

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

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département du Génie Chimique



Projet de fin d'études pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'Etat en
Génie Chimique

Thème :

**Transestérification des huiles de fritures usagées,
évaluation des esters obtenus.**

Préparé et présenté par :

Lyna BELLAHSENE.
Aghiles MIMOUN.

Proposé et dirigé par :

Pr. Toudert AHMED-ZAID.
Dr. A.MEFTI, MCA.

Membres du jury :

Présidente : Pr. S.CHARCHARI.

Examineurs : Pr. A.SELATNIA.

Mme. Y.TCHOULAK, MAA.

Promotion juin 2013

ملخص

انخفاض الوقود الأحفوري وظاهرة الاحتباس الحراري أصبحت موضوعا ساخنا، والتي أنجبت الطاقة المتجددة كبديل، بما في ذلك الوقود الحيوي. هذا العمل هو دراسة رد فعل أسترة يستخدم زيت القلي للحصول على وقود الديزل الحيوي عبر بروتوكولات مختلفة ثم تحديد الخصائص الفيزيائية والكيميائية المختلفة من الوقود الحيوي، ثم قارن بين المعايير المختلفة

كلمات البحث: الزيوت النباتية وزيت الطهي المستخدمة، وقود الديزل الحيوي الجزيئات التبادلي

Résumé

La diminution des énergies fossiles et le réchauffement climatique deviennent un sujet d'actualité, ce qui a favorisé l'émergence des énergies renouvelables comme solution alternative, notamment les biocarburants pour remplacer les carburants conventionnels d'origine fossile.

Ce travail consiste à l'étude de la réaction de transestérification des huiles de fritures usagées en vue d'obtenir du biodiesel.

L'influence de quelques paramètres opératoires du procédé d'estérification sur la qualité du biodiesel a été recherché, les caractéristiques physico-chimiques de ce biocarburant ont été comparées aux spécifications en vigueur.

Mots clés : huiles végétales, huiles de fritures usagées, transestérification, biodiesel.

Summary

The decline of fossil fuels and global warming are becoming a major issue which lead to the development of renewable energies, including biofuels, as an alternative, environmental solution to these problems.

This work aims to study the transesterification reaction of waste cooking oils for the production of biodiesel.

Influence of various operation process parameters on the quality of the synthesized biodiesel was investigated and the physicochemical properties of the product were compared with actual standards.

Keywords: vegetable oils, Waste Cooking Oil, transesterification, biodiesel.

Remerciements

Nos vifs remerciements a nos promoteurs **Mr T.AHMED-ZAID** et Mme **A.MEFTI** d'avoir dirigé ce travail et de nous avoir soutenu jusqu'à la dernière minute et Mr **Y.CHERGUI** de nous avoir accompagné et conseillé jusqu'à l'achèvement de notre travail.

Nous tenons aussi à vivement remercier les membres du jury qui ont accepté de nous faire honneur par leur présence :

Mme **S.CHARCHARI** pour son sourire, sa gentillesse et pour son aide pendant nos années d'étudeS au génie chimique, et d'avoir accepté d'être présidente du jury.

Mr **A.SELATNIA** d'avoir accepté d'être membre du jury et pour son aide pendant les années d'étude au génie chimique.

Mme **Y.TCHOULAK** d'avoir accepté d'être membre du jury et d'examiner notre travail.

N'oublions pas de remercier notre Technicienne Mme **BENOUGHLIS** Radia, ainsi que toutes les personnes qui nous ont aidées de prêt ou de loin dans la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Je tiens à dédier ce travail en premier lieu à mes parents, sans lesquels je n'y serai jamais ici, qui me sont d'un grand soutien par leurs sacrifices et leurs encouragements.

A mes chères sœurs Samia, Nacera, Tassadit et à mon cher petit frère Yanis.

A tous mes amis Amar, Amar N, Moumouh, Khidar, Said, Juba, Hmimi, M^{ed}, Ali ... et à tous ceux qui m'ont soutenu de près ou de loin.

Et à mon binôme Lyna avec qui j'ai eu l'honneur de travailler pendant ces quatre derniers mois.

Aghiles

Je dédie ce travail à ma défunte grande- mère (allah yerhamha) à qui je dois toute ma réussite, mes parents, les deux êtres les plus chers à mes yeux, qui m'ont toujours soutenu durant tout mon cursus et à qui je dois la vie.

A mes tantes et oncles, ainsi que mes trois frères qu'aucune sœur n'aie pu avoir « Nazim, Adel & Samy » et à leurs femmes respectives « Wissam, Christy & Celia » que j'ai toujours considérés comme des sœurs , sans oublié mes chers petits neveux « Wafi & Amesten »

A mes cousines et amies« Narimen, Aida, Amel, Woudda, Alida, Yasmina, Thamila, Amira, Samia, Nesrine, Nadia, Manel, Zineb, Nassima, Lynda, Yasmine, Ahlem, ...» et à mes amis « Zakaria, Abderezzak, Lamine & Mohamed »

A mon cher Binôme « Aghiles », une personne hors pair & le meilleur binôme qu'on puisse avoir.

Lyna.

Sommaire

<i>Résumé</i>	<i>i</i>
<i>Remerciements</i>	<i>ii</i>
<i>Dédicaces</i>	<i>iii</i>
<i>Introduction générale</i>	<i>1</i>
<i>Chapitre I : Généralités.</i>	
<i>I.1 Historique</i>	<i>2</i>
<i>I.2 Source et typologie des corps gras</i>	<i>3</i>
<i>I.3 Classification des huiles végétales</i>	<i>4</i>
<i>I.3.1 Huiles végétales concrètes</i>	<i>4</i>
<i>I.3.2 Huiles végétales fluides</i>	<i>4</i>
<i>I.4 Familles des huiles</i>	<i>5</i>
<i>I.4.1 Famille oléique</i>	<i>5</i>
<i>I.4.2 Famille linoléique</i>	<i>5</i>
<i>I.4.3 Famille alpha-linoléique</i>	<i>6</i>
<i>I.5 Compositions du corps gras</i>	<i>6</i>
<i>I.5.1 Triglycérides</i>	<i>6</i>
<i>I.5.2 Acides gras</i>	<i>7</i>
<i>Chapitre II : esters d'huiles végétales.</i>	
<i>II.1 Introduction</i>	<i>12</i>

<i>II.2 Biocarburants ou carburants alternatifs</i>	12
<i>II.3 Différentes familles de biocarburants</i>	13
<i>II.4 Quelques technologies, leurs origines et intérêts</i>	15
<i>II.5 Caractéristiques des biocarburants</i>	16
<i>II.6 Propriétés physiques comparées des huiles, de leurs esters (biodiesel) et du Gazole</i>	18
<i>II.7 Bilan énergétique</i>	20
<i>II.8 Bilan environnemental</i>	21

Chapitre III : les biocarburants.

<i>III.1 Utilisations des huiles végétales et de leurs dérivés dans un moteur diesel</i>	23
<i>III.2 Les mélanges d'huiles végétales et de gazole</i>	24
<i>III.3 Les huiles alimentaires usagées</i>	25
<i>III.3.1 Introduction</i>	25
<i>III.3.2 Composition chimique des huiles de friture</i>	25
<i>III.4 Esters d'huiles végétales</i>	27
<i>III.4.1 Historique</i>	27
<i>III.4.2 Mécanisme de la réaction</i>	27
<i>III.4.3 Paramètres importants de la réaction de transestérification des huiles</i>	27
<i>III.5 Exemple de procédé de fabrication en continu du biodiesel à partir des huiles végétales en catalyse homogène</i>	32
<i>III.6 Spécification des esters d'huiles végétales</i>	33
<i>III.7 Utilisations des esters végétaux</i>	34
<i>III.7.1 Introduction</i>	34
<i>III.7.2 Utilisation du biodiesel</i>	34
<i>III.8 Production des biocarburants dans le monde</i>	35

Chapitre IV : matériel et méthodes.

<i>IV.1 Introduction</i>	38
<i>IV.2 Mode opératoire</i>	38
<i>IV.3 Matériel utilisé</i>	39
<i>IV.4 Plan d'expérience</i>	39
<i>IV.5 Caractéristiques physico-chimiques</i>	41
<i>IV.5.1 Densité</i>	42
<i>IV.5.2 Couleur</i>	43
<i>IV.5.3 Indice de saponification</i>	44
<i>IV.5.4 Indice d'iode</i>	45
<i>IV.5.5 Indice d'acide</i>	46
<i>IV.5.6 Turbidité</i>	47
<i>IV.5.7 Point d'éclair</i>	48
<i>IV.5.8 Indice de cétane</i>	48
<i>IV.5.9 Mesure de la viscosité</i>	49

Chapitre V : résultats obtenus.

<i>V.1 Densité</i>	51
<i>V.2 Turbidité</i>	51
<i>V.3 Colorimétrie</i>	51
<i>V.4 Viscosité</i>	52
<i>V.5 Indice d'acide</i>	52
<i>V.6 Indice de Saponification</i>	53
<i>V.7 Indice d'iode</i>	54
<i>V.8 Point d'éclair</i>	54
<i>V.9 Indice de cétane</i>	55
<i>V.10 Indice de peroxyde</i>	55

Chapitre VI : Analyse des résultats.

<i>VI.1 Modélisation de point d'éclair</i>	56
<i>VI.2 Modélisation de l'indice d'iode</i>	58
<i>VI.3 Modélisation de la densité</i>	60
<i>VI.4 Modélisation de l'indice d'acide</i>	62
<i>VI.5 Modélisation de l'indice de cétane</i>	64
<i>VI.6 Modélisation de l'indice de peroxyde</i>	66
<i>VI.7 Modélisation de l'indice de saponification</i>	68
<i>VI.8 Modélisation de la turbidité</i>	70
<i>VI.9 Modélisation de la viscosité cinématique</i>	72
Conclusion	75
<i>Bibliographie</i>	76

Liste des figures

Figure I. 1 : conformations des acides gras insaturés.

Figure.II. 2 : les différentes voies de production de biocarburants et les filières ex-biomasse ligno-cellulosique

Figure III. 3: Réactions successives de la transestérification

Figure III.4: Mécanisme de la réaction de transestérification d'huile végétale par le méthanol catalysée par une base

Figure III.5: Schéma de principe d'un procédé continu de production d'EMHV (Procédé proposé par la Société Lurgi)

Figure III.6: production de biodiesel dans le monde

Figure IV.7: aéromètre pour la mesure de la densité

Figure IV.8 : turbidimètre de laboratoire

Figure IV.9 : Appareil de mesure du point d'éclair Pensky-martens

Figure IV.10 : viscosimètre Brookfield

Figure IV.11 : mobiles LV pour le Brookfield

Figure VI.12 : Diagramme de Pareto pour le point d'éclair ($\alpha=0,05$)

Figure VI.13 : les surfaces de réponse pour le point d'éclair

Figure VI.14 : Valeurs calculées du point d'éclair en fonction des valeurs observées

Figure VI.15 : Diagramme de Pareto de l'indice d'iode ($\alpha=0,05$).

Figure VI.16 : les surfaces de réponse pour l'indice d'iode.

Figure VI.17 : valeurs calculées de l'indice d'iode en fonction des valeurs observées.

Figure VI.18 : diagramme de Pareto de la densité ($\alpha=0,5$).

Figure VI.19 : les surfaces de réponse pour la densité.

Figure VI.20 : valeurs calculées de la densité en fonction des valeurs observées

Figure VI.21: Diagramme de Pareto de l'indice d'acide ($\alpha=0,5$).

Figure VI.22 : les surfaces de réponse pour l'indice d'acide.

Figure VI.23: valeurs calculées de l'indice d'acide en fonction des valeurs observées.

Figure VI.24 : diagramme Pareto de l'indice de cétane ($\alpha=0,05$).

Figure VI.25 : les surfaces de réponse pour l'indice de cétane.

Figure VI.26 : valeurs calculées de l'indice de cétane en fonction des valeurs observées.

Figure VI.27 : diagramme de Pareto pour l'indice de peroxyde ($\alpha =0,10$).

Figure VI.28: les surfaces de réponse pour l'indice de peroxyde.

Figure VI.29 : Valeurs calculées de l'indice de peroxyde en fonction des valeurs observées.

Figure VI.30 : diagramme de Pareto pour l'indice de saponification ($\alpha = 0,16$).

Figure VI.31 : surfaces de réponse pour l'indice de saponification.

Figure VI.32 : valeurs calculées de l'indice de saponification en fonction des valeurs observées.

Figure VI.33 : diagramme de Pareto pour la turbidité ($\alpha= 0,11$).

Figure VI.34 : surfaces de réponse pour la turbidité.

Figure VI.35 : valeurs calculées de la turbidité en fonction des valeurs observées.

Figure VI.36 : diagramme de Pareto pour la viscosité cinématique ($\alpha=0,05$).

Figure VI.37 : surface de réponse pour la viscosité cinématique.

Figure VI.38 : valeurs calculées de la viscosité cinématique en fonction des valeurs observées.

Liste des tableaux

Tableau 1 : composition en acides gras saturés

Tableau 2 : point de fusion en fonction du nombre de carbones

Tableau 3 : point de fusion en fonction du nombre de doubles liaisons

Tableau 4 : Productivités comparées des biocarburants de premières et de seconde génération

Tableau 5 : Principales caractéristiques biocarburants et comparaison avec celles de l'essence de et de gasoil

Tableau 6: Propriétés physiques comparées entre les huiles, leurs esters correspondants et du gazole

Tableau 7 : Rendement énergétique de l'ester méthylique de colza et de gazole

Tableau 8 : Résultats des émissions

Tableau 9 : Propriétés physiques de quelques mélanges huiles végétales–gazole

Tableau 10 : Principales voies de formation d'espèces chimiques nouvelles

Tableau 11 : spécifications du biodiesel suivant la norme ASTM D6751

Tableau 12 : Production de biodiesel dans le monde

Tableau 13 : différents niveau avec les valeurs prises par les différents paramètres

Tableau 14 : niveaux pris par les différents paramètres

Tableau 15 : plan factoriel complet 2^3

Tableau 16: différentes valeurs obtenues pour la densité

Tableau 17: différentes valeurs obtenues pour la turbidité

Tableau 18: différentes valeurs obtenues pour la colorimétrie

Tableau 19: différentes valeurs obtenues pour la viscosité

Tableau 20: différentes valeurs obtenues pour l'indice d'acide

Tableau 21: différentes valeurs obtenues pour l'indice de saponification

Tableau 22: différentes valeurs obtenues pour l'indice d'iode

Tableau 23 : différentes valeurs du point d'éclair

Tableau 24 : différentes valeurs de l'indice de cétane

Tableau 23 : différentes valeurs de l'indice de peroxyde

Liste des abréviations

A : Absorbance

AFNOR : Association Française de Normalisation

AG : Acylglycérol

AGL : Acide gras libre

ANSI: American National Standards Institute

ASTM: American National Standards Institute

A.P.I.: American Petroleum Institute

BD: Biodiesel

BSI: British standards institute

BtL: Biomass to Liquid

B20 : Mélange de 20% de biodiesel +80% de pétrodiesel.

CAS : Chemical abstract number

CCPCS : Commission consultative pour les carburants de substitution

d : densité

DIN : Deutsches Institut für Normung

EMHV : Ester méthylique d'huile végétale

ETBE : éthyl-tertiobutyl-éther .

FT : Fischer-Tropsch.

GES : Gaz à effet de serre.

GFC : Groupement français de combustion

HAP : Hydrocarbures aromatiques polycycliques

HC : Hydrocarbures

HPLC : Chromatographie liquide haute pression

HVP : Huile végétale pure

IFP : Institut français du pétrole

Ii : Indice d'iode

IOR : Indice d'octane recherche.

Is : Indice de saponification

ISO : International Organization for Standardization

n : Indice de réfraction

PCI : Pouvoir calorifique inférieur

PVR : La pression de vapeur Reid.

PPM : Partie par million

UE : Union européenne

UTAC : Union Technique de l'Automobile et du Cycle

v: Viscosité cinématique

WCO : waste coking oil

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, comme les biocarburants qui fournissent une quantité grandissante dans les pays de l'UE et de l'Amérique.

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

Dans le cadre de notre projet de fin d'étude nous allons nous intéresser au substitut du carburant diesel (biodiesel) obtenu par transestérification basique des huiles de friture usagées.

Une fois le biodiesel obtenu, nous étudierons ses caractéristiques (densité, point d'éclair, indice d'acide, viscosité...) puis les comparerons avec les différentes normes.

Les valeurs obtenues seront ensuite modélisées en fonction de trois facteurs variés au cours de la réaction (rapport molaire alcool/huile, masse du catalyseur, temps de réaction) pour définir les meilleures conditions opératoires.

Cela dans le souci d'un environnement sain et d'une convergence vers le développement durable et de l'économie de l'énergie, car en effet, les huiles de fritures usagées sont très polluantes pour l'eau, les nappes phréatiques et détériorent les stations d'épuration. D'autant qu'elles permettent de remplacer les énergies fossiles et de les maintenir de manière durable avec moins de gaz à effet de serre.

Partie théorique

CHAPITRE I :
Généralités

1.1 Historique

Les corps gras sont consommés par l'homme depuis les temps les plus anciens. Leurs utilisations ont évolué au cours des siècles.

Aux 14^e et 15^e siècles, on utilisait parfois le bacon, le lard et les autres graisses animales comme corps gras. Le beurre était délaissé par la grande cuisine qui lui préfère l'huile. Ce n'était qu'au début du 15^e siècle que l'on commençait à utiliser le beurre en le chauffant avec les poissons, les crevettes et les amandes. A cette époque, on se nourrissait beaucoup de plats à base de viande accompagnés de sauces. Celles-ci se composaient essentiellement d'ingrédients « aigres » (vinaigre, oranges amères, jus de citron) auxquels on ajoutait des épices et une très faible quantité de graisse.

Au 16^e et 17^e siècle, la cuisine « grasse » était synonyme de richesse, de délice et d'abondance : « Sans graisse, pas de goût », disait-on. L'augmentation de l'élaboration de sauces à base de corps gras au 16^e siècle correspondait à l'apparition d'un nouvel usage alimentaire : la consommation d'oignons et de pain frits. En France comme en Angleterre, on commençait à préparer davantage de plats à base de beurre, mais celui-ci était encore considéré comme un ingrédient vulgaire et bas de gamme. C'est à cette époque que l'assaisonnement acide et épicé du Moyen-Orient était substitué par un assaisonnement gras, plus respectueux de la saveur propre des aliments.

Au 18^e siècle, le beurre et l'huile étaient considérés comme de véritables aliments contrairement à ce que décrivent les livres de cuisine de l'époque d'où elles étaient complètement absentes.

A partir du 19^e siècle, les corps gras ont pris de l'importance au fur et à mesure du développement de l'industrialisation, de l'augmentation de l'offre et de l'amélioration de la qualité des repas.

En 1866, Napoléon III a organisé un concours original pour l'invention d'un corps gras «sain», économique et de bonne conservation» destiné aux classes laborieuses où le beurre est un luxe, ainsi qu'à la Marine et à l'Armée qui ne pouvaient le conserver dans de bonnes

conditions. Et c'était un français **Hippolyte Mège** qui était primé. En 1869 il a déposé son brevet dans différents pays et a donné le nom de margarine à la substance obtenue par son procédé.

En 1871, Mège a vendu son procédé à un gros négociant de beurre hollandais qui était aussitôt imité par son concurrent et voisin Van den Bergh. Les affaires des deux industriels étaient si prospères qu'en 1895, la production mondiale de margarine a atteint 300 000 tonnes, c'est à dire environ 10% de la production de beurre.

En France, les débuts de la margarine étaient modestes du fait de l'opposition des producteurs de beurre. Pourtant, en 1969, à sa date anniversaire, la production mondiale de margarine a rejoint pratiquement celle du beurre avec 5 millions de tonnes.

1.2 Source et typologie des corps gras [1]

Même si les propriétés des corps gras étaient connues depuis très longtemps, il fallut attendre 1815 pour que Michel Eugène Chevreul (1786-1889) montre la nature chimique exacte d'un corps gras. Au cours des 40 dernières années, les connaissances physique, chimique et biochimique des corps gras ont fait un prodigieux bond en avant qui a permis :

- d'analyser la composition des corps gras,
- d'établir des normes pour chaque type de produit,
- d'améliorer la qualité, la pureté, la conservation et la stabilité des produits,
- d'adapter leur mode de stockage et de préserver leurs qualités nutritionnelles.

Les corps gras sont un des constituants de notre ration alimentaire quotidienne. On en parle souvent comme s'ils étaient tous semblables et équivalents. En fait, ils sont différents selon leur origine, leur consistance, leur composition, leur présentation et leur rôle dans l'organisme.

