introduction.....	45
II.2	Le matériel utilisé.....	45
II.3	Les produits utilisés.....	46
II.4	Optimisation des paramètres de la réaction de transestérification.....	46
II.4.1	Objectif.....	46
II.4.2	Plan de Box Behnken.....	46
II.5	Le prétraitement de l'huile de friture.....	47
II.6	La transestérification.....	48

II.7	La séparation	49
II.8	Le lavage	50
II.9	La distillation.....	51
II.10	Analyses physico-chimiques	51
II.10.1	La densité	51
II.10.2	La viscosité.....	52
II.10.3	La couleur.....	53
II.10.4	Le point de congélation et le point d'écoulement	54
II.10.5	Point d'éclair	55
II.10.6	L'indice d'acide.....	56
II.10.7	L'indice de saponification	57
II.10.8	L'indice d'iode	58
II.10.9	L'indice de cétane	58
II.10.10	Le pouvoir calorifique	59
II.10.11	Analyse spectrale par infrarouge à transformée de Fourier	59

Chapitre III : Résultats et Discussion

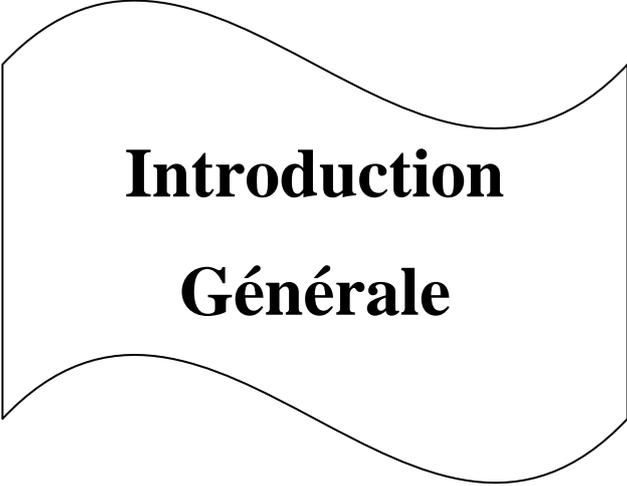
III.1	Introduction	60
III.2	Résultats statistiques et interprétations	60
III.2.1	Validation du modèle pour la densité et l'indice d'acide.....	61
III.2.2	L'analyse de la variance "ANOVA" de la densité et de l'indice d'acide.....	64
III.2.2.1	Détermination du modèle mathématique de la densité	65
III.2.2.2	Analyse graphique de l'effet des paramètres et leurs interactions sur la densité	66
III.2.2.2.1	Les effets linéaires.....	66
III.2.2.2.2	Les effets quadratiques	68
III.2.2.2.3	Les effets d'interactions	68
III.2.2.3	Détermination du modèle mathématique de l'indice d'acide.....	69
III.2.2.4	Analyse graphique de l'effet des paramètres et leurs interactions sur l'indice d'acide	70
III.2.2.4.1	L'effet linéaire	70
III.2.2.4.2	Les effets quadratiques	70
III.2.2.4.3	Les effets d'interactions	70

III.2.2.5	Conditions de réaction optimales	71
III.3	Caractérisation physico-chimique de l'huile de friture utilisée et de biodiesel produit	73
III.3.1	La densité	76
III.3.2	La viscosité.....	77
III.3.3	L'indice d'acide.....	78
III.3.4	L'indice d'iode	79
III.3.5	Indice d'ester	80
III.3.6	Indice de cétane	81
III.3.7	Le pouvoir calorifique	81
III.3.8	Point d'éclair	82
III.3.9	Point d'écoulement et le point de congélation	82
III.4	Caractérisation de l'huile de friture usagée par la spectroscopie infrarouge .	83

Conclusion et perspectives

Références bibliographiques

Annexes



Introduction
Générale

Introduction générale

La diminution des ressources en énergie fossile et la prise de conscience de l'impact des émissions de gaz à effet de serre sur l'environnement ont créé la nécessité de trouver des sources d'énergies alternatives aux sources d'énergies traditionnelles. [1]

La recherche d'une nouvelle source d'énergie naturelle inépuisable hors pétrole et son raffinage a pour l'apparition des biocarburants.

Le biocarburant s'est avéré être une alternative plus propre que le pétrole, en effet le biodiesel présente un des exemples des biocarburants destinés, non seulement à combiner ou remplacer les carburants conventionnels, mais aussi, à réduire la pollution produite par ceux d'origine pétrolière. [2]

Le biodiesel peut être produit à partir d'huile végétale, de graisse animale ou d'organismes tel que les algues et les cyanobactéries par une réaction chimique appelée Transestérification avec des alcools à chaîne courte. Les huiles végétales sont actuellement la principale source de matières premières dans la production commerciale de biodiesel. [3]

Ces dernières années, la plupart des biodiesels industriels sont produits à partir de l'huile (triglycérides) extraite de matières premières végétales (colza, tournesol, soja, etc.). Afin de changer leurs propriétés physico-chimiques pour les rendre similaires à celles du pétro-diesel, les triglycérides sont transestérifiés en esters alkylés d'acides gras, qui peuvent être utilisés dans un moteur classique, sans modification. Sur le plan écologique, en plus de la capacité des plantes oléagineuses à réduire les émissions polluantes de gaz à effet de serre (GES) en piégeant et en consommant notamment le CO₂, l'utilisation du biodiesel réduit les émissions nettes de polluants. Or, une forte demande des plantes oléagineuses comme matières premières pour produire du biodiesel pourrait augmenter le prix des huiles qui sont également nécessaires à l'alimentation humaine. D'autre part, l'utilisation de telles huiles engendre des coûts de production de biodiesel. Afin de surmonter ces problèmes sociaux, économiques et environnementaux, l'utilisation des huiles usagées comme matières premières s'avère la solution la plus plausible. [4]

Concernant les huiles usagées (huile de friture), le rejet de ces résidus graisseux dans le réseau d'assainissement est un risque pour l'environnement et pour les installations de traitement des eaux. Ces huiles gênent le bon fonctionnement des stations d'épuration lorsqu'elles sont rejetées dans le réseau d'assainissement, ce qui entraîne un surcoût. Le déversement de ces huiles provoque de nombreuses nuisances à savoir l'obturation des canalisations, la difficulté de traitement des graisses en station d'épuration, la production d'odeurs nauséabondes et de

gaz toxiques, la corrosion des canalisations et le déséquilibre de la faune et de la flore aquatique, d'où l'intérêt de les valoriser en biodiesel. [4]

L'objectif de ce travail englobe deux parties. La première partie a pour but de produire un biodiesel répondant aux normes internationales à partir d'une huile de friture usagées en utilisant la méthode de transestérification par catalyse basique homogène.

Tandis que la deuxième partie est consacrée à la modélisation de la production de ce biodiesel par les plans d'expérience en utilisant la méthodologie des plans de Box Behnken (Box Behnken Design).

Le travail suivant est articulé autour de trois chapitres.

Le premier chapitre est une synthèse bibliographique composée de trois parties :

La première partie est un aperçu sur les biocarburants et le biodiesel en général, sa production et sa caractérisation en particulier.

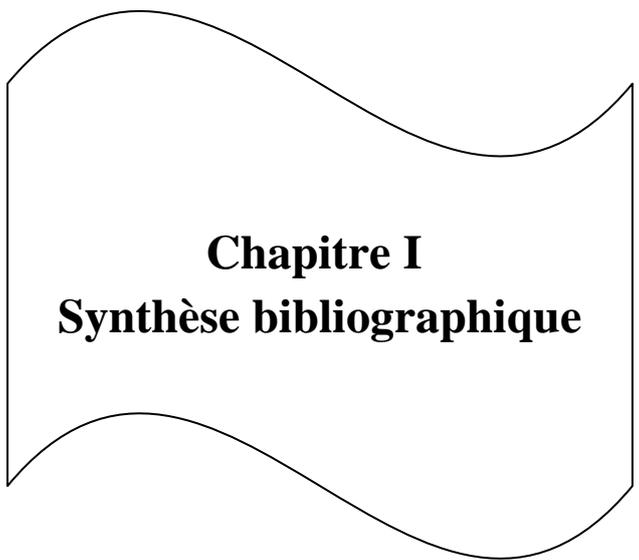
La deuxième partie présente quelques généralités sur les huiles végétales alimentaires et les huiles de friture usagées, leurs utilisations et leurs caractéristiques physico-chimiques.

La troisième partie traite les plans d'expérience, leurs types, leurs utilisations et comment modéliser un procédé en utilisant le plan de Box Behnken.

Le deuxième chapitre présente le matériel et les méthodes utilisés pour la synthèse de biodiesel et sa caractérisation physico-chimique.

Le troisième chapitre est consacré à une représentation des résultats expérimentaux obtenus concernant la modélisation de la production de biodiesel, de l'analyse physico-chimique et spectrale de l'huile de friture et du biodiesel produit.

Enfin, nous terminerons le travail par une conclusion générale et quelques perspectives.



Chapitre I
Synthèse bibliographique

I.1 Généralités sur les biocarburants

I.1.1 Introduction

Les biocarburants sont des carburants alternatifs aux carburants fossiles issus du pétrole. Ce sont des carburants biodégradables, non polluants et ne produisent pas des gaz à effet de serre, ont été développés pour apporter une solution à l'appauvrissement constaté des ressources fossiles et réduire l'émission des gaz à effet de serre due à l'utilisation des carburants fossiles.

I.1.2 Définition

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 domestiques. [5]

La production des biocarburants peut se faire à partir d'huile, d'alcool obtenu par fermentation alcoolique de sucres ou d'amidon hydrolysé, de carburants gazeux obtenus à partir de la biomasse végétale ou animale (dihydrogène ou méthane), ou de charbon de bois. [6]

I.1.3 Classification des biocarburants

La littérature scientifique classe généralement les biocarburants de première génération (parties végétales comestibles), deuxième génération (parties végétales non comestibles) et troisième génération (micro-organismes). Lorsque des micro-organismes sont génétiquement modifiés, on parle parfois de biocarburants de quatrième génération. [7]

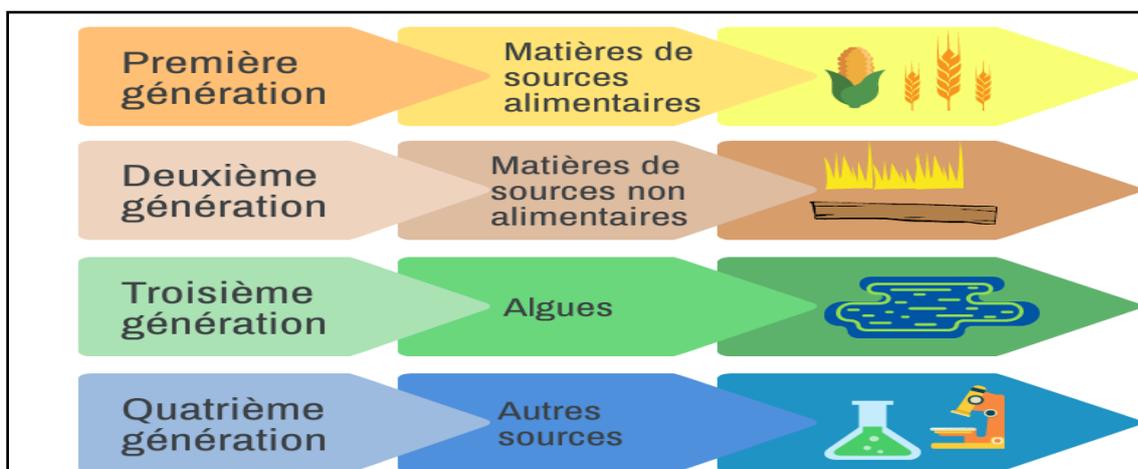


Figure III.1 : Générations des biocarburants. [8]

I.1.3.1 Biocarburants de la première génération

Les biocarburants de première génération, ou 1G, sont issus des parties alimentaires de plantes de grande culture. Ils sont de deux types : le bioéthanol (pour les moteurs à essence) et les esters méthyliques d'huiles végétales (EMHV) qui composent le biodiesel (destiné aux moteurs diesel) produits à partir de différentes sources d'acides gras, notamment les huiles végétales. Seuls ces deux biocarburants sont aujourd'hui produits à l'échelle industrielle grâce à des technologies matures mais leur utilisation reste minime vis-à-vis du pétrole. [9]

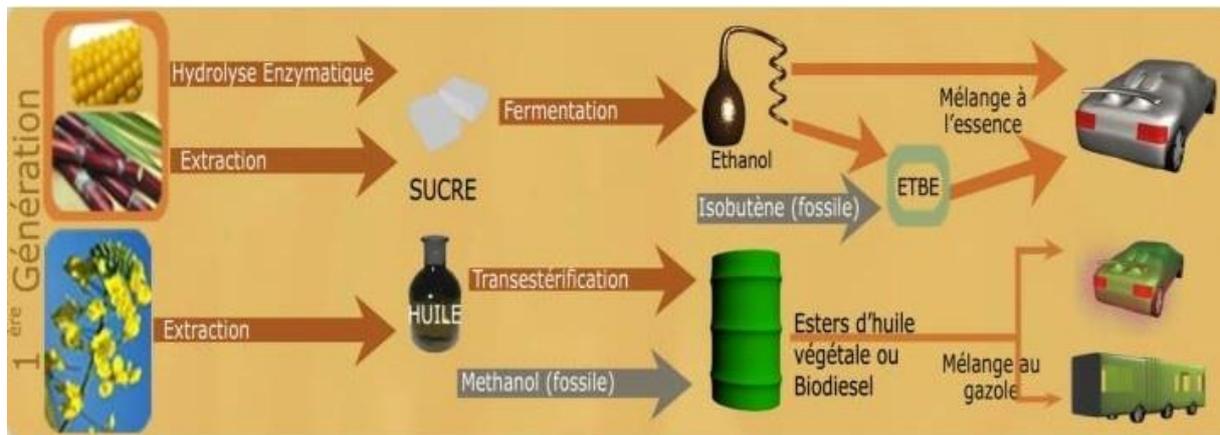


Figure I.2 : Biocarburants de la première génération. [10]

I.1.3.2 Biocarburants de la deuxième génération

Les biocarburants 2G sont définis comme étant issus de la biomasse lignocellulosique (BLC) ressource non alimentaire, disponible en grandes quantités et sous différentes formes (bois, résidus forestiers ou agricoles, co-produits d'industries du bois ou agroalimentaires, cultures dédiées, voire certains déchets ligneux). Ces ressources sont constituées essentiellement de lignine (15 à 20 %), de cellulose (35 à 50%) et d'hémicellulose (20 à 30 %). [9]

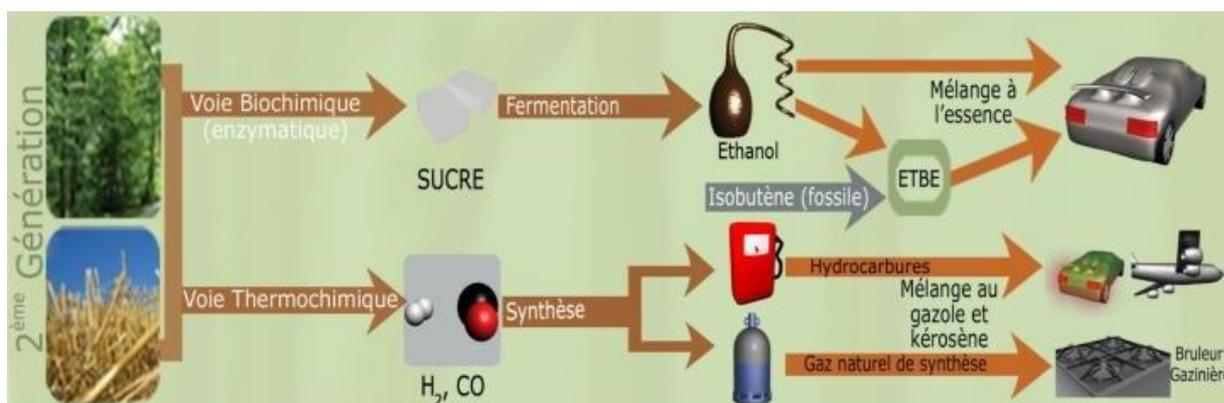


Figure I.3 : Biocarburants de la deuxième génération. [10]

I.1.3.3 Biocarburants de la troisième génération ou les algo-carburants

Le principe des biocarburants de troisième génération repose sur la production par des algues (micro- ou macro-algues) de produits qui peuvent être extraits et valorisés en biocarburants.

Ces biocarburants de troisième génération sont principalement produits par des microalgues. Les microalgues constituent une nouvelle ressource en biomasse qui permet d'obtenir ce que l'on peut appeler des « algocarburants » sous formes, soit de bioéthanol, soit de biodiesels tous deux utilisables comme biocarburants de troisième génération pour la production d'énergie. Les sous-produits de la technologie sont également étudiés en vue d'une valorisation permettant d'aboutir à un concept industriel « zéro déchet ». [9]

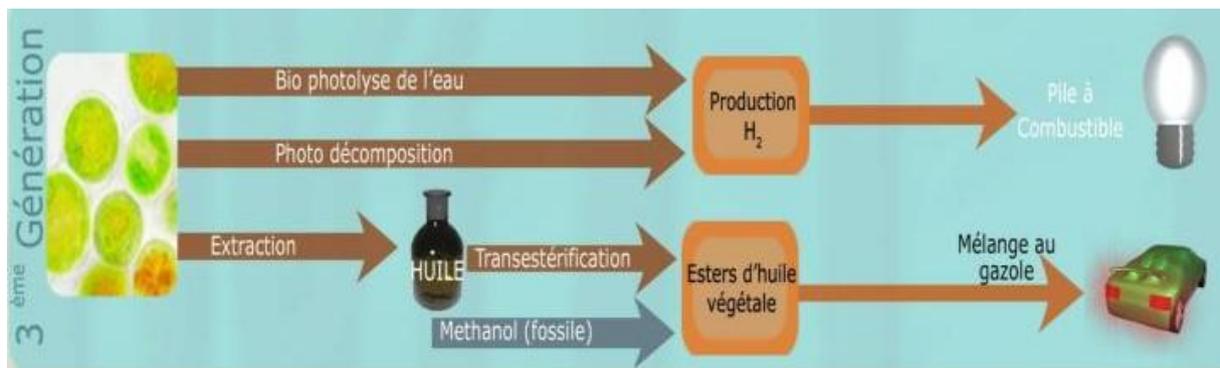


Figure I.4 : Biocarburants de la troisième génération. [10]

I.1.4 Les différents types des biocarburants

Le bioéthanol, le biogaz, la bio-huile, le bio-hydrogène et le biodiesel sont les différents types de biocarburants existants.

I.1.4.1 Le bioéthanol

Le bioéthanol (C_2H_5OH) est un carburant liquide peut être produit à partir de la fermentation alcoolique de n'importe quelle matière première biologique contenant des quantités appréciables de sucre ou de matières pouvant être converties en sucre comme l'amidon ou la cellulose par des levures de genre *Saccharomyces*.

De nombreuses sources de matières premières différentes peuvent être utilisées pour la production d'éthanol :

- Matières premières sucrées : comme la canne à sucre, la betterave à sucre et le sorgho doux ;
- Matières féculentes : comme le blé, le maïs, l'orge, les patates ;
- Matières cellulosiques : les déchets forestiers, les déchets agricoles et les déchets de papiers. [11]

I.1.4.2 Le biogaz

Le biogaz est un mélange composé essentiellement de méthane (CH_4) et de gaz carbonique (CO_2). Suivant sa provenance, il contient aussi des quantités variables d'eau ; d'azote ; d'hydrogène sulfuré (H_2S) ; d'oxygène, d'aromatiques, de composés organo-halogènes

(chlore et fluor) et des métaux lourds, ces trois dernières familles chimiques étant présentes à l'état de traces. Le biogaz est produit par un processus de fermentation anaérobie des matières organiques animales ou végétales, qui se déroule en trois étapes (hydrolyse, acidogènes et méthanogènes) sous l'action de certaines bactéries, Il se déroule spontanément dans les centres d'enfouissement des déchets municipaux, mais on peut le provoquer artificiellement dans des enceintes appelées « digesteurs » où l'on introduit à la fois les déchets organiques solides ou liquides et les cultures bactériennes. [12]

I.1.4.3 La bio-huile

Le terme bio-huile est principalement utilisé pour désigner les carburants liquides provenant de matières premières bio-renouvelables.

La production de bio-huile peut être réalisée selon deux approches alternatives : la pyrolyse de la biomasse ou la liquéfaction thermo-chimique de la biomasse. [13]

I.1.4.4 Le bio-hydrogène

L'hydrogène est l'une des technologies énergétiques alternatives les plus prometteuses. L'hydrogène peut être généré de plusieurs manières, telles que des processus électrochimiques, des processus thermo-chimiques, des processus photochimiques, des processus photo-catalytiques ou des processus photoélectrochimiques. La production de bio-hydrogène par fermentation anaérobie de sources de déchets organiques renouvelables s'est avérée être une méthode prometteuse pour la récupération de la bioénergie. [13]

I.1.4.5 Le biodiesel

Le biodiesel est un mélange des esters méthyliques ou éthyliques des acides gras fabriqué à partir des huiles végétales (comestibles et non comestibles) et graisses animales.

Le biodiesel peut être mélangé dans n'importe quelle proportion avec du pétrodiesel pour créer un mélange de biodiesel ou peut être utilisé dans sa forme pure. Tout comme le diesel pétrolier, le biodiesel fonctionne dans l'allumage par compression (diesel) et nécessite essentiellement très peu ou pas de modifications du moteur car le biodiesel a des propriétés similaires au diesel conventionnel. Il peut être stocké juste comme le diesel et ne nécessite donc pas d'infrastructure distincte. L'utilisation de biodiesel dans les moteurs diesel conventionnels entraîne une réduction substantielle des émissions d'hydrocarbures imbrûlés, de monoxyde de carbone et de particules. [14]

I.1.5 La synthèse de biodiesel

La production de biodiesel, utilisable dans tout type de moteur Diesel à combustion, est envisageable par différentes méthodes de synthèse. Ces différentes méthodes se classent principalement en deux voies, à savoir la voie chimique et biochimique et la voie thermochimique.

I.1.5.1 La voie thermochimique

La voie de conversion thermochimique (CTC) des matières lipidiques regroupe essentiellement les procédés de pyrolyse, de liquéfaction hydrothermale (solvololyse) et de combustion directe.

I.1.5.1.1 La pyrolyse

La pyrolyse, strictement définies, est la conversion d'une substance en une autre au moyen de la chaleur. Elle consiste à chauffer en absence d'air ou d'oxygène à des températures qui varient entre 400 et 850 °C des substances sèches pour obtenir des molécules plus courtes ayant des propriétés différentes de celles de la matière de départ.

La pyrolyse de l'huile, opérée à des températures variantes entre 350 et 600 °C, dégage deux fractions liquides, une aqueuse et une organique, qui sont séparées par décantation, puis la fraction organique subit une distillation fractionnée. Les fractions obtenues sont analysées par chromatographie en phase gazeuse, la plus lourde correspond aux caractéristiques recherchées, c'est-à-dire proches de celles du diesel.

Actuellement, la pyrolyse est un procédé utilisé pour valoriser certains déchets organiques et inorganiques en biocarburants. La conversion des huiles végétales et graisses animales composées de triglycérides au moyen d'un craquage thermique représente une technologie prometteuse pour la production du biodiesel. [15]

I.1.5.1.2 La solvololyse

Un autre procédé de transformation thermochimique est la solvololyse appelée aussi liquéfaction hydrothermale. Celle-ci convertit la matière solide en produits liquides, gazeux et un résidu solide (coke), dans un réacteur fermé sous haute pression et en présence d'un solvant. La solvololyse transforme la biomasse avec des teneurs élevées en humidité puisque l'eau sert à la fois comme milieu réactionnel et de réactif ; la biomasse humide peut être directement convertie sans pré-séchage. Les gaz et les matières volatiles resteront dans le milieu réactionnel tout au long du processus. Le solvant peut être simplement de l'eau on parle de d'hydrolyse ou un solvant organique on parle de solvololyse. Le liquide obtenu est très complexe, il contient de l'eau, du solvant ainsi que des produits issus de la dépolymérisation

des carbohydrates et de la lignine. La recherche de sa composition nécessite un fractionnement (fraction légère ou huile, fraction aqueuse, fraction lourde ou goudrons). [15]

I.1.5.2 La voie chimique et biochimique

I.1.5.2.1 Microémulsion

Une microémulsion est une dispersion aqueuse de petites gouttelettes d'huiles stabilisées par des agents émulsifiants. Les agents émulsionnants les plus utilisés sont les tensioactifs. Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles, c'est-à-dire qu'ils possèdent une partie hydrophile et une partie lipophile. C'est cette caractéristique qui leur permet de s'adsorber à l'interface du mélange eau/huile, abaissant ainsi la tension interfaciale, et stabilisant les gouttelettes dans l'émulsion. Les composés amphiphiles sont ajoutés pour augmenter la solubilité, la dilution de l'huile, et réduire la viscosité. [15]

I.1.5.2.2 La transestérification

Transformation des huiles végétales en carburant diesel. Elle consiste à estérifier les triglycérides des huiles végétales en ajoutant un alcool, généralement le méthanol ou l'éthanol en présence d'un catalyseur acide ou basique.

La réaction de transestérification s'effectue en présence de catalyseur acide ou basique et produit :

- L'ester méthylique d'huile La transestérification est l'une des plus importantes méthodes utilisées pour la végétale (EMHV) lorsqu'on utilise le méthanol, ou l'ester éthylique d'huile végétale (EEHV) lorsqu'on utilise l'éthanol.
- Du glycérol, désigné sous le nom de glycérine est un co-produit de grande valeur.

Le mécanisme réactionnel de la réaction de transestérification se résume en trois étapes successives et réversibles : la première est la conversion des triglycérides (TG) en diglycérides (DG). Par la suite, les diglycérides se transforment en monoglycérides (MG) qui, finalement pour leur part, sont transformés en glycérol (GL) contenant trois molécules d'ester d'acide gras. A chaque étape, une molécule d'ester d'acide gras est ainsi formée. [15]

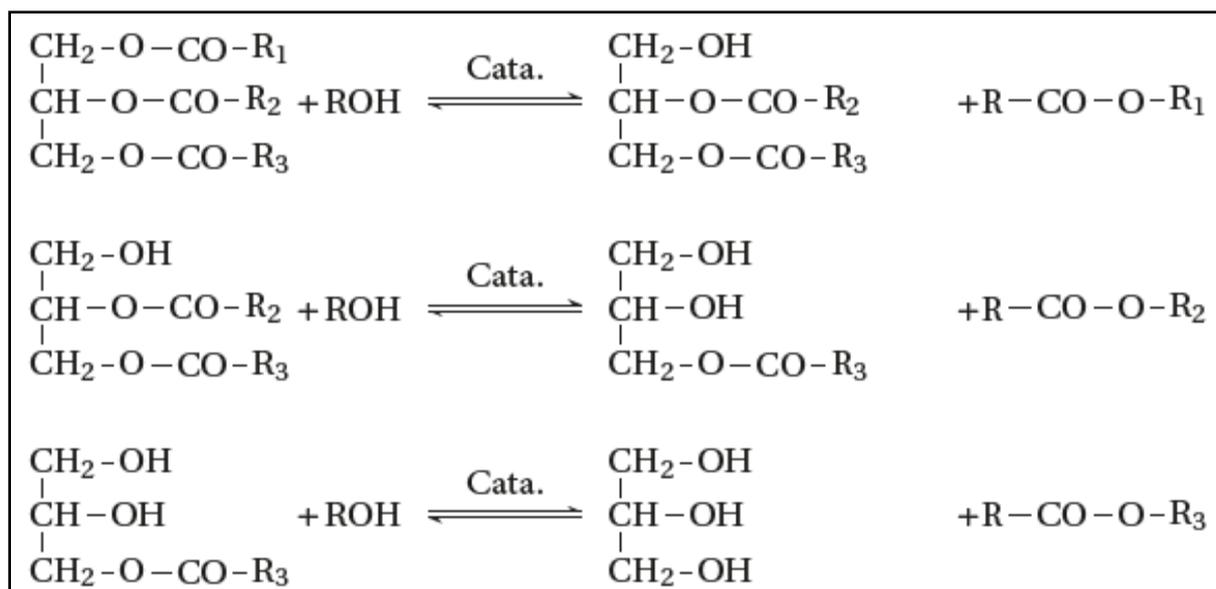


Figure I.5: Etapes de la réaction de transestérification. [16]

D'où la réaction globale est la suivante :

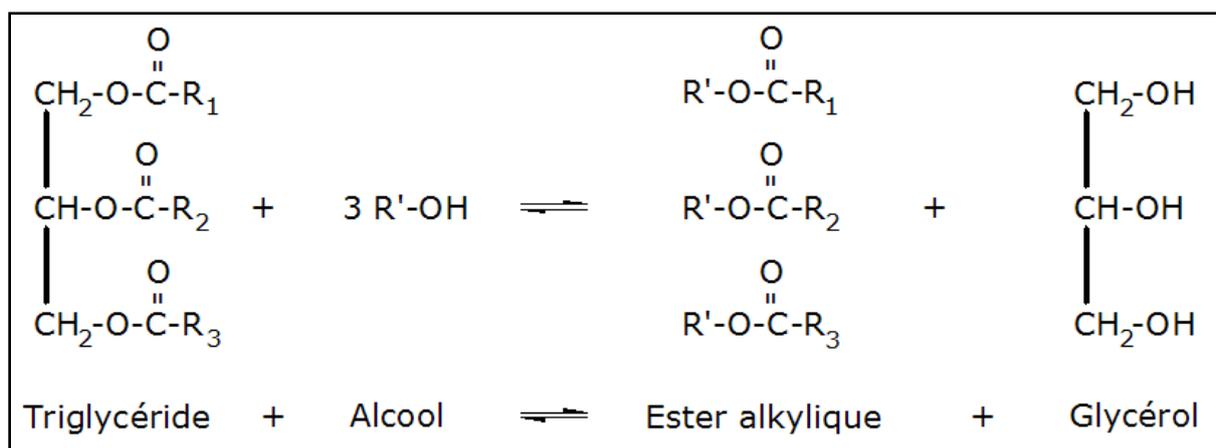


Figure I.6: Réaction globale d'une transestérification d'un triglycéride. [12]

I.1.5.2.2.1 Les paramètres qui influent la réaction de transestérification

Typiquement une réaction de transestérification peut être influencée par plusieurs paramètres tels que : la quantité initiale d'eau (humidité) et d'acides gras libres dans l'huile de base, le rapport molaire des réactifs et le type d'alcool, durée de la réaction, température de réaction, vitesse d'agitation et la quantité et le type de catalyseur utilisé.

1. La quantité initiale d'eau et d'acides gras libres dans l'huile de base

Les propriétés physiques et chimiques de la matière première à transestérifier peuvent largement influencer la qualité et le rendement du biodiesel. La teneur en eau et en acides gras libres sont des facteurs critiques pour la réaction de transestérification surtout dans le cas de la catalyse basique.

La présence d'eau et d'acides gras libres dans la matière première utilisée favorise partiellement la réaction de saponification, ce qui conduit à la réduction de l'efficacité du catalyseur et diminution de rendement du biodiesel. [17]

La formation de savon peut également causer la gélification du milieu réactionnel et empêchant la décantation du glycérol.

Pour favoriser la réaction de transestérification en catalyse basique, les triglycérides ne doivent pas contenir d'eau, et l'huile doit avoir une teneur en acides gras libres inférieure à 1%. [18]

2. Le rapport molaire des réactifs (alcool : huile) et le type d'alcool

De nombreux chercheurs ont reconnu que l'un des principaux facteurs affectant le rendement du biodiesel est le rapport molaire de l'alcool au triglycéride. Théoriquement le rapport pour la réaction de transestérification nécessite 3 moles d'alcool pour 1 mole de triglycéride pour produire 3 moles d'ester d'acide gras et 1 mole de glycérol [19]. En effet, la réaction de transestérification est de nature réversible donc un excès d'alcool est nécessaire pour favoriser la réaction dans le sens direct. [20]

Jain et Sharma ont observé que lorsque le rapport molaire méthanol : huile était passé de 4 :1 à 9 :1, le rendement maximal passait de 35% à 90,6%, donc le rendement de biodiesel augmente également lorsque le rapport molaire augmente mais commence à diminuer après avoir atteint son maximum. [21]

Il a également été constaté que malgré les meilleures propriétés énergétiques des esters éthyliques par rapport aux esters méthyliques, le méthanol est préférable comme réactif à cause de la plus grande polarité de l'éthanol qui rend les étapes de séparation et de purification difficiles. [22]

3. La durée (le temps) de la réaction

Un autre paramètre important dans une réaction de transestérification est la durée de la réaction. Selon plusieurs recherches sur de multiples matières premières, la conversion et le rendement d'une huile végétale en biodiesel s'améliorent généralement à mesure que la durée de la réaction de transestérification augmente pour un catalyseur et une température donnée.

D'après la littérature, la durée optimale d'une réaction de transestérification est d'environ une (1) heure. [17]

4. La température de la réaction

La plupart des réactions de transestérification sont conduites au voisinage de la température d'ébullition de l'alcool utilisé lorsque la catalyse est basique. Les températures d'ébullition du

méthanol et de l'éthanol étant respectivement de 65°C et 78°C, les réactions sont réalisées généralement à 60°C avec du méthanol et à 70-75°C avec de l'éthanol. Les différentes études de la réaction de transestérification d'huiles végétales à des températures plus faibles montrent que la cinétique est ralentie au début de la réaction. Toutefois, elle n'agit pas sur l'équilibre thermodynamique de la réaction : en fin de réaction (pour un temps infini), quelle que soit la température, le milieu réactionnel possède la même composition. A titre d'exemple, après 1 h de réaction de l'huile de soja avec le méthanol, les rendements en esters méthyliques sont identiques pour des températures de 60°C et 45°C et très légèrement inférieurs pour une température de 32°C. [23]

5. La vitesse d'agitation

L'agitation est un paramètre réactionnel primordial pour la réaction de transestérification en raison de l'hétérogénéité du milieu réactionnel (milieu biphasique). L'agitation devra être suffisamment vigoureuse pour que la surface d'échange entre les deux phases soit la plus grande possible. [23]

6. La quantité et le type de catalyseur

Des catalyseurs homogènes, hétérogènes ou enzymatiques sont utilisés dans la production de biodiesel.

Les catalyseurs homogènes sont solubles dans le milieu de la réaction, c'est-à-dire ils sont en une seule phase liquide ou gazeuse. L'un des avantages de la catalyse homogène est la grande vitesse de réaction dans des conditions de température douce et de pression atmosphérique.

Les catalyseurs homogènes peuvent être acides ou basiques, les catalyseurs acides sont efficaces mais nécessitent un intervalle de temps extrêmement long et des températures dépassant 100°C pour son action. Les catalyseurs basiques sont les plus utilisés dans la réaction de transestérification, les plus couramment utilisés sont l'hydroxyde de sodium (NaOH), l'hydroxyde de potassium (KOH), leur seul inconvénient est qu'ils produisent des savons.

Les catalyseurs hétérogènes se retrouvent en deux phases et une seule zone de contact, l'utilisation de ces catalyseurs simplifie et rend plus économique le procédé de purification du fait de la séparation aisée des produits et des réactifs et ne génère pas des savons. Les inconvénients sont la difficulté à maîtriser la température pour les réactions très exothermiques, les limitations sur le transfert de masse des réactifs et des produits ce qui nécessite des températures et temps de réaction élevés, ainsi qu'une résistance mécanique

élevée aux catalyseurs. Parmi les catalyseurs les plus courants figurent les oxydes métalliques (MgO, CaO, ZnO, ...) et les acides de Lewis (SnCl₂).

Enfin, les lipases étant efficaces pour la réaction de transestérification peuvent être utilisées entre les catalyseurs enzymatiques. Ce type de catalyse a l'avantage de permettre l'utilisation d'alcool à forte teneur en eau (plus de 3%), des huiles à haut degré d'acidité, de basses températures ce qui est une économie d'énergie. [24]

I.1.6 Les caractéristiques physico-chimiques du biodiesel

I.1.6.1 La densité

La densité est une caractéristique physique sans dimension, spécifique à chaque produit. Elle correspond au rapport de la masse volumique du produit à 20°C à celle de l'eau prise comme référence à la température de 4 °C, notée (d_4^{20}).

$$d_4^{20} = \frac{\text{poids d'un volume de produit à } 20^\circ\text{C}}{\text{Poids d'un même volume d'eau à } 4^\circ\text{C}}$$

Dans les pays anglo-saxons la densité ou la specific gravity est définie pour deux températures standards identiques, soit 60°F et a pour symbole : sp.gr ou sp.gr.60/60°F.

Les américains utilisent également pour mesurer la densité, le degré API défini par l'American Petroleum Institute, comme une fonction hyperbolique de la specific gravity. [25]

$$^\circ\text{A.P.I} = \frac{141,5}{\text{sp.gr.} \frac{60}{60}^\circ\text{F}} - 131,5$$

I.1.6.2 La viscosité cinématique

La viscosité est la propriété la plus importante de tout carburant car elle indique la capacité d'un matériau à s'écouler. Elle affecte donc le fonctionnement de l'équipement d'injection du carburant et atomisation par pulvérisation, en particulier à basses températures lorsque l'augmentation de la viscosité affecte la fluidité du carburant. La viscosité cinématique du biodiesel est 10 à 15 fois supérieure à celle des carburants fossiles diesel. Ceci est dû au fait de sa grande masse moléculaire et de sa grande structure chimique. Dans certains cas à basse température, le biodiesel peut devenir très visqueux ou même se solidifier.

Certains auteurs des travaux [26], pensaient qu'une viscosité plus élevée du biodiesel pouvait affecter le débit volumique et l'injection caractéristiques du moteur. A basse température, il peut même compromettre l'intégrité mécanique de l'entraînement de la pompe d'injection systèmes.

La limite maximale autorisée selon ASTM D445 les plages sont (1,9- 6 mm²/s) et (3,5- 5 mm²/s) selon EN ISO 3104. [26]

I.1.6.3 Le pouvoir calorifique

Le pouvoir calorifique mesure la quantité de chaleur libérée lors de la combustion d'une masse donnée du carburant. Le pouvoir calorifique est dit " inférieur " (PCI) lorsque l'eau produit pendant la combustion est supposée restée à l'état de vapeur dans les émissions de combustion. Le pouvoir calorifique est dit " supérieur " (PCS) lorsque l'eau produit lors de la combustion est supposée ramenée à l'état liquide dans les émissions de combustion. [27]

I.1.6.4 Point d'éclair

Le point d'éclair est la température à laquelle la vapeur d'un carburant s'enflamme en présence de l'air sous l'effet d'une étincelle. En d'autres termes il est un indice de la présence des matières volatiles et inflammables dans le carburant. Un point éclair élevé indique que la matière présente moins de risques de s'enflammer lors du stockage ou de la manipulation. [27]

I.1.6.5 Point trouble

Le point trouble est la température à partir de laquelle le liquide commence à former des cristaux. Le point trouble est très important pour définir le comportement du carburant pendant l'hiver. [27]

I.1.6.6 Point d'écoulement

Le point d'écoulement est la température la plus basse à laquelle, dans des conditions normalisées, le carburant continue à s'écouler. Il est utilisé comme indicateur pour déterminer s'il est possible de pomper le carburant dans le moteur, même s'il ne peut être utilisé sans le réchauffer ou sans prendre d'autres mesures. [28]

I.1.6.7 Point de congélation

C'est la température à laquelle le biodiesel devient semi-solide et perd la propriété de couler. [29]

I.1.6.8 Indice de cétane

L'indice de cétane est un indicateur de qualité de rallumage d'un carburant qui augmente avec le nombre de carbone et diminue avec le nombre de liaisons de carbone insaturées. [30]

Caractérise l'aptitude à l'auto-inflammation des carburants diesel Cette caractéristique est très importante car elle influence directement le bon fonctionnement de la combustion et le délai d'inflammation (évalue la capacité d'un carburant à s'enflammer). [31]

I.1.6.9 Indice de réfraction

L'indice de réfraction d'une matière, est un nombre qui caractérise le pouvoir de cette matière, à ralentir et à dévier la lumière (souvent noté n). Elle est le rapport entre la vitesse de

la lumière dans le vide ($C = 299\,792\text{ km/s}$) et la vitesse de la lumière dans le corps transparent (V). L'indice de réfraction n'a pas d'unité car c'est le rapport de deux vitesses. Une formule empirique permet d'évaluer l'indice de réfraction d'un liquide à 20°C quand on l'a mesuré à une température légèrement différente [32]: $n_{20} = n_T + 0,00035 (T-20)$

I.1.6.10 L'indice d'acide

L'indice d'acide est mesuré par l'équivalence de mg d'hydroxyde de potassium nécessaires pour neutraliser un gramme de carburant. Il indique la teneur du liquide en acides organiques. Les hautes teneurs en acides organiques favorisent la corrosion des pièces du moteur. [27]

I.1.6.11 L'indice d'iode

L'indice d'iode est une mesure de degré d'insaturation dans graisses et huiles et donc aussi dans le biodiesel. L'indice d'iode varie selon le type de matière première utilisée. Le résultat est indiqué en g d'iode/100 g biodiesel. [33]

La présence de doubles ou triples liaisons indique l'aptitude de carburant à s'oxyder ou former des gommes ou des polymères lors des longues durées de stockage. Des antioxydants sont ajoutés aux carburants ayant des indices d'iode élevés lors de leur stockage à longues durées. [27]

I.1.6.12 L'indice de saponification

L'indice de saponification est défini comme le poids d'hydroxyde de potassium, en milligrammes, nécessaire pour saponifier un gramme de biodiesel. [34]

I.1.6.13 L'indice d'ester

L'indice d'ester est défini comme le poids d'hydroxyde de potassium en milligrammes nécessaire pour saponifier les esters contenus dans un gramme de biodiesel.

L'indice d'ester se calcul en utilisant la formule suivante :

$$\text{Indice d'ester} = \text{Indice de saponification} - \text{Indice d'acide}$$

I.1.6.14 Teneur en eau

Cette propriété est dans le but de déterminer l'humidité spécifique dans le biodiesel. [35]

La présence de l'eau dans le carburant est une cause d'une mauvaise combustion surtout aux charges partielles. Elle peut contribuer à la corrosion des pièces du moteur. [27]

I.1.6.15 Les domaines d'utilisation de biodiesel

A notre connaissance, les EEHV (ester éthylique de l'huile végétale) ne sont pas utilisés comme biocarburants car leur procédé de fabrication n'est pas suffisamment performant pour être économiquement rentable. Ils peuvent par contre être produits dans l'industrie (comme

chez Stéarinerie-Dubois, par exemple) pour des applications alimentaires, pharmaceutiques ou cosmétiques biologiques.

Les esters méthyliques d'huiles végétales (EMHV) sont actuellement utilisés comme solvants dans plusieurs secteurs d'activité comme celui des formulations d'encre d'imprimerie, dans des formulations de pesticides et adjuvants phytosanitaires, dans des produits de nettoyage industriels ou ménagers, dans les décapants, dans les produits anti-graffitis, dans les dégraissants de pièces métalliques et dans les produits cosmétiques. Ces esters sont souvent associés à d'autres cosolvants et/ou tensioactifs afin de créer une synergie pour améliorer les propriétés de chacun des solvants, accélérer la vitesse d'évaporation ou faciliter un rinçage à l'eau. Les esters polyinsaturés d'huile végétale remplacent aussi les agents fluxants d'origine pétrochimique dans les liants bitumineux et sont utilisés dans les diluants pour l'industrie des peintures et plus généralement des revêtements. Pour ces applications, ces esters siccatifs ne vont pas s'évaporer comme un solvant classique mais vont générer un « séchage » par le biais d'une réaction de polymérisation avec l'oxygène de l'air (« siccatisation »). Associés à une résine alkyde qui peut être d'origine végétale, les esters polyinsaturés assurent une bonne dureté au film de revêtement et limitent son jaunissement. Pour les liants bitumineux, la polymérisation permet d'atteindre une consistance élevée nécessaire aux performances mécaniques requises pour la construction de routes. Les EMHV ont été également utilisés afin d'accélérer le nettoyage final des rochers souillés par une marée noire. Ce solvant est appliqué avant le passage de nettoyeurs haute pression pour ramollir et solubiliser les goudrons et fuels lourds collés sur les rochers. [36]

I.1.7 Le biodiesel en Algérie

En Algérie, les énergies renouvelables sont actuellement au cœur des préoccupations. Consciente de leur intérêt grandissant et de leur enjeu, l'Algérie a intégré le développement des énergies renouvelables dans sa politique énergétique par l'adoption d'un cadre juridique favorable au développement de ces énergies. La réalisation d'importantes infrastructures dans ce domaine et la planification d'importants projets en est la parfaite illustration. Le biodiesel est une voie prometteuse afin de diminuer les importations en gazole et de contribuer à la réduction des émissions des gaz à effet de serre et à lutter contre la désertification. [37]

I.1.8 Les avantages et les inconvénients de biodiesel

I.1.8.1 Les avantages

- Carburant renouvelable, obtenu à partir d'huiles végétales ou de graisses animales.
- Se dégrade plus rapidement que le carburant diesel, minimisant les conséquences environnementales des déversements de biocarburants.
- Moins d'émissions de contaminants : monoxyde de carbone, particules fines, hydrocarbures aromatiques polycycliques, aldéhydes.
- Moins de risques pour la santé, en raison de la réduction des émissions de substances cancérigènes.
- Peut être mélangé avec du carburant diesel dans n'importe quelle proportion ; les deux carburants peuvent être mélangés lors de l'alimentation en carburant des véhicules.
- Excellentes propriétés comme lubrifiant.
- C'est le seul carburant alternatif qui peut être utilisé dans un moteur diesel conventionnel, sans modifications.
- Les huiles de cuisson usagées et les résidus de graisse provenant de la transformation de la viande peuvent être utilisés comme matières premières.
- Aucune émission de dioxyde de soufre (SO₂).
- Point d'éclair plus élevé (100 °C minimum).
- Faible toxicité par rapport au carburant diesel. [38]

I.1.8.2 Les inconvénients

- Une consommation de carburant légèrement supérieure en raison du pouvoir calorifique inférieur du biodiesel.
- Emissions d'oxyde nitreux (NO_x) légèrement supérieures à celles du carburant diesel.
- Point de congélation plus élevé que le carburant diesel. Cela peut être gênant dans les climats froids.
- Il est moins stable que le carburant diesel, et donc le stockage à long terme (plus de six mois) du biodiesel n'est pas recommandé.
- Peut dégrader les joints et les tuyaux en plastique et en caoutchouc naturel lorsqu'ils sont utilisés sous forme pure, auquel cas le remplacement par des composants en Téflon est recommandé.
- Il dissout les dépôts de sédiments et autres contaminants du carburant diesel dans les réservoirs de stockage et les conduites de carburant, qui sont ensuite chassés par le biocarburant dans le moteur, où ils peuvent causer des problèmes dans les soupapes et les

systèmes d'injection. Par conséquent, le nettoyage des réservoirs avant le remplissage avec du biodiesel est recommandé.

Il convient de noter que ces inconvénients sont considérablement réduits lorsque le biodiesel est utilisé en mélange avec du carburant diesel. [38]

I.2 Généralités sur les huiles végétales

I.2.1 Introduction

Les huiles végétales sont un groupe de graisses dérivées de certaines graines, noix, céréales et fruits. Ils sont une source de plusieurs micronutriments tels que des vitamines liposolubles, des acides gras essentiels et des antioxydants indispensables à l'organisme humain. Dans ce contexte, les huiles végétales sont à la base de nombreux produits alimentaires tels que les vinaigrettes, la margarine, les pâtes à tartiner, les produits de boulangerie, les soupes, les sauces, les aliments en poudre, etc. [39]

L'huile végétale n'est pas utilisée seulement à des fins alimentaires, elle est très utilisée dans l'industrie chimique et comme carburant dans les moteurs, etc.

I.2.2 Définition

Les huiles végétales sont des denrées alimentaires qui se composent essentiellement de glycérides d'acides gras exclusivement d'origine végétale. Ils constituent les principales matières premières bio sources pour le développement d'une nouvelle industrie chimique très riche en vitamines, et notamment en vitamines A, D, E et K. [40]

Les huiles végétales représentent l'un des principaux produits extraits obtenus à partir de plantes. Les huiles végétales sont présentes dans les organites cellulaires des fruits ou des grains oléagineux, appelés corps lipidiques. [41]

L'huile est une matière grasse onctueuse, insoluble dans l'eau et généralement liquide à température ambiante. [42]

I.2.3 Méthodes de production des huiles végétales

Selon la qualité de la matière première ou les caractéristiques de l'huile, ce produit peut être obtenu par des méthodes mécaniques telles que la presse à froid et la presse à expulseur, ainsi que par des méthodes d'extraction par solvant comprenant des extractions solide-liquide, une extraction par fluide supercritique, entre autres. [41]

I.2.3.1 Le principe de l'extraction mécanique

Le pressage est réalisé à chaud en ce qui concerne la production à l'échelle industrielle, la température de l'huile extraite peut atteindre jusqu'à 112°C générée par les forces de friction. Certains Paramètres peuvent en effet influencer l'extraction par pression comme la granulométrie, teneur en eau, durée de cuisson et pression. Une presse à vis est utilisée pour pousser la graine dans une cavité en forme de tonneau. La vis compresse la graine et l'huile sort par les ouvertures, alors que les débris « ou la poudre » restent dans le tonneau. A la

sortie, l'huile est tamisée et séchée par pulvérisation sous vide, elle disposera toujours des qualités diététiques de la graine mère. Le tourteau obtenu est qualifié de « gras », sa teneur en huile résiduelle étant de l'ordre de 10 à 20%, pour que l'huile soit prête à la consommation une suite d'opérations doit être mise en œuvre sous le nom de raffinage afin d'éliminer les composants non désirables. La qualité de la matière première (graine ou fruit) en entrée de processus est essentielle pour pouvoir garantir la qualité de l'huile produite. [43]

I.2.3.2 Le principe de l'extraction chimique (par solvant)

Le principe consiste en la récupération de l'huile résiduelle dans le tourteau par procédé chimique et ne laissant que 0,5% à 0,7% d'huile dans la matière première. C'est un processus de diffusion du solvant dans les cellules des matériaux oléagineux « dissolution de l'huile dans le solvant » influencé par certains paramètres comme la température et la viscosité. L'hexane circule à contre-courant dans l'extracteur en présence du tourteau, ensuite, par distillation ou entrainement à la vapeur on élimine ce solvant du mélange obtenu pour le récupérer par la suite pour de nouvelles utilisations, cette opération est répétée sur le tourteau pour extraire un maximum d'huile, ce dernier est valorisé en tant que nourriture pour les animaux. Son utilisation augmente non seulement les rendements d'extraction en huile mais aussi les quantités de micronutriments. [43]

I.2.3.3 Le raffinage

Au cours du procédé d'extraction des huiles végétales à partir de graines oléagineuses, la destruction des cellules, entraîne la libération d'autres constituants cellulaires liposolubles. Ces composés limitent la stabilité et sont préjudiciables aux qualités nutritionnelles et organoleptiques de l'huile. Le raffinage permet d'éliminer ces constituants mineurs et d'autres impuretés tels que les pigments, les odeurs et les résidus de pesticides. Par exemple, il est particulièrement important de procéder au raffinage des huiles dont la production agricole utilise des pesticides. Selon Pagès et al, au cours du procédé de trituration, les résidus de pesticides présents dans les graines oléagineuses seraient concentrés dans l'huile brute selon un facteur de 4,8. Ces molécules, liposolubles pour la plupart, sont essentiellement extraites avec l'huile lors de l'extraction à l'hexane. Les pesticides dépassent ainsi les limites maximales autorisées en résidus (LMR) dans les produits agricoles (Règlement CE n°396/2005). Le raffinage des huiles végétales permet d'obtenir des huiles raffinées dont pratiquement toutes les teneurs résiduelles en pesticides sont inférieures aux LMR. Les huiles obtenues après raffinage ont un aspect et un goût neutre ainsi qu'une meilleure résistance à l'oxydation. Il existe deux modes de raffinage, chimique ou physique, dont la principale

différence porte sur la nature de l'étape d'élimination des acides gras libres. En effet, le raffinage chimique les élimine par une étape de neutralisation à la soude. Le raffinage physique désacidifie l'huile par distillation sous vide poussé avec injection de vapeur. [44]

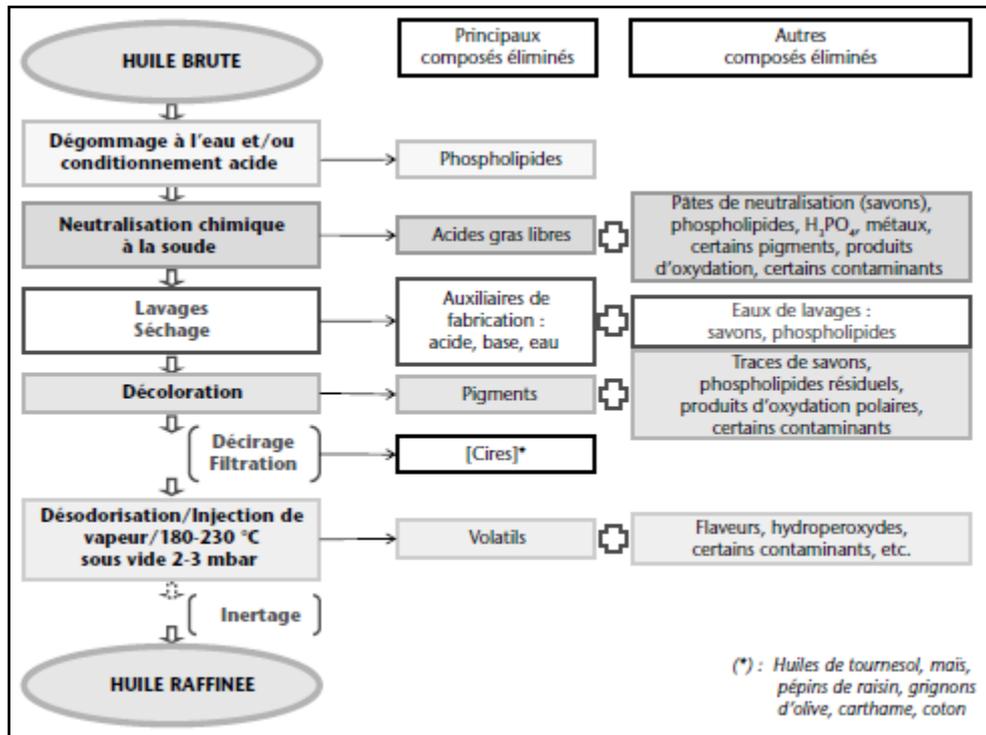


Figure I.7 : Raffinage par voie chimique. [45]

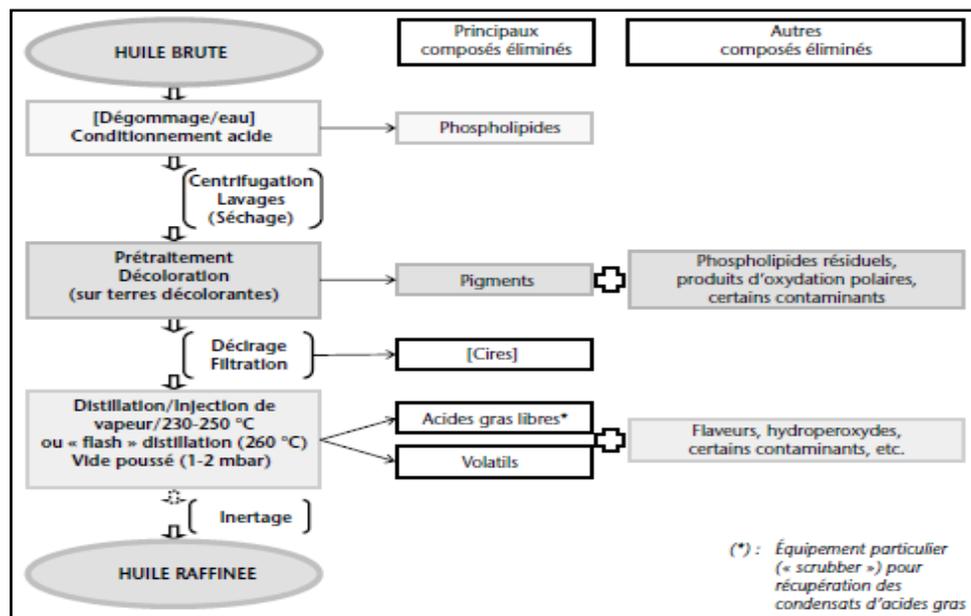


Figure I.8 : Raffinage par voie physique. [45]

I.2.4 La composition des huiles végétales

Les huiles végétales sont des lipides constitués principalement de triacylglycérides (TAG) ou triglycérides (TG), de cholestérol, d'alcools gras libres ou estérifiés par des AG et de quelques composés mineurs. Les TAG sont des lipides neutres, c'est-à-dire de triesters du glycérol et d'AG ; ils représentent 98 à 99 % de l'huile végétale; ils résultent de l'union de trois AG au glycérol. Les composés mineurs intègrent les mono et diacylglycérols, acides gras libres (AGL), phosphatides, stérols, vitamines liposolubles et autres substances. Ces composés sont appelés non saponifiables car ils ne produisent pas de savons lors de l'hydrolyse ; certains d'entre eux sont perdus pendant le raffinage. [46]

I.2.4.1 Les composés majeurs

I.2.4.1.1 Les triglycérides

Les triglycérides sont des triesters de glycérol. Ce sont les constituants les plus abondants des lipides et la masse essentielle des corps gras. Ils résultent de l'estérification des trois fonctions alcools du glycérol par trois acides gras. Ils peuvent être homogènes lorsque les molécules d'acides gras qui estérifient le glycérol sont identiques et hétérogène ou mixte dans le cas contraire. [47]

I.2.4.1.2 Les acides gras

Les huiles végétales se définissent essentiellement par leur composition en acides gras qui est très différente d'une huile à l'autre. Les huiles végétales n'ont cependant pas une composition fixe, car elles varient selon les arrivages, la génétique, la culture des plantes et les saisons. Ils se classent en trois groupes [48]:

- **Les acides gras saturés (AGS)**, chaînes hydrocarbonées sans insaturation (ou double liaison), avec principalement des longueurs de chaîne comprises entre 14 (acide myristique) et 18 atomes de carbone (acide stéarique).
- **Les acides gras mono-insaturés (AGMI)**, chaînes hydrocarbonées comportant une double liaison. Le principal représentant de cette série est l'acide oléique (C18: 1, n-9 ou ω 9).
- **Les acides gras polyinsaturés (AGPI)**, chaînes hydrocarbonées comportant plusieurs doubles liaisons. Les acides linoléiques (C18: 2 n-6 ou ω 6) et α -linoléique (C18: 3 n-3 ou ω 3) en font partie et représentent les acides gras essentiels et indispensables. [49]

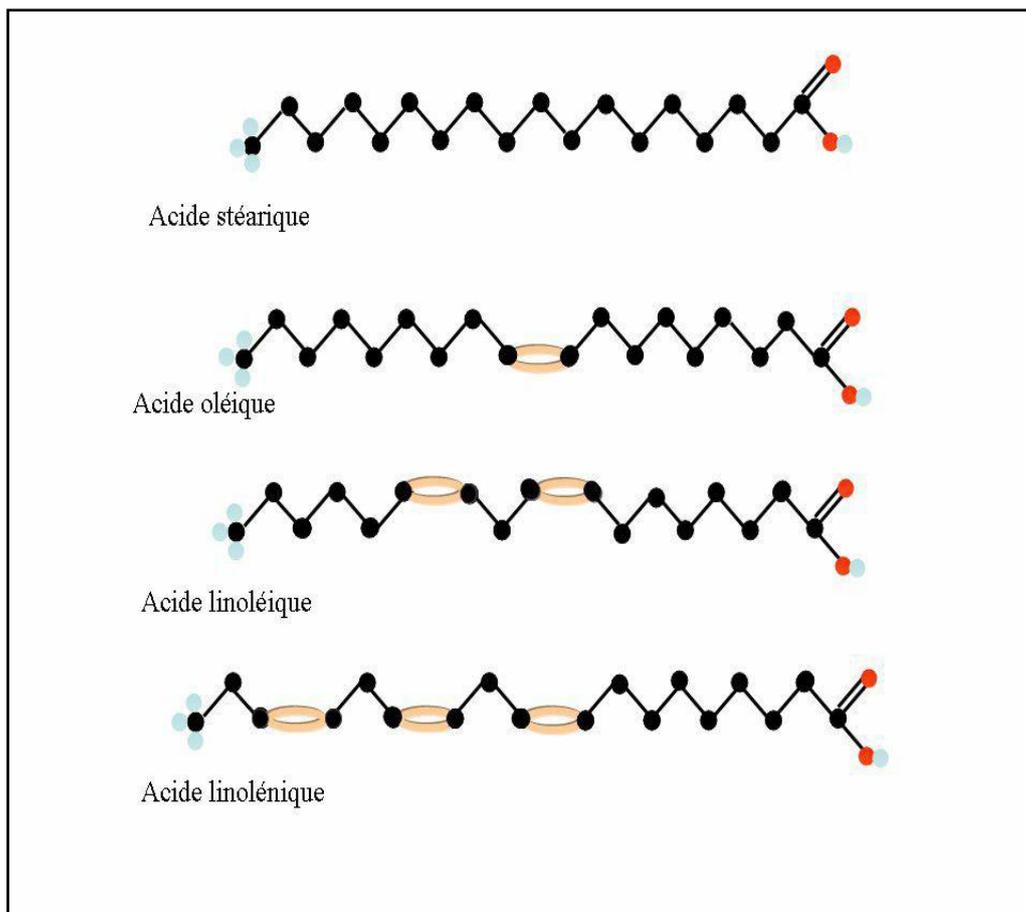


Figure I.9: Formule développée des principaux acides gras des huiles végétales. [48]

I.2.4.2 Les composés mineurs

Les composés mineurs sont constitués de deux fractions : la fraction insaponifiable et la fraction soluble. Les tocophérols, stérols et caroténoïdes appartiennent à la fraction insaponifiable, dénommée ainsi, car elle ne peut pas réagir avec une base pour donner du savon. Les composés mineurs de la fraction soluble sont innombrables et sont responsables, non seulement d'une partie des propriétés des huiles, mais également de leur goût et de leur trouble. Une grande partie des propriétés biologiques des huiles, et en particulier de l'huile d'argane et l'huile d'olive, sont attribuées à la partie insaponifiable. [50]

I.2.4.2.1 La fraction insaponifiable

Les tocophérols et les phytostérols constituent la partie la plus importante de la fraction insaponifiable des huiles végétales, avec le squalène et d'autres hydrocarbures biologiques. Tocophérols et tocotriénols sont des antioxydants naturels qui possèdent aussi une activité vitaminique E (défense immunitaire, prévention de cancers, athérosclérose). L'huile de palme non raffinée est riche en tocotriénols (jusqu'à 0,13%) et en carotènes (provitamines, jusqu'à 0,15%), composés de couleur orangée impliqués dans la vision et le retardement du

vieillessement. Par leur apport de phytostérols, dont elles sont particulièrement riches (970 et 220 mg/100g respectivement pour blé et maïs), les huiles de germes sont impliquées dans la réduction du cholestérol sanguin et du taux de LDL (lipoprotéine de basse densité), paramètres liés aux maladies cardio-vasculaires et au cancer du côlon. [51]

I.2.4.2.2 La fraction soluble

Les composés précédemment cités sont naturellement présents ou résultent de l'évolution naturelle des huiles (sous l'action d'enzymes, par exemple). Mais d'autres composants minoritaires peuvent également être introduits involontairement tout au long de la chaîne de production (et de consommation) par différents facteurs, tels que :

- L'environnement et les conditions climatiques (traces de polychlorobiphényles, de dioxine, de métaux lourds) ;
- La protection des cultures (résidus des produits phytosanitaires) ;
- Le séchage insuffisant des graines oléagineuses (mycotoxines) ;
- Leur stockage en vrac et leur transport (insecticides de traitement des silos) ;
- L'extraction (hexane résiduel) ;
- Leur utilisation (bouteille entamée, cuisson), les huiles sont sujettes à des dégradations chimiques (lumière, oxygène, température), donnant par exemple des composés d'oxydation responsables de la flaveur rance ;
- Le raffinage et l'hydrogénation éventuelle (acides gras à double liaisons C=C en configuration « trans », traces de catalyseur à base de nickel) ;
- Les emballages (monomères, solvants et additifs). [51]

I.2.5 Les différentes huiles commercialisées en Algérie et leur composition

Il existe sur le marché algérien différentes marques d'huiles végétales alimentaires, qu'elles soient pures (huile de soja et de tournesol) ou mélangées, celles-ci sont utilisées pour l'assaisonnement, la cuisson ou la friture :



Figure I.10: Différentes huiles commercialisées en Algérie.