Les corps gras peuvent avoir deux origines bien distinctes :

- ***origine animale***

Il s'agit du beurre, de la crème, du saindoux, de la graisse de bœuf ou d'oie...

La composition en acides gras, constituants fondamentaux des corps gras, varie selon les animaux (mammifères ou poissons...) et selon leur mode de vie (domestique ou sauvage...)

- ***origine végétale***

Il s'agit des huiles et des margarines.

1.3 Classification des huiles végétales

Selon le mode de trituration, on distingue deux grands types d'huile :

1.3.1 Huiles végétales concrètes

Les huiles végétales concrètes ou lauriques sont issues de la trituration de fruits : le coprah issu de la noix de coco, la palme issue du palmier à huile et le palmiste issu de son amande. Ces produits se retrouvent dans les trois types d'utilisation :

- Alimentation humaine : biscuiterie, chipserie, margarinerie, chocolaterie, glaces, laits infantiles, croûtons, etc.
- Alimentation animale : principalement au niveau des poudres de lait pour les jeunes animaux : veaux, porcelets, etc. Mais aussi pour le *Petfood*, les animaux domestique
- Les usages industriels : cosmétique, lubrification, oléochimie, savonnerie, etc.

Les matières premières, autrefois issues principalement de l'Afrique, viennent de nos jours de Malaisie, d'Indonésie ou des Philippines principalement mais aussi de nombreuses îles du Pacifique.

1.3.2 Huiles végétales fluides

Les huiles végétales fluides sont issues de la trituration de graines issues de plantes saisonnières. Il s'agit principalement des huiles de soya, colza, tournesol, lin, maïs, etc...

Ces graines sont de production européenne mais également, pour la majeure partie d'entre elles, issues d'importation en provenance d'Amérique du Nord : Etats-Unis, Canada et d'Amérique du Sud : Argentine, Brésil.

Leurs utilisations se retrouvent :

- Dans les secteurs alimentaires : huile de table, mayonnaise, assaisonnement, biscuiterie, etc...
- En alimentation animale sous forme brute, raffinée mais également hydrogénée
- En usage industriel, notamment pour la fabrication des peintures, vernis et encres ainsi que dans toutes les huiles de coupe et pour la fabrication des biocarburants.

1.4 Familles des huiles [1]

Les huiles se répartissent en trois familles :

1.4.1 Famille oléique

Ce sont les acides gras mono insaturés, ils interviennent dans le métabolisme du cholestérol et protègent contre les maladies cardiovasculaires. L'huile d'olive reste la meilleure source d'acide oléique, mais contient peu d'acides gras polyinsaturés dont certains sont nécessaires à l'organisme.

Les huiles oléiques sont donc les huiles dont la teneur en acide oléique (C18 :1) est supérieure à 50%.

1.4.2 Famille linoléique

Parmi les acides gras polyinsaturés, certains sont essentiels à notre organisme mais ce dernier ne les produit pas. C'est le cas de l'acide linoléique qui fait partie des oméga 6. L'huile de tournesol est la plus riche en vitamine E, antioxydant des vaisseaux et du cœur. L'huile de maïs est riche en acide oléique et linoléique, les huiles de pépin de raisin et de maïs sont pourvues en oméga 3.

Les huiles linoléiques sont donc les huiles dont la teneur en acide linoléique (C18 :2) est supérieure à 50%.

1.4.3 Famille alpha-linoléique

C'est un acide gras essentiel qui fait partie des oméga 3. Il joue un rôle dans la protection contre les maladies cardiovasculaires. L'huile de colza et l'huile de soja sont riches en oméga3. L'huile de germe de blé est riche en vitamine E. l'huile de noix est la plus riche en oméga 3.

Les huiles conseillées sont : l'huile d'olive, l'huile de tournesol et l'huile de noix.

1.5 Compositions du corps gras [2]

Les **corps gras** sont majoritairement constitués de lipides. Ces derniers sont composés :

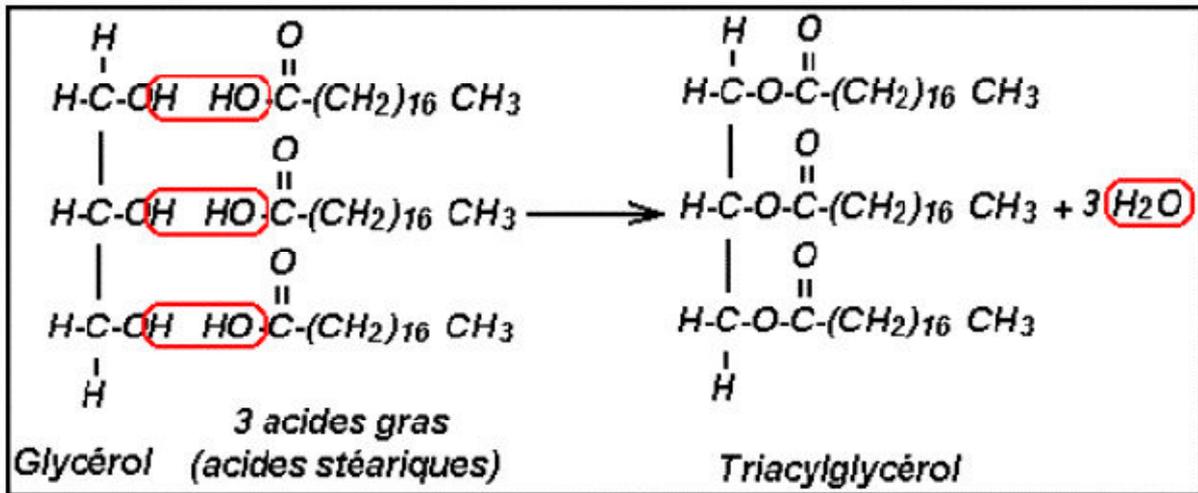
1. Des triglycérides à raison de 95 à 98 %,

Et des constituants "mineurs" tels que :

2. Les acides gras libres,
3. Les mono et di-glycérides,
4. Les phospholipides,
5. Les tocophérols,
6. Les stérols,
7. Pigments colorés :
 - Chlorophylle (vert)
 - Carotène (rouge)
 - Xanthophylle (jaune)
 - Gossypol (jaune-rouge)
 - Cires
 - Métaux : Ca, Mg, Fe (traces)

1.5.1 Triglycérides

Un triglycéride est composé d'une molécule de glycérol (c'est une molécule qui présente trois fonctions alcool) estérifiée (ou combinée) à trois molécules d'acides gras semblables ou différents.



1.5.2 Acides gras

Les triglycérides sont composés essentiellement d'acide gras, présents sous forme estérifiée avec glycérol. En règle générale, ces acides sont mono-carboxyliques, à chaîne linéaire non ramifiée comprenant un nombre pair d'atomes de carbone (entre 4 et 40). Ils peuvent être des :

- **Acides gras saturés (AGS)**

Chaque atome de carbone est lié avec 4 atomes voisins, la chaîne carbonée est dite saturée (le carbone est tétravalent) .

Les plus fréquemment rencontrés sont l'acide palmitique (C16) et l'acide stéarique (C18). Au moins concentration, on trouve les acides gras ayant 12 et 14 atomes de carbones et de 20 à 24 atomes de carbone.

- **Les acides gras insaturés (AGI)**

Les acides gras insaturés peuvent contenir entre 1 et 6 doubles liaisons ils se divisent en deux groupes :

- **Acides gras mono insaturés** (une double liaison) : La principale source d'acides gras mono insaturés, aussi appelés **oméga-9**, est l'huile d'olive. Les noix, les arachides et l'avocat en renferment aussi de bonnes quantités. Ils sont liquides à température ambiante, et supportent bien la chaleur : on peut donc les utiliser

pour la cuisson. Considérés comme de « bons gras », les lipides monoinsaturés ont des effets bénéfiques reconnus sur la fonction cardiovasculaire.

- **Acides gras polyinsaturés (plusieurs doubles liaisons)** sont liquides à la température ambiante et sont fragiles à l'oxydation. Ceux qui sont de type **oméga-3** sont les plus fragiles et ne doivent pas être chauffés : les graines de lin et l'huile qu'on en tire sont particulièrement riches en oméga-3. Les noix, les graines de chanvre et l'huile qu'on en tire en renferment également, mais en moindre proportion. Les gras polyinsaturés de type **oméga-6** (huile de soya, de maïs, de tournesol) sont moins fragiles que les oméga-3, mais ne conviennent pas pour la cuisson à haute température. Il est préférable de les utiliser pour la cuisson au four où la chaleur est moins intense.

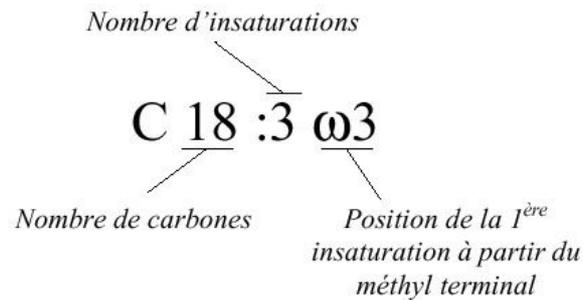
Les acides gras polyinsaturés sont de bons gras, car ils protègent la fonction cardiovasculaire.

Tableau 1 : composition en acides gras saturés [3].

Huiles	Acides gras totaux (g/100g)	Acide gras (% des acides gras totaux)		
		Saturés	Monoinsaturés	polyinsaturés
Huile d'arachide	100	20.8	47.5	31.7
Huile d'olive	100	15.2	74.3	10.5
Huile de colza	100	6.5	64.3	26.5
Huile de noisette	100	7.3	76.3	16.4
Huile de sésame	100	16	42	44
Huile de maïs	100	12.9	27.4	59.6
Huile de soja	100	14.8	21.6	63.6
Huile de tournesol	100	12.2	23.5	64.3
Huile de noix	100	9.8	17.1	72.3
Huile de pépins de raisins	100	9.6	16.1	69.9

Information intéressante :

Les acides gras insaturés peuvent ainsi être classés en série oméga : les oméga 3 (ω -3) sont des acides gras insaturés dont la première double liaison est située sur le troisième carbone en partant du groupement méthyle terminal et les oméga 6 (ω -6) sont des acides gras insaturés dont la première double liaison est située entre le sixième et le septième carbone à partir de cette extrémité.



Les acides gras diffèrent par leur nombre de doubles liaisons.

Acides gras saturés

Tableau 2 : point de fusion en fonction du nombre de carbones. [4]

Désignation	Nombre d'atome de C	Nombre de doubles liaisons	Point de fusion
Acide Butyrique	4	0	-7,9°C
Acide Stéarique	18	0	69,5°C

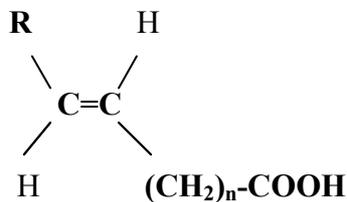
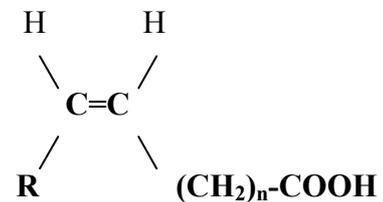
Le point de fusion augmente avec le nombre d'atomes de carbone.

Acides gras insaturés**Tableau 3** : point de fusion en fonction du nombre de doubles liaisons. [4]

Désignation	Nombre d'atome de C	Nombre de doubles liaisons	Point de fusion
Acide Oléique	18	1	13,4°C
Acide Linoléique	18	2	-5°C
Acide Linoléique	18	3	-11°C

Le point de fusion diminue avec le nombre de doubles liaisons.

Les acides gras insaturés peuvent aussi être classés selon la structure de la double liaison : les acides gras cis et les acides gras trans.

Figure I. 1 : conformations des acides gras insaturés.*Acide gras trans**acide gras cis*

AGPI : acides gras poly insaturés

AGMI : acides gras mono insaturés

AGS : acides gras saturés

Les acides gras trans ne représentent en moyenne que 3 à 5% de notre consommation lipidique totale. La toxicité de ces acides gras trans est actuellement discutée en cardiologie.

NB : Les acides gras libres sont naturellement présents dans la graine ou ils participent aux réactions biochimiques de la liposynthèse. Ils proviennent également de réaction

d'hydrolyse enzymatique qui se produit dans les huiles brutes, soit au cours de leur obtention, soit au cours de leur stockage.

- ***Mono et diglycérides***

Le glycérol est dans ce cas combiné avec un ou deux acides gras. Avec leur(s) fonction(s) alcool(s) libre(s), ils présentent une certaine hydrophilie (affinité avec l'eau), d'où leur emploi comme émulsifiant en margarinerie [5].

- ***Phospholipides***

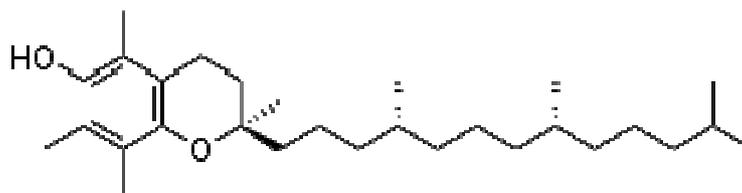
Les phospholipides sont des esters de glycérol dont une fonction alcool est naturellement estérifiée par une molécule d'acide phosphorique et dans certains cas, des bases alcooliques azotées ou des acides aminés. Elles possèdent un pôle hydrophile et un pôle lipophile (affinité avec les lipides) d'où leurs rôles comme :

- émulsifiant en industrie agroalimentaire,
- constituant des membranes cellulaires,
- transporteur d'acides gras dans l'organisme.

- ***Tocophérols***

On reconnaît depuis longtemps aux tocophérols, dont la vitamine E, un rôle d'antioxydant naturel, particulièrement confrontés aux acides gras polyinsaturés. Les huiles végétales fluides en contiennent des quantités notables.

Les antioxydants ont un rôle protecteur vis-à-vis de l'athérosclérose (les artères qui se bouchent) mais aussi anti-âge et peuvent exercer une protection contre l'apparition de certains cancers ou de la cataracte [6].



CHAPITRE II:

Les biocarburants

II.1 Introduction

La découverte des énergies fossiles a considérablement accéléré et amplifié le développement des sociétés. La dépendance et la demande croissante de ces dernières réduit naturellement la durée de vie des réserves. Celles-ci ne seraient plus que d'environ 30 ans pour le pétrole et 40 ans pour le gaz.

Dans l'ensemble, les prévisions s'accordent sur un début de décroissance de la production mondiale de combustibles fossiles entre 2010 et 2050 et un épuisement des réserves ultimes au cours du prochain siècle.

On a donc recours à des énergies de substitution renouvelables, non seulement en prévision de l'épuisement du pétrole, mais aussi pour diminuer la dépendance des pays au pétrole et éviter les conséquences de tensions économiques et politiques entre les pays industrialisés et producteurs (chocs pétroliers 1973 et 1981).

II.2 Biocarburants ou carburants alternatifs

L'expression « biocarburant » (du grec bios, vie, vivant et du latin carbo, charbon, carbone) signifie que ce carburant est obtenu à partir de matériaux organiques. On emploie également les expressions « carburant vert ». Il est peut être plus approprié d'appeler ces carburants « agro carburants ». Les biocarburants (ou agro carburants) sont des carburants produits à partir de matériaux organiques renouvelables et non-fossiles. Leur production peut se faire à partir d'huile, d'alcool obtenu par fermentation alcoolique de sucres ou d'amidon hydrolysé, de carburants gazeux obtenus à partir de la biomasse végétale ou animale (dihydrogène ou méthane), ou de charbon de bois [45].

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

II.3 Différentes familles de biocarburants [7]

Les biocarburants aujourd'hui commercialisés, dits de **1ère génération**, sont issus de ressources agricoles conventionnelles (betteraves, céréales, canne à sucre pour l'éthanol ; colza, tournesol, soja et palme pour le biodiesel), et devraient voir leurs limites de développement atteintes dans les années à venir. De nouvelles filières sont donc en cours de recherche et de développement pour répondre à la demande croissante en substituts aux carburants fossiles. On distingue parmi elles :

- Les biocarburants de **2^{nde} génération**, issus de la biomasse ligno-cellulosique (bois, pailles, résidus agricoles et forestiers, cultures ligno-cellulosique dédiées).
- Les biocarburants dont les procédés de production sont déjà matures (esters méthylique d'huiles végétales, hydrogénation d'huiles végétales), mais utilisant de nouvelles ressources huileuses sans composition directe avec l'alimentation, comme l'huile jatropha, de cameline (espèces végétales peu exploitées à ce jour), mais aussi les huiles issues de micro algues d'eau douce ou marine, ressource dite de **3^{eme} génération**.

A l'horizon 2015-2020, deux grandes voies technologiques sont susceptibles de valoriser plus ou moins complètement ces derniers : la voie biochimique (hydrolyse et fermentation) qui permet la production d'éthanol et la voie thermochimique (thermolyse et synthèse) qui permet la production de méthanol, de biodiesel et de toute une gamme de produit de synthèse. [8]

Toute la biomasse étant potentiellement convertie en carburants, les rendements (GJ/ha) des biocarburants de seconde génération sont bien supérieurs (de deux à quatre fois la productivité par hectare) aux biocarburants de première génération, à l'exception de la canne à sucre ou de l'ester de l'huile de palme, s'ils sont produits dans des conditions pédoclimatiques favorables, comme l'illustre le tableau suivant :

Tableau 4 : Productivités comparées des biocarburants de premières et de seconde génération [8]				
	Filière biocarburant	Rendement biomasse (t/ha)	Rendement biocarburant	
			Volumique (l/ha)	Energétique (GJ/ha)
1^{ère}	Biodiesel de tournesol	1.5 à 2.4 (g)	680 à 1100	23.4 à 37.2
	Biodiesel de soja	2.6 à 3.6 (g)	450 à 610	15.8 à 21.4
	Biodiesel de colza	1.5 à 3.64 (g)	690 à 1560	23.4 à 52.8
	Biodiesel de graine de coton	1.3 à 1.7 (g)	260 à 340	9.0 à 11.8
	Biodiesel de jatropha	0.8 à 2 (g)	240 à 600	8.2 à 20.4
	Biodiesel de palme	7 à 15 (g)	3500 à 7500	121.8 à 261.0
	Ethanol de blé	6.7 à 8.3	2510 à 2990	53.4 à 63.6
	Ethanol de maïs	6 à 8.7	2160 à 3130	46.0 à 66.6
	Ethanol de betterave	56.4 à 84	3200 à 4800	68.1 à 102.2
	Ethanol de canne à sucre	50 à 85	3500 à 6500	74.5 à 138.3
	Ethanol de sorgho	92	5000	106.4
2^{nde}	Ethanol de paille de blé	3.2 à 6 (ms)	1200 à 2270	25.6 à 48.3
	Ethanol cultures pérennes	12.3 (ms)	4060	86.4
	Biodiesel FT d'eucalyptus	20 (ms)	3000 à 5000	103.2 à 172.0
	Méthanol d'eucalyptus	20 (ms)	9000 à 11 000	140 à 172
	DME d'eucalyptus	20 (ms)	10 000	188
Gr : graines ; ms : matières sèches par an ; pour la seconde génération, il s'agit de valeurs estimées				

Le principal substitut à l'essence est l'éthanol ligno-cellulosique. Il s'agit du même produit que l'éthanol actuellement commercialisé, seule la ressource et les premières étapes de traitement de celle-ci diffèrent. Mais, d'autres substituts commencent aussi à susciter l'intérêt d'industriels et d'universitaires, tel que le bio méthanol, qui peut être produit à partir de biomasse par la voie thermochimique et le bio-butanol produit par voie biologique [11].

Le biocarburant ligno-cellulosique le plus couramment envisagé pour les véhicules diesel, le BtL, est un gazole de synthèse de très bonne qualité pouvant être incorporé à des taux élevés dans un réservoir classique. On l'appelle également diesel-FT, pour synthèse Fischer-Tropsch. Ce type de procédé permet non seulement la production de gazole de synthèse, mais également de kérosène de synthèse pour l'aviation [11].

En Europe, où la demande en gazole routier est forte et croissante, cette technologie est vue comme une alternative intéressante. Mais avec l'intégration de l'aviation dans le protocole de Kyoto et la volonté croissante de réduction des GES du secteur, cette voie de production de carburateur d'origine végétale suscite un intérêt plus général.

II.5 Caractéristiques des biocarburants

Les caractéristiques du biodiesel sont très variables, notamment en fonction de la source d'huile et du type d'alcool utilisé pour la transestérification.