Tableau I. 1: Composition des huiles commerciales en Algérie

L'huile	Sa composition (%)
AFIA	100% Maïs
ELIO	100% Soja
FLEURIEL	100% Tournesol
LABELLE	100% Soja

I.2.6 Les huiles végétales alimentaires principales

I.2.6.1 Huile de Soja

Le soja est la principale graine oléagineuse produite dans le monde, en raison de ces caractéristiques agronomiques, sa protéine de haute qualité et sa précieuse huile comestible.

Elle fournit plus de la moitié de toutes les graines oléagineuses produites dans le monde.

Les États-Unis se classent au premier rang pour la production de soja (8,24 millions de tonnes), suivis de Brésil, Argentine, Chine et UE-15 (4,28, 3,28, 3,26 et 2,87 millions de tonnes, respectivement). La production de soja et d'huile de soja est motivée par le besoin de tourteau de protéines de soja, qui est largement utilisé dans le commerce d'aliments pour volailles, porcs et bovins. L'huile de soja représentait 80 à 90 % de consommation totale d'huile comestible aux États-Unis (USDA-NASS) en 1998 en raison de sa disponibilité et ses nombreuses caractéristiques souhaitables, y compris la composition et propriétés fonctionnelles. L'huile de soja est l'huile végétale prédominante produite dans le monde. [52]

I.2.6.2 Huile de Tournesol

L'huile de tournesol est l'une des huiles végétales les plus populaires et dans certains pays, elle est préférée aux huiles de soja, de coton et de palme. Malheureusement le tournesol est cultivé uniquement dans des zones géographiques limitées et il est donc sous concurrence pression des autres cultures régionales. Le tournesol (nom botanique : *Helianthus*) est une plante originaire des Amériques, et elle a été domestiquée bien avant l'arrivée des explorateurs européens. Il était d'une importance considérable pour les indigènes populations du Nouveau Monde, qui utilisait le repas pour faire un aliment semblable à du pain et l'huile à des fins médicinales. Le tournesol (*Helianthus annuus*) a été introduit en Europe par les Espagnols au XIV^e siècle. Sa culture s'est rapidement propagée en Russie, où elle a reçu une large acceptation. Des études systématiques sur la sélection végétale en Russie ont commencé à Kharkhov en 1910 et étendu à Kruglik (1912) et Saratov (1913). Ces études ont été axées sur la sélection pour améliorer le rendement en huile et pour d'autres caractères agronomiques, tels que comme résistance supérieure aux insectes. Diverses variétés de tournesol à haute

teneur en huile ont été produites à partir de ces expériences, dont plusieurs ont été introduites aux États-Unis et au Canada en 1960. [52]

I.2.6.3 Huile de Maïs

Contrairement à la plupart des autres huiles végétales, l'huile de maïs est obtenue à partir de graines qui ne contiennent que 3 à 5 % d'huile. L'obtention d'huile directement à partir des grains est techniquement possible, mais « l'huile de grains de maïs » serait coûteuse à produire, en raison des faibles niveaux d'huile dans les grains. Parce que les grains de maïs contiennent des niveaux élevés d'amidon (60–75%), un procédé de « broyage humide » a été développé pour isoler pur efficacement l'amidon des grains de maïs. Le premier moulin à maïs humide aux États-Unis a démarré pour produire de l'amidon de maïs en 1842, et en 1860, plusieurs moulins à maïs humides étaient en opération. Au cours du broyage humide industriel, le non-amidon parties de l'amande sont séparées en quatre fractions : solubles dans l'eau de trempage (environ 7 %), fibres (environ 10 %), farine de gluten de maïs (environ 6 %) et germe (environ 7 %). Les solubles dans l'eau de trempage et les fractions de fibres sont mélangés pour produire un aliment pour animaux appelé « corn gluten feed », qui contient environ 21 % de protéines et 60 à 70 % de fibres. La teneur élevée en fibres limite son utilisation principalement pour l'alimentation des ruminants. La farine de gluten de maïs contient environ 60% protéines et faible teneur en fibres (<1 %), et constitue un aliment de qualité supérieure pour les non-ruminants (volaille et porcs). Le germe de maïs est riche en huile (>30%), et est à l'origine de toutes les l'huile de maïs qui pourrait plus précisément être appelée « huile de germe de maïs ». Les États-Unis produisent 57 % de l'approvisionnement mondial en huile de maïs. [52]

I.2.6.4 Huile d'olive

Parmi les huiles végétales alimentaires, l'huile d'olive occupe un rang privilégié notamment par le fait que cette huile, soit consommée surtout à l'état vierge.

L'huile d'olive est le produit méditerranéen idéal. Elle est la principale source de matières grasses du régime méditerranéen qui sont bien connus pour leurs effets bénéfiques sur la santé humaine. L'huile d'olive est une huile de table qui est issue d'un fruit sans passé par les étapes de raffinage. En effet, selon les normes officielles, l'huile d'olive est obtenue à partir du fruit de l'olivier et seulement par de procédés physiques. Afin de lui permettre de conserver tous ses antioxydants car ils ne vont pas être éliminés lors de ce procédé. [46]

I.2.7 Les propriétés physico-chimiques des huiles végétales

I.2.7.1 Indice d'iode (II)

L'indice d'iode (II) est un indicateur du nombre d'insaturations dans la matière grasse.

L'indice d'iode représente le nombre de grammes d'iode réagissant avec 100 g d'huile et donne une indication de la capacité de l'huile végétale à sécher en présence d'oxygène dans l'air.

Le processus de séchage est la formation d'un film élastique dû à l'oxydation et polymérisation où l'huile végétale passe de l'état liquide à l'état solide. [53]

I.2.7.2 Indice d'acide (IA)

L'indice d'acide (IA) est défini comme le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaires pour neutraliser les acides gras libres présents dans un gramme d'huile.

I.2.7.3 Indice de saponification (IS)

L'indice de saponification (IS) est défini comme le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaires pour saponifier les triglycérides présents dans un gramme d'huile.

I.2.7.4 La viscosité

La viscosité est une propriété importante dans l'écoulement des fluides, le fonctionnement de l'unité de transfert de chaleur, etc. Pourrait être défini comme la résistance de l'huile à l'écoulement [33]. Viscosité des huiles végétales augmente avec la longueur des chaînes des acides gras, triglycérides et diminue avec l'insaturation. Acides monoinsaturés (C18:1) et polyinsaturés (C18:2) apportent une grande contribution aux comportements d'écoulement des huiles végétales. Diminution de la viscosité a été observée avec une portion croissante de C18:2 et une portion décroissante de C18:1. La viscosité est mieux liée aux graisses polyinsaturées qu'aux graisses monoinsaturées.

La relation était linéaire et montrait que plus la chaîne était longue du groupe acyle gras, plus l'huile est visqueuse. [53]

I.2.7.5 Point de fumée

C'est la température à partir de laquelle les huiles ou les graisses émettent des fumées de façon continue. A cette température ces produits commencent à se décomposer et se dénaturer la substance donne ainsi un mauvais goût. C'est pourquoi le point de fumée d'une huile ou d'une graisse est un élément important pour la friture. En effet, la valeur du point de fumée exige la température et par conséquent l'utilisation possible d'une matière grasse (par exemple, la friture à très haute température nécessitera une matière grasse avec un très haut point de fumée). [54]

I.2.8 Utilisation des huiles végétales

Les huiles ont des compositions et des propriétés différentes. Leurs intérêts et leurs usages sont donc complémentaires. Les huiles riches en acides gras mono insaturés sont résistantes à la cuisson: olive, arachide, en particulier. L'huile d'olive, par la diversité et la complexité de ses arômes, et du fait de ses composés mineurs, à un intérêt particulier sur le plan nutritionnel à être consommée crue.

Les huiles riches en acides gras polyinsaturés oméga 6, de type huile de tournesol, ont un usage mixte, cuisson et assaisonnement; ce sont souvent de bonnes sources de vitamine E. L'huile d'argane vierge est riche en acide gras oléique, linoléique, composés mineurs ainsi son arôme de noisette. Elle a non seulement attiré les fabrications de cosmétique, car elle est réputée pour ses propriétés hydratantes, régénérantes et antirides, mais elle a également séduit les grands chefs par sa finesse et son goût unique.

Les huiles riches en acide alpha-linolénique, telles que colza, noix, soja et germe de blé, permettent d'accroître la consommation de cet acide gras grâce à son effet nutritionnel. L'huile de colza convient parfaitement à l'assaisonnement. Les huiles riches en acides gras saturés. Elles sont très stables au chauffage, sont peu ou pas oxydables, c'est le cas de l'huile de palme. Son point de fusion s'élève et sa stabilité lui permet des usages technologiques multiples. [48]

I.2.9 Les huiles végétales usagées

I.2.9.1 Définition

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. [55]

I.2.9.2 La friture

La friture est l'une des plus anciennes méthodes de préparation des aliments. Elle améliore la qualité sensorielle des aliments par la formation de composés aromatiques, une couleur, une croûte et une texture attrayantes, toutes très appréciées des consommateurs. Cependant, le niveau élevé de graisses incorporées est un résultat indésirable, augmentant l'apport calorique. [9]

La friture est un procédé rapide mettant en jeu le transfert simultané de chaleur et de matières (de direction opposée) au sein d'un matériau. Finalement, à partir d'un produit brut, la friture combine en une seule étape, déshydratation et cuisson, avec la gélatinisation de l'amidon, la

dénaturation des protéines, l'aromatisation et la coloration via les réactions de Maillard et l'entrée d'huile. [56]

I.2.9.2.1 Les différents types de friture

Il existe deux types de friture, lesquels se différencient par le rapport entre la surface du bain et le volume d'huile.

- **La friture plate** : ce type de friture consiste à mettre en contact une partie de la surface de la matrice alimentaire avec une faible quantité de matière grasse. La friture plate (à usage ménager) se réalise à la poêle et utilise des corps gras variés (beurre, margarine, ou diverses huiles). Le corps gras dans ce cas est recommandé à usage unique.
- **La friture profonde** : ce type de friture consiste à l'immersion totale de la matrice alimentaire dans un bain de matière grasse pendant un temps variable mais limité. Le corps gras dans ce type de friture peut être utilisé plusieurs fois. [57]

I.2.9.3 Réactions d'altérations des huiles de fritures :

En raison de la température élevée et de la durée prolongée utilisée pour les fritures répétées, les huiles sont progressivement dégradées par une série complexe de réactions chimiques, notamment l'oxydation, l'hydrolyse et la polymérisation. [46]

I.2.9.3.1 L'oxydation

Trois types d'oxydation ont lieu dans l'huile frite telle qu'auto-oxydation, oxydation thermique et oxydation photosensibilisée.

L'oxydation par combinaison directe avec l'oxygène à température ordinaire est appelée auto-oxydation. Il en résulte le rancissement de l'huile, qui provoque une odeur et une saveur désagréables due à la dégradation oxydative ou hydrolytique de l'huile.

L'oxydation thermique se produit en raison du chauffage à haute température supérieure à 180°C. Le taux d'oxydation thermique est plus rapide que l'auto-oxydation. [58]

L'oxydation thermique est une réaction en chaîne radicalaire en trois étapes. Il y a tout d'abord la formation des radicaux lipidiques, soit l'initiation, puis la propagation de la formation des peroxydes et finalement la terminaison, soit la formation de produits non-radicalaires. Ainsi, cette réaction peut se produire en continue jusqu'à ce qu'un substrat l'arrête. [59]

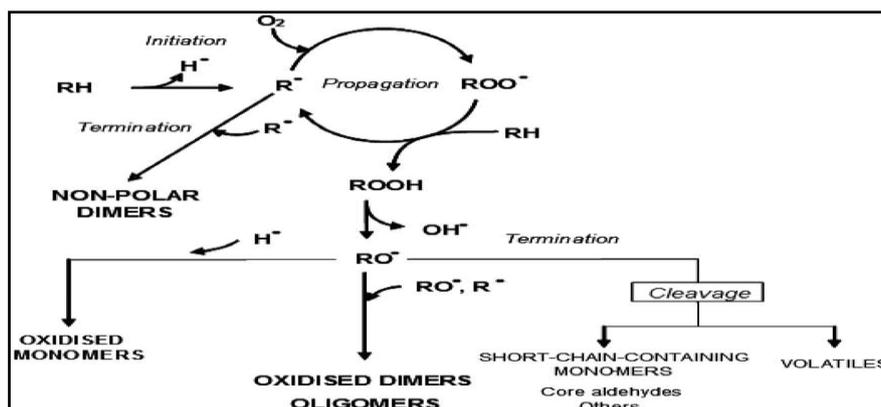


Figure I.11: Schéma simplifié du mécanisme de l'oxydation thermique. [58]

I.2.9.3.2 L'hydrolyse

Lorsque les aliments sont frits dans de l'huile chauffée, l'humidité forme de la vapeur, qui s'évapore avec une action bouillonnante et diminue progressivement au fur et à mesure que les aliments sont frits. L'eau, la vapeur et l'oxygène déclenchent les réactions chimiques dans l'huile de friture et les aliments. L'eau, un nucléophile faible, attaque la liaison ester des triacylglycérols et produit des di- et monoacylglycérols, du glycérol et des acides gras libres. [60]

La réaction d'hydrolyse est plus fréquente dans les huiles riches en acide gras insaturée à chaîne court plutôt que dans les huiles riche en acide gras saturé à chaîne longue, car l'AGI à chaîne court est plus soluble dans l'eau que les AGS à chaîne longue. [58]

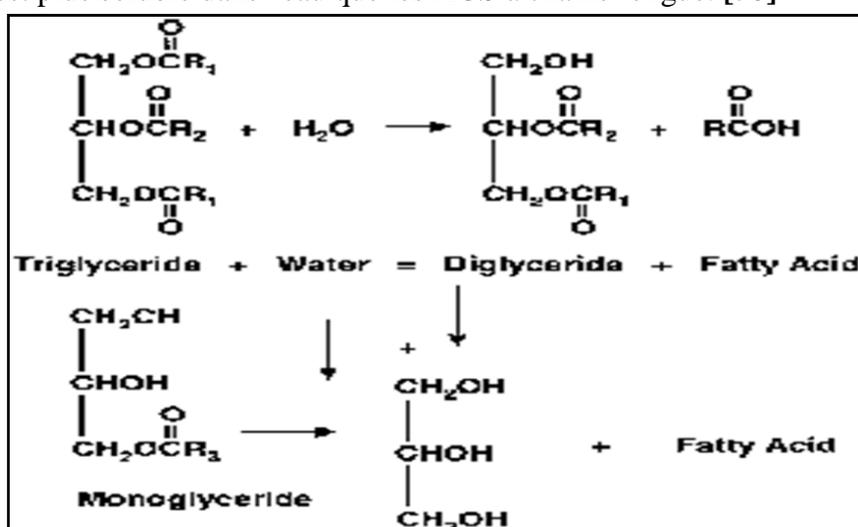


Figure I.12: La réaction d'hydrolyse dans l'huile de friture. [61]

I.2.9.3.3 La 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 (Figure II.7). 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. [59]

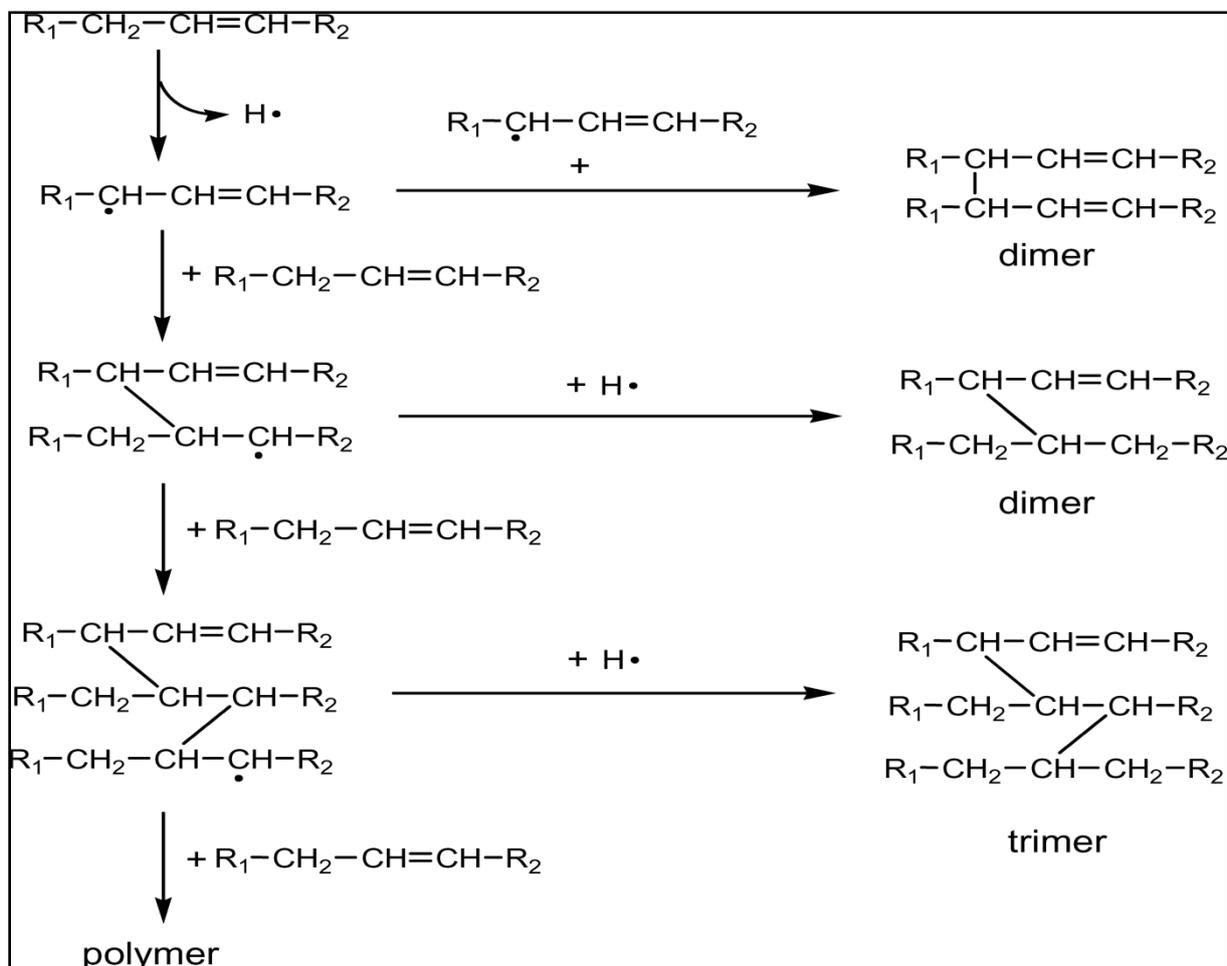


Figure I.13: Formation de polymères acycliques à partir d'acide oléique pendant la friture. [60]

I.2.10 L'impact environnemental des huiles de friture

I.2.10.1 Impacts sur le système aquatique

Après avoir été déversées sur les surfaces du sol, l'huile usagée peut se déplacer et éventuellement s'infiltrer dans les plans d'eau. Lorsque l'huile s'infiltré à travers le sol et dans les plans d'eau comme les lacs, les ruisseaux et les rivières, les eaux souterraines sont contaminées.

Ses effets sur les systèmes aquatiques comprennent la formation de pellicules ou d'éclats microscopiques à la surface de l'eau, ce qui réduit la quantité de pénétration d'oxygène

nécessaire aux poissons et aux autres formes de vie aquatiques qui composent la chaîne alimentaire. Le biote aquatique va inévitablement suffoquer et périr à mesure que la pénétration d'oxygène dans l'eau diminue. Selon le degré de contamination de l'eau, cette forme de pollution peut aussi la rendre impossible à boire. [62]

I.2.10.2 Impacts sur les sols et les plantes

L'huile de cuisson usagée contient des hydrocarbures qui peuvent rendre la terre plus toxique et moins fertile et productive.

Les déchets d'huile de cuisson laissés sur le sol peuvent entraîner l'inactivité des microorganismes, ce qui peut entraîner une mauvaise aération et rendre le sol impacté plus semblable à de la poussière.

La majorité des composants d'hydrocarbures à haut poids moléculaire de l'huile adhèrent souvent à la surface du sol. La contamination des sols par les huiles usées entraîne une diminution considérable de l'humidité du sol, ce qui inhibe sévèrement les activités de la catalase et de la déshydrogénase du sol, retarde la germination des graines et réduit la croissance des plantes. [62]

I.2.10.3 Valorisation des huiles usagées

Les huiles usagées sont collectées dans de nombreux pays par des organismes indépendants afin de protéger l'environnement. Après collecte, les huiles usagées issues de diverses sources sont mélangées entre elles et présentent suivant les approvisionnements, une composition chimique ainsi que des qualités nutritionnelles et sanitaires extrêmement variables. Après collecte, ces matières grasses sont débarrassées de l'eau et des éléments solides. Le produit ainsi obtenu est appelé Matière Première Secondaire (MPS). Cette Matière Première Secondaire sert de combustible, par exemple en cimenterie, voire de biocarburant pour les moteurs diesel (après transestérification).

Ainsi la valorisation des MPS permet une traçabilité complète des huiles alimentaires usagées qui, n'étant plus considérées comme des déchets, sont ensuite transformées en biodiesel ou en autres ressources utiles à grandes valeurs ajoutées. Un litre de Matière Première Secondaire permet de produire un litre de biodiesel. [63]

I.3 Généralités sur les plans d'expériences

I.3.1 Introduction

Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles. [64]

Ils sont applicables à de nombreuses disciplines et à toutes les industries à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt, y , et des variables, x_i . Il faut penser aux plans d'expériences si l'on s'intéresse à une fonction du type :

$$Y = f(x_i)$$

Avec les plans d'expériences on obtient le maximum de renseignements avec le minimum d'expériences. Pour cela, il faut suivre des règles mathématiques et adopter une démarche rigoureuse. [65]

La compréhension de la méthode des plans d'expériences s'appuie sur deux notions essentielles, celle d'espace expérimental et celle de modélisation mathématique des grandeurs étudiées. [66]

Le succès de la démarche originale des plans d'expériences réside dans la possibilité d'aboutir aux résultats escomptés et d'interpréter ces résultats avec un effort minimal sur le plan expérimental. [67]

I.3.2 Définition des plans d'expérience

Les plans des expériences (PEX) est une branche de la statistique appliquée axée sur l'utilisation de la méthode scientifique pour la planification, la réalisation, l'analyse et l'interprétation de données issues d'essais ou d'expériences contrôlés. Les plans d'expériences est une méthodologie mathématique utilisée pour planifier et mener efficacement une étude scientifique qui modifie simultanément les variables d'entrée (X) appelées Facteurs afin de révéler leurs effets sur une variable de sortie (ou plusieurs) (Y) appelée Réponse. [68]

Le terme " plans d'expériences" vient de l'anglais "Design of Experiments" qui se traduit par "conception des expériences". [69]

Les plans d'expériences constituent « un essai technologique d'utilisation maximale des données ». [70]

I.3.3 But et domaine d'utilisation

Les plans d'expériences sont utilisés dans les études industrielles en recherche développement. Ils interviennent dans de nombreux domaines industriels. On peut notamment citer :

- Industries chimiques, pétrochimiques et pharmaceutiques

- Industries mécaniques et automobiles
- Industries métallurgiques

Leur utilisation vise aux buts suivants :

- Détermination des facteurs clés dans la conception d'un nouveau produit ou d'un nouveau procédé
- Optimisation des réglages d'un procédé de fabrication ou d'un appareil de mesure
- Prédiction par modélisation du comportement d'un procédé Les plans d'expériences s'inscrivent dans une démarche générale d'amélioration de la qualité. [67]

I.3.4 Principe des plans d'expériences

La technique des plans d'expériences va permettre de répondre à nos exigences. En effet, son principe consiste à faire varier simultanément les niveaux d'un ou 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, c'est-à-dire une grandeur utilisée comme critère et en permettant de modéliser facilement les résultats. [71]

I.3.5 Terminologie

I.3.5.1 Facteur

Les facteurs sont les variables que l'on désire étudier et qui sont supposées avoir une influence sur le système. Ils peuvent être quantitatifs ou qualitatifs, continus ou discrets, contrôlables ou non contrôlables. Généralement, on prend en compte les facteurs caractérisés par une seule variable naturelle qualitative ou quantitative que l'on contrôle. Les facteurs sont limités par deux bornes, inférieure (bas) et supérieure (haut). On désigne le niveau bas par le signe (-1) et le niveau haut par le signe (+1). [72]

On distingue plusieurs types de facteurs :

- **Les facteurs continus** : ils peuvent adopter toutes les valeurs numériques réelles d'un intervalle [borneinf – bornesup]. Par exemple : la pression, la longueur, la concentration, le temps d'agitation, la température...etc. [66]
- **Les facteurs discrets** : ils ne peuvent prendre que des valeurs particulières qui ne sont pas forcément numériques. On peut représenter un facteur discret par une lettre ou un nom, par exemple, on peut s'intéresser aux couleurs d'un produit : bleu, rouge, jaune...etc. [66]

- **Les facteurs ordonnables** : il s'agit des facteurs discrets que l'on peut mettre dans un ordre logique (premier, deuxième et troisième, ou grand, moyen et petit...etc.). [73]
- **Les facteurs booléens** : sont des facteurs discrets qui ne peuvent prendre que deux valeurs : ouvert ou fermé, blanc ou noir, haut ou bas...etc. [74]

I.3.5.2 Réponses

Une réponse expérimentale est une manifestation mesurable que l'on observe lorsque l'on fait varier les paramètres étudiés. Un phénomène peut être éventuellement décrit par plusieurs réponses expérimentales. [75]

I.3.5.3 Domaine d'étude

Une interprétation géométrique permet de mieux comprendre la construction des plans d'expériences et de mieux interpréter les résultats. Lorsqu'il y a n facteurs, il faut raisonner dans des espaces à n dimensions. Pour fixer les idées, on prend l'exemple de deux facteurs x et y à deux niveaux (+1) et (-1). Le domaine expérimental est le plan x - y dans lequel toutes les valeurs de x et de y sont possibles. Mais, en général, un expérimentateur limite les variations des facteurs étudiés. On appelle domaine d'étude tous les points de la surface délimitée par les niveaux bas et haut de chaque facteur. [76]

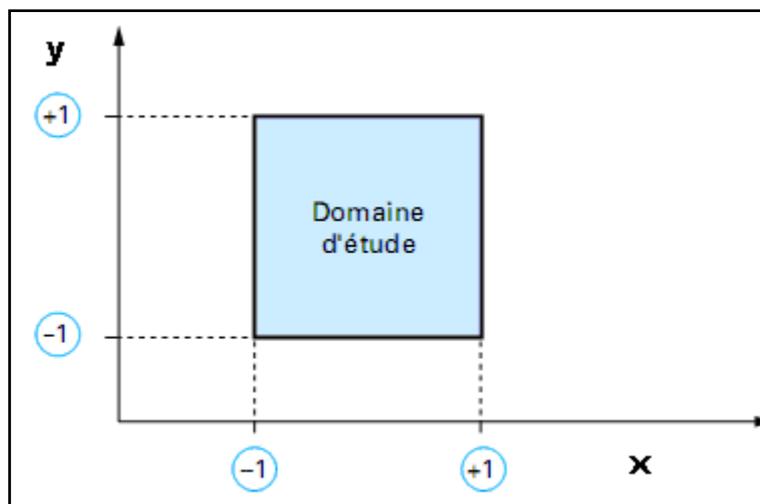


Figure I.14 : Définition de domaine d'étude. [76]

I.3.5.4 Surface de réponse

A chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. A 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, 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. [77]

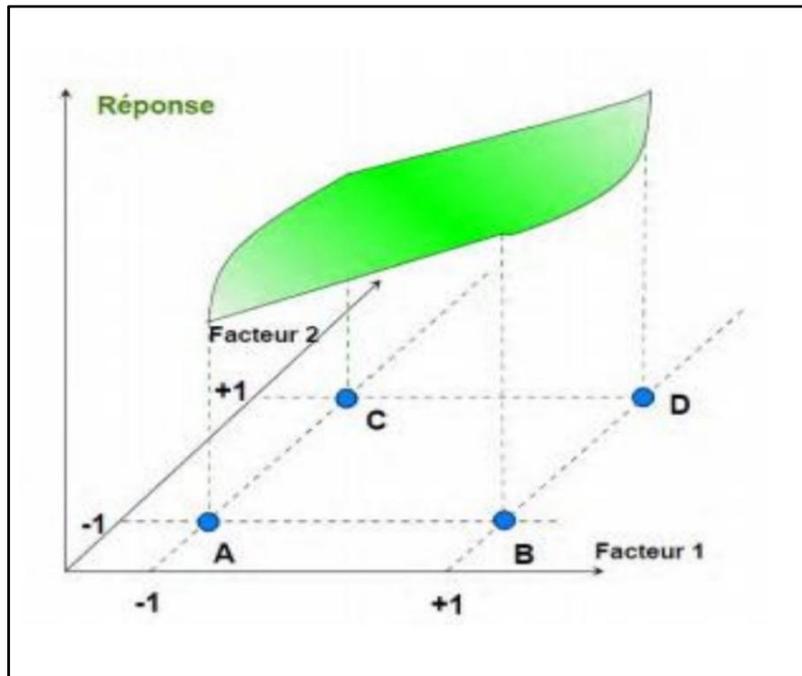


Figure I.15 : Surface de réponse. [66]

I.3.5.5 Matrice d'expérience

La matrice d'expérience est un objet mathématique qui représente, sous forme codée ou non codée, 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 formé correspond à la valeur des niveaux que prend la $j^{\text{ème}}$ variable à l' $i^{\text{ème}}$ expérience. [78]

I.3.6 Principaux avantages des plans d'expériences

Pour conclure cette introduction nous pouvons résumer les principaux avantages de cette méthode par rapport aux méthodes traditionnelles d'expérimentation :

- Possibilité d'étudier un très grand nombre de facteurs ;
- Détection des éventuelles interactions entre facteurs ;
- Modélisation très aisée des résultats ; [79]
- La minimisation du nombre nécessaire d'expériences (gain en temps et en coût financier) ;
- Une précision optimum des résultats. La méthode des plans d'expériences permet une interprétation rapide et sans équivoque en fournissant un modèle expérimental précis du système étudié. [80]

I.3.7 Les différents types de plans d'expériences

Il existe trois grandes familles de plans d'expériences, plans de mélange, plans de criblage et plans de modélisation ou surfaces de réponses.

I.3.8 Plans de mélanges

Les plans de mélange sont des plans particuliers adaptés à l'étude des facteurs dépendants. Ils sont principalement utilisés pour l'étude de l'influence des proportions des constituants d'un produit sur une réponse donnée. [77]

I.3.9 Plans de criblage

L'objectif de ces plans est de découvrir les facteurs les plus influents sur une réponse donnée. Aucune relation précise entre les variations des facteurs et celle de la réponse n'est établie. Parmi les plans proposés : plans factoriels complets à deux niveaux, plans factoriels fractionnaires et plans de Plackett-Burman. [81]

I.3.9.1 Plans factoriels complets à 2 niveaux

Les plans factoriels complets en tant que plans d'expériences sont issus des travaux de R.A. Fischer. Chaque facteur a 2 niveaux. On aura donc 2^k (k est le nombre de facteurs) essais au total. Un plan factoriel permet d'estimer, non seulement les effets des facteurs ($A, B, C\dots$), mais également toutes leurs interactions deux à deux, trois à trois, ..., jusqu'à $A.B.C.D.E\dots$, qui fait intervenir les k facteurs de l'étude. [82]

Les avantages des plans factoriels complets sont nombreux et nous n'en citerons que les principaux :

- Comme chaque facteur ne prend que deux niveaux les essais sont faciles à contrôler et les risques d'erreurs sont minimisés.
- Les plans factoriels complets sont des plans d'expériences optimaux qui étudient toutes les combinaisons possibles des niveaux des facteurs traités et qui nous garantissent les meilleurs résultats.
- La modélisation mathématique est immédiate.
- Les résultats obtenus avec un premier plan peuvent être utilisés en partie ou en totalité soit, pour explorer une zone du domaine expérimental soit, pour établir un modèle mathématique de degré plus élevé.