Caractéristiques	Supercarburant	Éthanol	ETBE	Gazole	Huile végétale	Ester méthylique d'huile de colza
Masse volumique (kg/m³)	748 à 762	794	745	835 à 845	916	870 à 900
Température d'ébullition (°C)	30 à 190	78,3	72,8	180 à 360		

Pression de vapeur Reid⁽¹⁾ (bar)	0,7 à 0,9	1,54	0,4			
PCI massique (kJ/kg)	42836	26807	36120	42335	37445	37556
PCI volumique (kJ/L)	32020	21285	26910	35350	34300	33200
Indice d'octane IOR⁽²⁾	95 à 98	120	118			
Indice de cétane⁽²⁾				49	32 à 36,5	49 à 54
Viscosité à 20 °C (mm²/s)				4,2	77	6,9 à 8,4

ETBE : éthyl-tertiobutyl-éther PCI : pouvoir calorifique inférieur

IOR : indice d'octane recherche (en anglais RON : *Research Octane Number*)

(1) La pression de vapeur Reid (PVR) est mesurée à une température de 37,8 °C (100 °F).

(2) Les indices d'octane et de cétane des composés oxygénés ne sont pas toujours établis avec une grande précision. Ceci est dû aux méthodes appliquées aux produits pétroliers, mal adaptées dans les zones des valeurs non usuelles aux produits oxygénés considérés (alcools, éthers, huiles végétales).

De façon générale, le biodiesel contient moins d'énergie sur base pondérale que le pétrodiesel (environ 10 %). Cependant, cette différence est à peine perceptible dans les mélanges de biodiesel, des évaluations réalisées avec du B20 indiquant une économie de carburant et une puissance semblables au pétrodiesel [12].

Par ailleurs, un avantage important du biodiesel par rapport au pétrodiesel est son indice de cétane plus élevé (comme le montre le tableau 5). Un indice élevé entraîne une combustion plus complète du carburant et est corrélé avec une émission plus faible d'oxyde d'azote, un important gaz à effet de serre.

Le point d'autoallumage (d'éclair) du biodiesel est également plus élevé, lui conférant ainsi une plus grande sécurité à la manutention. Son onctuosité agit comme lubrifiant pour le pétrodiesel en remplacement du soufre. Le biodiesel est toutefois plus sensible au froid (point trouble plus élevé) et requiert donc davantage d'additif que le pétrodiesel pour maintenir une viscosité suffisante par temps froid.

II.6 Propriétés physiques comparées des huiles, de leurs esters (biodiesel) et du Gazole

Le tableau ci-dessous compare certaines propriétés physiques du gazole à celles des huiles et de leurs esters.

Tableau 6: Propriétés physiques comparées entre les huiles, leurs esters correspondants et du gazole [13].

Huile ou ester	Densité (g/mL)	Viscosité à 37.8°C (mm ² /s)	Indice de cétane	Point trouble (°C)	Point éclair (°C)	PCI* (MJ/kg)
Gazole de Référence	0.832	1.6-60	45.0	-17.8	46	35.30
Huile d'Arachide	0.921	41.2	41.5	-3.0	237	34.10
Ester méthylique d'arachide	0.883	4.9	54.0	+5	176	33.60
Huile de soja	0.921	36.8	38.5	-4.0	219	34.00
Ester méthylique de soja	0.885	4.5	45.0	+1.0	178	33.50

Huile de Palme	0.918	39.6	42.0	+31.0	267	35.00
Ester méthylique de palme	0.880	5.7	62.0	+13.0	164	33.30
Huile de Tournesol	0.924	37.1	35.5	-5.0	232	34.00
Ester méthylique de tournesol	0.880	4.6	49.0	+1.0	183	33.50
Huile de Colza	0.920	30.2 à 40°C	35.0	-	183	37.70
Ester méthylique de colza	0.880 - 0.885	4.5 à 40°C	51.0	-	170 – 180	39.96

*Pouvoir calorifique inférieur

On remarque que les propriétés de l'ester issu de l'huile varient en fonction de la nature de l'huile utilisée, surtout l'indice de cétane, le point trouble et le point éclair [14]. Cependant, les propriétés des esters sont très proches de celles du gazole.

Le principal intérêt de l'utilisation des esters par rapport à leurs huiles est l'abaissement de la viscosité et de la température limite de filtrabilité. En effet, la viscosité diminue de l'ordre d'un facteur de 7 à 10. Cette baisse est un atout primordial puisqu'elle permet une bien meilleure atomisation par les injecteurs et donc une bien meilleure combustion.

L'indice de cétane sert à apprécier l'aptitude à l'auto-inflammation d'un gazole sur une échelle de 0 à 100 [15]. Par rapport à l'huile, on voit que la transestérification améliore

nettement l'indice de cétane en notant un avantage important du biodiesel par rapport au pétrodiesel avec son indice de cétane plus élevé (comme le montre le tableau 6). Un indice élevé entraîne une combustion plus complète du carburant et est corrélé avec une émission plus faible d'oxyde d'azote, un important gaz à effet de serre.

Le point d'autoallumage (d'éclair) du biodiesel est également plus élevé, lui conférant ainsi une plus grande sécurité à la manutention. Son onctuosité agit comme lubrifiant pour le pétrodiesel en remplacement du soufre. Le biodiesel est toutefois plus sensible au froid (point trouble plus élevé) et requiert donc davantage d'additif que le pétrodiesel pour maintenir une viscosité suffisante par temps froid.

Il est clair que les propriétés physiques changent énormément quand on passe de l'huile à son ester correspondant. On se rapproche par la suite des propriétés du gazole.

II.7 Bilan énergétique [16]

Le bilan énergétique de la filière de production et d'utilisation de l'ester méthylique de colza a également été établi par le CCPCS et complété par un écobilan comparant cette filière à celle du gazole. Le rendement énergétique R_1 indique que pour une dépense d'énergie fossile de 1 unité, la production d'ester de colza est de 1.9 unité énergétique avec un rendement de 3 tonnes de graines par hectare et sans tenir compte des coproduits (paille, glycérides...). Si l'on tient compte de ces coproduits, le rendement R_2 est exprimé par rapport à l'énergie totale obtenue qui est de 5,4. En comparaison, le bilan énergétique du gazole est de 0.885, soit un résultat inférieur.

L'écobilan a permis de calculer le rendement R_3 défini de la façon suivante :

$R_3 = \text{énergie restituée sous forme de carburant oxygéné} / \text{énergie totale consommée imputée au seul ester.}$

Les résultats des différents rendements sont donnés dans le tableau suivant (tableau 7) :

Produits	R₁	R₂	R₃
Ester méthylique de colza	1.9	5.4 (avec pailles)	3.7 (avec pailles)
		2.6 (sans pailles)	2.7 (sans pailles)
Gazole [18]	0.885		

Le rendement énergétique de la production d'ester méthylique de colza est largement supérieur à 1. Cela signifie que la consommation d'énergie est inférieure à l'énergie contenue dans le produit obtenu.

II.8 Bilan environnemental :

Contrairement au gazole, l'ester d'huile végétale n'est pas toxique et agréé comme produit de qualité alimentaire ; il est aussi biodégradable à 98% en 21 jours. L'ester ne contient pas de soufre, par conséquent, son utilisation réduit les émissions de dérivés soufrés dans le gaz d'échappement. Selon plusieurs études allemande, autrichienne et française, et selon le nombre de mutations cellulaires observées sur salmonelle, le pouvoir mutagène des gaz d'échappement de l'ester utilisé pur est inférieur de 60% à celui du gazole. [16]

L'impact de l'ester sur la pollution de l'air dépend de son taux d'incorporation :

- En mélange à 5 % dans le gazole, on observe une réduction des hydrocarbures (HC) et des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) extraits ou non des particules, un léger accroissement des oxydes d'azote et aucune différence sur l'émission d'aldéhydes et de cétones (essais Institut Français du Pétrole sur bancs moteurs).
- En mélange à 30 % dans le gazole, qui est la solution retenue par de nombreuses collectivités pour leurs flottes de bus et de véhicules utilitaires, les résultats sont variables car ils dépendent de la situation existante liée à la qualité du gazole utilisé et de l'état des moteurs. Les particules et les fumées sont en forte régression (- 20 %), les oxydes de carbone diminuent de 21 %, les hydrocarbures totaux sont réduits de 26 % et les oxydes d'azote sont stables.

À ce taux, et selon les résultats des émissions du test effectué à l'UTAC sur un cycle

urbain, l'ester permet de réduire de 13 % le potentiel photochimique des gaz précurseurs de la formation de l'ozone. Avec 100 % d'ester, ce potentiel est réduit de 45 %.

Un écobilan de l'ester méthylique de colza comparé au gazole a été réalisé en France et prend en compte l'ensemble de la filière, depuis la production du colza jusqu'à l'utilisation de l'ester dans les moteurs. Au plan des impacts, cette analyse met clairement en évidence que le bilan environnemental de l'ester comparé au gazole est positif. En effet, les biocarburants sont particulièrement intéressants par leur caractère renouvelable, puisqu'ils ne participent pas au renforcement de l'effet de serre, causé principalement dans les applications énergétiques, par les émissions de CO₂ (celui-ci étant recyclé par la photosynthèse lors de la croissance des végétaux utilisés). L'impact sur l'effet de serre est réduit de 4 à 5 fois et l'impact sur l'épuisement des ressources naturelles est divisé par 4. [17]

CHAPITRE III:
Utilisation des huiles
végétales comme
biocarburant

III.1 Utilisations des huiles végétales et de leurs dérivés dans un moteur diesel :

A l'origine, l'inventeur du Diesel (Rudolph Diesel) a mis au point son moteur avec de l'huile d'arachide et de nombreux exemples d'utilisation étendue à plus au moins grande échelle, au niveau mondial, ont déjà été réalisées avec de l'huile de colza, tournesol, palme, coton... En France seules les huiles de colza et de tournesol ont été testées récemment en conditions réelles, essentiellement avec les tracteurs agricoles, pures ou en mélange avec du fioul. Les huiles pures filtrées et dégommees sont admissibles dans les moteurs à préchambre, capable d'accepter indifféremment de l'huile pure, un ester, du gazole ou leur mélange. [18]

Un essai d'endurance à 1000h a été effectué sur un moteur Deutz de type 912 W, avec de l'huile de tournesol, sans constat d'anomalie ou d'usure anormale. Les résultats des émissions, [19] (Centre de coopération internationale en recherche agronomique pour le développement) N°126/97, sont notés dans le tableau ci-contre (tableau 8) :

Tableau 8 : Résultats des émissions [19]			
Polluant	Fioul domestique (g/kWh)	Huile de tournesol (g/kWh)	Règlement R49 (g/kWh)
CO	2.3	1.9	6.5
HC	0.6	0.5	1.3
NOX	6.6	6.4	9.2

III.2 Les mélanges d'huiles végétales et de gazole [20]

Les propriétés physiques des huiles végétales peuvent être améliorées quand elles sont mélangées avec le carburant diesel. La dissolution se fait de sorte qu'il ne peut pas y avoir de séparation de phases. Les propriétés des mélanges sont généralement intermédiaires entre celles du gazole et des huiles végétales, comme le montre le tableau suivant (tableau 9). Pour certains moteurs qui n'acceptent pas les huiles végétales brutes, certains mélanges riches en gazole peuvent être utilisés.

Tableau 9 : Propriétés physiques de quelques mélanges huiles végétales–gazole

Carburant	Viscosité à 37.8 °C [mm²/s]	Densité à 15.6 °C	Point éclair [°C]	Point de pulvérisation [°C]	Indice de cétane	Pouvoir calorifique [kJ/kg]
Gazole de référence	3.46	0.8654	71	-50	44.3	44 694
Arachide						
25%	6.60	0.8789		-15	41.8	
50%	12.60	0.8922	84	-9	40.5	
100%	39.51	0.9176	328	-2	39.0	39 647
Maïs						
25%	6.85	0.8827		-21	42.0	
50%	11.37	0.8956	83	-21	40.0	
100%	33.46	0.9230	320	-19	34.4	39 461
Tournesol						
25%	6.40	0.8780		-20	42.1	
50%	10.75	0.8944	81	-19	40.8	
100%	33.46	0.9224	320	-9	33.4	39 565
Soja						
25%	6.25	0.8800		-25	43.6	
50%	11.28	0.8944	82	-19	41.9	
100%	32.31	0.9224	314	-9	41.9	39 007

III.3 Les huiles alimentaires usagées.

III.3.1 Introduction

Notre société, grande consommatrice d'huiles alimentaires est aussi une grande productrice d'huiles alimentaires usagées que sont les huiles de friture.

La friture est l'un des plus anciens procédés d'élaboration des aliments. Elle peut être réalisée à la poêle en présence de peu de matières grasses (friture plate) ou dans un grand volume d'huile ou de matière grasse (friture profonde). Aujourd'hui, le procédé de friture absorbe la majorité des huiles alimentaires produites dans le monde et des produits frits sont consommés sur tous les continents. Ces dernières décennies, l'évolution de nos modes de vie (éloignement du lieu de travail, restauration hors du foyer, alimentation déstructurée...) a contribué à la diversification des produits frits tant dans la restauration collective ou rapide que dans l'industrie agroalimentaire.

En une seule et même étape de traitement, la friture permet de déshydrater, cuire, texturer et formuler des aliments (imprégnation en matière grasse, perte de solutés propres, développement d'arômes). L'application la plus répandue de la friture à toutes les échelles de transformation (domestique, artisanale ou industrielle) est la déshydratation-cuisson des aliments riches en eau (fruits et légumes, viandes et poissons, racines et tubercules).

III.3.2 Composition chimique des huiles de friture

A des températures élevées (entre 160 °C et 180 °C), en présence d'eau et d'oxygène, les triglycérides subissent un grand nombre de réactions complexes qui peuvent être classées en trois grandes familles : oxydation, polymérisation et hydrolyse [21].

- ***Réactions d'oxydation***

Au contact de l'oxygène de l'air, elles provoquent l'apparition d'arômes et de changement de couleurs, souvent indésirables, dans les huiles de friture ou dans les produits

frits. Ces composés d'oxydation indésirables dérivent des hydroperoxydes, composés primaires de l'oxydation. Les réactions en chaînes responsables de leur formation sont autocatalysées, car initiées par l'apparition de composés radicalaires, issus eux-mêmes de l'oxydation des triglycérides du bain. Les cations métalliques comme le fer ou le cuivre peuvent aussi initier et accélérer les réactions [21], [22].

- ***Réactions de polymérisation***

Elles sont responsables de réarrangements inter et intra-moléculaires qui sensibilisent l'huile de friture à l'oxydation et conduisent à l'augmentation de la viscosité apparente des huiles. Des composés semblables à des résines peuvent alors mousser à la surface du bain de friture et sur les parois [23].

- ***Réactions d'hydrolyse***

Elles sont de loin les plus nombreuses dans les conditions normales de friture. Elles conduisent, au contact de la vapeur d'eau, à la formation d'acides gras libres, de monoglycérides, de diglycérides, voire de glycérol. Ces composés sont alors très sensibles aux réactions précédemment citées (réactions d'oxydation et de polymérisation) et les produits qui en dérivent sont responsables des principaux défauts de goût ou d'odeur. La présence de résidus de produits de nettoyage caustique favorise les réactions d'hydrolyse.

Au fur et à mesure de leur dégradation, les corps gras du bain sont de plus en plus volatils et le bain d'huile commence à fumer. Le point de fumée est la température à partir de laquelle le bain « fume » régulièrement et signale une dégradation continue et importante des matières grasses du bain. Les corps gras usuels ont des points de fumée initialement compris entre 180 et 230 °C. La dégradation des corps gras conduit à un abaissement significatif du point de fumée (170 °C et en deçà), augmente la viscosité des huiles et accroît la teneur en tensioactifs responsables de la formation de mousse à la surface du bain et de l'abaissement de la tension superficielle entre les aliments essentiellement aqueux et les huiles[24].

Etant donné le nombre de facteurs importants jouant sur la transformation des huiles (nature de l'huile, procédé de friture, température du bain...), il est impossible de donner une analyse chimique précise d'une huile de friture usagée d'autant plus qu'à ce jour, toutes les espèces chimiques n'ont pas été entièrement identifiées. En effet, on estime à plus d'un millier environ le nombre d'espèces chimiques nouvelles (ECN) formées dans les huiles de

fritures usagées [21]. Malgré tout, on peut recenser qualitativement la nature des espèces chimiques formées en fonction du type d'altération envisagé (Tableau 10).

Tableau 10 : Principales voies de formation d'espèces chimiques nouvelles [21]

Type d'opération	Origines	Composes formés
Oxydation	Oxygène de l'air	<ul style="list-style-type: none"> • Monomères oxydés • Dimères • Composes volatils
Thermique	Température du bain	<ul style="list-style-type: none"> • Monomères cycliques • Dimères non polaires
Hydrolyse	Eau des aliments	<ul style="list-style-type: none"> • Acides gras libres • Di glycérides

III.4 Esters d'huiles végétales :

III.4.1 Historique

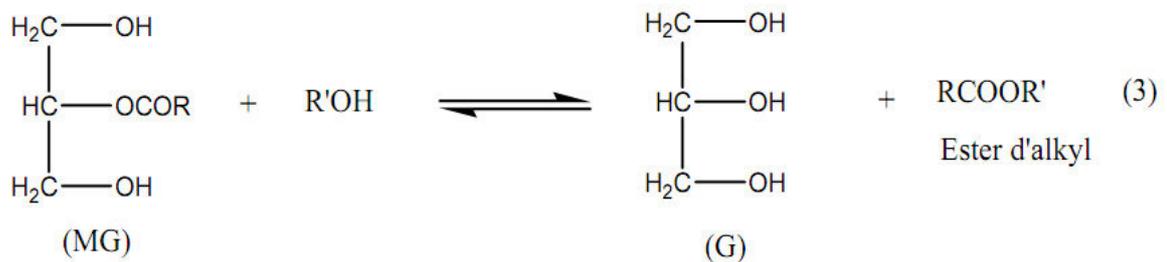
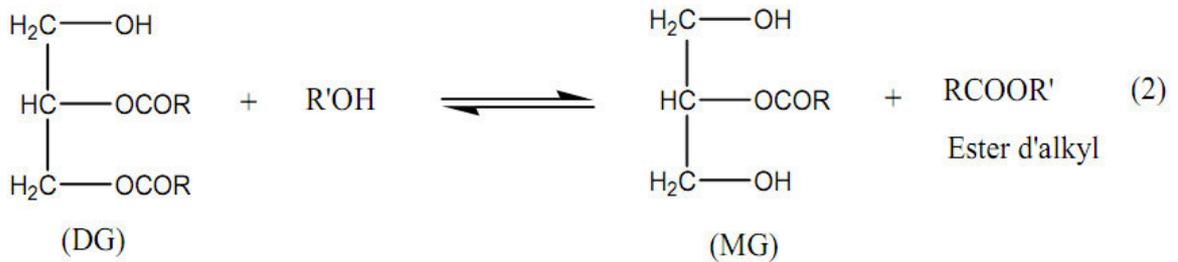
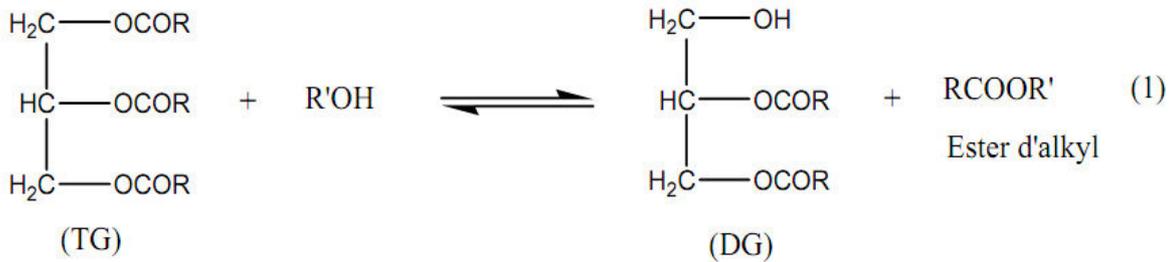
La transestérification des triglycérides n'est pas un processus nouveau. Elle date dès 1853 lorsque Patrick et Duffy ont mené cette réaction beaucoup d'années avant que le premier moteur Diesel soit fonctionnel [25].

Cette réaction a été l'objet de recherches intensives grâce aux utilisations diverses de ces produits comprenant la synthèse des polyesters ou PET dans l'industrie des polymères [26], la synthèse des intermédiaires pour l'industrie pharmaceutique [27] le durcissement des résines dans l'industrie de peinture et dans la production du biodiesel en tant que alternatif du diesel.

III.4.2 Mécanisme de la réaction

La réaction de transestérification se fait en trois étapes successives :

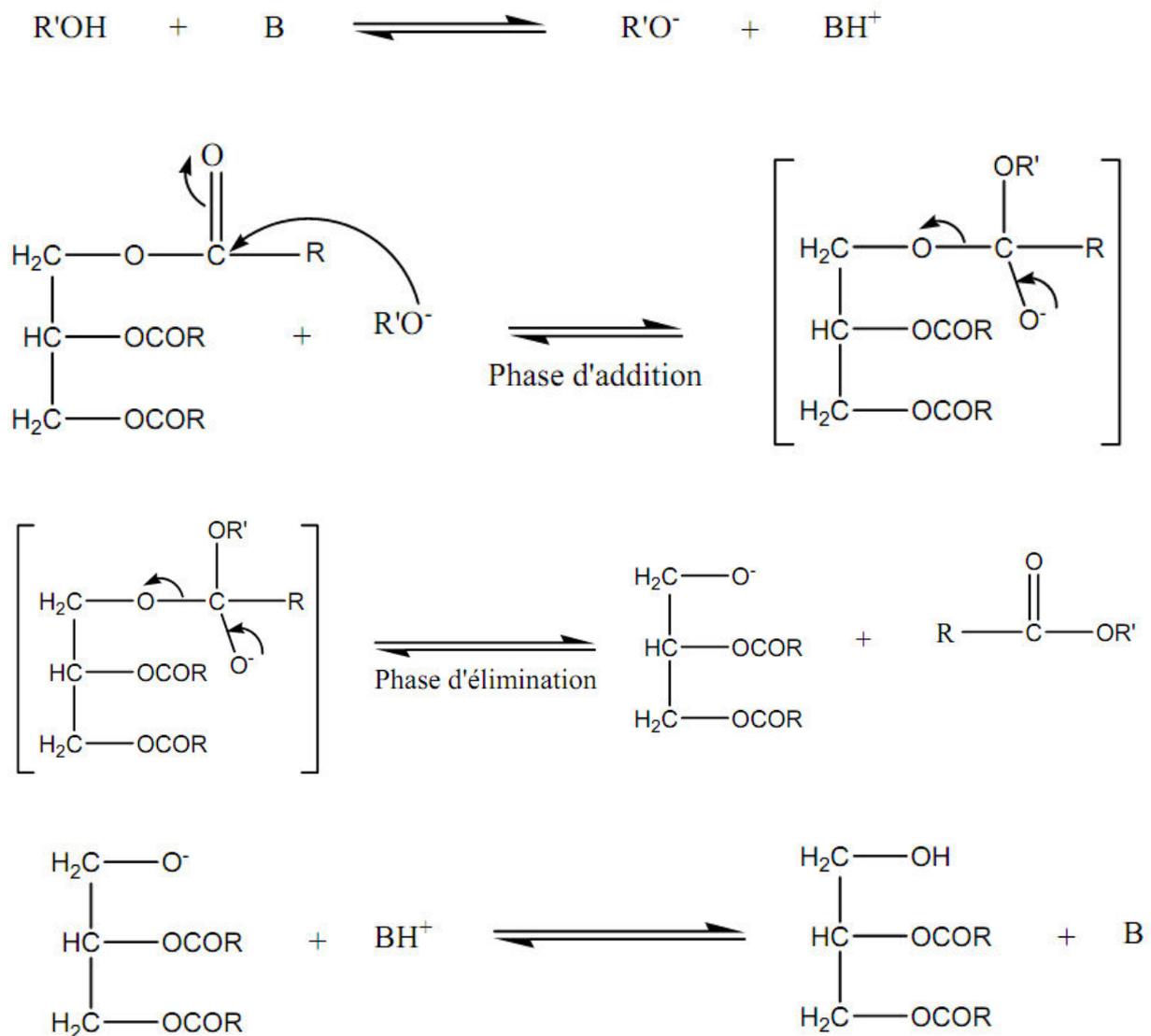
Figure III. 3: Réactions successives de la transestérification.



La réaction de transestérification est chimiquement équilibrée. Les étapes (1) et (2) sont rapides car les fonctions esters primaires sont transestérifiées en premier, l'étape (3) est plus lente [28, 29].

En catalyse basique, le mécanisme est le suivant [30]:

Figure 4: Mécanisme de la réaction de transestérification d'huile végétale par le méthanol catalysée par une base.



Il consiste d'abord en une attaque nucléophile du carbonyle (du triglycéride) par l'anion alcoolate pour former un carbanion intermédiaire (phase d'addition). Puis, départ nucléofuge lors du rabattement du doublet de l'oxygène (phase d'élimination). L'alcoolate est régénéré dès l'apparition d'une fonction alcoolate du glycérol. Avec le NaOH, le KOH, le K_2CO_3 ou d'autres catalyseurs similaires, l'alcoxyde formé est souvent identifié comme l'espèce catalytique [31].

La troisième réaction (mono donne l'ester) semble être l'étape déterminante de la réaction car les monoglycérides sont des intermédiaires plus stables que les diglycérides [33, 32].

III.4.3 Paramètres importants de la réaction de transestérification des huiles

La transestérification des huiles végétales en milieu basique a été largement étudiée, ces études expliquent que cette réaction est influencée fortement par la nature du catalyseur (acide ou basique), la nature de l'alcool et de l'huile, le rapport molaire alcool/triglycérides, la température, le temps de réaction.

Dans le cadre de notre projet de fin d'étude nous allons étudier les effets de la masse du catalyseur utilisé, le rapport molaire alcool/huile et le temps de réaction.

- ***Influence du rapport molaire alcool/huile***

D'après la majorité des études, ce rapport et la température semblent être les deux facteurs les plus importants qui gouvernent la vitesse de la réaction de transestérification des huiles végétales [34].

La stœchiométrie de la réaction implique l'utilisation de trois moles d'alcool pour une mole de triglycéride afin d'obtenir une mole de glycérol et 3 moles d'esters d'acides gras. Toutefois, la réaction de transestérification est une réaction d'équilibre dans laquelle un grand excès d'alcool est demandé pour favoriser la réaction dans le sens de formation des esters [35].

Bradshaw et Meuly en 1944 [36], Freedman et al en 1984 qui a tenté l'optimisation des conditions de la réaction de transestérification des huiles végétales [28] et Schwab et al en 1987 [34] ont montré que pour un maximiser le rendement en catalyse basique, un rapport molaire d'au moins 6 :1 doit être utilisé. Ils mentionnent aussi qu'un rapport molaire plus grand que 6 :1 rend plus difficiles la décantation du glycérol et la séparation des esters de celui-ci. Encinar et al ont étudié la transestérification de l'huile de Cynara par l'éthanol pour un ratio entre 3 :1 et 15 :1. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour un rapport molaire entre 9:1 et 12:1. Pour un rapport molaire de 15:1, la séparation de la glycérine devient difficile. Ils mentionnent que lorsque la glycérine reste dans le milieu réactionnel, elle contribue au déplacement de l'équilibre vers la formation des triglycérides en abaissant le rendement des esters [37].

- ***Influence de la température et du temps de réaction***

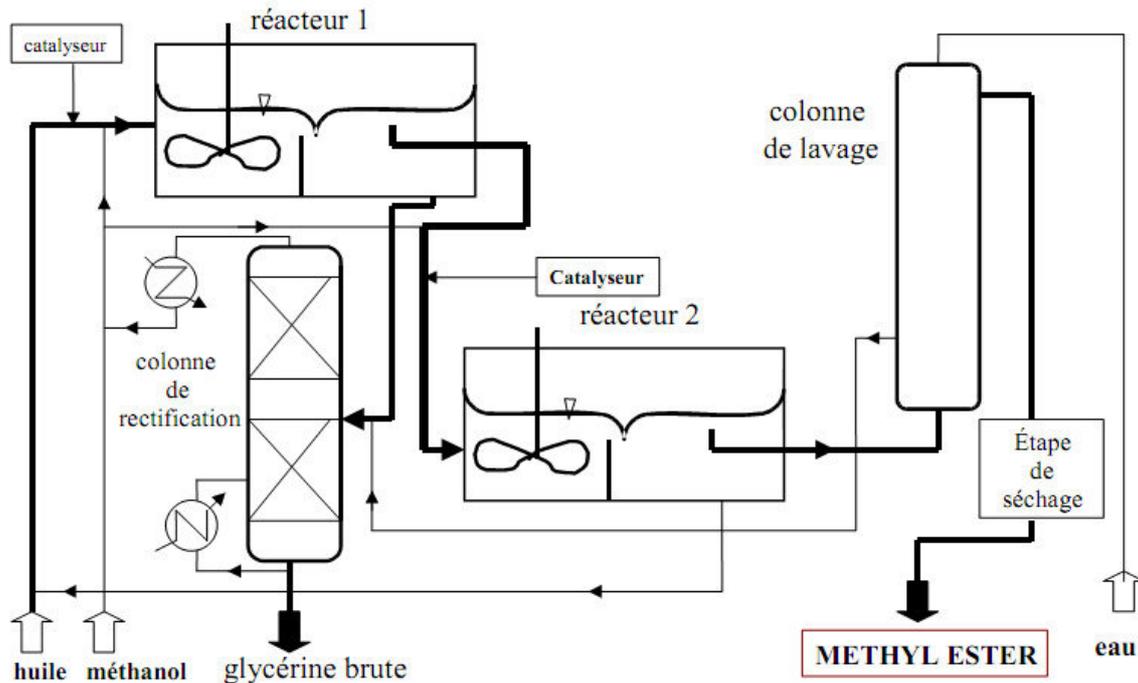
La littérature explique que la vitesse de la réaction de transestérification est très influencée par la température. Elle peut être complète à température ambiante mais avec des temps de réaction beaucoup plus longs [28, 38].

En catalyse basique, les réactions de transestérification sont mises en oeuvre, généralement, au voisinage de la température de l'ébullition de l'alcool utilisé à pression atmosphérique. Mais ces conditions modérées impliquent l'utilisation d'une huile non acide ou raffinée. Ce prétraitement de l'huile n'est pas nécessaire quand la réaction se déroule à haute température (240°C) et pression (9000 kPa) car dans ces conditions, l'estérification et la transestérification se déroulent en même temps [39].

Freedman et Pryde ont étudié la méthanolyse de l'huile d'arachide, de coton, de tournesol et de soja raffinées à 60°C pour un rapport molaire méthano/huile = 6 :1 et 0.5 % de NaOMe. Ils ont remarqué que l'élévation de la température a surtout un impact en début réaction (80% de la conversion était obtenue pour l'huile de soja et de tournesol au bout d'une minute) mais qu'au bout d'une heure, les rendements en ester étaient très proches (93-98% pour les 4 huiles) [28].

III.5 Exemple de procédé de fabrication en continu du biodiesel à partir des huiles végétales en catalyse homogène [41]

Figure 5: Schéma de principe d'un procédé continu de production d'EMHV (Procédé proposé par la Société Lurgi)



En catalyse homogène, la transestérification est réalisée avec différents types de catalyseurs basiques (soude, potasse, méthylate de sodium). La capacité des unités construites ces dernières années dépassant souvent les 100 000 t/an, les procédés en continu sont maintenant régulièrement choisis. Les principaux avantages résident, d'une part, dans la réduction sensible de la taille des équipements et conséquemment des investissements et, d'autre part, dans la diminution des coûts opératoires, dont ceux de main-d'œuvre. Le schéma de principe (figure 5) illustre les grandes étapes d'un procédé continu.

La réaction de transestérification est généralement effectuée dans deux réacteurs en série, de même capacité, avec des temps de séjour optimisés permettant d'obtenir un taux maximum de conversion et une qualité d'esters répondant le mieux possible aux spécifications imposées aux esters carburants. Cette qualité est encore améliorée par lavage à l'eau à contre-courant qui élimine les traces de catalyseur, de glycérine et de méthanol. Enfin, le séchage de l'ester est effectué sous pression réduite entre 40 et 60 mbar à 140 °C.

III.6 Spécification des esters d'huiles végétales [42]

La complexité et la diversité du biodiesel (mélange d'esters) font en sorte qu'il doit être homologué selon plusieurs critères de qualité (par exemple, les normes ASTM D6751 en aux USA ou EN 14214 en Europe) avant d'être commercialisé.

La norme ASTM D6751 donne les principales spécifications du biodiesel afin de l'utiliser à des proportions inférieures ou égales à 20% en mélange avec le pétro-diesel, cela en se basant sur les caractéristiques physico-chimiques nécessaires pour la sécurité et le bon fonctionnement des moteurs diesels, telles sont données dans le tableau suivant :

Tableau 11 : spécifications du biodiesel suivant la norme ASTM D6751.

Property	ASTM Method	Limits	Units
Teneur en Calcium et Magnesium	EN 14538	5 max.	ppm
Alcohol Control (one of the following must be met)			
1. Methanol Content	EN 14110	0.2 max	% mass
2. Flash Point	D93	130 min	Degrees C
Water & Sediment	D2709	0.050 max	% vol
Kinematic Viscosity, 40°C	D445	1.9 - 6.0	mm ² /sec
Sulfated Ash	D874	0.020 max	% mass
Sulfur S15 Grade	D5453	0.0015 max	% mass (ppm)
Sulfur S500 Grade	D5453	0.05 max	% mass (ppm)
Copper Strip Corrosion	D130	No. 3 max	
Cetane Number	D613	47 min	
Cloud Point	D2500	Report to customer	Degrees C
Carbon Residue 100% sample^a	D4530	0.050 max	% mass
Acid Number	D664	0.50 max	mg KOH/gm
Free Glycerin	D6584	0.020 max	% mass
Total Glycerin	D6584	0.240 max	% mass
Phosphorus Content	D 4951	0.001 max	% mass
Distillation, T90 AET	D 1160	360 max	Degrees C
Sodium/Potassium, combined	EN 14538	5 max	ppm
Oxidation Stability	EN 14112	3 min	hours
Cold Soak Filterability	Annex to D6751	360 max	seconds
For use in temperatures below -12 C	Annex to D6751	200 max	seconds

III.7 Utilisations des esters végétaux :

III.7.1 Introduction :

Bien qu'il puisse être employé à l'état pur, le biodiesel est généralement mélangé avec le diesel dérivé du pétrole (pétrodiesel). Les mélanges de biodiesel pétrodiesel sont identifiés par l'abréviation « Bxx », où « xx » indique le pourcentage de biodiesel dans le mélange. Ainsi, un carburant B20 contient 20 % de biodiesel et 80 % de pétrodiesel alors qu'un carburant B100 correspond au biodiesel pur. Plusieurs types de mélange sont commercialisés dont les plus fréquents sont le B2, B5, B20 et B100.

III.7.2 Utilisation du biodiesel :

Il s'agit en majorité de l'incorporation à hauteur de 5% du biodiesel dans le pétrodiesel, l'utilisation du B5 dans les véhicules diesel n'occasionne en principe aucun dommage au moteur ni au système de carburation [43]. Par conséquent la majorité des manufacturiers permettent l'usage du biodiesel dans les moteurs, du moins pour les moteurs récents.

Le biodiesel utilisé doit toutefois être homologué selon les normes ASTM ou EN. L'usage de biodiesel dans les modèles de moteur plus anciens, particulièrement ceux datant d'avant 1990, va généralement nécessiter le changement du système de carburation et des élastomères (remplacer le caoutchouc naturel par caoutchouc synthétique).

L'utilisation du B5 dans les moteurs permet par ailleurs de conserver le niveau de lubricité nécessaire pour maintenir la durée de vie des moteurs. Un programme international d'essai a été réalisé en laboratoire et à grande échelle avec un taux de 5% sur une flotte de 88 véhicules (bus, bennes à déchets, véhicules légers, poids lourds) et la conclusion a été que son utilisation est complètement transparente.

III.8 Production des biocarburants dans le monde :

C'est actuellement le deuxième biocarburant utilisé dans le monde après l'éthanol, mais sa contribution est encore modeste, avec une production mondiale de seulement 3,7 millions de tonnes par an (2009). A peine plus de 10 % de la production totale d'éthanol-carburant. Son avenir n'en est pas moins prometteur, essentiellement en Europe, déjà sa principale zone de consommation, en raison de la diésélisation importante du parc automobile : environ les 2/3 des nouvelles voitures immatriculées en Europe sont équipés d'une motorisation diesel.

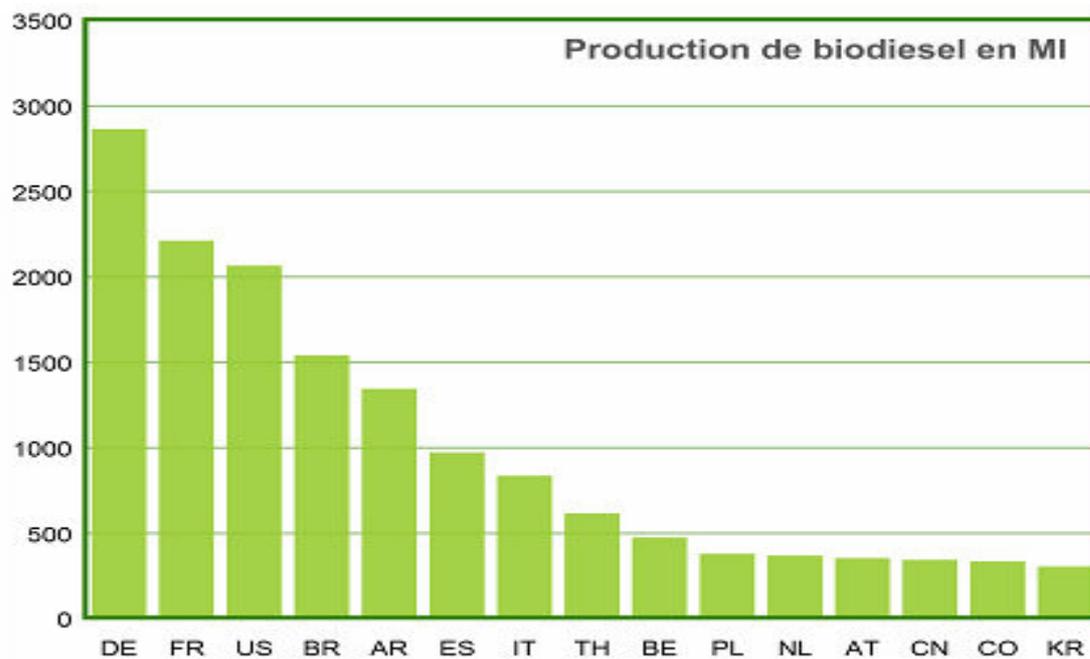
Il est aujourd'hui produit à partir d'huiles végétales (colza essentiellement, tournesol, soja et palme). Le biodiesel peut aussi être fabriqué à partir de graisses animales et d'huiles usagées telles que les huiles de friture.

Des procédés de production de biodiesel à partir d'huiles végétales s'implantent de plus en plus en Europe et dans le Monde. L'Allemagne, qui a accordé des aides fiscales déterminantes, a produit en 2005 plus de la moitié du biodiesel de l'Union Européenne (1,7 millions de tonnes sur un total de 3,2). La France arrive en seconde position avec un demi-million de tonnes de biodiesel produit ; elle développe fortement sa production. Géants au niveau mondial pour l'éthanol, les Etats-Unis et le Brésil disposent d'une position modeste pour le biodiesel mais sont engagés sur une voie ascendante. La production a triplé aux Etats-Unis entre 2004 et 2005 (de 100 000 à 300 000 tonnes), et le Brésil a rendu obligatoire l'addition de 2 % de biodiesel dans le gazole depuis 2008 [44].

Tableau 12 : Production de biodiesel dans le monde [46]

Pays	Production [MI]	Contribution mondiale(%)
Allemagne	2'859	16%
France	2'206	12%
Etats-Unis	2'060	11%
Brésil	1'535	9%
Argentine	1'340	7%
Espagne	967	5%
Italie	830	5%
Thaïlande	610	3%
Belgique	468	3%
Pologne	374	2%
Pays-Bas	264	2%
Autriche	349	2%
Chine	338	2%
Colombie	330	2%
Corée du sud	300	2%
autres	2'998	17%
Total	17'929	100%
Dont UE	8'733	49%

Figure III. 6: production de biodiesel dans le monde. [46]



Partie expérimentale

Chapitre IV : Matériel et méthodes.

IV.1 Introduction

L'objet de notre travail est l'étude de la transformation de l'huile alimentaire usagée en biodiesel par la réaction de transestérification. Plusieurs paramètres influencent le déroulement de cette réaction :

- Le rapport volumique de matières premières : Huile/méthanol.
- La durée de réaction de réaction.
- La concentration de catalyseur (masse).
- La température
- L'agitation

Nous réaliserons la réaction de transestérification à l'échelle laboratoire sous des conditions données, ensuite nous procéderons a deux lavages du biodiesel et enfin le caractériser.