Le seul inconvénient de ces plans est qu'ils obligent à faire beaucoup d'essais. Par exemple, pour étudier simplement sept facteurs il faut réaliser 128 expériences. Cependant, de nombreuses interactions sont nulles et certains facteurs sont sans influence. C'est pourquoi les plans factoriels fractionnaires ont été développés. [76]

I.3.9.2 Plans fractionnaires à deux niveaux

Les plans fractionnaires permettent de réduire la charge expérimentale en focalisant l'attention sur les effets les plus intéressants puisqu'en physico-chimie et comme dans

beaucoup d'autres domaines les interactions d'ordre 2 (A.B, A.C, B.C) et au-delà (A.B.C) sont bien souvent négligeables.

Lorsque le nombre de facteurs augmente, la solution proposée par les plans fractionnaires, consiste à utiliser pour l'étude de k facteurs les matrices des effets des plans complets 2^{k-1} , ou 2^{k-2} , ..., ou 2^{k-p} . Les plans fractionnaires sont appelés pour cette raison plans 2^{k-p} . [82]

Les plans fractionnaires sont alors indispensables pour réduire le nombre d'essais.

Ils sont basés sur la théorie des alias que nous allons présenter ci-dessous à partir d'un exemple simple à 3 facteurs.

Le modèle mathématique de la réponse d'un plan factoriel complet à 3 facteurs comporte 8 coefficients :

$$Y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + a_{12} x_1 x_2 + a_{13} x_1 x_3 + a_{23} x_2 x_3 + a_{123} x_1 x_2 x_3$$

Si on effectue 4 essais, on obtient un système de quatre équations à 8 inconnues. Pour réduire le nombre des inconnues, on introduit 4 contrastes (l_0, l_1, l_2, l_3), les coefficients sont aliasés dans les contrastes. On adopte le modèle [83] :

$$y = l_0 + l_1 x_1 + l_2 x_2 + l_3 x_3$$

Avec:

$$l_0 = a_0 + a_{123},$$

$$l_1 = a_1 + a_{23},$$

$$l_2 = a_2 + a_{13},$$

$$l_3 = a_3 + a_{12}$$

Dans un plan factoriel fractionnaire, les effets principaux sont toujours aliasés avec des interactions.

I.3.9.3 Les plans de Plackett-Burman

R.L. Plackett et JP. Burman ont publié leur étude en 1946 dans Biometrika. Ils expliquent comment construire des plans permettant d'étudier un grand nombre de facteurs avec peu d'essais. Ils attribuent deux niveaux à chaque facteur et supposent que toutes les interactions entre facteurs sont négligeables devant les effets principaux [82]. Le plan de Plackett-Burman est basé sur la matrice d'Hadamard qui présente les propriétés suivantes [84]:

- les éléments sont +1, -1 ;
- les matrices sont carrées et possèdent un nombre de ligne (ou de colonne) égale à 2 ou un multiple de 4 ;
- ces matrices sont orthogonales, c'est-à-dire que le produit scalaire de deux lignes (ou colonne) est à égale à zéro.

L'inconvénient remarquable concernant les plans fractionnaires est la faiblesse dans l'hypothèse de linéarité des variables (la variation de la réponse est linéaire lorsque le facteur passe du niveau -1 au niveau +1). La modélisation mathématique n'est qu'une première approximation du modèle physique réel. Il faut passer à des plans contenant un plus grand nombre de niveaux par facteurs pour obtenir des modèles du second degré. [82]

I.3.10 Plans de modélisation

L'objectif de ce plan est de trouver la relation mathématique du second degré qui lie les réponses mesurées aux facteurs. Elle est du type [75] :

$$Y = b_0 + \sum b_i x_{ik} + \sum \sum b_{ij} x_{ik} x_{jk} + \sum b_{ik} x_{ik}^2 + \xi_k$$

Les plans factoriels complets sont également utilisables pour la modélisation mais, étant donné qu'il n'y a que deux niveaux par facteur, seuls des modèles du premier degré peuvent être utilisés. L'intérêt de ces plans est de faciliter le développement séquentiel d'une étude.

On peut commencer par un plan factoriel et poursuivre l'expérimentation par un plan étoile.

On aboutit alors à un plan composite interprétable à l'aide d'un modèle du deuxième

Degré. [81]

Il existe plusieurs types de plans du second degré, les plus employés sont :

- Les plans de Doehlert
- Les plans composites centrés
- Les plans de Box-Behnken

I.3.10.1 Les plans de Doehlert

Les points d'expériences des plans proposés par David H. Doehlert en 1970 remplissent de manière uniforme l'espace expérimental. Pour deux facteurs, les points expérimentaux sont situés aux sommets d'un hexagone régulier et il y a un point au centre. Ayant sept points expérimentaux, ce plan permet de calculer au moins sept inconnus, donc sept coefficients. Comme les points expérimentaux sont régulièrement répartis dans l'espace expérimental, il sera facile d'étendre le plan vers n'importe quelle direction de l'espace en ajoutant des points qui seront, eux aussi, régulièrement répartis.

Ces plans permettent également l'introduction facile de nouveaux facteurs. Les nouvelles expériences viendront compléter les premières et aucune expérience ne sera perdue. Le seul inconvénient est de maintenir les facteurs non étudiés à une valeur constante (niveau 0) pendant l'étude des facteurs actifs. [76]

I.3.10.2 Les plans composites centrés

Les plans composites présentent trois parties :

- Les deux niveaux (-1, +1) du plan factoriel complet, 2^f expériences (f , nombre de facteurs).
- Les deux niveaux (- α , + α) du plan étoile, 2^f expériences.
- Le point au centre du domaine d'étude.

Le nombre total de N essais à réaliser pour f facteur est donné par la relation suivante :

$$N = 2^f + 2^f + 1$$

La valeur de α doit être égale à : $\alpha = (2^f)^{1/4}$

Ces plans présentent l'avantage de se prêter au déroulement séquentiel d'une étude et d'exiger un nombre d'expériences relativement peu élevé. Le plan composite pour 3 facteurs possède 15 expériences. [76]

I.3.10.3 Plan de Box-Behnken

I.3.10.3.1 Définition

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 d'étude des k premiers facteurs en se réservant la possibilité d'en ajouter de nouveaux sans perdre les résultats des essais déjà effectués. [85]

Les points expérimentaux sont au milieu des arêtes de chacun des côtés du cube. Ce plan comporte douze essais auxquels on peut ajouter un (ou plusieurs) point central. Dans la pratique on réalise souvent 3 ou 4 points au centre. [86]

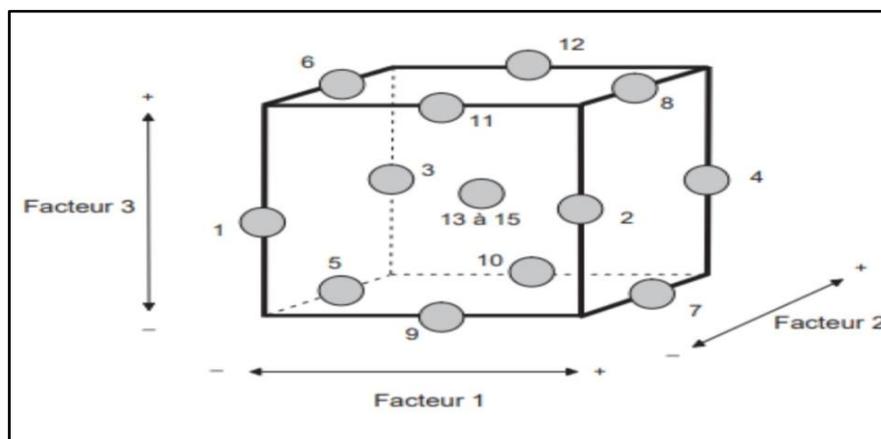


Figure I.16 : Plan de Box Behnken pour 3 facteurs. [76]

Tableau I.2: Matrice de plan Box Behnken.

N° essai	X ₁	X ₂	X ₃
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
13 - 15	0	0	0

I.3.10.3.2 Propriétés des plans de Box-Behnken :

Les plans de Box-Behnken possèdent les propriétés suivantes :

- Ils nécessitent 3 niveaux pour chacun des facteurs ; -1, 0 et +1 pour assurer la condition d'orthogonalité.
- Ils possèdent la propriété de séquentialité. [69]
- L'erreur sur les coefficients du modèle à une constante près.
- L'erreur sur les réponses prédites.
- La fonction de variance indiquant la répartition de l'erreur de prédiction dans le domaine d'étude. [89]

I.3.10.3.3 Avantage du modèle de Box-Behnken :

Le modèle de Box-Behnken (BBD) présente donc l'avantage d'être moins coûteux en temps (nombre d'essais réduits) et ressources à investir pour l'expérimentation. Le modèle de BB ne permet pas de tester les traitements pour lesquels tous les facteurs sont placés simultanément à leur niveau élevé ou bas. La matrice de Box-Behnken minimise donc les combinaisons situées dans les extrémités du domaine de variation des facteurs où l'on observe en général une réponse non satisfaisante (réponse élevée ou faible). Ceci peut être avantageux lorsque les points situés sur les coins du cube représentent des combinaisons de niveaux de facteurs qui sont chères ou impossible de tester en raison des contraintes physiques du processus. [88]

Il a été utilisé, dans plusieurs branches de la chimie (chimie analytique, spectrophotométrie, chromatographie etc....) dans le but d'optimiser plusieurs processus chimique et physique, en microbiologie et en phytopathologie le plan de BB est utilisé pour évaluer l'influence des facteurs environnementaux sur la croissance des micro-organismes agroalimentaires. [86]

I.3.11 L'analyse statistique

L'analyse statistique permet de déduire aisément les caractéristiques essentielles de cette modélisation et d'évaluer la qualité du modèle mathématique. [88]

Cette technique permet ainsi de connaître [88] :

- Les réponses dans tous les domaines d'étude, pour effectuer les analyses de variance, pour tracer les courbes d'isoreponses, pour construire les surfaces de réponses et pour déterminer les zones d'intérêt.
- Les coefficients associés aux différents monômes du modèle.
- Les résidus traduisant les écarts entre les valeurs mesurées et celle calculées.

I.3.11.1 L'analyse de la variance

L'analyse de la variance est appelée « *Analysis of Variance* » dans la littérature anglo-saxonne, son appellation est couramment abrégée en ANOVA. [89]

L'analyse de la variance est un outil essentiel dans la détermination de la signification d'un effet ou d'un modèle mathématique. L'analyse de la variance permet de calculer l'écart total entre les différentes mesures Y_i du plan d'expériences et la moyenne de ces mesures [88].

Cet écart se décompose en deux composantes :

- **L'écart de régression** : est modélisable par le modèle mathématique.
- **L'écart résiduel** : n'est pas modélisable. Celui-ci est considéré comme une erreur, il permet de comparer la réponse calculée expérimentalement et la même réponse modélisée. Cet écart est la somme de deux composantes, l'erreur expérimentale pure σ_i et l'erreur ajustement Δ_i .

L'analyse de la variance permet de comparer les variances des valeurs calculées par le modèle et les résidus. Cette analyse constitue un test statistique (test de Fischer-Snedcor) et elle fournit les réponses aux deux questions suivantes :

- Est-ce que le modèle nous apporte quelque chose ? La régression est-elle significative ? Explique-t-elle en grande partie les variations observées de y_i ? C'est le test de signification globale de la régression que nous appellerons le **test de validation 1**.
- Est-ce que le modèle représente bien le phénomène ? Si oui, le modèle introduit un biais acceptable. Sinon, il convient d'en chercher un autre. La première validation concerne donc l'analyse des résidus du modèle. Nous appellerons cette étape, le **test de validation 2**. [90]

Tableau I. 3: Analyse ANOVA sur l'ajustement du modèle. [76]

	Somme des carés notée (SS)	Degré de liberté noté (ν)	Variance (%) Notée (V)	F	P
Ecart total	$SS_{tot} = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{Y})^2$	$\nu = n - 1$	$V_{tot} = \frac{SS_{tot}}{\nu_{tot}}$	-	-
Ecart résiduel	$SS_{res} = \sum_{i=1}^n (\eta_i - y_i)^2$	$\nu_{res} = n - \nu$	$V_{res} = \frac{SS_{res}}{\nu_{res}}$	F ₁	P ₁
Ecart de régression	$SS_{reg} = SS_{tot} - SS_{res}$	$\nu_{reg} = p - 1$	$V_{reg} = \frac{SS_{reg}}{\nu_{reg}}$		
Ecart expérimental pur	$SS_{exp} = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{Y})^2$ (au centre)	$\nu_{exp} = n_0 - 1$	$V_{exp} = \frac{SS_{exp}}{\nu_{exp}}$	F ₂	P ₂
Ecart d'ajustement	$SS_{aju} = SS_{res} - SS_{exp}$	$\nu_{aju} = \nu_{res} - \nu_{exp}$	$V_{aju} = \frac{SS_{aju}}{\nu_{aju}}$		

I.3.11.1.1 Coefficient de détermination R^2 et $R^2_{\text{ajusté}}$

On définit le coefficient de détermination R^2 comme étant la fraction des variations de la réponse expliquée par le modèle seul. Ce coefficient est donné par la relation ci-dessous [76] :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}$$

Le R^2 est donc une mesure de la qualité du modèle qui prend des valeurs comprises entre 0 et 1. S'il est proche de 1, le modèle permet de retrouver les valeurs des réponses mesurées. S'il est égal à 0, le modèle n'explique rien.

On définit de la même façon le coefficient de détermination ajusté $R^2_{\text{ajusté}}$ comme étant la fraction des variations de la réponse expliquée par le modèle seul, relativement aux degrés de liberté correspondants. L'expression de $R^2_{\text{ajusté}}$ est donnée par [88]:

$$R^2_{\text{ajusté}} = 1 - \frac{N-1}{N-l} (1 - R^2)$$

I.3.11.1.2 La probabilité

La statistique la plus importante dans le tableau de l'analyse de la variance est la valeur de P. Cette valeur peut prendre des valeurs comprises seulement entre 0 et 1. Si elle est inférieure à 0.05, on conclut que l'effet est significatif et si elle est inférieure à 0.01, il est possible de conclure que le facteur est hautement significatif. [76]

I.3.11.1.3 Test de validation 1

La qualité globale du modèle mathématique ajusté permet de savoir si ce modèle résume correctement les résultats des essais du plan d'expériences et si cela aide la comparaison de la variance attribuable à la régression de la variance résiduelle, au moyen du test de Fisher, pour ce faire, on calcule ainsi [76] :

$$F_1 = \frac{SS_{reg}/v_{reg}}{SS_{res}/v_{res}}$$

Avec

\bar{Y} : valeur moyenne des réponses mesurées,

v_{reg} : Nombre de degrés de liberté (ddl) associé à la somme des carrés des écarts à la moyenne de la régression,

v_{res} : Nombre de degrés de liberté associé à la somme des carrés des résidus.

La valeur de ce rapport doit être supérieure à la valeur critique de Fisher à un niveau de confiance supérieur à 95% ($F_{0,05}(v_{reg}, v_{res})$) pour que la régression soit significative.

I.3.11.1.4 Test de validation 2

Il nécessite une analyse de la variance qui consiste à évaluer et comparer entre elles les variances du manque d'ajustement, expérimentales et résiduelles. Ces variances ont, en désignant par ν le nombre de degrés de liberté associé à une somme de carrés (SS), les expressions suivantes [76] :

- variance résiduelle : SS_{res} / ν_{res}
- variance expérimentale : SS_{exp} / ν_{exp}
- variance du manque d'ajustement : SS_{aju} / ν_{aju}

La somme des carrés de la variance due au manque d'ajustement (SS_{aju}) et le nombre de degrés de liberté (ν_{aju}), qui lui est associé, sont calculés par :

$$SS_{aju} = SS_{res} - SS_{exp}$$

$$\nu_{aju} = \nu_{res} - \nu_{exp}$$

Le modèle est validé si la variance due au manque d'ajustement, est non significative, c'est-à-dire si la valeur du rapport F défini par [76] :

$$F_2 = \frac{SS_{aju} / \nu_{aju}}{SS_{res} / \nu_{res}}$$

I.3.11.1.5 Validation par les points test

Elle consiste à réaliser des expériences supplémentaires en des points situés à l'intérieur du domaine d'étude, et à comparer les valeurs mesurées à celles calculées à partir du modèle. Ce dernier est validé si les différences ($y_i - \hat{\eta}_i$) entre les valeurs mesurées y_i et calculées $\hat{\eta}_i$ ne sont pas statistiquement significatives.

Meilleur est l'ajustement du modèle si [76] :

- R^2 proche de 1
- R^2 maximum
- Prob $F_1 < 5\%$ F_2 le plus petit possible.
- Prob $F_2 > 5\%$ F_1 le plus grand possible.

I.3.11.1.6 Courbes d'isoréponses et surfaces de réponses

Après la validation du modèle, les résultats sont représentés sous forme graphique.

Pour tracer les courbes d'isoréponses en 2D, on choisit à chaque fois, deux variables à étudier et on fixe les niveaux des autres variables. Pour indiquer les valeurs de la réponse, on ajoute une 3^{ème} dimension au graphe des courbes d'isoréponses, on obtient une surface de réponses illustrant l'évolution de la réponse en fonction des niveaux des deux facteurs choisis [88].

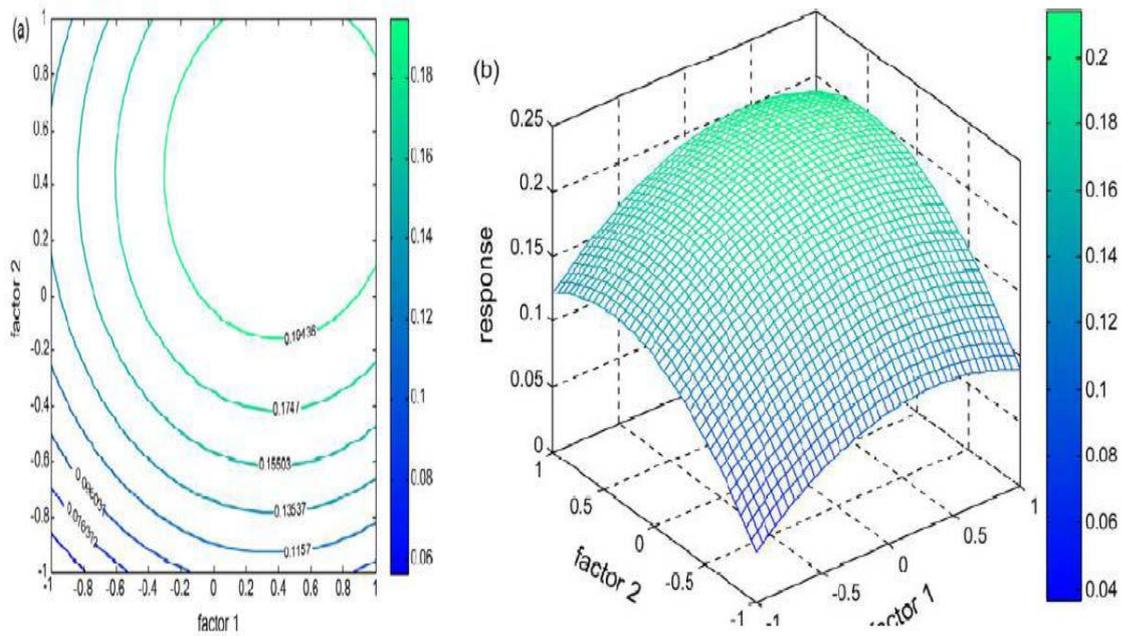
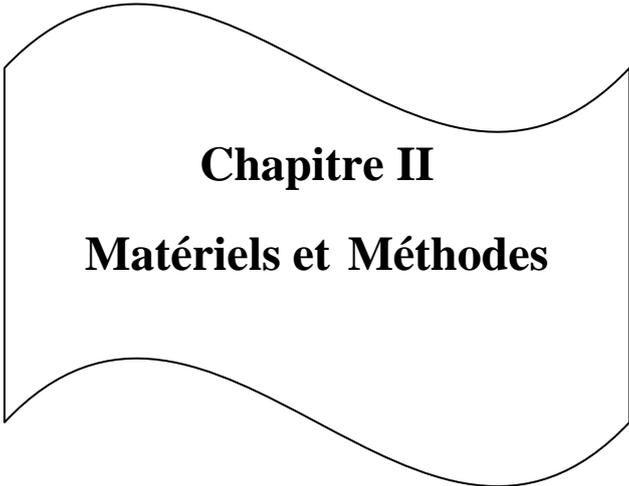


Figure I.17 : courbes de surface de réponses. [88]

I.3.12 Le logiciel d'analyse de variance « MODDE 6.0 »

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 design of experiment (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 suggérées. [87]



Chapitre II
Matériels et Méthodes

Chapitre II

Matériels et méthodes

II.1 Introduction

Dans ce chapitre, on a présenté le matériel et les différentes techniques utilisés dans la production et la caractérisation du biodiesel.

II.2 Le matériel utilisé

Le matériel de manipulation est constitué :

- Des ballons Bicol de 500 ml ;
- Des béchers ;
- Des pipettes ;
- Des burettes ;
- Des fioles ;
- Des erlenmeyers ;
- Des ampoules à décanter ;
- Une balance ;
- Un thermomètre ;
- Une plaque chauffante ;
- Des agitateurs magnétiques ;
- Une pompe à eau ;
- Une spatule ;
- Une boîte de pétri ;
- Un pycnomètre ;
- Des pissettes ;
- Des supports ;
- Des entonnoirs ;
- Des papiers filtre ;
- Des papiers essuie-tout ;
- Un réfrigérant ;
- Une chauffe ballon ;
- De papier parafilm.

II.3 Les produits utilisés

Tableau II. 1 : les produits chimiques utilisés.

Le produit	La formule chimique	Masse molaire (g/mol)	La pureté (%)	Masse volumique (g/cm ³)	La firme
Hydroxyde de potassium	KOH	56,11	85	-	PRS Panreac
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	46,07	96	0,789	Specilab
Acide chlorhydrique	HCl	36,5	37	1,19	Emsure
Méthanol	CH ₃ OH	32,04	99,9	0,79	HoneyWell
Réactif de Wijs	-	-	-	-	PROLABO
Cyclohexane	C ₆ H ₁₂	84,16	99,9	0,779	Fischer Scientific
Phénolphaléine	C ₂₀ H ₁₄ O ₄	318,32	99	1,28	ORGANICS
Iodure de potassium	KI	166,01	99	-	RECTAPUR
Thiosulfate de sodium	Na ₂ S ₂ O ₃ , 5 H ₂ O	248,18	99	-	LABOSI

II.4 Optimisation des paramètres de la réaction de transestérification

II.4.1 Objectif

Dans le but de produire un biodiesel semblable au pétrodiesel conventionnel, on a optimisé les paramètres de la réaction de transestérification (température, concentration de catalyseur et ratio alcool : huile), de telle sorte d'avoir un biodiesel qui a une densité et un indice d'acide identiques ou bien proches à ceux de pétrodiesel (gasoil).

II.4.2 Plan de Box Behnken

Le plan d'expérience utilisé dans cette modélisation est un plan de deuxième degré, le plan de Box Behnken. Le choix de ce modèle est basé sur l'avantage d'être moins coûteux en temps (nombre d'essais réduits = 15 expériences).

Le plan de Box Behnken nous permet d'étudier l'effet des facteurs et de leurs interactions sur les réponses en utilisant la méthodologie de surface de réponses.

Le choix des niveaux haut et bas des paramètres (facteurs) est basé sur une étude bibliographique. Les paramètres opératoires étudiés sont dans le (**Tableau IV.1**).

Tableau II. 2: Niveaux des paramètres choisis.

Les facteurs	Niveau bas -1	Centre 0	Niveau haut +1
La concentration C (%)	0.5	1.25	2
La température T (°C)	35	50	65
Ratio molaire R	3 :1	6 :1	9 :1

Le plan de Box-Behnken pour trois facteurs, composé de quinze essais dont trois au centre du domaine (essais 13, 14 et 15) est représenté ci-après (Tableau IV.2).

Tableau II. 3 : Matrice d'expérience de plan Box Behnken.

Essai	Concentration (%)	Température (°C)	Ratio molaire R
1	0.5	35	6 :1
2	2	35	6 :1
3	0.5	65	6 :1
4	2	65	6 :1
5	0.5	50	3 :1
6	2	50	3 :1
7	0.5	50	9 :1
8	2	50	9 :1
9	1.25	35	3 :1
10	1.25	65	3 :1
11	1.25	35	9 :1
12	1.25	65	9 :1
13	1.25	50	6 :1
14	1.25	50	6 :1
15	1.25	50	6 :1

II.5 Le prétraitement de l'huile de friture

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

Après une longue durée de décantation, cette huile est filtrée en utilisant un papier filtre pour éliminer de cette dernière toutes les impuretés solides qui peut contenir.



Figure II.1 : La filtration de l'huile.

II.6 La transestérification [93]

La réaction de transestérification pour la synthèse de biodiesel est réalisée selon les étapes suivantes :

Premièrement, une quantité d'huile est introduite dans un ballon Bicol de 500 ml placé dans un bain marie et relié à un réfrigérant qui va servir à la condensation des vapeurs d'alcool (méthanol).

Ensuite, l'huile est chauffée jusqu'à la température réactionnelle désirée.

D'autre part, une masse précise de catalyseur (KOH) est dissoute dans le méthanol en utilisant un agitateur magnétique.

Enfin, la solution (KOH + méthanol) est ajoutée à l'huile. Le mélange est agité vigoureusement pendant une heure (1h) à 300 tr/min.



Figure II.2 : Le montage de la transtérification.

II.7 La séparation

Après une heure de réaction de transtérification, le mélange obtenu est versé dans des ampoules à décanter et mis en repos pendant 24 heures pour la séparation des deux phases le glycérol et le biodiesel (esters méthyliques d'huile végétale).

Le glycérol est situé en bas de l'ampoule car il est plus dense que le biodiesel, donc la partie supérieure constitue le biodiesel.

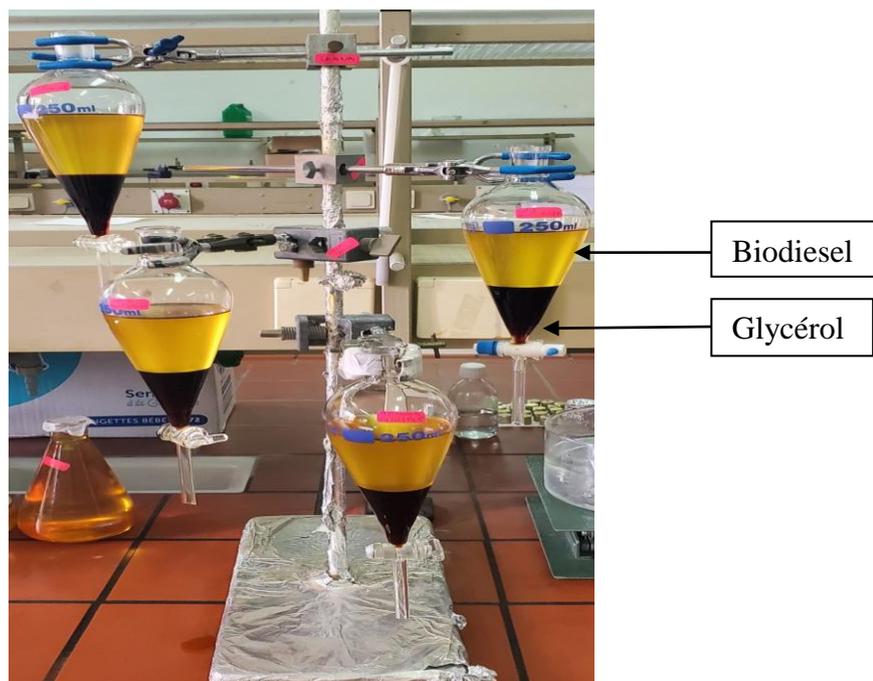


Figure II.3 : Séparation du glycérol et du biodiesel.

II.8 Le lavage

Pour éliminer du biodiesel l'excès de catalyseur et d'alcool, il est nécessaire de le rincer en utilisant de l'eau distillée (100 ml).

Après 48 heures de décantation, le biodiesel est récupéré.

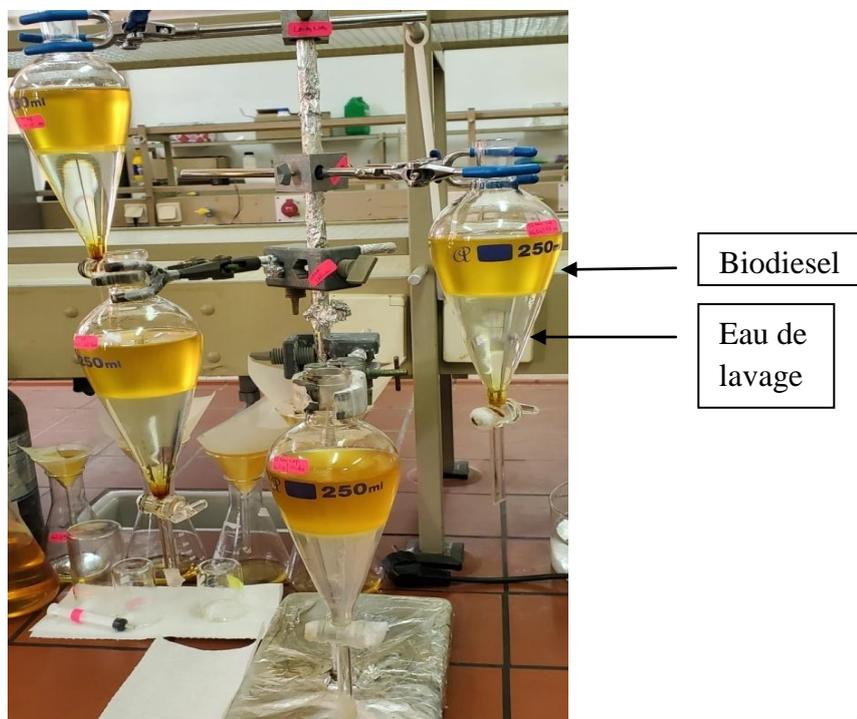


Figure II.4 : Lavage du biodiesel.

II.9 La distillation

On distille le produit final pour éliminer de ce dernier l'excès d'alcool et de l'eau de lavage.

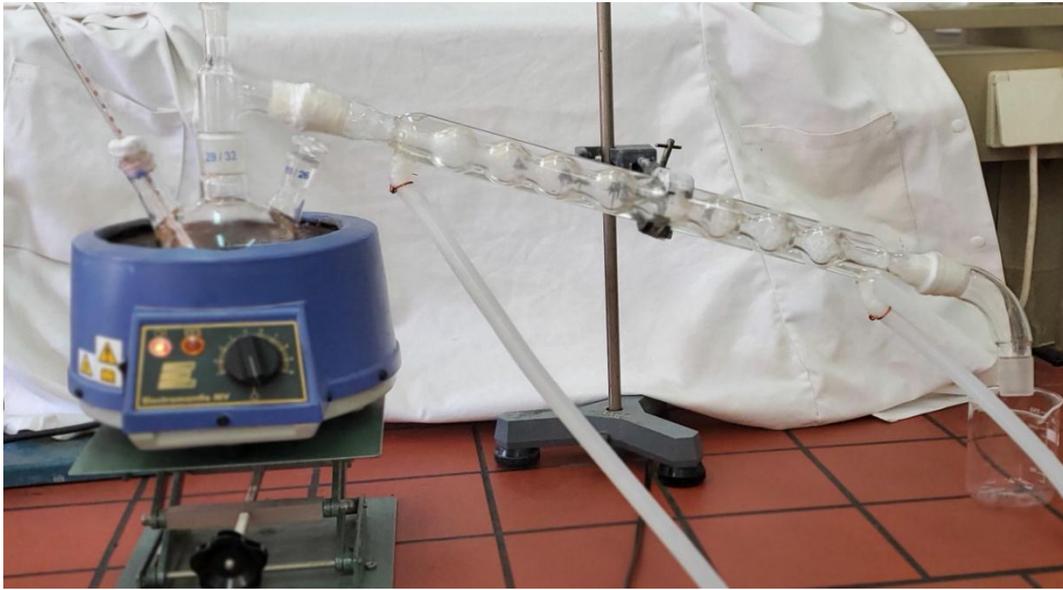


Figure II.5 : Le montage de la distillation du biodiesel.