Dans nos expériences les paramètres de température et agitation ont été fixés, tel que :

- La température maintenue à une valeur proche de 65°C.
- L'agitation sera de 650tr/min

IV.2 Mode opératoire

- Mettre à chauffer un bac d'eau sur une plaque chauffante avec régulation automatique de température (fixée à 65°C dans le cadre de notre projet de fin d'étude).
- Introduire la quantité de d'huile usagée avec la quantité du mélange (méthanol- hydroxyde de potassium) en parallèle dans un ballon en y installant un condenseur à reflux.
- laisser la réaction se faire pendant la durée que l'on a fixé jusqu'à arriver à terme.
- Une fois la réaction finie, verser le mélange dans une ampoule à décanter pendant une durée de 12h au minimum.
- Séparer la glycérine (produit secondaire) du biodiesel puis procéder a deux lavages avec décantation de 10h au minimum.

- Récupérer le biodiesel propre, mesurer son volume et ces autres caractéristiques.

IV.3 Matériel utilisé :

- Réacteur fermé (volume = 1L).
- Plaque chauffante avec agitateur magnétique intégré.
- Condenseur (serpentin).
- Régulateur de température (thermocouple).
- Balance électronique.
- Verre de montre.
- Becher.
- Erlène Meyer.
- Fiole jaugée.
- Pipette.
- Eprouvette.
- Burette.

IV.4 Plan d'expérience

Nous utilisons un plan factoriel complet, c'est un plan pour lequel toutes les combinaisons possibles aux limites du domaine d'étude auront été réalisées : c'est le nombre maximal d'essais pour un plan d'expériences factoriel. Le nombre d'essais N se calcule d'après la formule suivante : $N = 2^k$ où k est le nombre de facteurs.

Le nombre d'essais est exactement égal au nombre de coefficients du modèle à déterminer.

Pour notre cas on utilisera le Plan 2^3 : facteurs A, B et C 8 expériences

$$y = a_0 + a_1 * A + a_2 * B + a_3 * C + a_{12} * A * B + a_{13} * A * C + a_{23} * B * C + a_{123} * A * B * C$$

- **A** : Le rapport molaire de matières premières : Huile/méthanol.
- **B** : La masse de catalyseur (KOH)
- **C** : La durée de réaction de réaction.

Facteurs	Paramètres Fixes
– Rap.M « Mét. :HVU »	<i>Masse d’HVU : 462.8 g (500 mL)</i>
– Masse KOH	<i>Température : 65°C</i>
– Temps de réaction	<i>Rpm : 650 tr/min</i>

Tableau 13 : différents niveau avec les valeurs prises par les différents paramètres.

Facteurs étudiés	Domaine d’étude		
	Niveau -1	Niveau 0	Niveau +1
Rapport molaire MeOH/HFU	4	6	8
Masse de Cat.% / g d'HFU	1	1,5	2
Temps de réaction (minutes)	60	90	120

Tableau 14 : niveaux pris par les différents paramètres.

Nom	Rôle	Valeurs	
Rapport molaire MeOH:HFU	Continu	-1	1
Masse de Cat.% / g d'HFU	Continu	-1	1
Temps de réaction	Continu	-1	1

Plan factoriel complet 2^3 .

Nombre d’essais 8 avec trois points centraux.

Tableau15 : plan factoriel complet 2³.

ESSAI N°	Configuratio n	Rap.Mol. "Méth.HVU	Masse Cat.%	Temps
<u>1</u>	---	-1	-1	-1
<u>2</u>	---+	-1	-1	1
<u>3</u>	--+-	-1	1	-1
<u>4</u>	---++	-1	1	1
<u>5</u>	+---	1	-1	-1
<u>6</u>	+---+	1	-1	1
<u>7</u>	++--	1	1	-1
<u>8</u>	+++	1	1	1
<u>9</u>	000	0	0	0
<u>10</u>	000	0	0	0
<u>11</u>	000	0	0	0

IV.5 Caractéristiques physico-chimiques

Dans l'industrie, un certain nombre de tests classiques est effectué sur les produits finis au laboratoire de contrôle pour vérifier que le réglage des unités est correct et s'assurer que la qualité répond bien aux normes.

Il existe deux types de normes :

- Normes de classifications et de caractérisations : équivalentes aux spécifications mais non contrôlées par l'administration publique.
- Normes de tests et de méthodes d'essai : cités dans les caractéristiques, elles permettent, en suivant exactement le même protocole opératoire, de vérifier les données fournies par le producteur.

Les organismes de normalisation sont :

- ❖ Les organismes officiels : ISO, AFNOR (France), DIN (Allemagne), ANSI (Etats-Unis), BSI (Grande Bretagne). Totalement centralisé dans certains pays (France et Allemagne), plus décentralisée dans d'autres (Etats-Unis).

- ❖ Les organismes professionnels sont GFC (France), ASTM et A.P.I.

IV.5.1 Densité

La **densité** (aussi appelée "Masse spécifique"; d'où son terme anglais "**Specific gravity**") est le rapport de la masse volumique d'une substance (le rapport de sa masse à son volume) à celle d'une autre substance choisie comme référence (l'eau dans le cas des liquides et des solides). La densité est un nombre sans unité.

- Mesure directe à l'aéromètre :

Par application du principe d'Archimède, comme le montre la figure ci-contre. Le volume immergé est inversement proportionnel à la masse volumique. Cette méthode fait l'objet des normes : NF EN ISO 3675 et ASTM D 1298

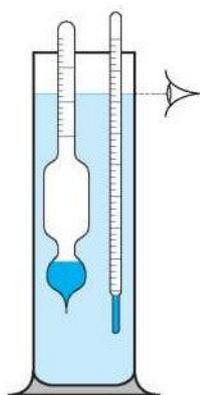


Figure IV.7: aéromètre pour la mesure de la densité.

IV.5.2 Couleur:

La colorimétrie est la science de la mesure des couleurs. Son application est très importante dans l'industrie où elle est principalement utilisée dans le contrôle qualité.

Nombreuses sont les méthodes permettant de déterminer la couleur des corps gras. Les méthodes les plus utilisées comparent visuellement la couleur de l'échantillon à des étalons conventionnels [32]

- Méthode Lovibond (NF ISO 15-305 et NFT 60-224) qui consiste à comparer avec un jeu de verres colorés jaunes et rouges ;
- Méthode FAC qui consiste à encadrer la couleur entre deux des 18 verres proposés.

Mais la méthode la plus simple reste l'utilisation du colorimètre.

- **Définition du colorimètre** [30]

Le colorimètre est un appareillage qui permet de mesurer la couleur de la surface d'un objet en la définissant par des coordonnées dans un espace colorimétrique.

La colorimétrie est dérivée de la technique d'absorbance. Pour une molécule donnée, une longueur d'onde donnée peut interagir avec la molécule et diminuer le pourcentage de la lumière partant de la source d'émission jusqu'au capteur. En colorimétrie, c'est la teinte du composé qui crée cet effet. Cette technique est utilisée afin de créer une courbe d'absorbance, définie comme le pourcentage de lumière transmise en fonction de la concentration, et qui pourra être utilisée comme étalon pour des concentrations inconnues.

La qualité de l'huile peut ainsi être déterminée à partir de la couleur. C'est pour cela que nous allons mesurer l'absorbance des différents échantillons.

- **Principe :**

Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par le soluté. L'intensité de la lumière transmise I est donc inférieure à I_0 . On définit l'absorbance comme :

$$A = \log (I_0 / I)$$

On parle aussi de transmittance définie par la relation :

$$T = I / I_0 \quad \text{c'est-à-dire} \quad A = -\log T$$

IV.5.3 Indice de saponification

C'est la quantité de potasse, exprimée en milligrammes, nécessaire pour saponifier 1 g de corps gras.

Il est nécessaire d'opérer :

- En phase homogène.
- A température élevée en présence d'un excès d'une solution éthanolique de potasse.

Cet excès est ensuite dosé par retour, ce qui permet de déterminer la quantité de potasse consommée.

L'indice de saponification rend compte de la longueur des chaînes hydrocarbonées des acides gras.

Une huile ayant un indice de saponification élevé nécessite plus d'hydroxyde de potassium qu'une huile avec un indice de saponification plus bas pour être transformée en savon.

L'indice de saponification nous aidera en outre à l'estimation de la quantité de catalyseur (hydroxyde de potassium) à utiliser lors de la réaction de transesterification.

Cet indice est déterminé suivant la norme **NF ISO 3657**.

Mode opératoire

- Peser 2g du biodiesel produit et verser dans un Erlen Mayer
- Ajouter 25 ml de la solution basique (cette solution contient 40g de KOH pour 1l d'éthanol)
- Mettre le tout dans un ballon et le placer dans un bac rempli d'eau ; le tout sera placé au dessus d'un Bunsen Burner qui chauffera le bac
- Placer un réfrigérant en forme de serpentín au dessus du ballon pour éviter que l'éthanol s'évapore
- Laisser le tout chauffer pendant une heure
- Après avoir épuisé l'heure, on ajoute 3 gouttes de phénolphtaléine et on titre avec du HCl 0,5 N et déterminer le volume de la titration appelé V
- Appliquer la formule suivante :

$$I.S = \frac{(V_0 - V) \times 56,1 \times N}{P}$$

V_0 : le volume d'acide chlorhydrique nécessaire pour l'essai à blanc.

V : le volume d'acide chlorhydrique nécessaire pour l'échantillon.

P : la prise d'essai en gramme.

N : la normalité de la solution d'acide chlorhydrique.

IV.5.4 Indice d'iode

C'est le nombre de grammes d'iode fixé par 100 g de corps gras.

L'indice d'iode est une caractéristique qui permet de mesurer le nombre de doubles liaisons d'une huile ou d'une graisse, c'est à dire leur insaturation. Ce n'est pas un critère de qualité de la matière grasse, mais plus une matière grasse est insaturée plus elle est susceptible de s'oxyder. L'indice d'iode d'un acide gras saturé est nul.

Cette détermination se fait par l'absorption de l'iode sous des conditions déterminées. Comme agent d'halogénéation, l'iode, le monochlorure d'iode ou le monobromure d'iode sont couramment utilisés, encore que les résultats s'expriment en termes d'iode, c'est à dire en cg d'iode par g d'huile

La norme utilisée pour mesurer l'indice d'iode est : **NF ISO 3961**.

En présence d'un large excès d'halogénure d'iode, l'iode est fixé sur les doubles liaisons en une heure.

L'iode non consommé est ensuite dosé par le thiosulfate.

Plusieurs méthodes sont proposées :

- Méthode de Wijs en présence de trichlorure d'iode ;
- Méthode de Hanus en présence de monobromure d'iode ;
- Méthode au brome.

La méthode de Wijs est certainement la plus utilisée et celle qu'on utilisera d'ailleurs (possibilité de trouver dans le commerce du réactif prêt à l'emploi).

Information importante

Ces trois méthodes donnent des résultats équivalents mais il est aussi possible d'obtenir le résultat par le calcul lorsque la composition en acides gras est bien connue, sachant que l'indice d'iode pour l'acide oléique est de 90, 181 pour le linoléique et 274 pour le linoléique.

Mode opératoire

- Peser 0,2g du biodiesel et verser dans un Erlen Mayer
- Ajouter 25ml de la solution de Wijs + 10ml de cyclohexane
- Mélanger le tout, fermer l'Erlen avec un bouchon et le laisser dans l'obscurité pendant 1 heure
- Après épuisement de l'heure, titrer le mélange avec du thiosulfate 0,1 N et déterminer son volume
- Appliquer la formule suivante

$$I_i = \frac{(V_0 - V)}{P} \times 1,269 \quad [\text{en g d'iode/100g de CG}]$$

V_0 : le volume de thiosulfate nécessaire pour titrer l'essai à blanc

V : le volume de thiosulfate nécessaire pour titre l'excès d'iode

P : la masse en g de la prise d'essai

IV.5.5 Indice d'acide

C'est le nombre de milligrammes de potasse (KOH) nécessaires pour neutraliser les acides libres de 1 g de corps gras.

L'indice d'acide, indique la quantité d'acides gras libres dans une huile. Il est défini comme la masse d'hydroxyde de potassium, exprimée en mg, nécessaire au titrage de tous les acides libres contenus dans 1 g de cette huile.

L'huile dégradée contient de plus en plus d'acides libres ce qui fait croître son indice d'acide. La mesure de cette acidité libre est un moyen pour déterminer son altération.

Matériel et réactifs

- Erlenmeyer de 250 ml, bécher
- Burette de 25 ou 50 ml graduée en 0.1 ml
- Phénolphtaléine

Mode opératoire

- Peser 5 à 10 grammes de corps gras dans un erlenmeyer de 250 ml.

- Faire bouillir dans un autre récipient 75ml d'alcool neutralisé par de la soude N/10 en présence de phénolphtaléine jusqu'à coloration rose persistante.
- Verser cet alcool sur l'huile ainsi que 2ml de phénolphtaléine
- Agiter très énergiquement et titrer avec une solution N/10 de soude jusqu'à coloration rose persistant, soit V le volume de soude utilisée.

Calcul :

$$I_{\text{acide}} = (V * 5,61) / P \quad [\text{Mg KOH/g de CG}]$$

IV.5.6 Turbidité

La **turbidité** désigne la teneur d'un fluide en matières qui le troublent. Dans les cours d'eau elle est généralement causée par des matières en suspension et des particules colloïdales qui absorbent, diffusent et/ou réfléchissent la lumière

Elle est mesurée via un turbidimètre de laboratoire de marque LAMOITE modèle LTC 3000WE/WI, après l'avoir étalonné.



Figure IV.8 : turbidimètre de laboratoire

IV.5.7 Point d'éclair

- **Définition**

La définition la plus simple du point d'éclair est la température à laquelle il faut porter un produit pour qu'il émette dans les conditions normalisées, des vapeurs en quantités suffisantes pour que ces dernières puissent s'enflammer en présence d'une flamme. Il s'agit d'une caractéristique importante pour la sécurité dans la manipulation et le stockage des produits.

- **Détermination du point d'éclair selon pensky-martens ASTM D93**

Le produit sera placé dans un creuset dont le couvercle est muni d'une petite cheminée. Le produit est chauffé peu à peu, avec une agitation fixée à 30tr/min et le point d'éclair est atteint quand les vapeurs qui s'échappent par la cheminée deviennent assez riches en produits légers pour pouvoir s'enflammer en présence de la flamme veilleuse.

On note la température affichée sur l'écran de l'appareil au moment de l'observation du point d'éclair.

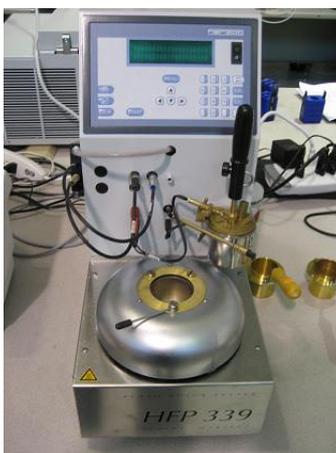


Figure IV.9 : Appareil de mesure du point d'éclair Pensky-martens.

IV.5.8 Indice de cétane [19], [38], [39]

L'indice de cétane d'un gazole représente la quantité de cétane dans un mélange cétane-alphaméthylnaphtalène qui donne des propriétés d'auto inflammation identiques à celles du gazole. La façon la plus rapide pour le déterminer est l'utilisation de l'équation (1) de

Klopfenstein pour le biodiesel. Cette caractéristique peut également s'obtenir à partir des indices d'iode et de saponification des esters méthyliques déterminés expérimentalement selon l'équation (2).

$$I_{\text{cétane}} = 58.1 + 2.8 \frac{(n-8)}{2} - 15.9 * N \quad (1)$$

(2)

$$I_{\text{cétane}} = 46.3 + \frac{5458}{x} - 0.225 * y$$

Avec : **n** : nombre de carbone **N** : nombre de doubles liaisons **x** : indice de saponification **y** : indice d'iode

IV.5.9 Mesure de la viscosité

- ***définition***

La viscosité est une caractéristique fondamentale pour les huiles. On distingue deux types de viscosité : la viscosité cinématique et la viscosité dynamique. Pour les huiles, nous mesurons la viscosité cinématique, qui est généralement obtenue à l'aide d'un viscosimètre à capillaire et d'un chronomètre, cette dernière prend en compte la masse volumique du liquide.

- ***Viscosité via le viscosimètre Brookfield***

Le principe de mesure de la viscosité retenu par Brookfield est d'appliquer une force de mouvement à un produit en mettant en rotation à vitesse fixe, un mobile de taille fixe. La résistance du produit au mouvement de rotation du mobile est enregistrée à l'aide d'un ressort spiralé interne, puis convertie en unité osimétrique. Afin d'élargir les plages viscosité mesurables, plusieurs mobiles, vitesses et types de ressort sont utilisés. Les viscosimètres de types LV sont livrés avec un jeu de quatre mobile. Les modèles RV, HA et HB avec un jeu de six mobiles.

Dans le cadre des caractéristiques de notre biodiesel il a été plus approprié de travailler avec le mobile LV 4 et avec 30 tr/min.



Figure IV.10 : viscosimètre Brookfield.



Figure IV.11 : mobiles LV pour le Brookfield.

Chapitre V : Résultats expérimentaux.

Après avoir analysé le biodiesel produit nous trouverons les résultats suivants :

V.1 Densité :

Tableau 16: différentes valeurs obtenues pour la densité.

Echantillons	1	2	3	4	5	6	7	8
densité	0,887	0,8875	0,885	0,885	0,884	0,885	0,8845	0,884
Echantillons	Pc 1	Pc 2	Pc 3	HFU				
densité	0,885	0,885	0,885	0,920				

V.2 Turbidité

Tableau 11: différentes valeurs obtenues pour la turbidité.

Echantillons	1	2	3	4	5	6	7	8
Turbidité (NTU)	2,1823	2,6169	19,728	52,43	2,74	2,2	2,68	4,38
Echantillons	Pc 1	Pc 2	Pc 3	HFU				
Turbidité (NTU)	30,08	29,57	30,06	2,21				

V.3 Colorimétrie

Tableau 18: différentes valeurs obtenues pour la colorimétrie.

Echantillons	1	2	3	4	5	6	7	8
Colorimétrie (filtre 42) %	97	93,5	91	75	94	95,5	96,5	95,5
Echantillons	Pc 1	Pc 2	Pc 3	HFU				
Colorimétrie (filtre 42) %	84	86	86	93				

V.4 Viscosité**Tableau 19:** différentes valeurs obtenues pour la viscosité.

Echantillons	1	2	3	4	5	6	7	8
Viscosité (cPoise)	3	4	3	3	2	3	3	3
Echantillons	Pc 1	Pc 2	Pc 3	HFU				
Viscosité (cPoise)	3	3	3	67				

V.5 Indice d'acide**Tableau 20:** différentes valeurs obtenues pour l'indice d'acide.

Echantillon	Indice d'acide
1	0,029
2	0,027
3	0,031
4	0,142
5	0,115
6	0,115
7	0,251
8	0,271
Point central 1	0,114
Point central 2	0,111
Point central 3	0,115
HFU	0,88

V.6 Indice de Saponification

Tableau 21: différentes valeurs obtenues pour l'indice de saponification.

Echantillon	Indice de saponification
1	326,08
2	335,89
3	340,11
4	317,67
5	314,86
6	338,70
7	293,82
8	258,76
Point central 1	180,22
Point central 2	184,42
Point central 3	187,23
HFU	184,42

V.7 Indice d'iode**Tableau 22:** différentes valeurs obtenues pour l'indice d'iode.

Echantillon	Indice d'iode.
1	110,7837
2	70,8102
3	137,4327
4	132,3567
5	137,4327
6	133,6257
7	103,1697
8	124,7427
Point central 1	118,3977
Point central 2	132,3567
Point central 3	132,3567
HFU	131,0877

V.8 Point d'éclair**Tableau 23 :** différentes valeurs du point d'éclair

Essai	1	2	3	4	5	6	7	8	Point central 1	Point central 1	Point central 1	HFU
Point d'éclair (°C)	156	152	150	154	161	169	170	162	159	160	161	210

V.9 Indice de cétane**Tableau 24** : différentes valeurs de l'indice de cétane

ESSAI	Indice de cétane
1	52
2	59
3	43
4	48
5	48
6	44
7	60
8	39
Point central 1	49
Point central 2	46
Point central 3	45
HFU	46

V.10 Indice de peroxyde**Tableau 23** : différentes valeurs de l'indice de peroxyde

Essai	1	2	3	4	5	6	7	8	Point central 1	Point central 1	Point central 1	HFU
Indice de peroxyde	65	59,5	54,5	59	54,5	55,5	59,5	56,5	45,5	38,5	33,5	78,7

CHAPITRE VI:

Analyse des

Résultats

VI.1 Modélisation de point d'éclair :

Le diagramme de Pareto représente un histogramme classant les effets par ordre décroissant.

Au seuil de signification de 5%, seul le terme linéaire RM (rapport molaire) a un effet significatif sur le point d'éclair.

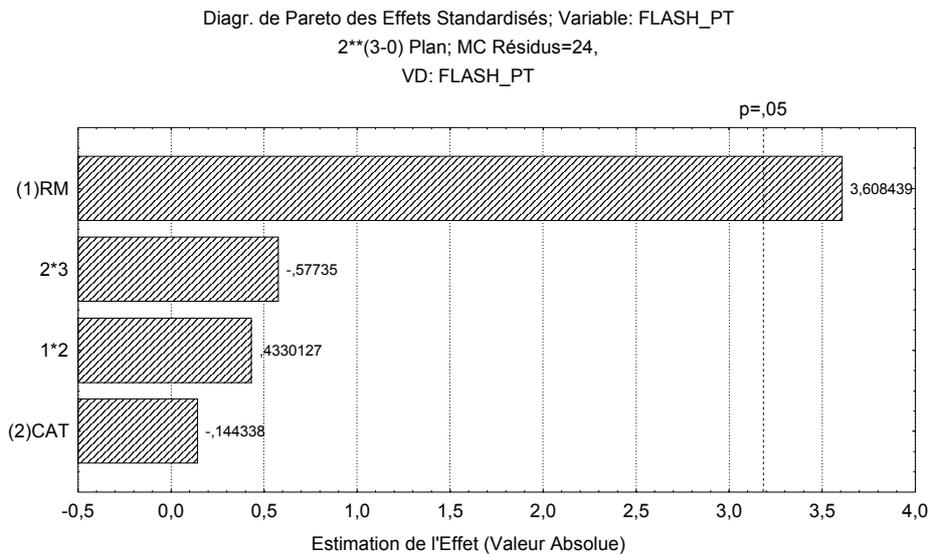


Figure VI.12 : Diagramme de Pareto pour le point d'éclair ($\alpha=0,05$)

En éliminant les termes non significatifs, nous obtenons le modèle suivant :

$$\mathbf{F_point = 159,25 + 6,25 * RM - 0,25 * CAT + 0,75 * RM * CAT}$$

Avec un coefficient de détermination multiple $R^2 = 0,82$.

Pour la surface ajustée ci-dessous, le temps a été maintenu à son niveau moyen (=0 en valeur réduite) et n'apparaît pas dans le modèle.

La ci-dessous donne la surface de réponse, qui nous montre que les valeurs du point d'éclair les plus intéressantes (les plus élevées) se trouvent dans le quadrant supérieur droit.

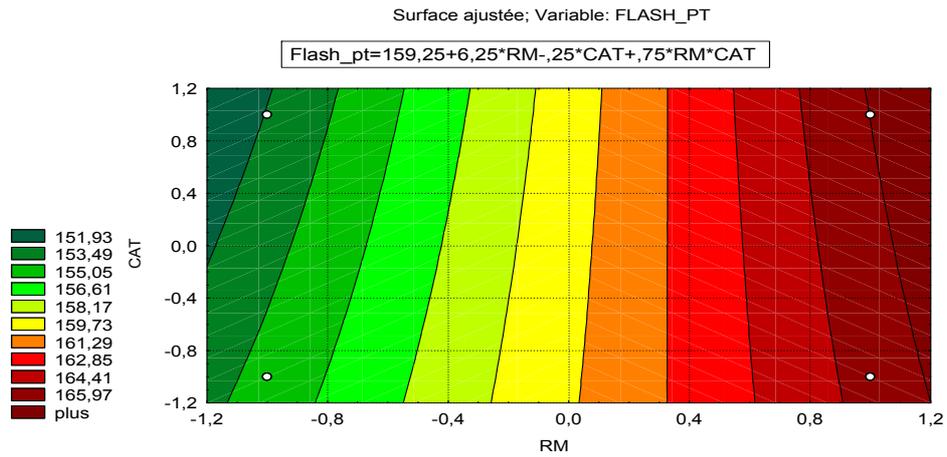


Figure VI.13 : les surfaces de réponse pour le point d'éclair

La figure ci-dessous nous informe sur la précision du modèle proposé, ce dernier est plus précis si les valeurs estimés varient progressivement avec les valeurs mesurées expérimentalement.

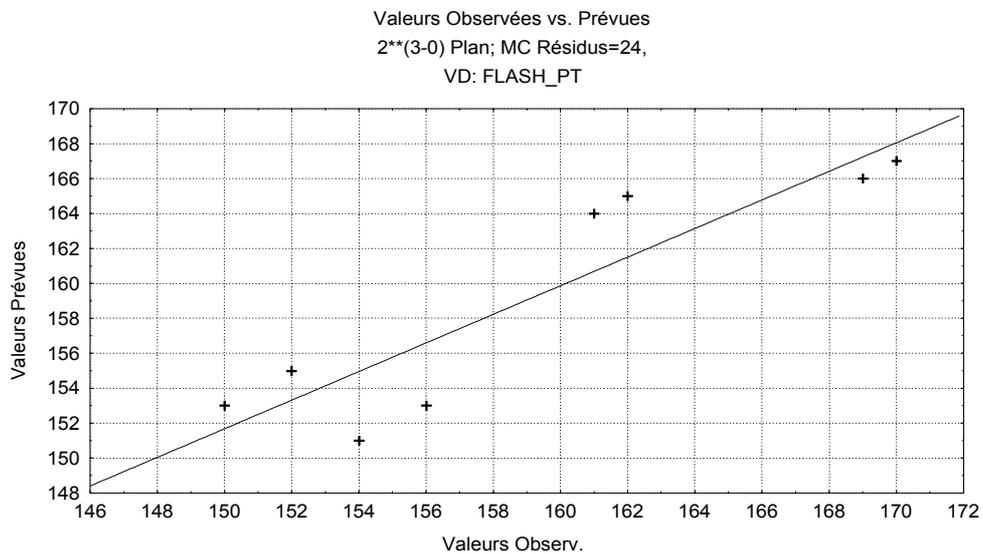


Figure VI.14 : Valeurs calculées du point d'éclair en fonction des valeurs observées

VI.2 Modélisation de l'indice d'iode :

Au seuil significatif de 5%, seul le terme conjugué du rapport molaire (RM) et de la quantité de catalyseur (CAT) influe sur l'indice d'iode.

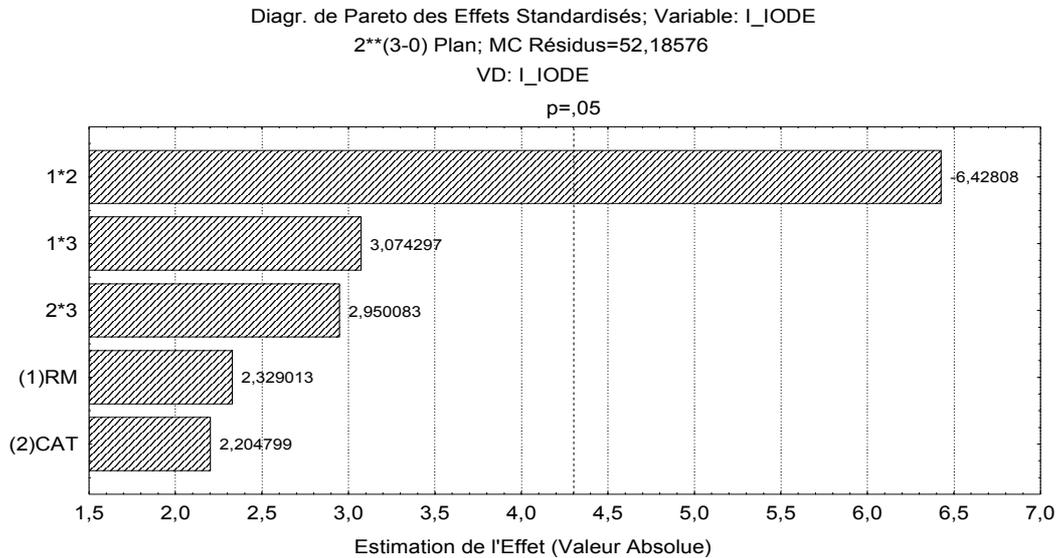


Figure VI.15 : Diagramme de Pareto de l'indice d'iode ($\alpha=0,05$)

En éliminant les termes non significatifs, nous obtenons le modèle suivant :

$$\mathbf{I_{iode} = 118,794 + 5,948 * RM + 5,631 * CAT - 16,418 * RM * CAT}$$

Avec un coefficient de détermination multiple de 0,97.

Pour la surface ajustée ci-dessous, le temps a été maintenu à son niveau moyen (=0 en valeur réduite) et n'apparaît pas dans le modèle.

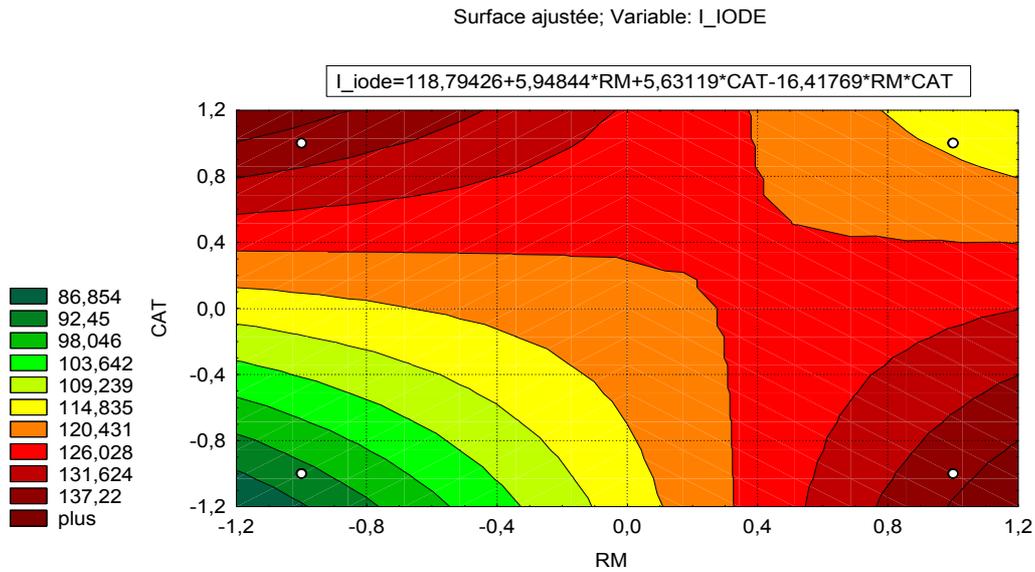


Figure VI.16 : les surfaces de réponse pour l'indice d'iode.

La figure ci-dessus donne la surface de réponse pour l'indice d'iode qui nous renseigne sur le nombre de doubles liaisons (nombre d'insaturations) c'est-à-dire sur la stabilité chimique du biodiesel.

Les valeurs de l'indice d'iode les plus intéressantes (indice d'iode < 120 g iode /100g huile) sont dans le quadrant supérieur droit et dans le quadrant inférieur gauche, mais il est plus intéressant de travailler avec un excès d'alcool (RM élevé) et un excès de catalyseur pour déplacer l'équilibre de la transestérification dans le sens de la production des méthylesters.

De ce fait les valeurs les plus intéressantes de l'indice d'iode se situent dans l'extrémité du quadrant supérieur droit.

La figure ci-dessous nous informe sur la précision du modèle proposé, ce dernier est relativement précis avec un coefficient de détermination multiple $R^2 = 0,97$ ce qui signifie que les valeurs déterminées expérimentalement coïncide avec les valeurs prévues par le modèle.

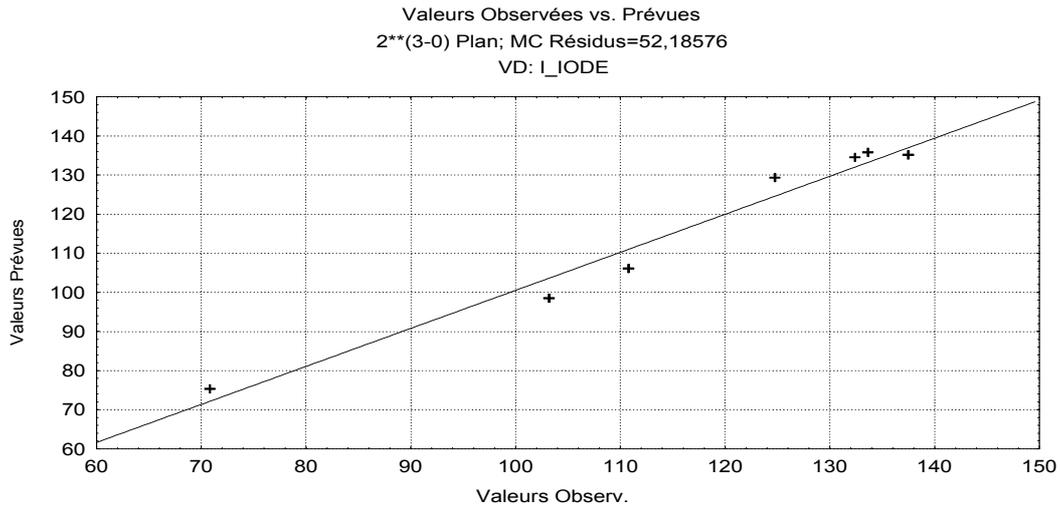


Figure VI.17 : valeurs calculées de l'indice d'iode en fonction des valeurs observées.

VI.3 Modélisation de la densité :

Au seuil de signification de 5%, seuls les termes linéaires RM (rapport molaire) et CAT (masse du catalyseur) et leur terme conjugué ont des effets significatifs sur la densité, comme l'indique le diagramme de Pareto ci-dessous.

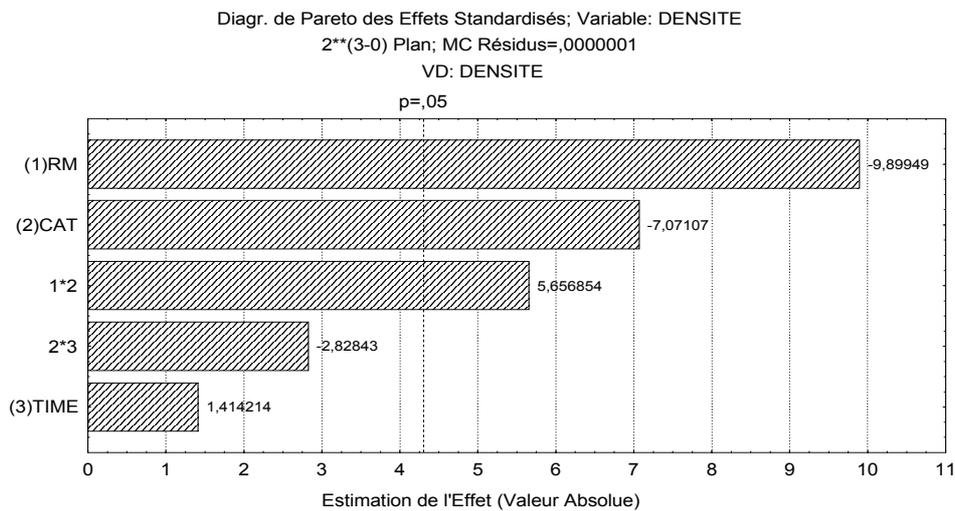


Figure VI.18 : diagramme de Pareto de la densité ($\alpha=0,5$).

En éliminant les termes non significatifs, nous obtenons le modèle suivant :

$$\text{Densité} = 0,885 - 0,000875 * \text{RM} - 0,000625 * \text{CAT} + 0,0005 * \text{RM} * \text{CAT}$$

Avec un coefficient de détermination multiple $R^2 = 0,98$.

Pour la surface ajustée ci-dessous, le temps a été maintenu à son niveau moyen (=0 en valeur réduite) et n'apparaît pas dans le modèle.

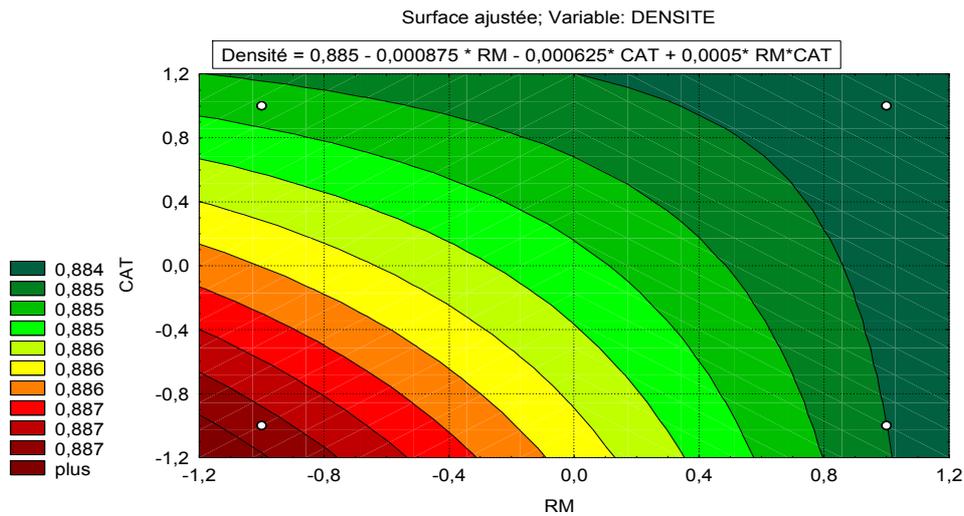


Figure VI.19 : les surfaces de réponse pour la densité.

La figure ci-dessus donnant les surfaces de réponse de la densité montre que les valeurs de cette dernière sont toutes intéressantes car elles répondent à la norme ($0,860 < d < 0,900$).

La figure ci-dessous nous informe sur la précision du modèle proposé, ce dernier est relativement précis ce qui est justifié par un coefficient de détermination multiple $R^2 = 0,98$.

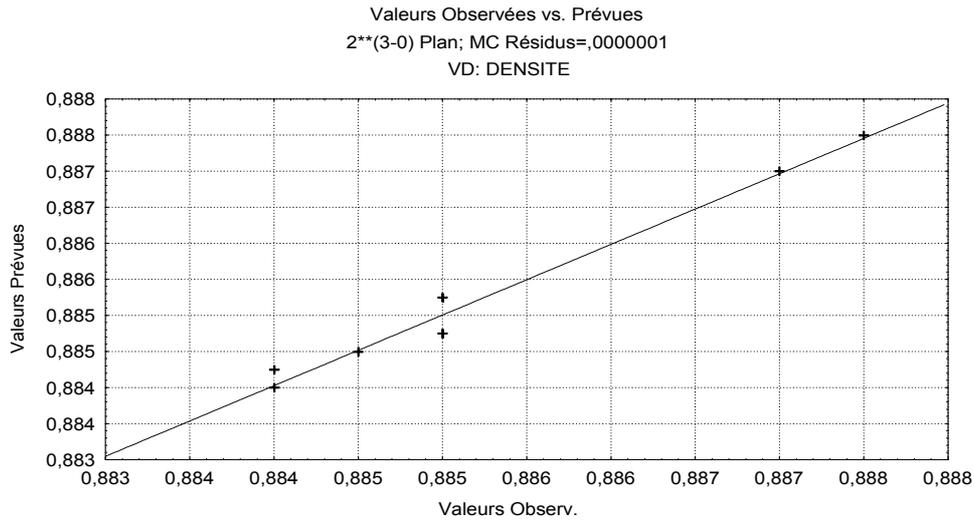


Figure VI.20 : valeurs calculées de la densité en fonction des valeurs observées

VI.4 Modélisation de l'indice d'acide:

Au seuil de signification de **5%**, les termes linéaires RM (rapport molaire) et CAT (masse du catalyseur) ont des effets significatifs sur l'indice d'acide, comme l'indique le diagramme de Pareto ci-dessous.

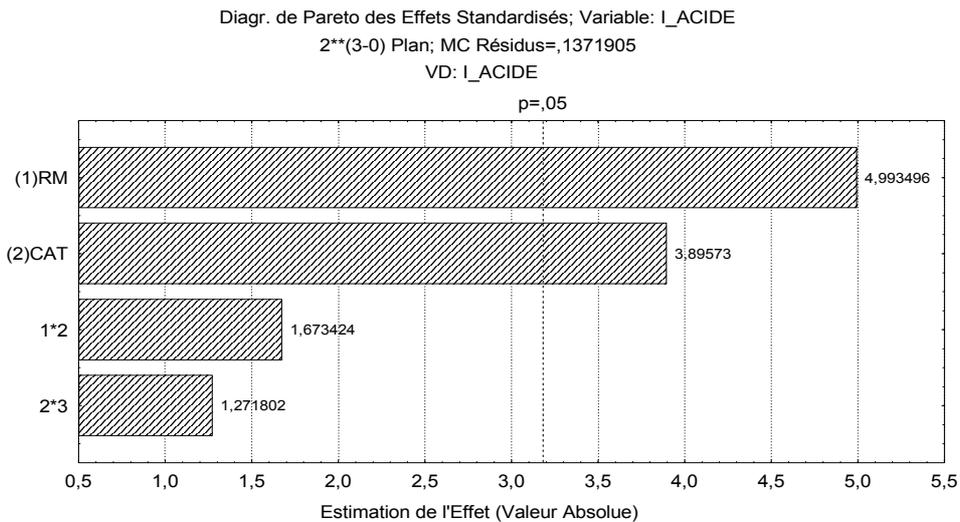


Figure VI.21: Diagramme de Pareto de l'indice d'acide ($\alpha=0,5$).