II.10 Analyses physico-chimiques

II.10.1 La densité

La mesure de la densité est réalisée à l'aide d'un pycnomètre selon la norme française (NF T 60-101).

La mesure s'effectue comme suit :

On pèse préalablement le pycnomètre vide et sec (m_0), ensuite il est rempli jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée prise à 4°C.

Le pycnomètre rempli d'eau est placé dans un bain marie à une température contrôlée pendant 15 minutes. On le retire du bain, on l'essuie extérieurement avec du papier absorbant et on le pèse à nouveau avec l'eau et on note la masse (m_1).

Le pycnomètre séché est rempli à nouveau du produit (huile ou biodiesel), puis on le plonge dans le bain à la même température que l'essai précédent pendant 15 minutes. Finalement, on pèse le pycnomètre avec l'échantillon et on note la masse (m_2).

La densité est calculée en utilisant la formule suivante :

$$d_4^T = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0}$$

Où

m_0 : La masse du pycnomètre vide en (g).

m_1 : La masse du (pycnomètre + eau) en (g).

m_2 : La masse du (pycnomètre + échantillon) en (g).

Si la température du bain est différente de 20°C, il y a lieu de procéder à la correction de la valeur de la densité mesurée à la température expérimentale pour déterminer la d_4^{20} ou la d_4^{15} en utilisant les formules suivantes:

$$d_4^{20} = d_4^T + K (T - 20)$$

$$d_4^{15} = d_4^T + K (T - 15)$$

Telles que :

T : température à laquelle on mesure la densité (°C),

d_4^{20} : La densité à la température de 20 °C,

d_4^{15} : La densité à la température de 15 °C,

K : facteur de correction de la densité.

Tableau II. 4 : Valeurs de correction de la densité. [25]

D	0,6 – 0,7	0,7 – 0,76	0,76 – 0,80	0,80 – 0,85	0,85 – 0,88	0,88 – 0,90
K	0,0009	0,00085	0,0008	0,00075	0,00065	0,00062

II.10.2 La viscosité

L'instrument utilisé dans la mesure de la viscosité de l'huile et de biodiesel est le viscosimètre de Couette, (Figure II.6).

On remplit le cylindre extérieur avec 50 ml du fluide (huile/biodiesel) jusqu'à le trait de jauge, et on le remet à sa place, la valeur affichée sur l'appareil est la viscosité dynamique en mpa.s.

La mesure de viscosité s'effectue dans une géométrie circulaire, à l'aide du viscosimètre développé par M. Couette. Celui-ci 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.

[91]



Figure II.6 : Le viscosimètre de Couette.

II.10.3 La couleur

La couleur est déterminée selon la méthode **ASTM D 1500**, à l'aide d'un colorimètre, (Figure II.7).

On remplit deux éprouvettes avec de l'eau distillée et une éprouvette avec le biodiesel sur une hauteur d'au moins 50 mm. On met l'éprouvette qui contient le biodiesel dans le compartiment central et les deux autres juste à côté une dans le compartiment droit et l'autre dans le compartiment gauche. On couvre les éprouvettes avec le cache pour les mettre à l'abri de toute lumière extérieure.

On allume la source de lumière et on compare la couleur de la prise d'essai avec celles des verres étalons. On sélectionne le disque de verre dont la couleur correspond le mieux avec celle de la prise d'essai.



Figure II.7 Le calorimètre pour mesurer la couleur.

II.10.4 Le point de congélation et le point d'écoulement

La détermination du point de congélation et le point d'écoulement se fait selon la norme **ASTM D 97/NA 2660**. (Figure II.8).

Afin de réaliser cette analyse, nous avons mis le bain réfrigérant de l'appareil en marche jusqu'à la stabilité des températures pour les 4 compartiments (0°C, -18°C, -33°C, -51°C). On verse le produit (huile ou biodiesel) dans le tube à essai, puis on le renferme à l'aide d'un bouchon muni de thermomètre en étant à 3 mm au-dessous de la surface de l'échantillon, on le chauffe dans l'étuve à une température de 50 °C puis on le laisse refroidir jusqu'à la température de 30°C. Ensuite, on le trempe dans le bain du premier compartiment à 0°C.

On fait sortir avec précaution le tube à essai du compartiment et on l'incline horizontalement de telle sorte à observer s'il y a encore un mouvement de l'échantillon dans le tube. Une fois la température de l'échantillon atteint la température du compartiment et ne cesse de couler, on place le tube dans le bain réfrigérant suivant (plus froid). Une fois le tube cesse de couler, on le maintient en position horizontale durant 5 secondes, et on note la température de congélation correspondante.

Le point d'écoulement se détermine en utilisant la relation suivante :

$$\text{Le point d'écoulement} = \text{point de congélation} + 3 \text{ } ^\circ\text{C}$$



Figure II.8 Appareil de mesure de point de congélation.

II.10.5 Point d'éclair

La détermination du point d'éclair se fait selon la norme **ASTM D 976**. (Figure II.9).

On verse du biodiesel dans le vase jusqu'au trait de jauge et on le met sur le bloc chauffant. Ensuite, on remet le couvercle tout en le verrouillant et on intègre dedans un thermomètre et un agitateur. On allume les deux flammes et on règle le dispositif de chauffage à 40°C. A chaque augmentation de la température de 2 à 3 °C, on arrête l'agitateur et on met les deux flammes en contact. Poursuivre cette opération jusqu'à ce que la flamme s'éteigne et on note la température du gasoil qui correspond au point éclair.



Figure II.9 Instrument de mesure de point d'éclair.

II.10.6 L'indice d'acide

L'indice d'acide est déterminé selon la méthode **ASTM D664**, comme suit :

On pèse 1g de l'huile ou de biodiesel dans un bécher de 100 ml, on ajoute 10 ml d'éthanol et on mélange bien pour faire dissoudre l'huile dans l'alcool. Puis on rajoute 2 à 3 gouttes de phénolphtaléine comme un indicateur coloré. On titre avec une solution d'hydroxyde de potassium (KOH) à 0,1 N en agitant constamment jusqu'à l'apparition d'une couleur rose. Finalement on note le volume versé de KOH.

L'indice d'acide se calcul avec l'équation suivante :

$$\mathbf{IA} = \frac{\mathbf{M} \times \mathbf{N} \times \mathbf{V}}{\mathbf{m}}$$

Où :

IA : l'indice d'acide en (mg KOH/ g),

M : la masse molaire de KOH (56,11g/mol),

N : la normalité de la solution de KOH (0,1 N),

V : le volume versé de KOH à 0,1N (ml),

m : la masse de la prise d'essai (g).

II.10.7 L'indice de saponification

L'indice de saponification est déterminé selon la méthode **ASTM D5558**, comme suit :

On pèse 2g d'huile, on l'introduit dans un ballon de 250 ml, on ajoute 25 ml de la solution éthanolique de KOH (0,5 N), on porte le mélange à l'ébullition dans un chauffe ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux pendant 1h.

Après refroidissement on verse le mélange dans un erlenmeyer, on ajoute quelques gouttes de phénolphaléine puis on titre avec une solution de HCl à 0,5 N jusqu'à la disparition de la couleur rose. On note le volume de HCl versé (V_1).

L'indice de saponification est déterminé par la relation suivante :

$$IS = \frac{M \times N \times (V_0 - V_1)}{m}$$

Où :

IS : l'indice de saponification en (mg KOH/g),

M : masse molaire de KOH (56,11 g/mol),

N : la normalité de la solution de KOH (0,5 N),

V_0 : le volume versé de HCl pour L'essai à blanc (ml),

V_1 : le volume versé de HCl (ml),

m : la masse de la prise d'essai (g).

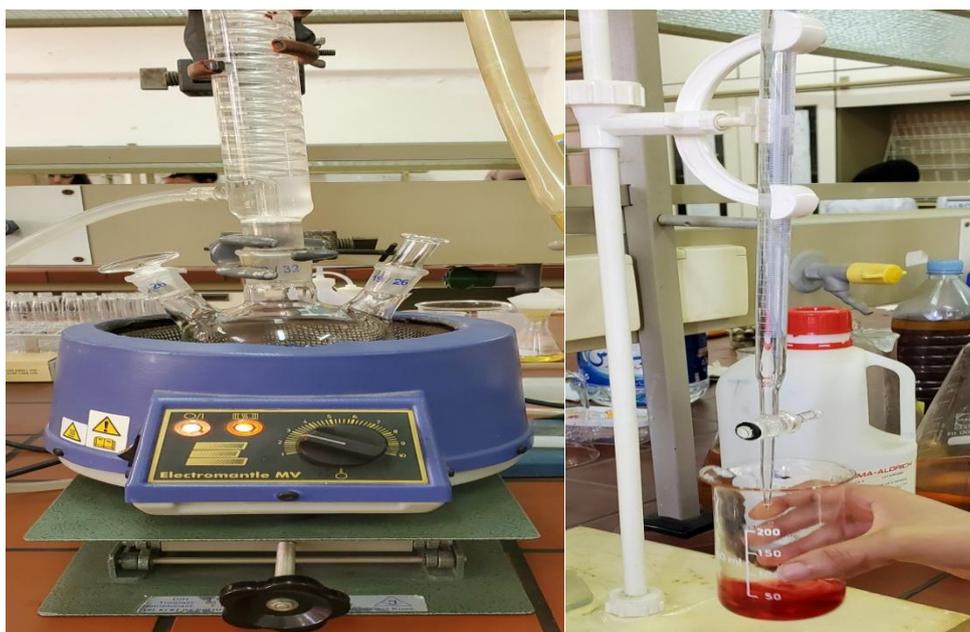


Figure II.10 : Montage et titrage pour la détermination de l'indice de saponification.

II.10.8 L'indice d'iode

La mesure est effectuée selon la norme **ISO 3961 :2018**.

Une prise d'essai de 0,2g de biodiesel ou huile est introduite dans un erlen de 500 ml, 20 ml de cyclohexane et 25 ml de réactif de Wijs (monochlorure d'iode dans l'acide acétique) sont ajoutés.

On ferme l'erlen avec du papier film, on le mélange bien pour homogénéiser son contenu et on le place dans l'obscurité pendant 45min.

Après le temps de réaction, on ajoute 20 ml de solution d'iodure de potassium ($C = 100 \text{ g/l}$), 100 ml d'eau distillée et on titre avec une solution de thiosulfate de sodium (0,1N) en présence d'empois d'amidon comme indicateur coloré.

On réalise un essai à blanc dans les mêmes conditions sans huile ou biodiesel.

Le calcul de la valeur de l'indice d'iode se fait suivant cette relation :

$$II = \frac{12,69 \times N \times (V_0 - V_1)}{m}$$

Où :

II : indice d'iode ($\text{g I}_2 / 100 \text{ g}$),

N : normalité de la solution de thiosulfate de sodium (0,1 N),

V₀ : le volume versé de thiosulfate de sodium pour l'essai à blanc (ml),

V₁ : le volume versé de thiosulfate de sodium (ml),

m : la masse de la prise d'essai (g).

II.10.9 L'indice de cétane

L'indice de cétane est déterminé par la formule utilisée par (Abede Reda, 2014) [94], elle est présentée comme suit :

$$IC = 46,3 + \frac{5458}{IS} - (0,225 II)$$

Où

IC : indice de cétane ;

IS : indice de saponification ;

II : indice d'iode.

II.10.10 Le pouvoir calorifique

Il est calculé par la relation proposée par (Demirbas, 2008) [95].

$$PCS = 49,43 - (0,041 IS) - (0,015 II)$$

Où

PCS : pouvoir calorifique supérieur (MJ/Kg) ;

IS : indice de saponification ;

II : indice d'iode.

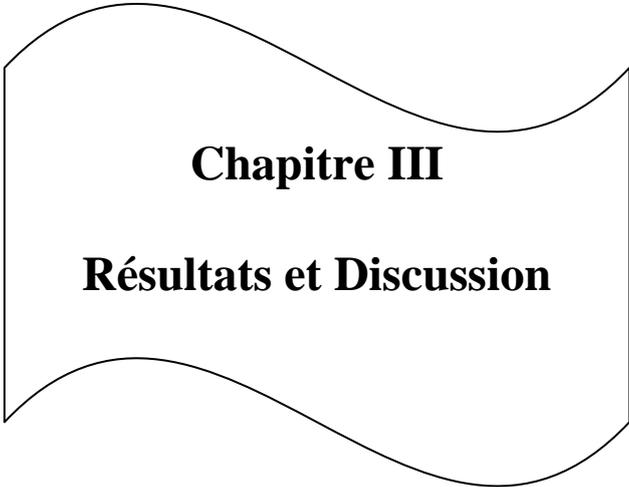
II.10.11 Analyse spectrale par infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon à analyser. Cet échantillon peut être à l'état gazeux, solide ou liquide. Elle permet via l'absorption des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, de déterminer la présence de certaines fonctions chimiques présentes dans la matière. Le principe du FTIR repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge lorsque la longueur d'onde (l'énergie) du faisceau est égale à l'énergie de vibration de la molécule. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2,5 - 25 \mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration de la plupart des molécules (infrarouge moyen). Cependant, certaines molécules ne donnent pas lieu à une absorption infrarouge, c'est le cas par exemple des molécules diatomiques homonucléaires (N_2 , O_2 , etc.) car leur moment dipolaire est nul. Il existe deux principaux types de vibrations : les élongations (stretching) le long de l'axe de la liaison, et les déformations (bending) occasionnant une modification de l'angle entre deux liaisons adjacentes, dans le plan ou hors du plan. Ces élongations et déformations peuvent être symétriques ou asymétriques. [96]

L'appareil utilisé dans l'analyse spectrale de biodiesel est de type *Thermo Nicolet iS5*.



Figure II.11 : Appareil de l'analyse FTIR.



Chapitre III

Résultats et Discussion

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1 Introduction

Ce chapitre est consacré pour la présentation et l'interprétation des résultats de la modélisation et de la caractérisation de biodiesel.

III.2 Résultats statistiques et interprétations

Le logiciel des plans d'expériences utilisé dans notre travail est le logiciel MODDE 6.0 (Umetrics).

La matrice du plan de Box-Behnken pour trois facteurs, composée de quinze essais dont trois au centre du domaine (essais 13, 14 et 15) et des réponses expérimentales (densité, Indice d'acide) est représentée ci-après (Tableau III.1).

Tableau III. 1 : Matrice de Box Behnken avec les réponses étudiées.

Essai	Concentration (%)	Température (°C)	Ratio molaire R	Densité (d)	Indice d'acide (IA)
1	0.5	35	6 :1		
2	2	35	6 :1		
3	0.5	65	6 :1		
4	2	65	6 :1		
5	0.5	50	3 :1		
6	2	50	3 :1		
7	0.5	50	9 :1		
8	2	50	9 :1		
9	1.25	35	3 :1		
10	1.25	65	3 :1		
11	1.25	35	9 :1		
12	1.25	65	9 :1		
13	1.25	50	6 :1		
14	1.25	50	6 :1		
15	1.25	50	6 :1		

III.2.1 Validation du modèle pour la densité et l'indice d'acide

Pour vérifier la qualité du modèle étudié, le logiciel MODDE 6.0 (Umetrics) est utilisé.

Le résumé du tracé d'ajustement (**Figure III.1**) fourni par le logiciel, donne les valeurs des indices R^2 (qualité de l'ajustement), Q^2 (qualité de la prédiction) et la reproductibilité du modèle.

- Le R^2 (colonne verte) : Le pourcentage de la variation de la réponse expliquée par le modèle, R^2 est une mesure d'ajustement, c'est-à-dire dans quelle mesure le modèle s'adapte aux données. Un grand R^2 est une condition nécessaire pour un bon modèle.
- Le Q^2 (colonne bleu) : nous indique dans quelle mesure le modèle prédit les nouvelles données. Un modèle utile devrait avoir un grand Q^2 . Le Q^2 doit être supérieur à 0,1 pour un modèle significatif et supérieur à 0,5 pour un modèle parfait.
- La reproductibilité du modèle (colonne rouge) : qui est un paramètre reflétant la variance entre les valeurs des essais reproduits. Pour un bon modèle la reproductibilité doit être supérieure à 0,5.

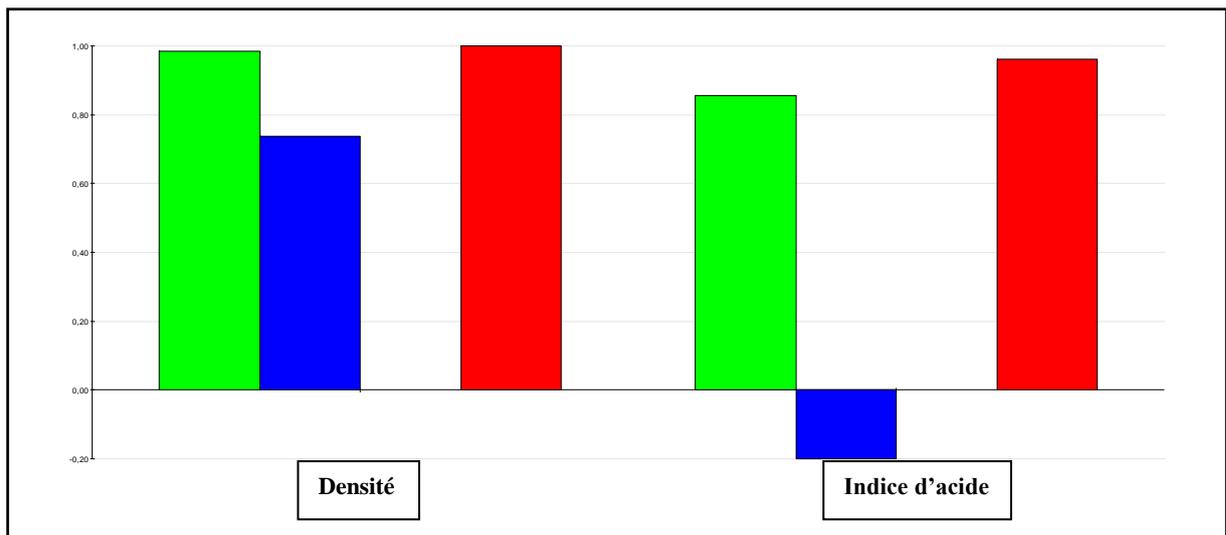


Figure III.1: Le résumé du tracé d'ajustement.

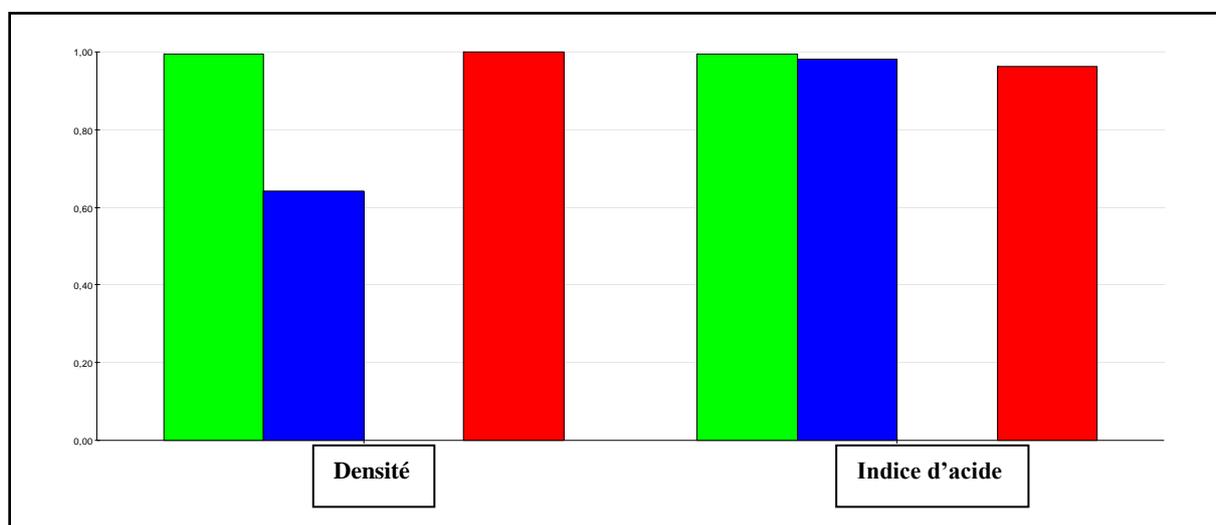
La figure III.1 montre que le modèle n'est pas significatif pour l'indice d'acide car la valeur de Q^2 (colonne bleu) est négative.

Afin d'améliorer le modèle, deux expériences (exp N°5 et exp N°7) ont été éliminées de la matrice. Donc la nouvelle matrice du plan de Box Behnken va être constituée de 13 expériences, elle est représentée dans le tableau III.2.

Tableau III. 2: Matrice de Box Behnken après élimination de deux expériences.

Essai	C (%)	T (°C)	R	Densité		Indice d'acide	
				Expérimentales	Prédites	Expérimentales	Prédites
1	0.5	35	6 :1				
2	2	35	6 :1				
3	0.5	65	6 :1				
4	2	65	6 :1				
5	2	50	3 :1				
6	2	50	9 :1				
7	1.25	35	3 :1				
8	1.25	65	3 :1				
9	1.25	35	9 :1				
10	1.25	65	9 :1				
11	1.25	50	6 :1				
12	1.25	50	6 :1				
13	1.25	50	6 :1				

Le résumé du tracé d'ajustement après élimination de deux expériences est présenté dans la figure III.2.

**Figure III.2 : Le résumé du tracé d'ajustement après élimination de 2 expériences.**

- Le R² (colonne verte) : Les valeurs du coefficient de corrélation R² pour la densité et l'indice d'acide sont de (R² = 0,990) et (R² = 0,988) respectivement, elles sont vraiment proches de '1' ce qui signifie que le modèle est parfait. Ces valeurs indiquent que les valeurs prédites par le modèle sont proches aux valeurs expérimentales, ce qui est illustré

par les (Figure III.3) et (Figure III.4), on remarque que tous les points se rapprochent de la droite de régression.

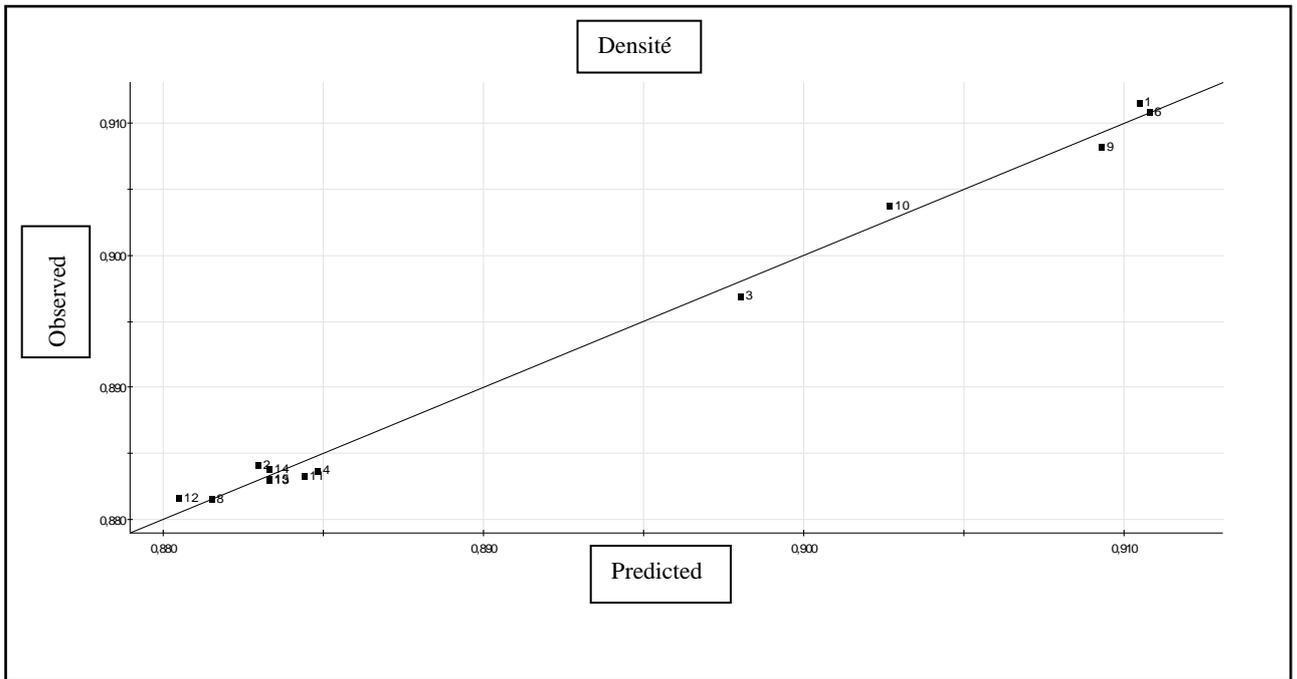


Figure III.3 : Représentation graphique des valeurs observées en fonction des valeurs prédites pour la densité.

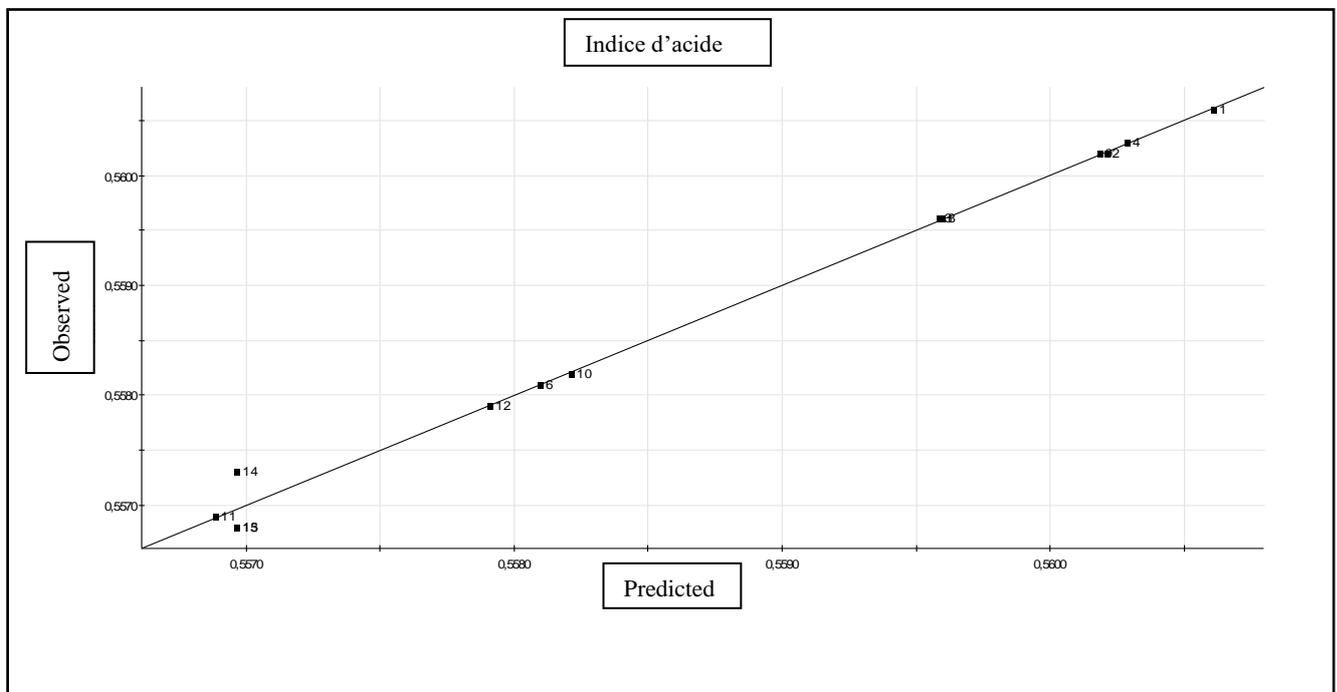


Figure III.4 : Représentation graphique des valeurs observées en fonction des valeurs prédites pour l'indice d'acide.

- Le Q^2 (colonne bleu) : On remarque que pour la densité on a un modèle significatif avec une valeur de Q^2 de 0,641, ($Q^2 > 0,5$), et un modèle parfait pour l'indice d'acide avec une valeur de Q^2 de 0,982, (Q^2 très proche de 1).
- La reproductibilité du modèle (colonne rouge) : est parfaite pour les deux réponses (densité et indice d'acide) car elle est très proche de 1.

D'après ces résultats obtenus, on conclut que le modèle obtenu est significatif est reproductible.

Tableau III. 3: Les valeurs de R^2 , Q^2 et la reproductibilité pour chaque réponse.

Les réponses	R^2	Q^2	Reproductibilité
La densité	0,994	0,641	0,998
L'indice d'acide	0,993	0,982	0,961

III.2.2 L'analyse de la variance "ANOVA" de la densité et de l'indice d'acide

La validation du modèle peut être vérifiée aussi en utilisant l'analyse de la variance (ANOVA). Cette analyse utilise le test de Fisher (F-value) et le test de probabilité (P-value) pour estimer la validation du modèle.

Une valeur grande de F-value et une probabilité P inférieure à 5% ($P < 0,05$), implique une validation du modèle.

Les résultats de l'analyse de la variance pour la densité et l'indice d'acide sont présentés dans le tableau III.4 et le tableau III.5 respectivement.

Tableau III. 4: Résultats d'ANOVA pour la densité.

Densité	DF	SS	MS	F	P	SD
			(Variance)			
Total	13	10,3444	0,795721			
Constant	1	10,3426	10,3426			
Total Corrected	12	0,00181484	0,000151237			0,0122978
Regression	9	0,00180434	0,000200482	57,2555	0,003	0,0141592
Residual	3	1,05046e-005	3,50153e-006			0,00187124
(Model Error)						
Pure Error	2	3,80013e-007	1,90007e-007			0,000435897
(Replicate Error)						
N = 13	Q2 =	0,641	Cond. no. =	4,6575		
DF = 3	R2 =	0,994	Y-miss =	0		
	R2 Adj. =	0,977	RSD =	0,0019		

Tableau III. 5 : Résultats de l'ANOVA pour l'indice d'acide.

Indice d'acide	DF	SS	MS	F	P	SD
			(Variance)			
Total	13	4,05725	0,312096			
Constant	1	4,05722	4,05722			
Total Corrected	12	2,6226e-005	2,1855e-006			0,00147834
Regression	9	2,60581e-005	2,89535e-006	51,7351	0,004	0,00170157
Residual	3	1,67895e-007	5,59649e-008			0,000236569
(Model Error)						
Pure Error	2	1,6664e-007	8,332e-008			0,000288652
(Replicate Error)						
N = 13	Q2 =	0,982	Cond. no. =	4,6575		
DF = 3	R2 =	0,994	Y-miss =	0		
	R2 Adj. =	0,974	RSD =	0,0002		

Ces tableaux montrent que le modèle est valide et significatif car la valeur de probabilité (P-value) pour chacune des réponses est inférieure à 5%.

III.2.2.1 Détermination du modèle mathématique de la densité

Afin de trouver l'équation polynômiale optimale du modèle, on doit distinguer les coefficients significatifs des coefficients non significatifs.

Pour déterminer la signification des coefficients les valeurs de probabilité (P-value) sont prises en considération. Plus la P-value est proche de zéro plus le coefficient est significatif et indique l'effet des paramètres sur les réponses.

Les différents coefficients du modèle de densité et leurs résultats d'analyse statistique sont représentés dans le tableau III.6.

Tableau III. 6 : Les coefficients du modèle de second degré pour la densité.