En éliminant les termes non significatifs, nous obtenons le modèle suivant :

$$\text{ACIDE} = 1,2254 + 0,6539 \cdot \text{RM} + 0,51015 \cdot \text{CAT} + 0,21914 \cdot \text{RM} \cdot \text{CAT}$$

Avec un coefficient de détermination multiple $R^2 = 0,94$.

Pour la surface ajustée ci-dessous, le temps a été maintenu à son niveau moyen (=0 en valeur réduite) et n'apparaît pas dans le modèle.

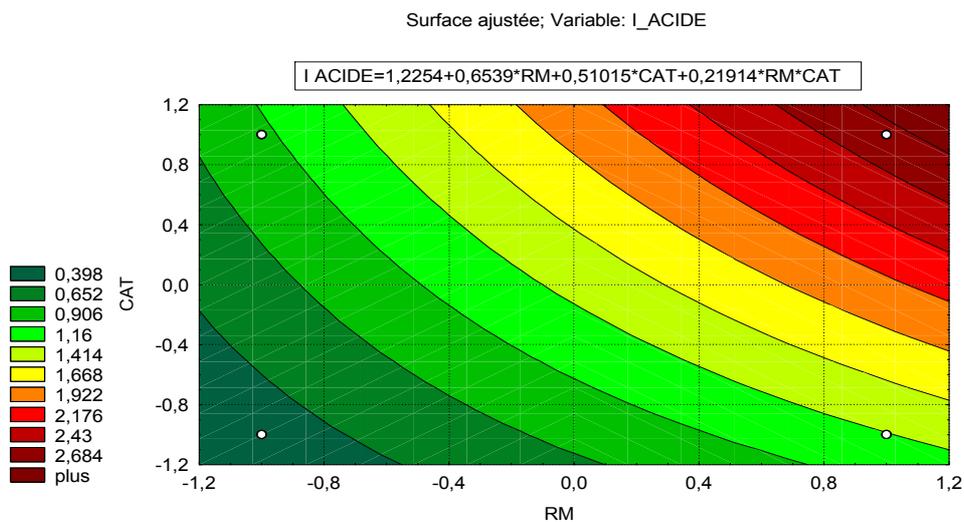


Figure VI.22 : les surfaces de réponse pour l'indice d'acide.

La figure ci-dessus donne les surfaces de réponse pour l'indice d'acide, nous constatons qu'après le lavage des méthyles-esters le biodiesel obtenu répond à la norme (Tableau 11: Indice d'acide < 0,5 mg KOH /g d'huile) ce qui nous pousse à choisir le quadrant supérieur (en haut à droite) par soucis d'avoir un meilleur rendement.

La figure ci-dessous nous que le modèle est relativement précis avec un coefficient de détermination multiple $R^2 = 0,94$.

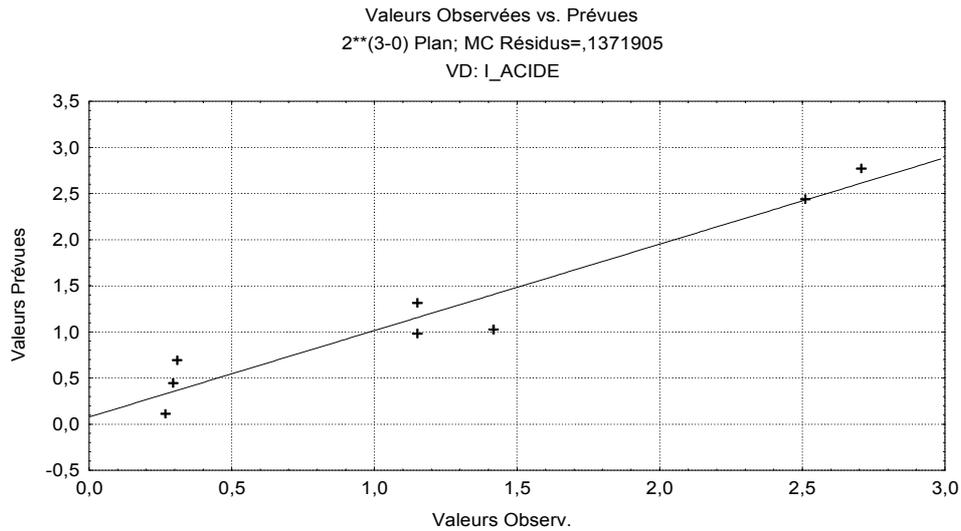


Figure VI.23: valeurs calculées de l'indice d'acide en fonction des valeurs observées.

VI.5 Modélisation de l'indice de cétane :

Au seuil de signification de 5%, le terme conjugué RM (rapport molaire) et le temps a un effet significatif sur l'indice de cétane, comme l'indique le diagramme de Pareto ci-dessous.

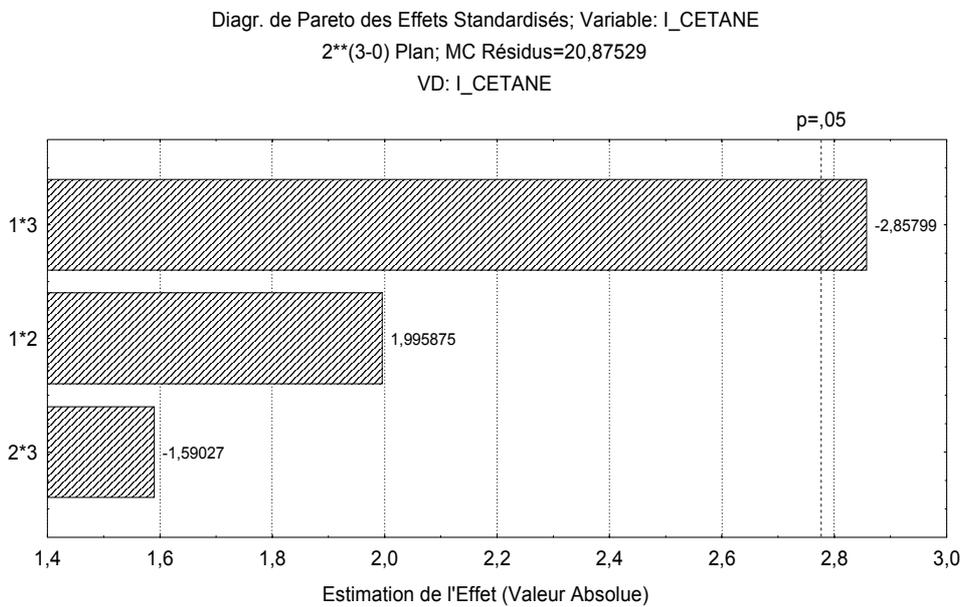


Figure VI.24 : diagramme Pareto de l'indice de cétane ($\alpha=0,05$).

En éliminant les termes non significatifs, nous obtenons le modèle suivant :

$$\boxed{I_{\text{cétane}} = 49,693 + 3,224 * RM * CAT}$$

Avec un coefficient de détermination multiple $R^2 = 0,79$.

Pour la surface ajustée ci-dessous, le temps a été maintenu à son niveau moyen (=0 en valeur réduite) et n'apparaît pas dans le modèle.

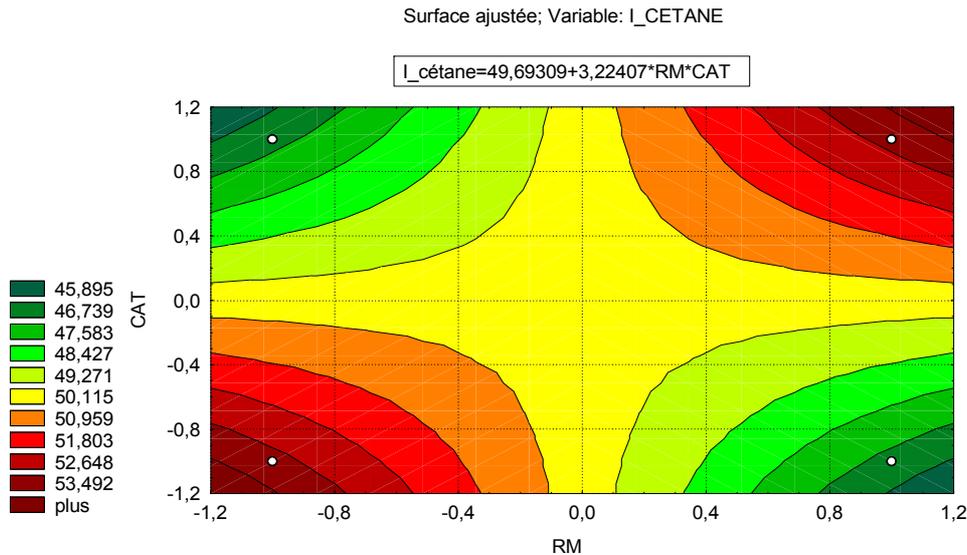


Figure VI.25 : les surfaces de réponse pour l'indice de cétane.

La figure ci-dessus nous donne les surfaces de réponse pour l'indice de cétane, les valeurs de ce dernier doivent être supérieures à 49 pour répondre à la norme et procurer au biodiesel une auto inflammation proche de celle du biodiesel dans le moteur.

Ces valeurs se concentrent dans le quadrant supérieur droit ou bien dans le quadrant inférieur gauche, mais dans le but d'avoir un rendement plus élevé il est préférable de travailler dans les conditions du quadrant supérieur droit.

La figure ci-dessous nous informe sur la précision du modèle qui a un coefficient de détermination multiple $R^2 = 0,79$ relativement faible, ce dernier sera plus précis si les valeurs estimées varient progressivement avec les valeurs mesurées expérimentalement.

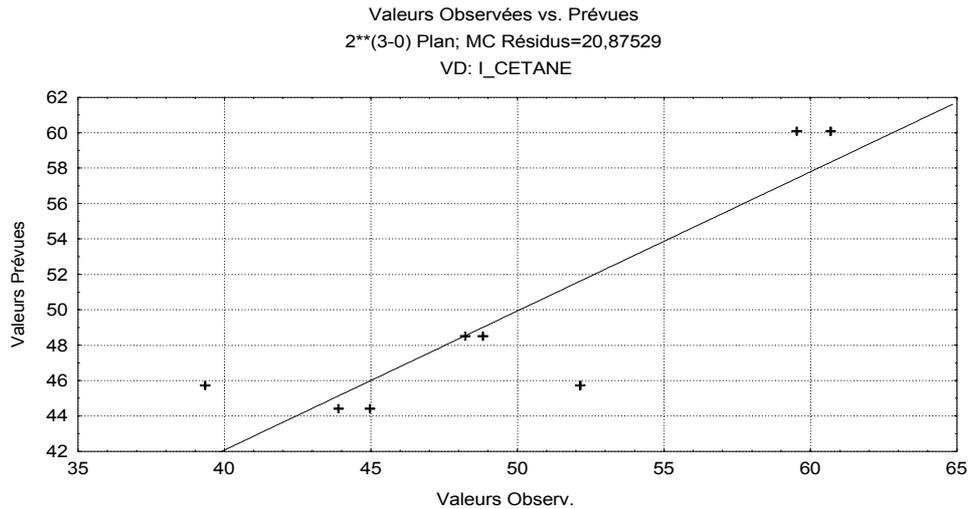


Figure VI.26 : valeurs calculées de l'indice de cétane en fonction des valeurs observées.

VI.6 Modélisation de l'indice de peroxyde :

Au seuil de signification de 5%, aucun facteur n'a d'effet significatif sur l'indice de peroxyde, mais lorsqu'on porte le seuil α à 10% l'interaction entre RM et CAT devient significative comme le montre le diagramme de Pareto ci-dessous.

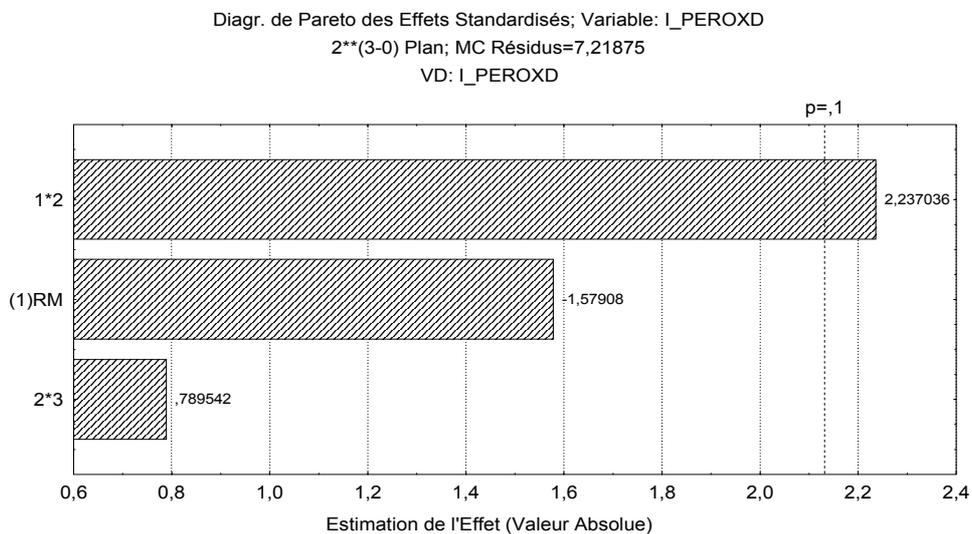


Figure VI.27 : diagramme de Pareto pour l'indice de peroxyde ($\alpha = 0,10$).

En éliminant les termes non significatifs, nous obtenons le modèle suivant :

$$I_{\text{peroxyde}} = 58,0 - 1,5 * RM + 2,125 * RM * CAT$$

Avec un coefficient de détermination multiple $R^2 = 0,67$.

Pour la surface ajustée ci-dessous, le temps a été maintenu à son niveau moyen (=0 en valeur réduite) et n'apparaît pas dans le modèle.

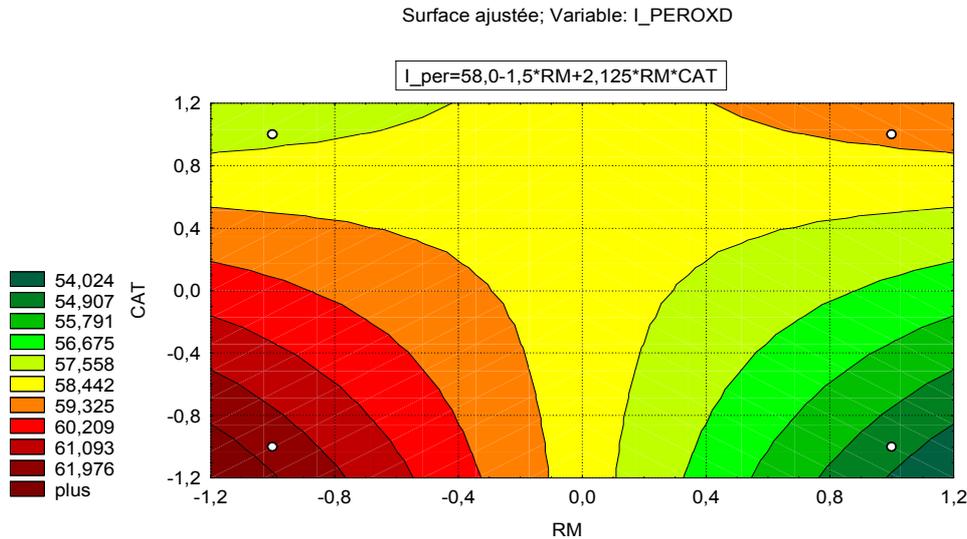


Figure VI.28: les surfaces de réponse pour l'indice de peroxyde.

La figure ci-dessus donne la surface de réponse pour l'indice de peroxyde, ce dernier doit être le plus petit possible car il représente le nombre de milliéquivalents d'oxygène actif par un kilogramme de corps gras.

Donc la partie droite de la figure ci-dessus est favorable pour des valeurs réduites en CAT proches de zéro et des valeurs réduites élevées en RM pour avoir un biodiesel stable chimiquement.

La figure ci-dessous nous informe sur la précision du modèle qui est relativement médiocre avec un coefficient de détermination multiple $R^2 = 0,67$, cela se confirme par les valeurs observées expérimentalement qui s'éloignent de celles prévues par le modèle.

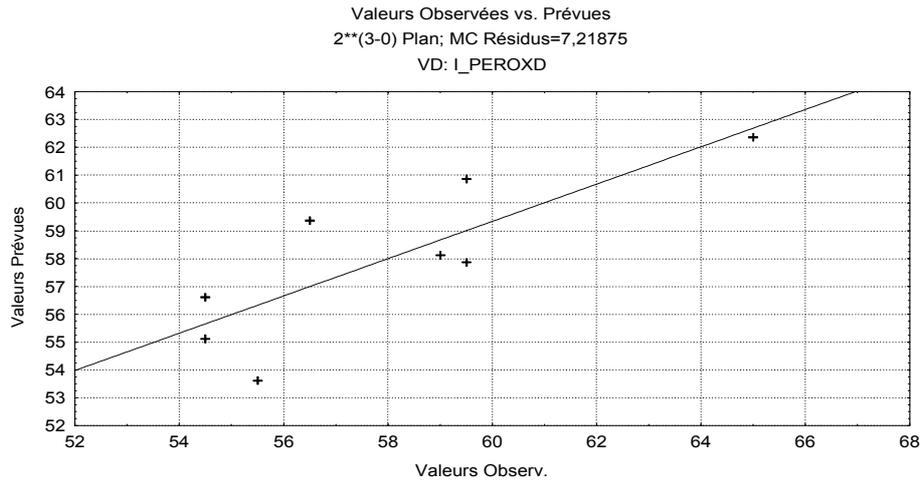


Figure VI.29 : Valeurs calculées de l'indice de peroxyde en fonction des valeurs observées.

VI.7 Modélisation de l'indice de saponification :

Au seuil de signification de 5%, aucun facteur n'a d'effet significatif sur l'indice de peroxyde, mais lorsqu'on porte le seuil α à 16% l'interaction entre le rapport molaire et le temps devient significative comme le montre le diagramme de Pareto ci-dessous.

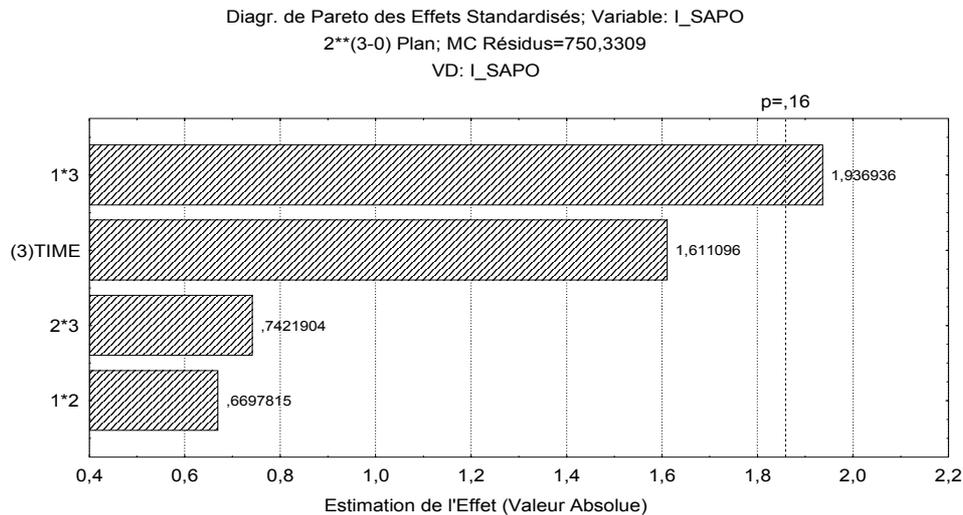


Figure VI.30 : diagramme de Pareto pour l'indice de saponification ($\alpha = 0,16$).

En éliminant les termes non significatifs, nous obtenons le modèle suivant :

$$I_{\text{saponification}} = 185,656 + 6,487 * RM * CAT$$

Avec un coefficient de détermination multiple $R^2 = 0,71$.

Pour la surface ajustée ci-dessous, le temps a été maintenu à son niveau moyen (=0 en valeur réduite) et n'apparaît pas dans le modèle.