Densité	Coeff. SC	Std. Err.	P	Conf. Int
Constant	0,8833	0,00108036	4,03505e-009	0,00343821
C	-0,0101749	0,000935619	0,00166386	0,00297757
T	-0,00264996	0,000661583	0,0279081	0,00210546
R	-0,0117751	0,000935619	0,00108166	0,00297757
C*C	0,0114375	0,00117729	0,0023164	0,0037467
T*T	-0,000662295	0,00117729	0,613035	0,0037467
R*R	0,0115875	0,00117729	0,00222969	0,0037467
C*T	0,00357483	0,000935619	0,0315559	0,00297757
C*R	-0,0028749	0,00162054	0,174158	0,00515731
T*R	0,000675008	0,000935619	0,522773	0,00297757
N = 13	Q2 =	0,641	Cond. no. =	4,6575
DF = 3	R2 =	0,994	Y-miss =	0
	R2 Adj. =	0,977	RSD =	0,0019
			Conf. lev. =	0,95

A partir du tableau III.6, on remarque qu'il y a trois coefficients qui ont une P-value supérieure à 5% ce que signifie qu'ils sont non significatifs.

Les coefficients significatifs du modèle sont : C, T, R, C*C, R*R et C*T, d'où l'équation du modèle s'écrit comme suit :

$$y = 0,8833 - 0,0101749 C - 0,00264996 T - 0,117751 R + 0,0114375 C * C + 0,0115875 R * R + 0,00357483 C * T$$

III.2.2.2 Analyse graphique de l'effet des paramètres et leurs interactions sur la densité

D'après le modèle mathématique de la densité, on déduit que tous les effets linéaires influents négativement sur la densité, par contre les effets quadratiques (C*C, R*R) et l'effet d'interaction (C*T) influents positivement sur la densité c'est-à-dire la densité augmente si les paramètres quadratiques augmentent. Les autres effets n'ont pas d'influence sur la densité, ils étaient déjà exclus de l'équation de modèle.

III.2.2.2.1 Les effets linéaires

Les figures (III.5), (III.6) et (III.7) montrent que la concentration du catalyseur, le ratio molaire méthanol : huile et la température ont un effet négatif sur la densité, c'est-à-dire plus on utilise dans la réaction de transestérification une grande quantité du catalyseur et une grande quantité de méthanol en augmentant la température de réaction, la densité du biodiesel obtenu diminue.

L'utilisation du catalyseur accélère le mécanisme réactionnel de transestérification mais les températures et les rapports molaires élevés favorisent la diminution de la viscosité ou bien la densité de l'huile qui va conduire à la diminution de la densité du biodiesel.

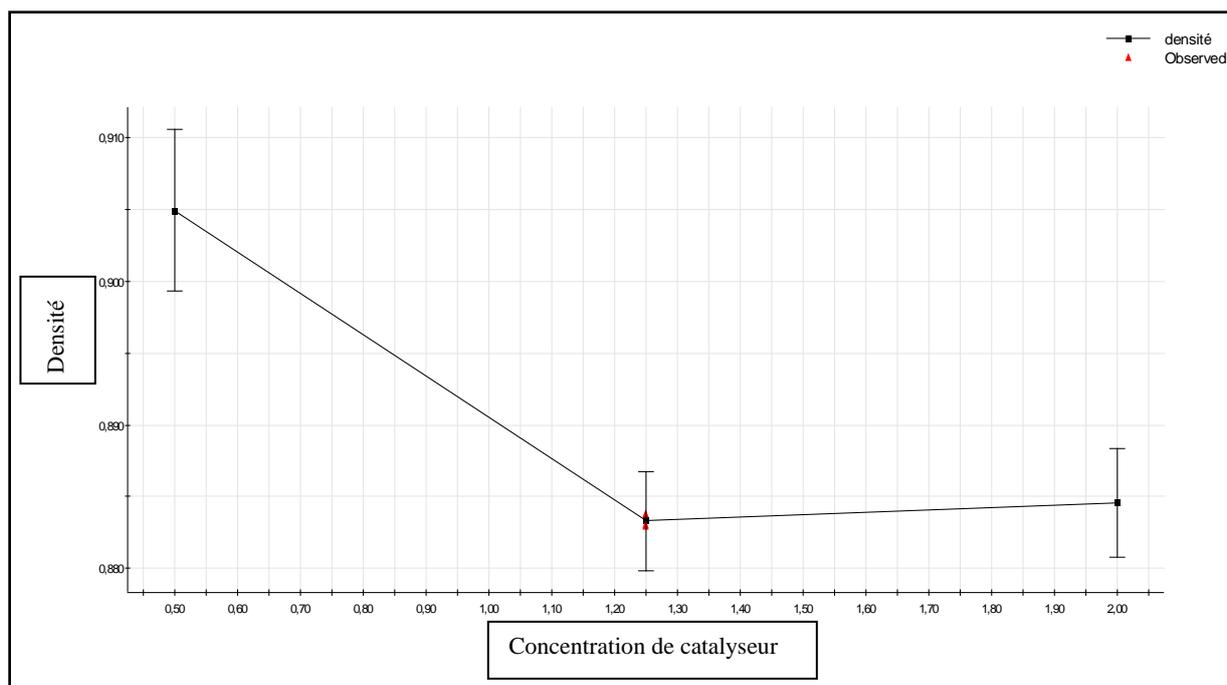


Figure III.5 : Effet de la concentration de catalyseur sur la densité.

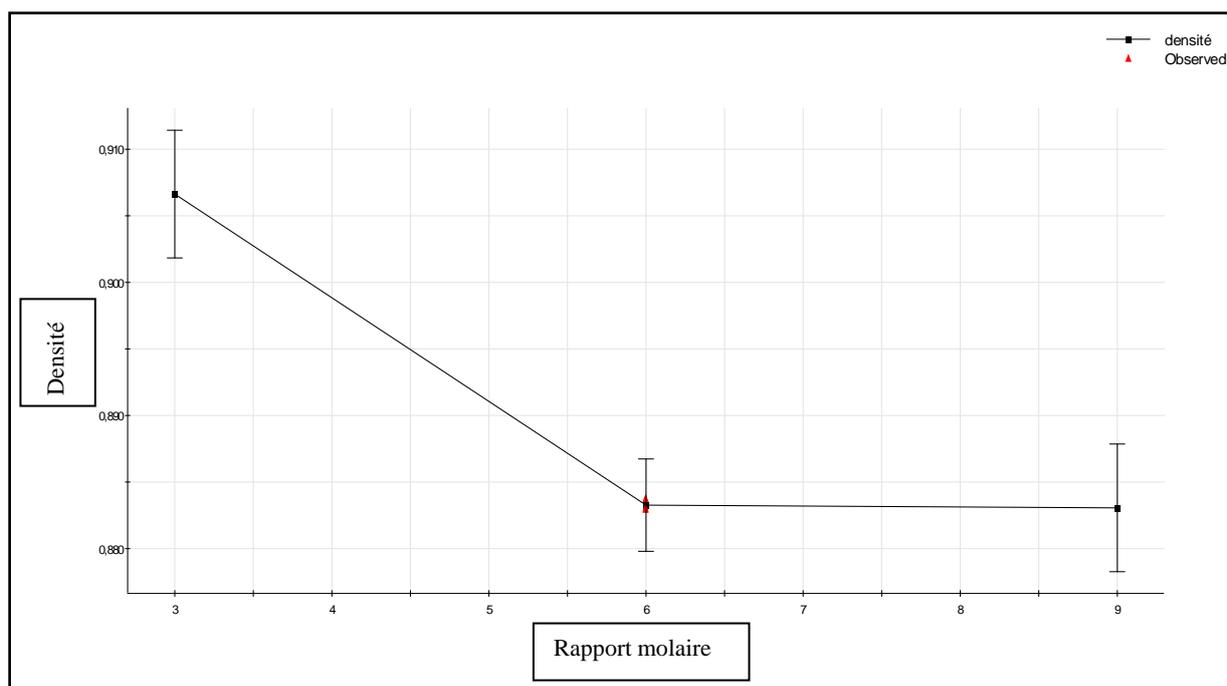


Figure III.6 : Effet de rapport molaire méthanol : huile sur la densité.

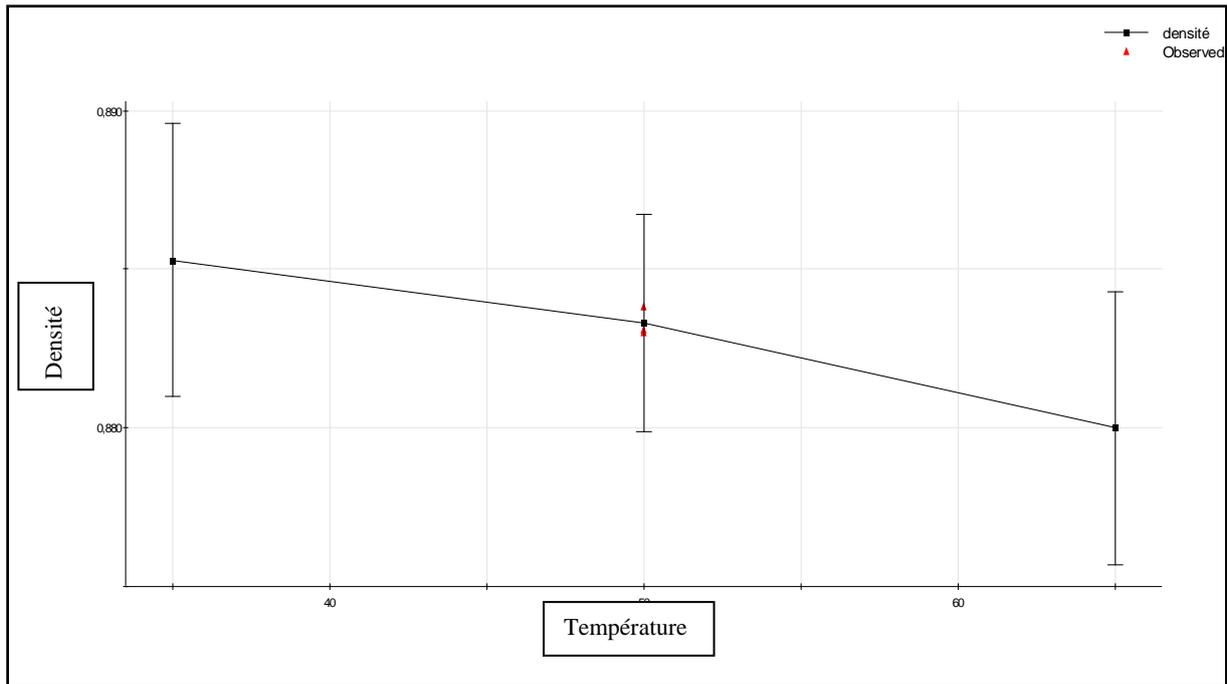


Figure III.7 : Effet de la température sur la densité.

III.2.2.2.2 Les effets quadratiques

L'utilisation d'un excès de catalyseur et d'alcool accélère la réaction mais d'autre part favorise la réaction de saponification entraînant la formation du savon soluble dans le biodiesel. Ce dernier rend le biodiesel très visqueux et plus dense.

III.2.2.2.3 Les effets d'interactions

La méthodologie de surface de réponse est utilisée pour déterminer les effets d'interactions sur les réponses.

Les tracés de contour 2D (courbes d'isorréponses), fournis par le logiciel MODDE 6.0, nous permettent d'évaluer l'effet interaction de deux facteurs qui varient au même temps entre leurs niveaux bas et haut tandis que le troisième facteur est maintenu constant à son niveau central.

La densité de biodiesel diminue avec l'augmentation de la température et la quantité de catalyseur (Figure III.8). On remarque que les grandes valeurs de densité sont obtenues à des températures basses et une petite quantité de catalyseur, ce résultat est une conséquence de formation du savon qui se dissout dans le biodiesel et le rend plus dense.

Par contre, à une température élevée la densité diminue car cette dernière inhibe la réaction de saponification qui est une cause de l'augmentation de la densité de biodiesel.

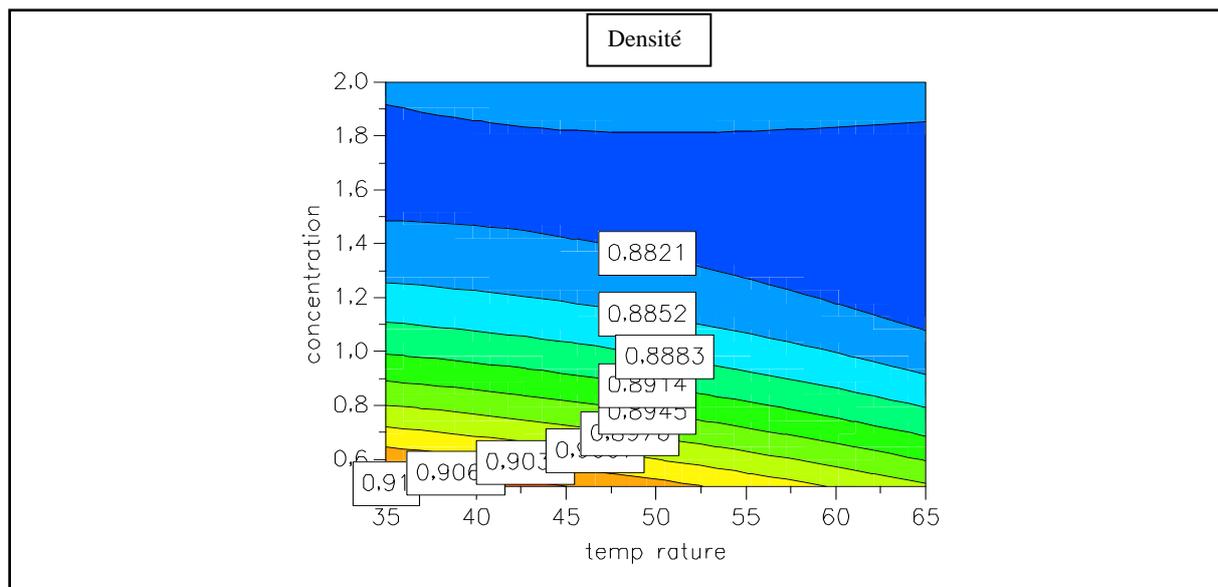


Figure III.8 : Courbe isoréponse de l'effet d'interaction température concentration sur la densité.

III.2.2.3 Détermination du modèle mathématique de l'indice d'acide

Les résultats de l'ANOVA des coefficients du modèle de l'indice d'acide sont illustrés dans le tableau III.7.

Tableau III. 7: Coefficients du modèle de second degré pour l'indice d'acide.

Indice d'acide	Coeff. SC	Std. Err.	P	Conf. int
Constant	0,556967	0,000136583	3,25218e-011	0,000434671
C	7,50792e-005	0,000118285	0,5707	0,000376436
T	-0,00023747	8,36398e-005	0,0656896	0,000266181
R	-0,00090004	0,000118285	0,0047109	0,000376436
C*C	0,00184162	0,000148838	0,00113736	0,000473672
T*T	0,00136676	0,000148838	0,00273084	0,000473672
R*R	-3,3277e-005	0,000148838	0,837445	0,000473672
C*T	0,00027489	0,000118285	0,102711	0,000376436
C*R	0,00165006	0,000204875	0,00399801	0,000652007
T*R	0,000749981	0,000118285	0,00793448	0,000376436
N = 13	Q2 =	0,982	Cond. no. =	4,6575
DF = 3	R2 =	0,994	Y-miss =	0
	R2 Adj. =	0,974	RSD =	0,0002
			Conf. lev. =	0,95

D'après ce tableau, on déduit que les coefficients significatifs du modèle d'indice d'acide sont : R, C*C, T*T, C*R et T*R, d'où l'équation du modèle s'écrit comme suit :

$$y = 0,556967 - 0,00090004 R + 0,00184162 C * C + 0,00136676 T * T + 0,00165006 C * R + 0,000749981 T * R$$

III.2.2.4 Analyse graphique de l'effet des paramètres et leurs interactions sur l'indice d'acide

III.2.2.4.1 L'effet linéaire

A part le rapport molaire méthanol : huile, aucun effet linéaire n'a une influence sur l'indice d'acide. On remarque à partir la figure III.7 que le rapport à un effet négatif sur la réponse.

Une augmentation du ratio molaire favorise la transformation des triglycérides en esters méthyliques ce qui entraîne une diminution de la valeur d'indice d'acide de biodiesel produit.

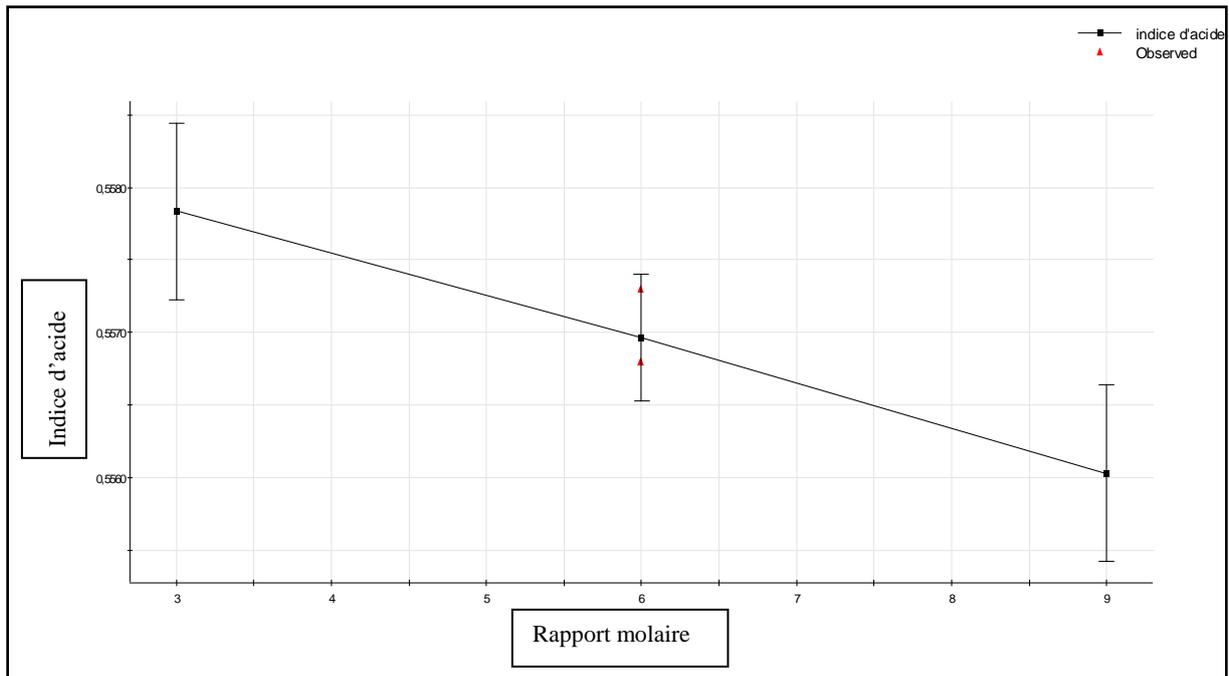


Figure III.9 : Effet du rapport molaire sur l'indice d'acide.

III.2.2.4.2 Les effets quadratiques

Les effets quadratiques influents sur l'indice d'acide sont T^2 ($T*T$) et C^2 ($C*C$). Ils ont un effet positif sur l'indice d'acide de biodiesel de telle sorte qu'en augmentant ces paramètres ce dernier augmente.

III.2.2.4.3 Les effets d'interactions

Les courbes d'iso-réponses de l'indice d'acide sont illustrées dans les figures III.11 et III.12.

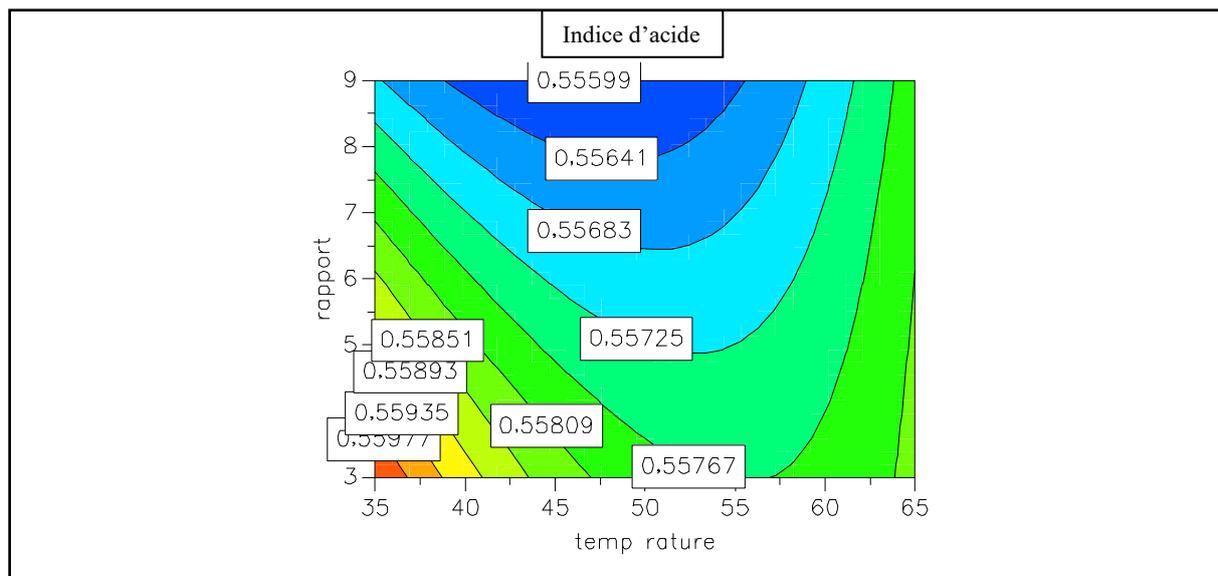


Figure III.10 : Courbe isoréponse de l'effet d'interaction température rapport sur l'indice d'acide.

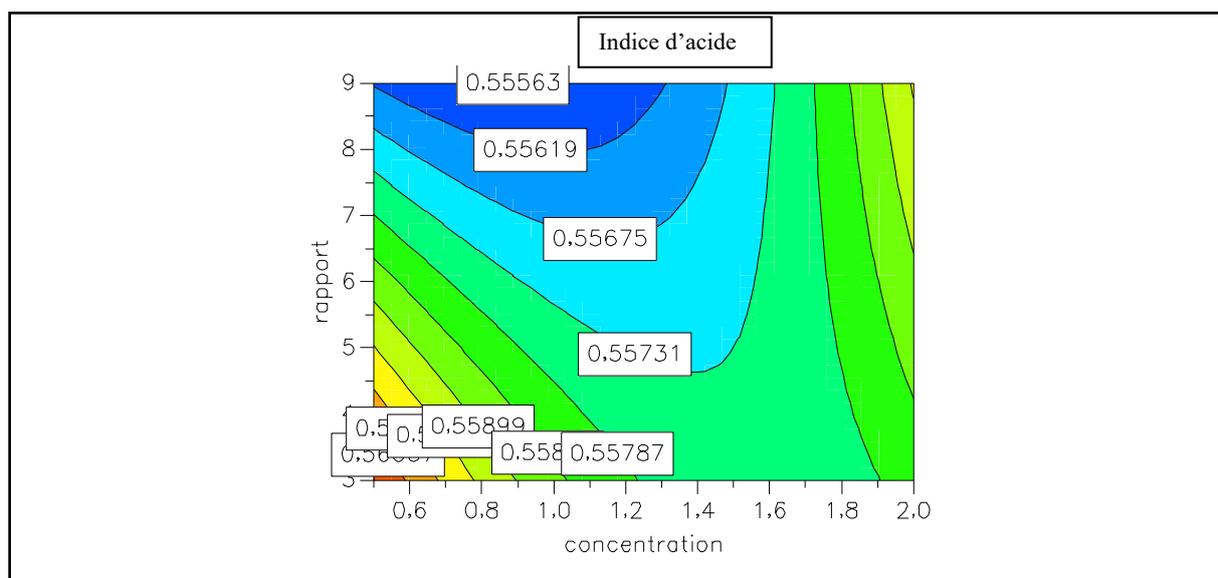


Figure III.11 : Courbe isoréponse de l'effet d'interaction concentration rapport sur l'indice d'acide.

D'après les figures III.11 et III.12, on déduit que les valeurs minimales de l'indice d'acide sont obtenues à des concentrations de catalyseur, des températures et des rapports élevés.

D'après cette modélisation, on déduit qu'une bonne qualité de biodiesel est obtenue à des températures, concentrations et rapports élevés.

III.2.2.5 Conditions de réaction optimales

Cette étude est faite pour trouver les conditions de réaction optimales qui nous offre un biodiesel qui a la plus petite densité et le plus faible indice d'acide.

Le module « optimiser » du logiciel MODDE 6.0 est utilisé pour cette étude. Le tableau III.8 représente les valeurs désirées des réponses.

Tableau III. 8 : Valeurs désirées des réponses.

Responses	Criteria			Min	Max
Densité	Minimize	1		0,867899	0,86991
Indice d'acide	Minimize	1		0,55	0,55074

Le logiciel suggère un ensemble de solutions présent dans le tableau III.9.

Tableau III. 9: Optimums suggérés par le logiciel MODDE 6.0.

	Concentration	Température	Rapport	Densité	Indice d'acide	Iter	Log(D)
1	1,4563	64,9939	7,5175	0,876	0,5585	157	1,8674
2	1,4559	64,9985	7,5121	0,876	0,5585	134	1,8673
3	1,454	64,9987	7,5186	0,876	0,5585	154	1,8669
4	1,4525	64,9863	7,4951	0,876	0,5585	53	1,8662
5	1,4604	64,9893	7,5273	0,876	0,5585	119	1,8684
6	1,4549	64,9937	7,5097	0,876	0,5585	145	1,867
7	1,4556	64,9931	7,5093	0,876	0,5585	123	1,8671
8	1,4529	64,9983	7,5118	0,876	0,5585	130	1,8666

On déduit de ce tableau que la minimisation de la densité et l'indice d'acide est réalisée par la quatrième réaction suggérée par le logiciel où la quantité de catalyseur est de 1,4525 %, la température égale à 64,9863 °C et le ratio molaire est de 7,4951 : 1.

Une réaction de transestérification avec ces conditions optimales est réalisée, les résultats de caractérisation du biodiesel produit sont donnés dans le tableau III.10.

Tableau III. 10: Valeurs de densité et d'indice d'acide de la réaction optimale.

Expérience optimale	C%	R	T (°C)	Densité	Indice d'acide (mgKOH/g)
1	1,4525	7,4951	65	0,8763	0,5597
2	1,4525	7,4951	65	0,8767	0,5578
3	1,4525	7,4951	65	0,8768	0,5586
4	1,4525	7,4951	65	0,8758	0,5589
La moyenne				0,8764	0,5587

A partir des résultats trouvés (Tableau III.10), on confirme que le modèle obtenu est parfait et bien ajusté car l'erreur entre les réponses prédites par le modèle et les réponses expérimentales est de l'ordre de 0,045 %.

III.3 Caractérisation physico-chimique de l'huile de friture utilisée et de biodiesel produit

L'huile de friture utilisée dans cette étude est préalablement caractérisée afin de déterminer sa masse molaire qui servira aux calculs des quantités des réactifs de chaque expérience, et pour comparer entre celles-ci et celles de biodiesel produit.

Les résultats obtenus des analyses physico-chimiques de l'huile sont représentés dans le tableau III.11 :

Tableau III. 11 : Résultats de caractérisation physico-chimiques de l'huile de friture.

Caractérisation	Huile de friture	Bettahar et al [97]
La densité à 20°C	0.9241 ± 0,0096	0,926
La viscosité cinématique à 20°C (mm ² /s)	76.8315 ± 0,5889	-
L'indice d'acide (mg KOH/g)	1.1380 ± 0,0321	1,12
L'indice de saponification (mg KOH/g)	189.9650 ± 0,1737	-
Indice d'iode (gI ₂ /100g)	118.1719 ± 0,9203	120,900
Pouvoir calorifique (MJ/Kg)	39.8688 ± 0,0095	-
Indice d'ester (mg KOH/g)	188.8270 ± 0,0095	-
Indice de cétane	52.4131 ± 0,1949	
Point d'éclair (°C)	306	308
Point de congélation (°C)	-8	-5
Point d'écoulement (°C)	-5	-

Le calcul de la masse molaire de l'huile de friture se fait suivant les formules proposées par Hamad Berna [6] :

- Si l'indice d'acide est inférieur à un ($IA < 1 \text{ mg KOH /g}$) : $M = \frac{1000 \cdot 56 \cdot 3}{IS}$
- Si l'indice d'acide supérieur à un ($IA > 1 \text{ mg KOH /g}$) : $M = \frac{1000 \cdot \left(1 - \frac{IA}{IS}\right) \cdot 56 \cdot 3}{IS - IA}$

Selon les normes alimentaires internationales (CODEX ALIMENTARIUS, 1999), l'indice d'acide d'une huile alimentaire fraîche ne doit pas dépasser 0,6 mg KOH/g.

L'indice d'acide de notre huile est de 1,1380 mg KOH/g, cette valeur concorde avec celle trouvée par Bettahar et al ([97]). Elle est supérieure à la norme ce qui signifie que cette huile est une huile dégradée, acide et contient beaucoup d'acides gras libres.

Les réactions d'oxydation et d'hydrolyse des triglycérides d'huile lors de la friture conduit à l'augmentation de la teneur en acides gras libres dans une huile de friture.

Cette teneur élevée d'acide gras dans l'huile est la raison de la formation du savon pendant la réaction de transestérification qui va diminuer le rendement de la réaction et changer les propriétés physico-chimiques du biodiesel.

L'indice d'iode est une mesure du degré d'insaturation de l'huile ou des esters. Il est exprimé en gramme d'iode dissout dans 100 g d'huile. Plus l'huile est insaturée plus son indice est élevé. L'examen du Tableau V.11 montre que l'indice d'iode de l'huile utilisée dans cette étude est proche de celui trouvé par Bettahar et al ([97]).

La transestérification des acides gras avec un degré d'insaturation élevé est plus rapide que celle des acides gras ayant un degré d'insaturation plus faible. [97]

Après la production de biodiesel, il est caractérisé puis comparé aux normes internationales et à celles du diesel conventionnel. Les résultats de l'analyse physico-chimique du biodiesel sont représentés dans le tableau III.12.

Tableau III. 12: Propriétés physicochimiques du biodiesel, comparées à celles du pétrodiesel et à celles des normes internationales.

Caractérisation	Biodiesel	Pétrodiesel NAFTAL	Biodiesel Normes EN 14214	Biodiesel Normes ASTM D 6751-08
La densité à 20°C	0.8764	0.81 - 0.86	EN 3675 0,86 – 0,9	D 1298 0.88 max
La viscosité cinématique à 20°C (mm ² /s)	5.7051	9 max	-	-
L'indice d'acide (mg KOH/g)	0.5587	-	Pr 14104 0,5 max	D 1298 0.8 max
L'indice de saponification (mg KOH/g)	195.8721	-	-	-
Indice d'iode (gI ₂ /100g)	93.0556	-	Pr 14111 120 max	-
Pouvoir calorifique (MJ/Kg)	40.0034	-	-	-
Indice d'ester (mg KOH/g)	195.3132	-	Pr14103 96,5 min	-
Indice de cétane	53.2276	48 min	EN 5165 51 min	D 613 47 min
Point d'éclair (°C)	62	55 min	EN 22719 55 min	D 93 60 min
Point de congélation (°C)	-3	Été : -7 max Hiver : -12 max	-	-
Point d'écoulement (°C)	0	-	-	-15 / -10
Couleur	<1.5	2.5 max	-	2.5 max

III.3.1 La densité

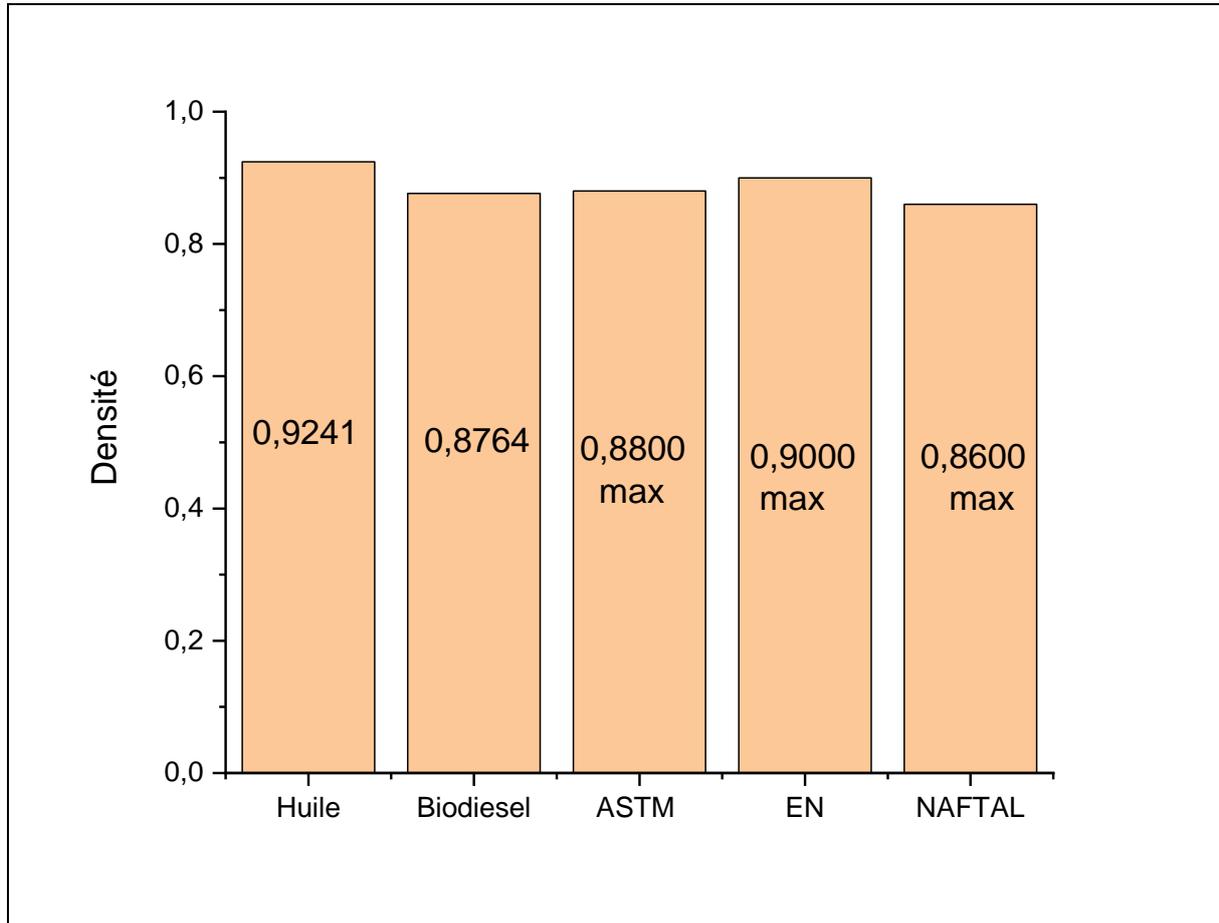


Figure III.12 : Densité de l'huile, de son biodiesel et les normes internationales.

La densité est une caractéristique très importante pour un biocarburant car elle décrit le comportement de ce dernier dans les moteurs.

On remarque que la densité du biodiesel est inférieure à celle de l'huile de friture de départ ce qui signifie qu'une réaction de transestérification a lieu.

La densité du biodiesel est de 0.8764, cette valeur est très proche de la densité du pétrodiesel et elle est conforme à la norme européenne (EN14214) dont la valeur varie entre 0,86 et 0,89.

III.3.2 La viscosité

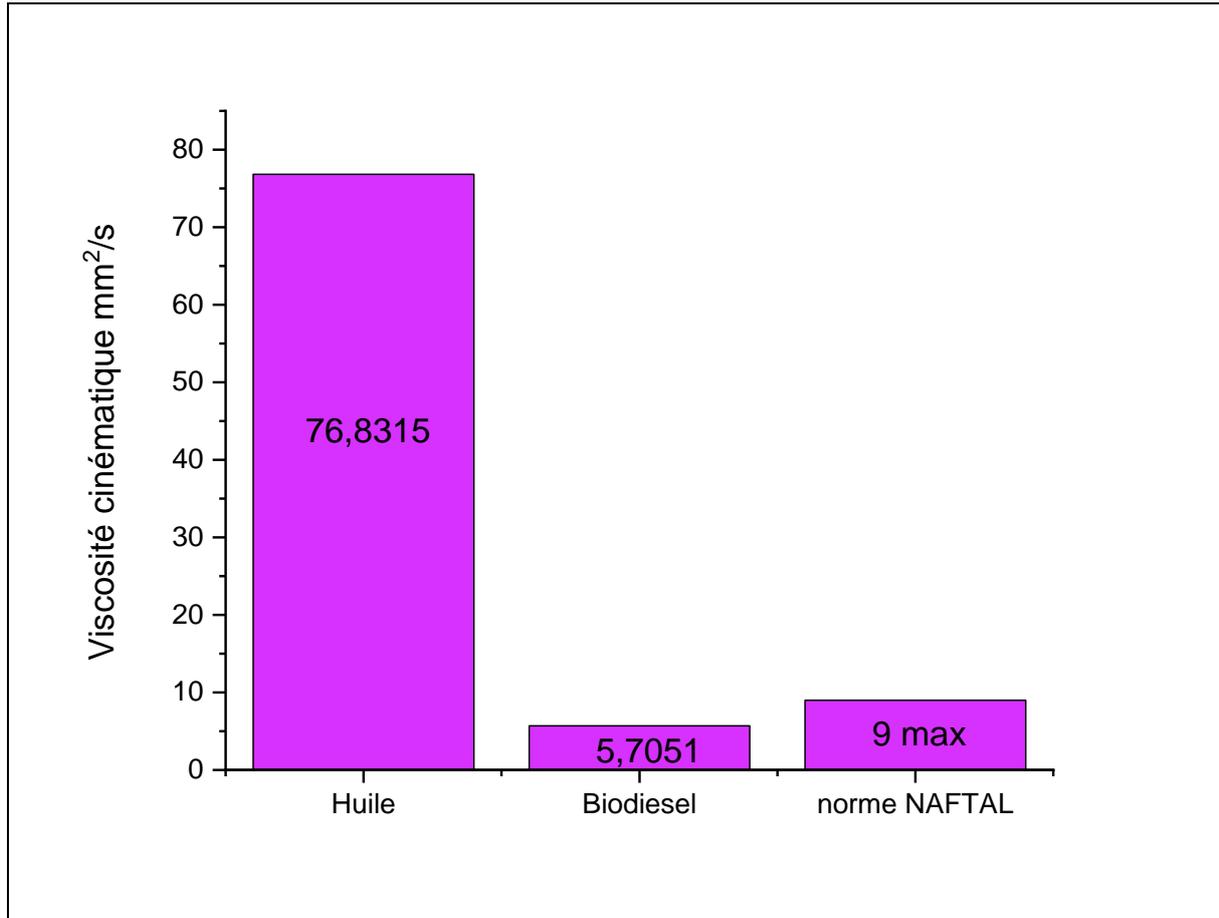


Figure III.13 : Viscosité cinématique de l'huile, de son biodiesel et la norme NAFTAL.

La viscosité est une autre, très importante propriété du biodiesel, elle influe sur le système d'injection dans les moteurs.

Une viscosité élevée peut poser des problèmes pour l'alimentation des moteurs en carburant (pression à la pompe à injection, diamètre des durites trop petit) et à l'injection (taille des gouttelettes trop grosse, à l'origine d'une mauvaise combustion et donc d'imbrûlés à l'échappement). Par contre, une viscosité trop faible peut provoquer des fuites dans l'injecteur ainsi qu'une perte de charge élevée dans la pompe d'injection. [98]

La viscosité du biodiesel (5,7051) ne dépasse pas la norme des pétrodiesel et elle est quinze fois inférieure à celle de l'huile utilisée (76,8315), c'est l'avantage d'une réaction de transestérification. Cette baisse permet une bonne atomisation par les injecteurs donc une meilleure combustion.

III.3.3 L'indice d'acide

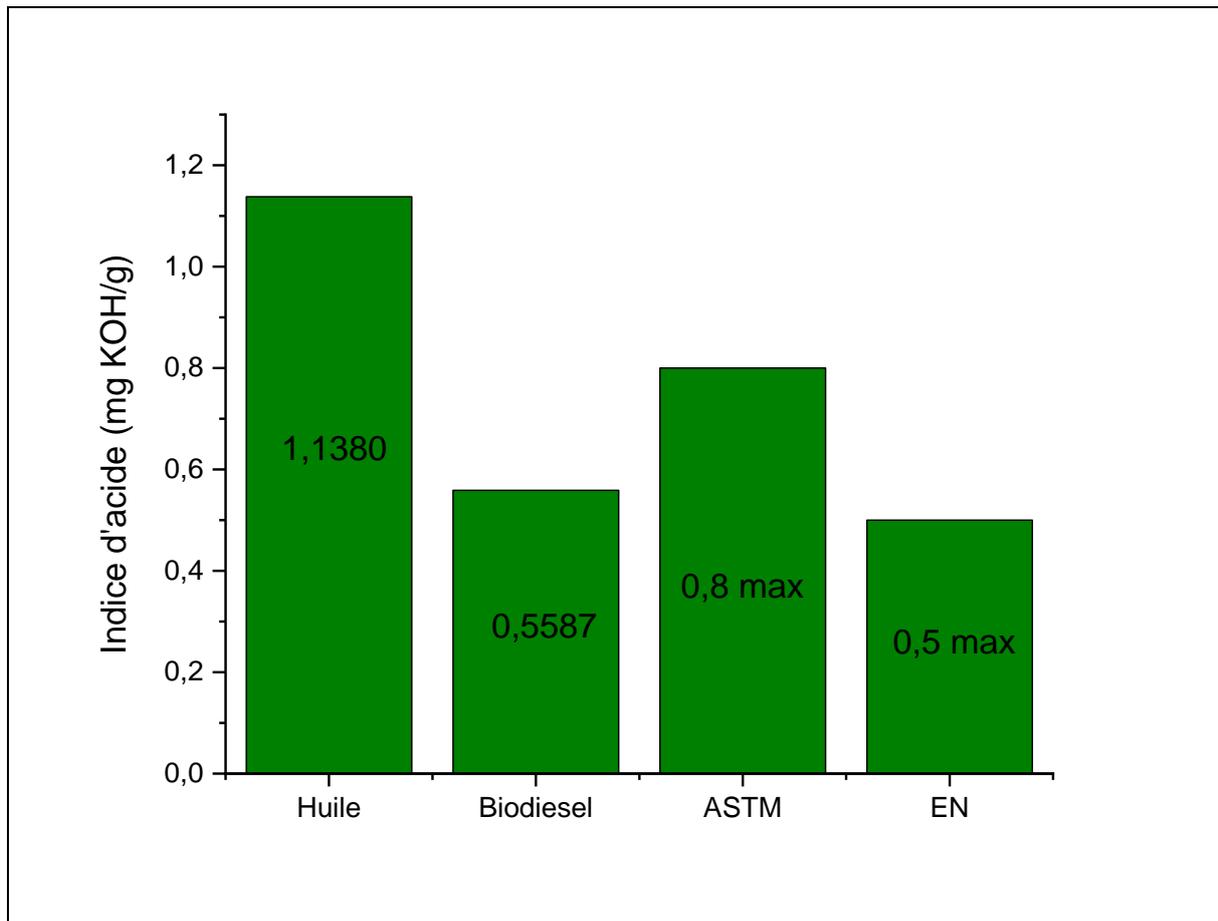


Figure III.14 : Indice d'acide de l'huile, de son biodiesel et les normes internationales.

Les résultats expérimentaux montrent que la valeur de l'indice d'acide du biodiesel est faible par rapport à l'huile de départ, ce qui signifie que la réaction de transestérification raffine les acides gras libres de l'huile.

L'indice d'acide du biodiesel est de 0,5587 mg KOH / g, cette valeur est inférieure à la limite ASTM D664 (0,8 mg KOH / g), donc il est conforme aux normes internationales.

Un indice d'acide élevé peut endommager les organes d'un moteur comme il peut aussi engendrer des dépôts qui peuvent obstruer le filtre à carburant ou faire chuter la pression de carburant.

III.3.4 L'indice d'iode

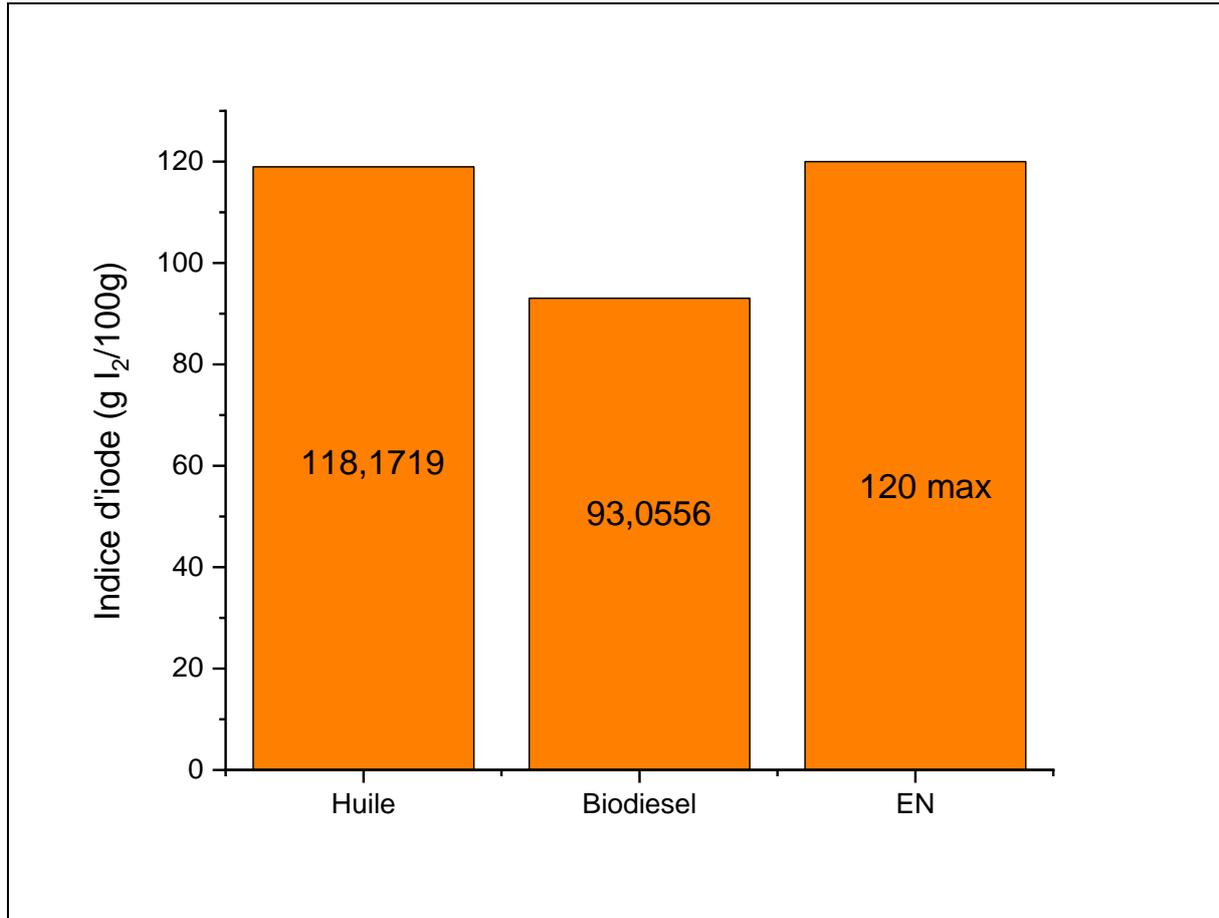


Figure III.15 : Indice d'iode de l'huile, de son biodiesel et la norme européenne.

L'indice d'iode mesure le degré d'insaturation de biodiesel. Selon la norme européenne (EN Pr14111) l'indice d'acide ne doit pas dépasser 120 g I₂ /100g car un indice d'iode élevé peut entraîner l'oxydation rapide du biodiesel et poser des problèmes de stabilité.

L'indice d'iode de notre biodiesel est conforme à la norme (EN Pr14111).

III.3.5 Indice d'ester

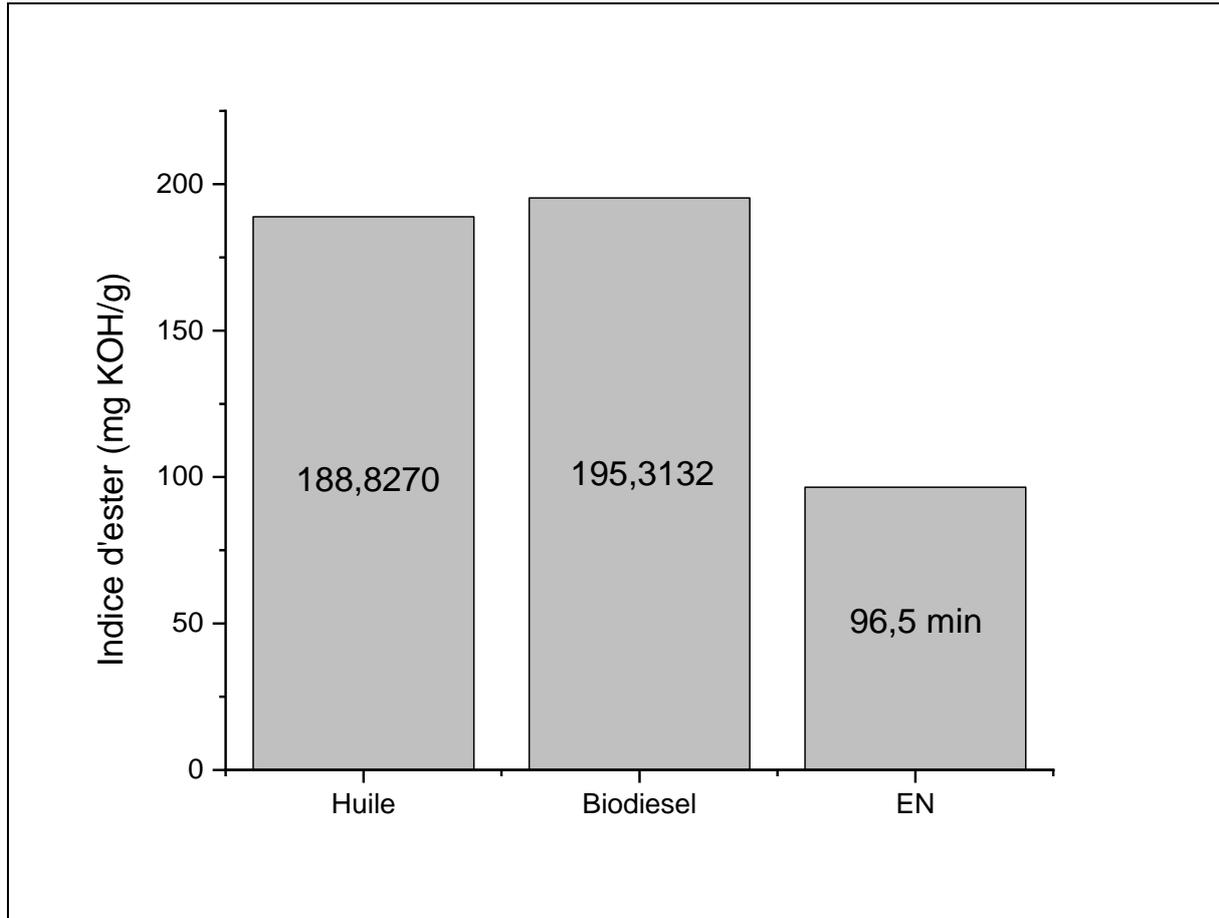


Figure III.16 : Indice d'ester de l'huile, de son biodiesel et la norme européenne.

L'indice d'ester est une mesure de la teneur d'ester contenu dans le biodiesel.

D'après les résultats obtenus, on remarque que l'indice d'ester de biodiesel est supérieur à l'indice d'ester de l'huile, donc on peut déduire que les triglycérides de l'huile de départ ont été transformés en esters d'alkyles par la réaction de transestérification.

III.3.6 Indice de cétane

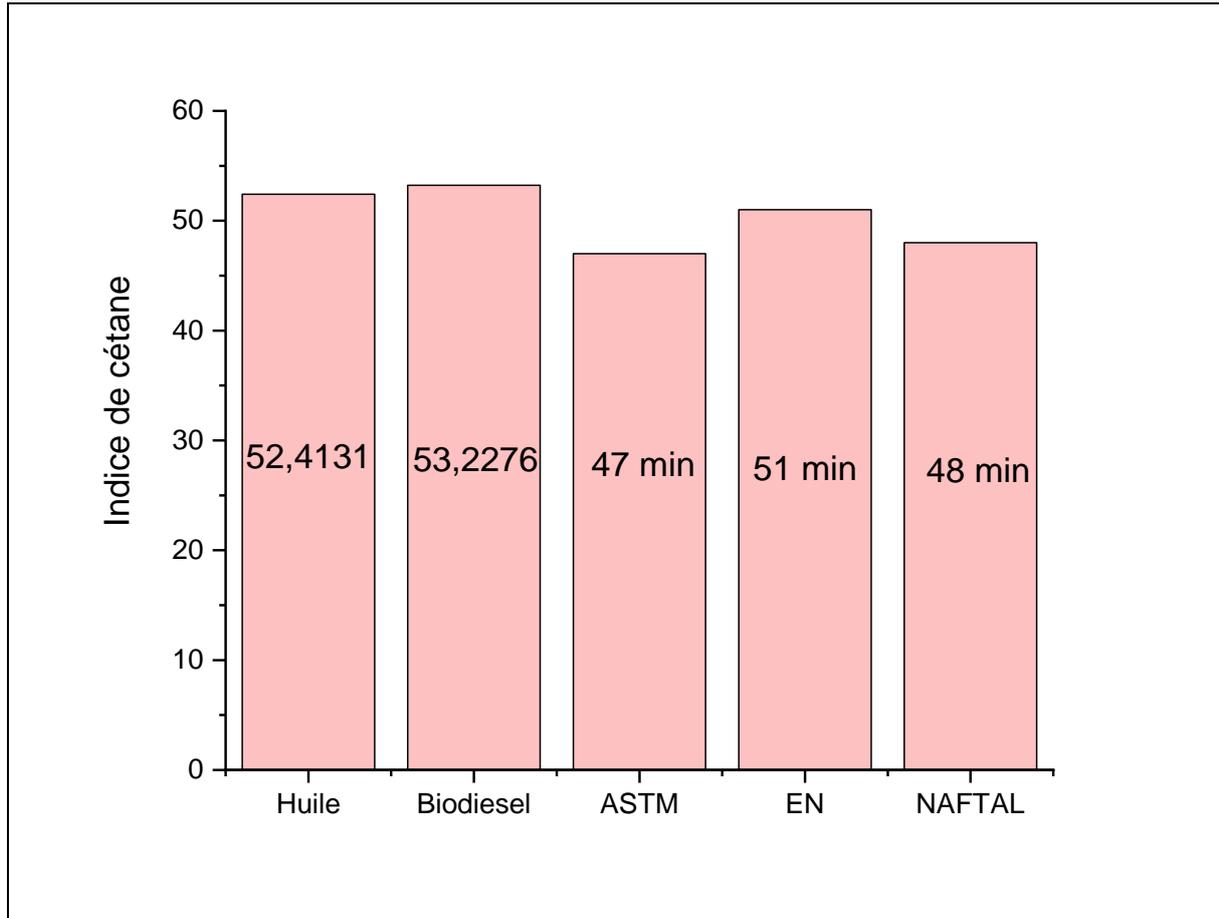


Figure III.17 : Indice de cétane de l'huile, de son biodiesel et les normes internationales et norme NAFTAL.

Cette caractéristique est très importante reflète la qualité du carburant ou de l'huile et leurs performances énergétiques. Il exprime l'aptitude d'un combustible Diesel à l'auto-inflammation et à la combustion dans un moteur Diesel. Plus l'indice de cétane est élevé, plus le retard est grand et sa combustibilité est courte. [5]

L'indice de cétane de biodiesel produit est dans les normes, est supérieure à celui de gasoil. Par rapport à l'huile, on voit que la transestérification améliore nettement l'indice de cétane. Le résultat obtenu est proche des normes internationales.

III.3.7 Le pouvoir calorifique

Le pouvoir calorifique représente l'énergie dégagée sous forme de chaleur par la réaction de combustion par l'oxygène. Il s'agit de la quantité d'énergie libérée lors de la combustion d'un kilogramme de carburant. [97]

Le pouvoir calorifique trouvé ($PCS = 40,0034$) est semblable à celui trouvé dans la littérature [95, 97, 98].

III.3.8 Point d'éclair

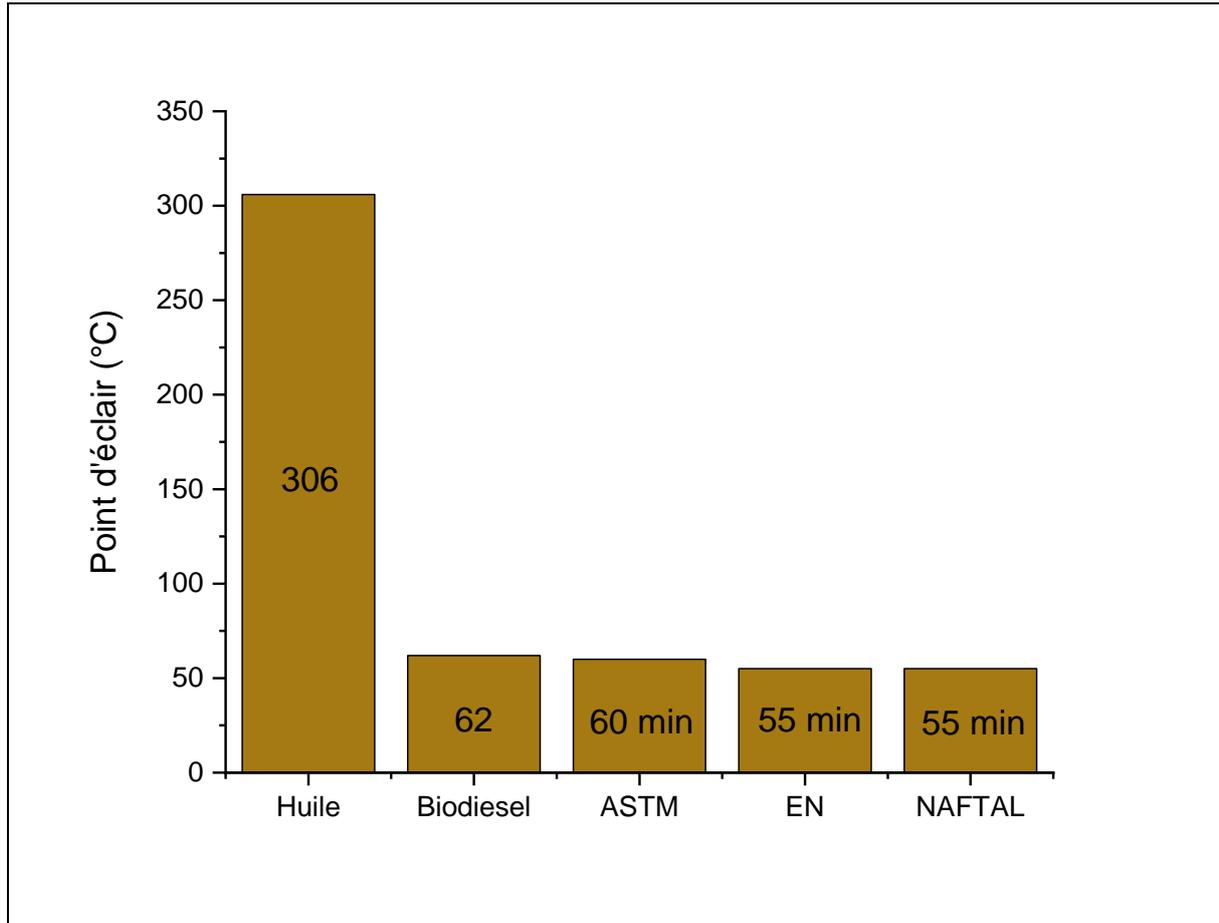


Figure III.18 : Point d'éclair de l'huile, de son biodiesel et les normes internationales.

Le point d'éclair est la température à laquelle la vapeur du biodiesel s'enflamme en présence d'une étincelle.

Le point d'éclair du biodiesel est inférieur à celui de l'huile, il est semblable à celui de gasoil et il est conforme aux normes (ASTM D93 ET EN 22719).

III.3.9 Point d'écoulement et le point de congélation

Le point d'écoulement est la température la plus basse à laquelle le biodiesel continue à s'écouler.

Le point de congélation est la température à laquelle le biodiesel perd la propriété d'écoulement.

D'après le tableau III.12, ces deux caractéristiques sont légèrement supérieures aux normes, ce qui présente un inconvénient lors de son utilisation pendant l'hiver dans les pays à climat froid.

III.4 Caractérisation de l'huile de friture usagée par la spectroscopie infrarouge

Les spectres d'analyse spectroscopique infrarouge de l'huile de friture et de biodiesel sont illustrés dans les figures III.19 et III.20 afin d'identifier les différents groupements fonctionnels liés à chaque échantillon.

En général, les deux spectres observés sont presque similaires, révélant des pics d'absorption caractéristiques des molécules d'esters d'acides gras, mais des pics différents sont observés dans le cas du biodiesel, ce sont les pics fonctionnels des esters méthyliques.

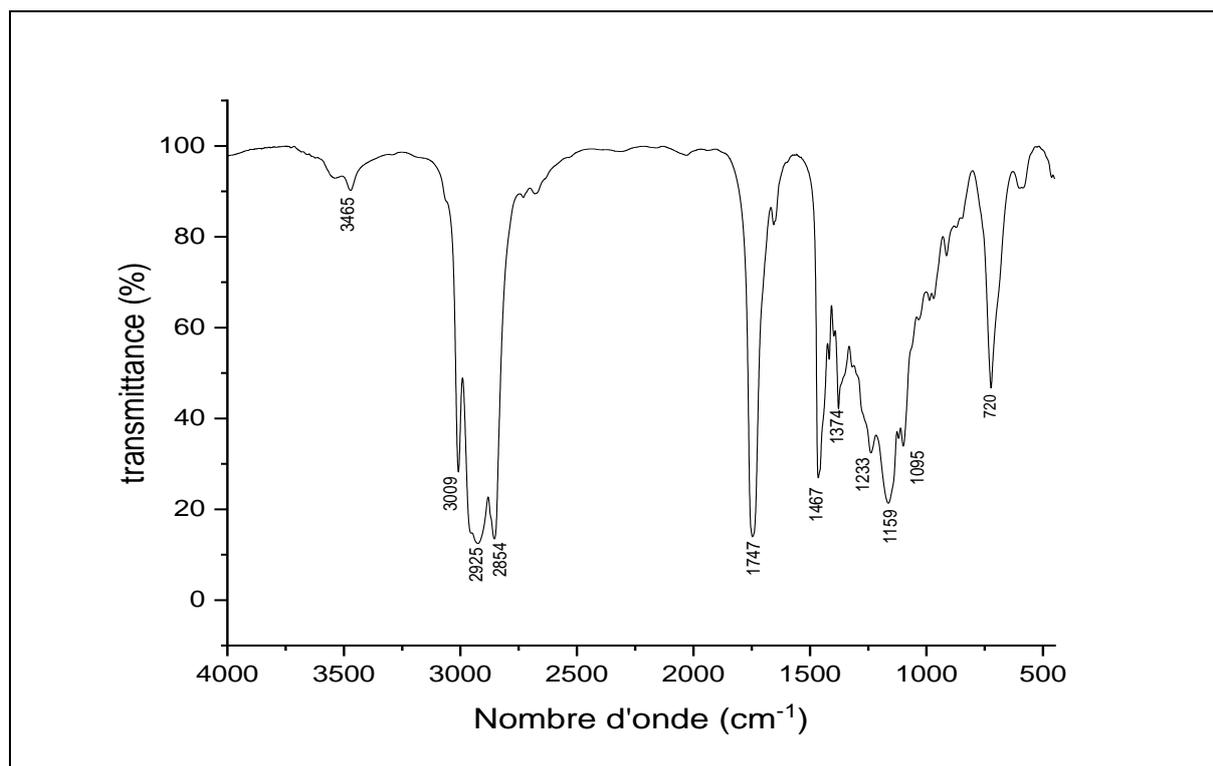


Figure III.19 : Spectre infrarouge de l'huile de friture usagée.

Le spectre de l'huile présente les différents groupes fonctionnels caractérisant cette dernière. Une bande à 3009 cm^{-1} résulte de la vibration d'élongation de la fonction d'alcène $=\text{C-H}$. Des bandes à $2925 - 2854\text{ cm}^{-1}$ correspondent aux vibrations symétriques et asymétriques de $-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_3$ aliphatique saturé. Une bande à 1747 cm^{-1} liée à la fonction ester C=O des triglycérides, une bande à 1374 résultante des vibrations de C-CH_2 du glycérol, les bandes 1233 cm^{-1} , 1159 cm^{-1} , 1095 cm^{-1} peuvent être attribuées aux vibrations de C-O d'ester et la bande à 720 cm^{-1} est liée à la vibration de déformation des CH_2 d'alcane.

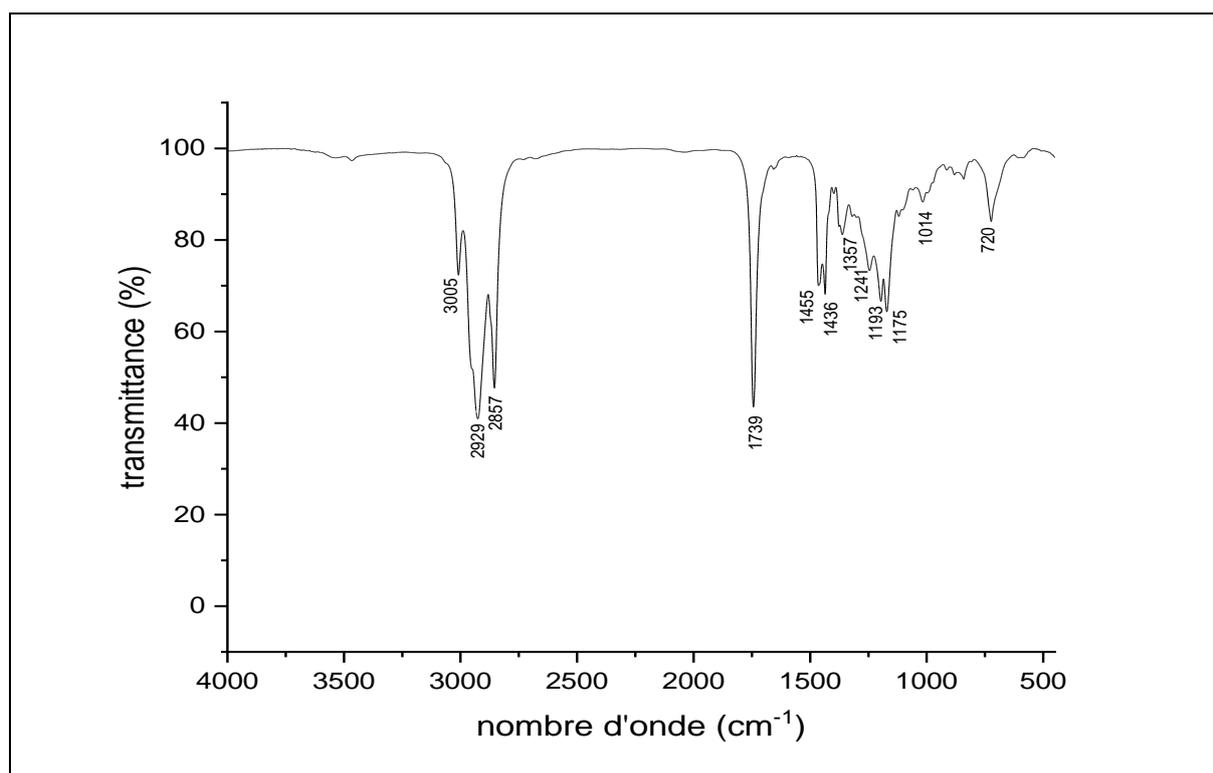


Figure III.20 : Spectre infrarouge du biodiesel.

Les bandes d'absorption observées dans le spectre de biodiesel sont presque les mêmes. On peut remarquer une bande d'absorption caractéristique du groupe ester à 1739 cm^{-1} et l'apparition de deux petits pics à 1436 cm^{-1} , à 1241 cm^{-1} et à 1193 cm^{-1} en raison de l'asymétrie et de la symétrie des vibrations d'élongation de la liaison d'ester méthylique (COOCH_3), donc la présence de ces pics indique clairement la transformation de l'huile de friture en esters méthyliques d'acides gras.

Tableau III. 13 : Résultats de FTIR de l'huile de base et de biodiesel.

Huile			Biodiesel		
Nombre d'onde (cm^{-1})	Groupement fonctionnel	Nombre d'onde (cm^{-1}) [99]	Nombre d'onde (cm^{-1})	Groupement fonctionnel	Nombre d'onde (cm^{-1}) [99]
3009	=C-H alcène	3008,95	3006	=C-H alcène	3008
2925 - 2854	CH_2 alcane	2924 - 2854	2929 - 2857	CH_2 alcane	2926 - 2854
1747	C=O ester	1751	1739	C=O ester	1743
1374	O- CH_2 glycerol	1377	1436	O- CH_3 ester méthylique	1436
720	CH_2 alcane	723	1241 - 1193	COOCH_3 ester	1195



Conclusion
et
Perspectives

Conclusion générale

Dans le cadre de la gestion et de la valorisation des déchets et du développement durable nous avons proposé de valoriser les huiles de friture usagées (HFU) pour la production de biodiesel. Ce dernier est une solution écologique et économique pour réduire nos émissions de gaz à effet de serre.

Le biodiesel est synthétisé par transestérification, qui a été effectuée en catalyse basique homogène (KOH) en présence d'alcool (Méthanol).

Pour cette étude nous avons utilisé le plan de Box-Behnken. Grâce à ce plan, il est possible d'identifier rapidement les variables les plus importantes et de déterminer leur effet sur le processus de production.

Cette optimisation a été réalisée afin d'analyser les effets d'interaction des trois facteurs : la concentration du catalyseur KOH (0.5 - 1.25 - 2), la température (35 - 50 - 65), ainsi que le ratio molaire (3 : 1 - 7.5 : 1 - 9 : 1) sur les deux réponses (densité, indice d'acide).

Une série de 15 expériences ont été menées en faisant varier ces trois paramètres afin de dégager un choix de conditions optimales donnant une densité et un indice d'acide similaires au diesel conventionnel.

Selon l'analyse de la variance (ANOVA) fournie par le logiciel MODDE 6.0, les valeurs de coefficient de détermination (R^2) et de la qualité de prédiction (Q^2) pour les deux réponses indiquent que le modèle est valide et bien ajusté.

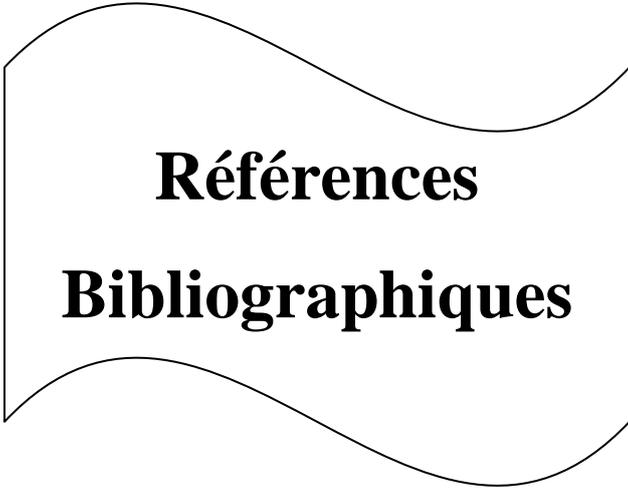
L'utilisation du plan d'expérience Box Behnken pour optimiser la production de biodiesel a donné les conditions optimales suivantes : une température de 65°C, une concentration de catalyseur de 1.45% et un ratio molaire de 7.45:1.

Ces conditions nous ont permis d'atteindre une densité de 0.876, et un indice d'acide de 0.5587 mg KOH/g.

Après une série de caractérisation physico-chimique (densité, indice d'acide, indice de saponification, indice d'ester, viscosité cinématique, indice d'iode, couleur, point d'éclair, point d'écoulement, point de congélation, pouvoir calorifique) et analyse spectrale FTIR, nous pouvons conclure que le biodiesel peut être utilisé à la place du diesel sans être modifié.

Perspectives

- ✓ Il est nécessaire d'effectuer des essais sur le moteur en utilisant des mélanges de biodiesel / gasoil pour déterminer les performances et les émissions polluantes ;
- ✓ Il aurait été souhaitable d'effectuer une analyse chromatographique pour mieux caractériser quantitativement les produits obtenus ;
- ✓ Recherche d'autres méthodes de production de biodiesel et d'autres matières premières locales non exploitées plus efficiente de deuxième et de troisième génération ;
- ✓ Etudier la possibilité de la valorisation du glycérol.



**Références
Bibliographiques**

Références bibliographiques

- [1] Brodeur.C, Cloutier.J, Crowley.D, Desmeules.X, Pigeon.S, Rosalie-Maude.SA. 2008. La production de biodiesel à partir de cultures oléagineuses. Centre de référence en agriculture et agroalimentaire du Québec, N° EVC 031, pp 1-16.
- [2] Boulal.A, Khelafi.M, Gaffour.H et Bakache.Y. « Synthèse de biodiesel en utilisant des huiles végétales usagées », Revue des Energies Renouvelables Vol. 19N°3, (2016).
- [3] Lang.X, Dalai.AK, Reany.MJ, Hertz.PB. Biodiesel esters as lubricity additives: effects of process variables and evaluation of low-temperature properties. Fuels International, (2001).pp 207-227.
- [4] Chamoumi.M. Optimisation de la production de biodiesel à partir d'huiles de microalgues et d'huiles usées, Mémoire de maîtrise en génie de l'environnement, Université de Sherbrooke, (2013).
- [5] Khiari.K. Contribution à l'étude des propriétés thermo-physiques de biocarburants de deuxième génération et leur influence sur le comportement des moteurs, Thèse de doctorat en génie des procédés, Université de Bretagne Loire, (2016).
- [6] Berna.H. Transestérification des huiles végétales par l'éthanol en conditions douces par catalyses hétérogènes acide et basique, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, (2009).
- [7] Moulin. S. Synthesis of hydrocarbons in algae: from biodiversity to biotechnology. Thèse de doctorat en biologie, Université Aix Marseille, (2019).
- [8] Introduction aux biocarburants. Site web Parelons sciences.ca (2019).
- [9] Vaitilingom. G, Mouloungui.Z, Benoist.A, Broust.F, Daho.T, Piriou.B. Towards a "greener" generation of biodiesels. In OCL - Oilseeds and fats, Crops and Lipids (Vol. 28), EDP Sciences, (2021).
- [10] Melkior.T. Biocarburants''Etat des lieux, zoom sur la voie thermo-chimique''. CEA.
- [11] Janssen.R, Dominik.R. BioFuel Technology Handbook. WIP Renewable Energies, (2007).
- [12] Bendiaf.H. Développement d'un système de production du Biodiesel à partir d'Huile utilisée, Mémoire de Master en physique énergétique, Université A.Belkaïd de Tlemcen, (2018).

- [13] Demirbas.A, Demirbas.F. Algae Energy: Algae as a New Source of Biodiesel (Green Energy and Technology), Edition : Springer London Dordrecht Heidelberg New York, (2010).
- [14] Ashok.P. Handbook of Plant-Based Biofuels, CRC Press, Taylor & Francis Group, (2009).
- [15] 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 de doctorat en génie mécanique, Université de M.Bougara-Boumerdes, (2017).
- [16] 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 biologie, Université de Lorraine, (2014).
- [17] Abdulaziz.M, Shakorfow.A. Influential Parameters Affecting Transesterification Reaction in Biodiesel Synthesis: A Review. The International Journal of Engineering and Information Technology (IJEIT), 6(2), (2020).
- [18] Feziwe.M. Modelling the production of biodiesel from non-edible oils (Jatropha curcas oil and Tobacco seed oil (TSO): A kinetic study, Master of Science in Engineering at the School of Chemical and Metallurgical Engineering, University of the Witwatersrand, (2017).
- [19] Mathiyazhagan.M, Ganapathi.A. Factors Affecting Biodiesel Production, Research in Plant Biology, (2011).
- [20] Kadi.M.A. Contribution à l'étude de l'influence des biocarburants et de leurs propriétés sur le fonctionnement des moteurs à combustion interne, Thèse de doctorat en énergétique, L'école nationale supérieure Mines-Telecom Atlantique Bretagne Pays de la Loire, (2020).
- [21] Jain.S, Sharma.M.P. Biodiesel production from jatropha curcas oil, Renewable and Sustainable Energy Reviews, V14, (2010).
- [22] Alptekin E, Canakci M, Sanli H. Biodiesel production from vegetable oil and waste animal fats in a pilot plant. Waste Management, (2014).
- [23] Richard.R. Transestérification éthanolique d'huile végétale dans des microréacteurs : transposition du batch au continu, Thèse de doctorat en science de matière, Université de Toulouse, (2011).

- [24] Carlos.A, Guerrero.F, Guerrero-Romero .A, Fabio.E.S. Biodiesel Production from Waste Cooking Oil, Biodiesel – Feedstocks and Processing Technologies, Publisher : InTech, (2011).
- [25] Pierre.W. Le pétrole, raffinage et génie chimique, Tome I, edition Technip, (1972).
- [26] Aklouchi.S. Production du biodiesel par les déchets des huiles alimentaires en catalyse hétérogène (analyses et synthèse bibliographiques), Mémoire de Master en génie chimique, Université S. Dahlab de Blida, (2020).
- [27] Bendriss.A. Contribution à l'étude de l'influence des biocarburants et de leurs propriétés sur le fonctionnement des moteurs à combustion interne, Thèse de doctorat en génie mécanique, Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbas, (2021).
- [28] Lallaoui.S. Caractérisation physico-chimiques des carburants des véhicules cas : essence super et gazole, Mémoire de Master en analyse chimique, Université A.Mira de Béjaia, (2015).
- [29] Manish.B.P, Agrawal.S.N, Chaudhary.P.K. Comparative study and analysis of performance and emissions characteristics of biodiesel in diesel engine, International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET), V5, (2018).
- [30] Fetta.F, Ghedeir.A.F. Synthèse du biodiesel par transestérification des huiles de friture usées (HFU), Mémoire de Master en génie des procédés, Université Kasdi Merbah de Ouargla, (2017).
- [31] Khichane.H.O, Mersali.R. Modélisation et optimisation de la production de biodiesel à partir de la microalgue *Nannochloropsis gaditana*, Mémoire de Master en hydrobiologie marine et continentale, Université Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem, (2020).
- [32] Ben Cheikh.F.Z. Contribution à la synthèse d'un biodiesel, Mémoire de Master en chimie, Université Kasdi Merbah de Ouargla, (2017).
- [33] Biodiesel Analytics, Publisher : Arbeitsgemeinschaft Qualitätsmanagement Biodiesel e.V. Am Weidendamm 1A, 10117 Berlin, Germany, (2018).
- [34] Neagu, A.-A., Nița, I., Botez, E., & Geaca, S. A physico-chemical study for some edible oils properties. Analele Universitatii "Ovidius" Constanta - Seria Chimie, (2014).
- [35] Barki.Y, Barache.S. Contrôle de qualité des carburants cas de NAFTAL de Béjaia, Mémoire de Master en génie chimique, Université A.Mira de Béjaia, (2022).
- [36] Rabia. M. Méthodes de caractérisation physico-chimique des biodiesels, Mémoire de Master en génie chimique, Ecole Nationale Polytechnique, (2016).

- [37] Tarabet L. Etude de la combustion d'un biocarburant innovant dans les moteurs à combustion interne de véhicules, Thèse de doctorat, Université de Nantes École Militaire Polytechnique, (2012).
- [38] Romano.S.D, Sorichelti.P.A. Dielectric spectroscopy in biodiesel production and characterisation, Edition : Springer, (2011).
- [39] Hammond.E.W. Vegetable oils / Types and properties. Ency.Food sci.Nut, Academic press, USA, (2003).
- [40] Djerifili.A, Gsassi.A. Production du biodiesel : modélisation et optimisation, Mémoire de master en génie chimique, Université Ahmed Draïra Adrar, (2020).
- [41] Del Pilar Garcia Mendoza.M. Enrichment of vegetable oils with phenolic antioxidants for food applications, Thèse de doctorat en génie des procédés, Université de Bordeaux, (2021).
- [42] Bouallak.L, Fetissi.A. Etude des paramètres physico-chimiques après raffinage de l'huile de soja au niveau de cevital, Mémoire de Master en génie chimique, Université A.Mira de Bejaia, (2021).
- [43] Hamaili.I, Boudjabi .R.A. Contrôle qualité de deux huiles alimentaires tournesol et soja au cours du raffinage au sein de l'industrie cevital, Mémoire de Master en biotechnologie microbienne, Université Frères Mentouri Constantine 1, (2021).
- [44] Gagnon.Y. Etude de l'extraction des huiles végétales en milieu aqueux assistée par des tensioactifs, Thèse de doctorat en génie des procédés, Université de Technologie de Comiègne, (2021).
- [45] Pages.X, Morin.O, Birot.C, Gaud.M, Fazeuilh.S et Gouband.M. Raffinage des huiles et des corps gras et élimination des contaminants. Oléagineux, corps gras, lipides, vol 17 N°2, (Mars 2010).
- [46] Ayari.Dj. Etude des effets toxiques des huiles végétales oxudées sur la physiologie et le métabolisme cellulaires des lapins, Thèse de doctorat en sciences biologiques, Université 8 Mai 1945 Guelma, (2021).
- [47] Chekroun.N. Détermination de la capacité antioxydante des huiles végétales, Mémoire de Master en chimie, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, (2013).

- [48] Gharby.S. contribution à la valorisation de l'huile d'argane, Influence de l'origine de fruit (terroir, forme) et de la méthode d'extraction sur la composition chimique, les caractéristiques organoleptiques et la stabilité de l'huile d'argane, Thèse de doctorat en chimie organique, Université de Mohammed V Agdal, (2012).
- [49] Combe.N, Rossignol Castera.A. Vegetable oils and frying, Cahier de nutrition et diététique 45 (44-51), (2010).
- [50] Lecerf.J.M. Les huiles végétales particularités et utilités. Médecine des maladies métaboliques (5)3, (2011).
- [51] Pioch.D. Les huiles végétales : diversités d'usages et filières en compétition, (2018).
- [52] Franck.D.G. Vegetable oils in food technology : composition, properties and uses. Publisher Blackwell, (2002).
- [53] Aboubakar.G, Kakouvi Edem.N.TS, Nolwenn.LP, Yezoumz.C. Review of vegetable oils behaviour at high temperature for solar plants : stability, properties and current applications. Published by Elsevier, (2019).
- [54] El Allam.A. Valorisation des huiles de friture en savon, Mémoire de Master en bioprocédés, Université Sidi Mohammed Ben Abdellah Fes, (2019).
- [55] Ange Godefroy.EA. Valorisation non alimentaire des huiles de friture usagées en tant que biolubrifiants, Thèse de doctorat en biotechnologies et industries alimentaires, Université de Lorraine, (2013).
- [56] Pambou Tobi.N. Influence des conditions de friture profonde sur les propriétés physicochimiques de la banane plantain Musa "harton" : Etude de vieillissement des huiles et modélisation des transferts de matières au cours de procédé, Thèse de doctorat en génie chimique, Université de Lorraine, Marien Ngouabi, (2019).
- [57] Abdelli.N, Benamara.K. Effet de la friture sur la qualité physicochimique des huiles végétales, Mémoire de Master en sciences alimentaires, Université A.Mira de Bejaia, (2020).
- [58] Parakash.kN, Umadash, Kalpana.R, Keasva.RK. Physicochemical changes during repeated frying of cooked oil. Journal of Biochemistry, (2015).

- [59] Degdeg.H, Chouikh.S. Qualité des huiles à friture et effet des produits de dégradation sur la santé, Mémoire de Master, Université Mohammed Seddik Ben Yahia Jijel, (2016).
- [60] Choe.E, Min.D.B. Chemistry of deep fat frying oils. Journal of food science, (2007).
- [61] Mohammed Ali Omer.N, El Mugdad.A.A, Mariod.A.A, Mohammed.M. Chemical reactions taken place during deep fat frying and their products. Journal of natural and medical sciences, (2014).
- [62] Olu Arotiowa.O.A, Odesanemi.A.A, Abedtoun.B.K, Ajibade.O.A, Olasesan.I.P, Odofin.O.L, Abass.A.O. Review on environmental impact and valorization of waste cooking oil. Journal of engineering and technology, (2022).
- [63] Julien.G. Transformation par voie thermique de triglycérides et d'acides gras. Application à la valorisation chimique des déchets lipidiques, Thèse de doctorat en génie des procédés, ENSIC- Nancy, (2006).
- [64] GOUPY.J. Introduction aux Plans d'expériences. Dunod. Paris. 303 pages. (2001).
- [65] BOX George.E.P, Hunter William.G, Hunter.J.S. Statistics for Experimenters, deuxième édition. John Wiley and Sons. New-York. 633 pages, (2005).
- [66] GOUPY.J. Les plans d'expériences. Revues Modulad, n°34, (2006).
- [67] DALI. A, ALLOUT. A. Modélisation numérique et optimisation par la méthode des surfaces de réponses des murs en terre armée, Master en Génie Civil et Hydraulique, Université de Guelma, (2022).
- [68] DAAS.M.S, Cours de plans d'expérience. Frères Mentouri Constantine University, (2019-2020).
- [69] Rezka. F, Boukhallat. K. Utilisation le plan d'expérience de Box-Behnken pour optimiser les différents facteurs influençant sur le séchage de la pomme de terre, Master en génie chimique, Université de Ouargla, (2021).
- [70] Chekroune.M. Etude de comparative de deux techniques de séchage (convection et microonde) par application des plans d'expérience. Cas du fruit de datte, Mémoire de Magister, Université de Boumerdes, (2008).
- [71] Goupy.J. Plans d'expériences pour surfaces de réponses. Edition Dunod, Paris, (1999).

- [72] FAUCHER. J. Les plans d'expériences pour le réglage de commandes à base de logique floue Jérôme FAUCHER, Ecole Nationale Supérieure d'électrotechnique, d'électronique, d'informatique et des Télécommunications, No d'ordre : 2371, (2006).
- [73] OMARIL, MOKADEM.B.A. Optimisation du pH, dose et température paramètres d'adsorption par une modélisation avec le plan de Box-Behnken, Mémoire de Master académique, Université de Mstaganem, (2021).
- [74] Benoist.D, Tourbier.Y, Germain-Tourbier.S. Plans d'expériences : construction et analyse. Edition : Téchenique & Documentation-Lavoisier.paris, (1994).
- [75] Goupy.J et Creighton.L. Introduction aux plans d'expériences. Dunod, Paris, France, (2006).
- [76] Bouzaouit.N. Optimisation de la synthèse enzymatique d'esters de sucres par la méthodologie des plans d'expériences, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, (2016).
- [77] Goupy.J. Pratiquer les plans d'expériences. Dunod, Paris, France, (2005).
- [78] Rousselle.J.J. Les contours actifs, une méthode de segmentation application à l'imagerie médicale, Thèse de doctorat, Université François Robelais, 2003.
- [79] Maurice.P. Les plans d'expériences par la méthode TAGUCHI. Edition 2011 ISBN - 978-2-9539428-0-4.
- [80] Mesli.M. Séparation des ions de Pb(II) et Cu(II) par les techniques d'émulsion et au point trouble. Etude comparative et modélisation par les plans de Box-Benheken, Thèse de Doctorat, Université Abou Bekr Belkaid, (2017).
- [81] Angellier.H. Nanocristaux d'amidon de maïs cireux pour applications aux composites, Thèse de doctorat, Université Grenoble1, (2005).
- [82] Goupy.J. Etude comparative de divers plans d'expériences, Revue statistiques appliquées, tome 38, (1990).
- [83] Sad.G, Sado.M.C. Les plans d'expériences, de l'expérimentation à l'assurance qualité. Collection AFNOR, (1991).

- [84] Goupy.J. Modélisation par les plans d'expériences, Techniques de l'ingénieur, mesures et contrôles, (2000).
- [85] ZERZAR.A. Optimisation de la rugosité par le procédé de tribofinition avec l'application de plan de Box Behnken, Mémoire en génie mécanique, Ecole nationale polytechnique, (ENP 2015).
- [86] KHICHANE.H.O, MERSALI.R. Modélisation et optimisation de la production de biodiesel à partir de la microalgue *Nannochloropsis gaditana* Mostaganem, Mémoire master en hydrobiologie marine continentale, Université de Mostaganem, (2020).
- [87] 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).
- [88] Sefrou.Z. Séparation des ions de Lanthane (III) par la technique de point de trouble. Optimisation expérimentale et statistique, Thèse de doctorat en sciences, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, (2020).
- [89] Vévier.S. Stratégies d'optimisation par la méthode des plans d'expériences et applications aux dispositifs électrotechniques modélisés par éléments finis, Thèse de doctorat en sciences, Université de Lille I, (2004).
- [90] Karam.S. Application de la méthodologie des plans d'expériences et de l'analyse de données à l'optimisation de processus de dépôt, Thèse de doctorat, Université de Limoges, (2004).
- [91] ERMIGIER.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).
- [92] Notice Simplifiée, « VISCOSIMETRE BROOKFIELD », DV2T Anne PELISSIER 30/11//2018.
- [93] Izountar.Z, Djouder.S. Optimisation de la production du biodiesel par le plan d'expérience Box-Behnken, Mémoire de Master en génie des procédés, Université A.MIRA de Béjaia, (2022).
- [94] Abebe. R. Production and characterization of biodiesel from the traditional tannery fleshing wastes, *Ethiop.J.Sci. & Technol* ; 7(1) 1-13, (2014).

- [95] Demirbas.A. Biodiesel A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines, Edition Springer-Verlag London Limited, (2008).
- [96]Magamou.G. Caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier des réactions chimiques entre post-décharges et précurseurs organosiliciés : cas du 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES), Thèse de doctorat en sciences des matériaux, Université de Lorraine, (2016).
- [97] Bettahar. Z, Cheknane. B, Boutemak. K, Etude de la transestérification d'un mélange des huiles usagées pour la production du biodiesel, Revue des Energies Renouvelables Vol. 19 N°4 (2016) 605 – 615, Université de Blida1.
- [98]SELAIMIA. R. Etude de l'huile d'olive d'Algérie, Thèse en chimie industrielle, Université 8 Mai 1945 Guelma, (2018).
- [99]Lamichhane.G, Khadka.S, Adhikari.S, Koirala.N et Poudyal.DP. Biofuel Production from Waste Cooking Oils and its Physicochemical Properties in Comparison to Petrodiesel, Nepal J Biotechnol. 2020 Dec; 8 (3): 87-94.

Annexe 1 : les normes européennes EN 14213 de biodiesel.

Property	Test method	Limits		Units
		min	max	
Ester content	EN 14103	96.5	-	% (m/m)
Density at 15°C	EN ISO 3675, EN ISO 12185	860	900	kg/m ³
Viscosity at 40°C	EN ISO 3104, ISO 3105	3.5	5.0	mm ² /s
Flash point	EN ISO 3679	120	-	°C
Sulfur content	EN ISO 20846, EN ISO 20884	-	10.0	mg/kg
Carbon residue (in 10% dist. residue)	EN ISO 10370	-	0.30	% (m/m)
Sulfated ash content	ISO 3987	-	0.02	% (m/m)
Water content	EN ISO 12937	-	500	mg/kg
Total contamination	EN 12662	-	24	mg/kg
Oxidative stability, 110°C	EN 14112	4.0	-	hours
Acid value	EN 14104	-	0.50	mg KOH/g
Iodine value	EN 14111	-	130	g I/100 g
Polyunsaturated methyl esters (>= 4 double bonds)		-	1	% (m/m)
Monoglyceride content	EN 14105	-	0.80	% (m/m)
Diglyceride content	EN 14105	-	0.20	% (m/m)
Triglyceride content	EN 14105	-	0.20	% (m/m)
Free glycerine	EN 14105, EN 14106	-	0.02	% (m/m)
Cold-filter plugging point	EN 116	-	-	°C
Pour point	ISO 3016	-	0	°C
Net calorific value (calculated)	DIN 51900, -1, -2, -3	35	-	MJ/kg

Annexe 2 : Les normes ASTM de biodiesel.

Property	Test Method	Limits	Units
Calcium and Magnesium Combined	EN14538	5 max.	ppm
Flash Point	D93	93.0 min.	°C
Alcohol Control - One of the following must be met: 1. Methanol Content 2. Flash Point	EN14110 D93	0.2 max. 130 min.	vol % °C
Water and Sediment	D2709	0.050 max.	vol %
Kinematic Viscosity, 40°C	D445	1.9–6.0	mm ² /s
Sulfated Ash	D874	0.020 max.	% mass
Sulfur	D5453	0.0015 max. (S15) 0.05 max. (S500)	% mass
Copper Strip Corrosion	D130	No. 3 max.	
Cetane Number	D613	47 min.	
Cloud Point	D2500	Report to customer	°C
Carbon Residue ^a	D4530	0.050 max.	% mass
Acid Number	D664	0.50 max.	mg KOH/g
Free Glycerin	D6584	0.020 max.	% mass
Total Glycerin	D6584	0.240 max.	% mass
Phosphorus Content	D4951	0.001 max.	% max.
Distillation Temperature, 90% Recovered (T90) ^b	D1160	360 max.	°C
Na and K Combined	EN14538	5 max.	ppm
Oxidation Stability	EN14112	3 min.	h
Cold Soak Filterability	Annex A1	360 max. ^c	s

Annexe 3 : Bulletin d'analyse Gasoil de NAFTAL.

CARACTERISTIQUES	UNITES	METHODES	LIMITES	
			MIN	MAX
Couleur	-	NA 1145	-	2,5
Densité à 15°C	-	NA 417	0,810	0,860
Point Eclair Pensky Martin (V.F)	°C	NA 2658	55	-
Point d'écoulement	°C	NA 2660		
Hiver du 01/11 au 30 / 03	°C		-	- 12
Eté du 01/04 au 30 / 10	°C		-	- 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	-	0,15
Distillation 65%		NA 1445	250	-
90 %		NA 1445	-	350
Point Final		NA 1445	-	390
Indice de cétane	-	NA 8117	48	-

Résumé

En raison de la prise de conscience des effets néfastes des carburants conventionnels sur l'environnement et de la hausse fréquente du prix du pétrole brut, le besoin d'une source d'énergie alternative durable et respectueuse de l'environnement a pris de l'importance ces dernières années.

Le biodiesel, est le biocarburant le plus utilisable comme une alternative au pétrodiesel car il est le moins nocif pour l'environnement.

Notre travail porte sur la valorisation d'une huile de friture usagée pour produire un biodiesel par la réaction de transestérification en utilisant la catalyse homogène basique.

Une méthodologie basée sur les plans d'expérience est mise en œuvre pour optimiser les conditions opératoires (température de réaction, concentration de catalyseur et le ratio molaire alcool : huile) de telle sorte d'avoir un biodiesel similaire au pétrodiesel.

Les meilleures caractéristiques du biodiesel sont obtenues à : une température de 65 °C, une concentration de catalyseur de 1,45% et un rapport molaire de 7,5 : 1.

Mots clés : Huiles de fritures usagées, Biodiesel, plan de Box Behnken, MODDE 6.0.

Abstract

Due to the awareness of the harmful effects of conventional fuels on the environment and the frequent rise in the price of crude oil, the need for a sustainable and environmentally friendly alternative energy source has become increasingly important in recent years.

Biodiesel is the most usable biofuel as an alternative to petro diesel because it is the least harmful to the environment.

Our work focuses on the recovery of a used frying oil to produce a biodiesel by the transesterification reaction using basic homogeneous catalysis.

A methodology based on the experimental plans is implemented to optimize the operating conditions (reaction temperature, catalyst concentration and the alcohol: oil molar ratio) in such a way as to have a biodiesel similar to petro diesel.

The best characteristics of biodiesel are obtained at: a temperature of 65 °C, a catalyst concentration of 1.45% and a molar ratio of 7.5: 1.

Key words: Waste frying oils, Biodiesel, Box Behnken design, MODDE 6.0.