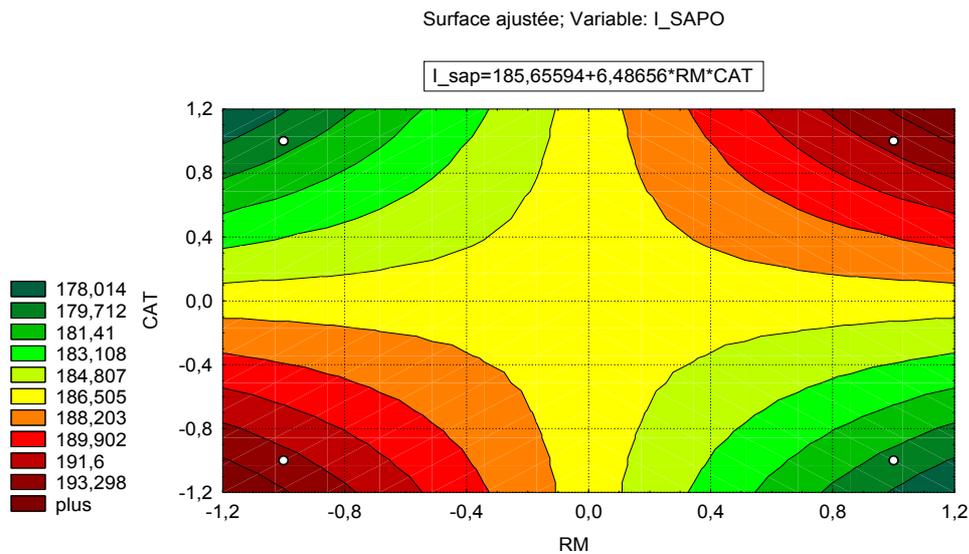


Figure VI.31 : surfaces de réponse pour l'indice de saponification.

La figure ci-dessus nous illustre les surfaces de réponse pour l'indice de saponification, ces valeurs nous renseignent sur la quantité de potasse à utiliser pour saponifier un gramme d'huile, mais en outre elle nous renseigne sur la quantité de KOH à utiliser dans la réaction de transestérification, la masse moléculaire moyenne estimée pour cette région est de 813g /mole déterminé par la relation suivante :

$$M = (56.108 * 1000) / I_s \quad [47]$$

M : masse moléculaire des huiles (g/mole)

I_s : Indice de saponification.

Et donc dans le souci d'avoir un meilleur rendement il est préférable de travailler dans les conditions du quadrant supérieur droit, pour cela il nous faudra donc une quantité conséquente en catalyseur.

La figure ci-dessous nous informe sur la précision du modèle qui est relativement moins appréciable avec un coefficient de détermination multiple de $R^2= 0,71$, cela se confirme par les valeurs observées expérimentalement qui s'éloignent de celles prévues par le modèle mais qui est tout de même apprécié car ces dernières varient progressivement.

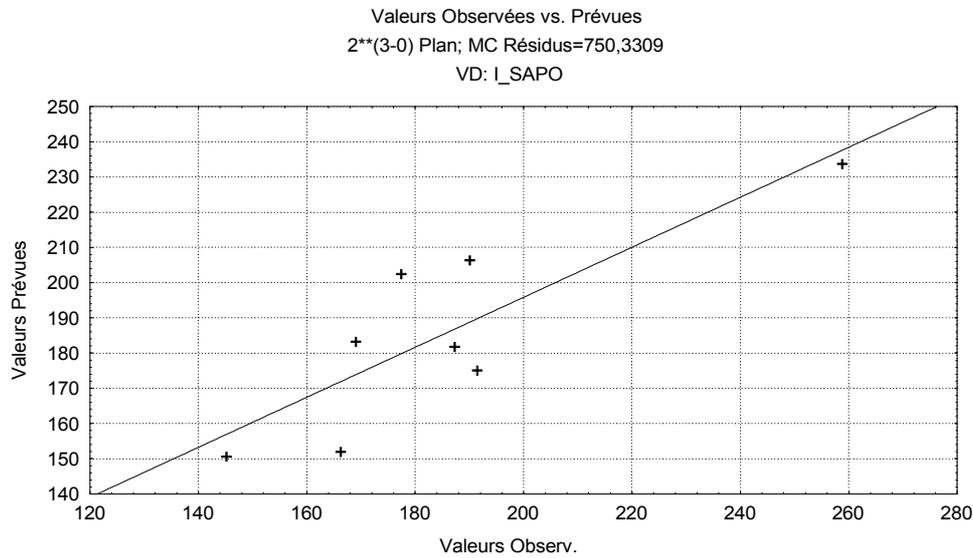


Figure VI.32 : valeurs calculées de l'indice de saponification en fonction des valeurs observées.

VI.8 Modélisation de la turbidité :

Au seuil de signification de 5%, aucun facteur n'a d'effet significatif sur la turbidité, mais lorsqu'on porte le seuil α à 11% l'interaction entre le rapport molaire et le temps devient significative comme le montre le diagramme de Pareto ci-dessous.

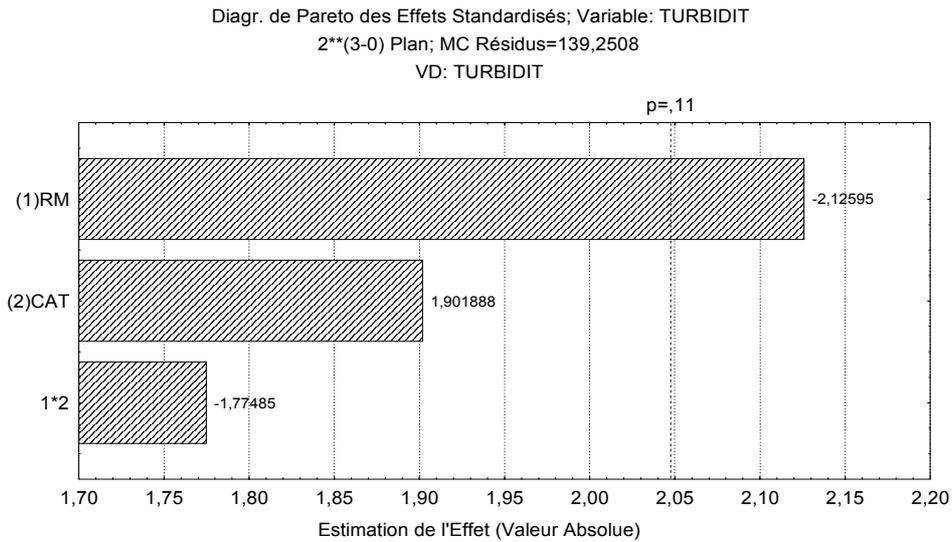


Figure VI.33 : diagramme de Pareto pour la turbidité ($\alpha= 0,11$).

En éliminant les termes non significatifs, nous obtenons le modèle suivant :

$$\text{Turbidité} = 11,869 - 8,869 * \text{RM} + 7,935 * \text{CAT} - 7,405 * \text{RM} * \text{CAT}$$

Avec un coefficient de détermination multiple $R^2= 0,74$.

Pour la surface ajustée ci-dessous, le temps a été maintenu à son niveau moyen (=0 en valeur réduite) et n'apparaît pas dans le modèle.

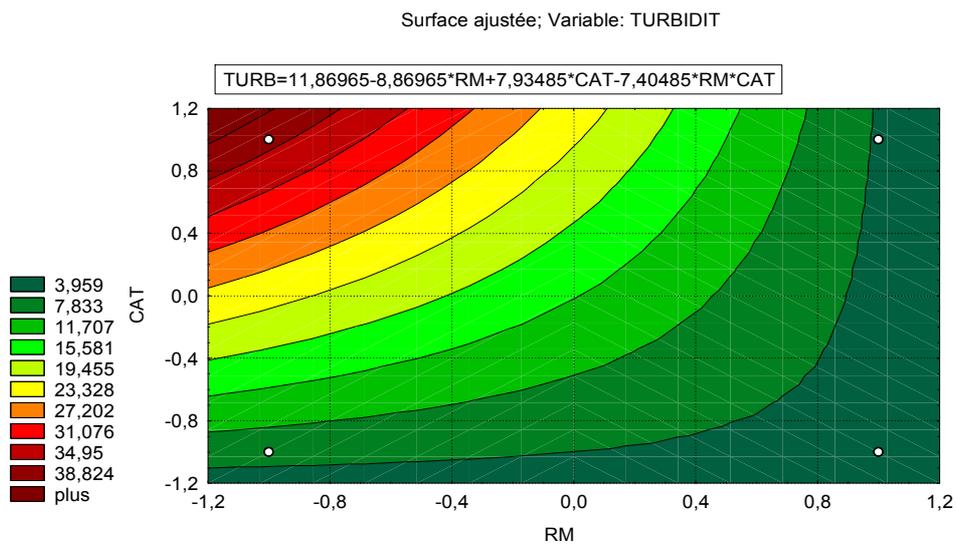


Figure VI.34 : surfaces de réponse pour la turbidité.

La figure ci-dessus donne les surfaces de réponse de la turbidité qui nous informe sur la clarté du biodiesel, la zone de droite est plus favorable pour des valeurs minimales de turbidité.

La figure ci-dessous nous informe sur la précision du modèle qui est relativement moins appréciable avec un coefficient de détermination multiple $R^2 = 0,74$, il serait plus précis si ces dernières varient progressivement.

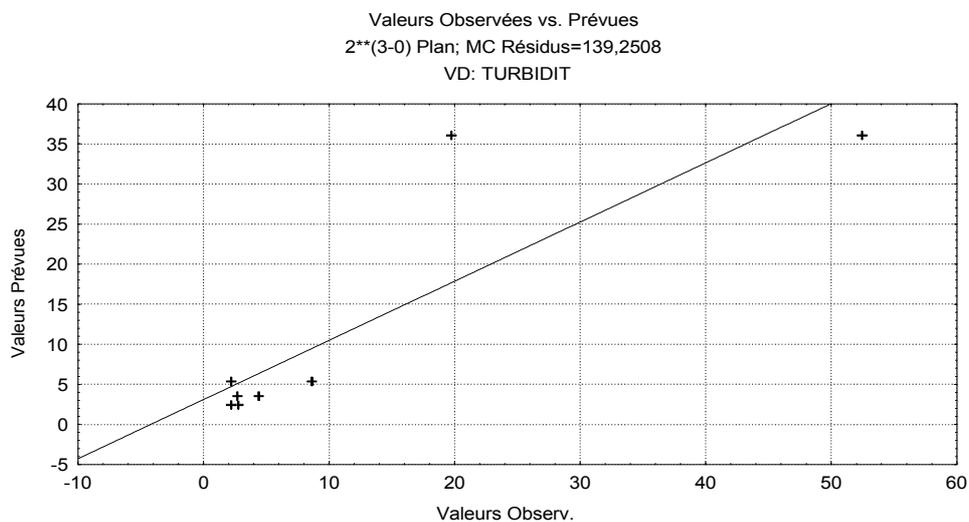


Figure VI.35 : valeurs calculées de la turbidité en fonction des valeurs observées.

VI.9 Modélisation de la viscosité cinématique :

Au seuil de signification de 5%, les termes linéaires CAT (masse du catalyseur) et RM (rapport molaire alcool/huile) et leurs termes conjugués ont un effet significatif sur la viscosité.

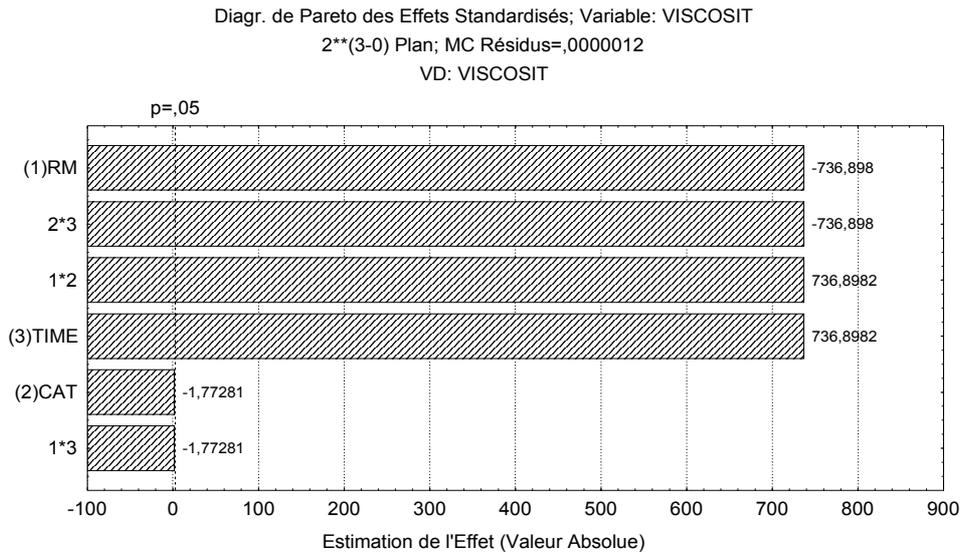


Figure VI.36 : diagramme de Pareto pour la viscosité cinématique ($\alpha=0,05$).

En éliminant les termes non significatifs, nous obtenons le modèle suivant :

$$\text{Viscosité} = 3,38249 - 0,28057 * \text{RM} - 0,00067 * \text{CAT} + 0,28057 * \text{RM} * \text{CAT}$$

Avec un coefficient de détermination multiple $R^2 \approx 1$.

Pour la surface ajustée ci-dessous, le temps a été maintenu à son niveau moyen (=0 en valeur réduite) et n'apparaît pas dans le modèle.

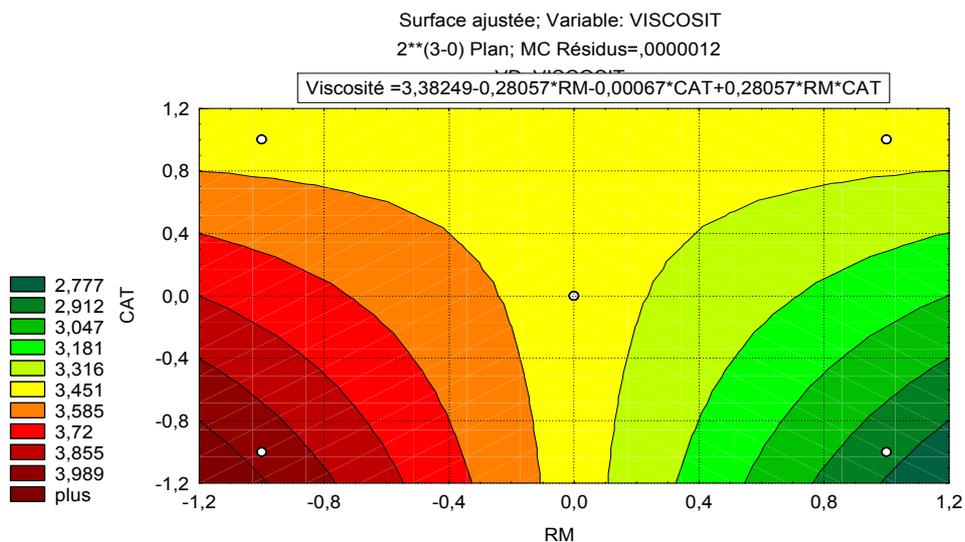


Figure VI.37 : surface de réponse pour la viscosité cinématique.

La figure ci-dessus donne la surface de réponse pour la viscosité, cette dernière varie inversement avec la quantité d'alcool utilisée.

L'alcool qui n'a pas réagit passe dans la phase du biodiesel ce qui explique la diminution de la viscosité, tout en sachant que dans le procédé que nous avons utilisé la récupération du méthanol n'a pas été prévue.

La figure ci-dessous nous informe sur la précision du modèle proposé, nous pourrions remarquer que les valeurs calculées coïncident parfaitement avec les valeurs observées ce qui est justifié par un coefficient de détermination multiple $R^2 \approx 1$.

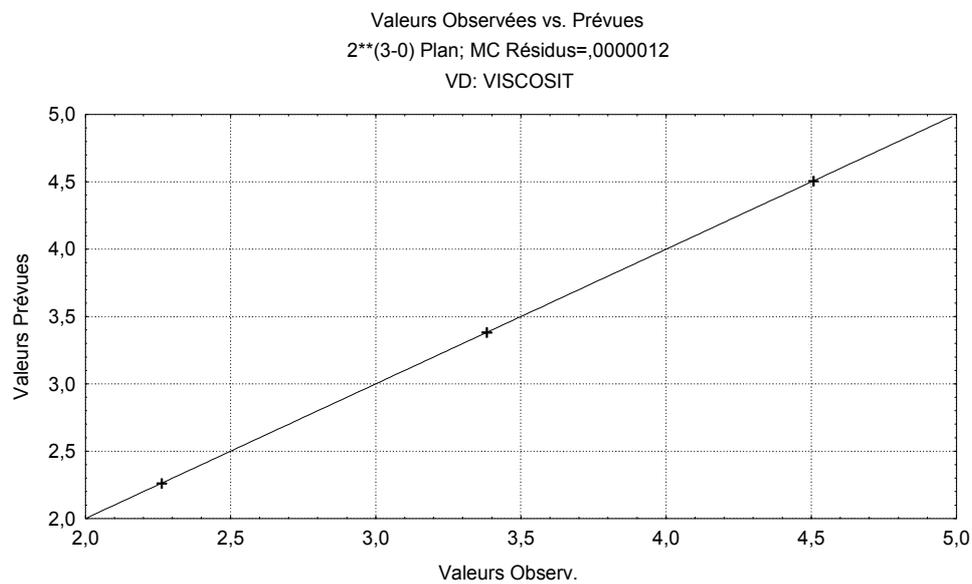


Figure VI.38 : valeurs calculées de la viscosité cinématique en fonction des valeurs observées.

Conclusion :

Le monde des énergies vertes est en plein essor, cela dans le but de remplacer les énergies fossiles qui sont en voie d'extinction d'une autre durable et renouvelable, nous sommes donc intéressés dans le cadre de notre projet de fin d'étude à la transestérification des huiles de fritures usagées afin d'obtenir un biodiesel répondant aux normes en vigueur.

Dans notre mode opératoire nous avons varié les différents paramètres (rapport molaire alcool/huile, masse du catalyseur, temps de réaction) influant sur l'équilibre de transestérification et des caractéristiques du biodiesel obtenues afin d'optimiser leurs effets.

Après avoir modélisé via le logiciel STATISTICA les différentes caractéristiques du biodiesel mesurées expérimentalement, nous avons défini les paramètres permettant d'avoir un rendement important avec des caractéristiques répondant à la norme définie pour le biodiesel qui sont :

- Un temps de réaction = 90 en valeur réduite c'est-à-dire 90 minutes.
- Un rapport molaire alcool/huile = 0,75 en valeur réduite c'est-à-dire un rapport molaire de 7,5.
- Une masse de catalyseur = 0,7 en valeur réduite c'est-à-dire 1,85 % masse catalyseur / g d'huile.

Ce travail ne représente qu'une partie des recherches réalisées dans le cadre de la synthèse de biodiesel à partir de matières renouvelables. Il trouvera sans doute une suite, le sujet étant loin d'être épuisé.

Références bibliographiques :

- [1] : <http://www.leshuiles.fr>
- [2] : Morard aurélie : Théorie / recherche littérature sur les triglycérides de l'école d'ingénieurs et d'architectes de Fribourg (2009)
- [3] : Naudet Maurice: Techniques de l'ingénieur – Les corps gras [k 330]
- [4] : M. Chanah : Projet de fin d'étude « Caractérisation physico-chimique des huiles végétales » ENP, Alger 2011
- [5] : http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Huile_alimentaire&oldid=78414831
- [6] : M. Frénot et E. Vierling : Biochimie des aliments. Diététique du sujet bien portant. Collection sciences des aliments. Doin éditeurs (2000)
- [7] : <http://www.ifpenergiesnouvelles.fr> (panorama 2011 : les nouvelles technologies de production des biocarburants – états des lieux et enjeux des filières en développement)
- [8] : Philippe Girard, François Broust et Laurent Van De Stenne : Techniques de l'ingénieur– Les biocarburants de seconde génération [re 110] (2008)
- [9] : <http://www.plateforme-biocarburants.ch> (plate-forme biocarburants Suisse)
- [10] : ALLOUACHE Amina : Thèse de magister « Etude de matières premières locales non alimentaires pour la production de biocarburants » (2012)
- [11] : Acien Fernandez, Fernandez Sevilla, Sanchez Perez, Molina Grima et Chisti : Airlift-driven external-loop tubular photobioreactors for outdoor production of microalgae: assessment of design and performance (2001) Chem. Eng. Sci. 56, 2721–2732.
- [12]: Laura Azocar, Gustavo Ciudad, Hermann J. Heipiere et Rodrigo Navia: Biotechnological processes for biodiesel production using alternative oils. Appl Microbiol biotechnol 88:621-636 (2010)
- [13] : M.G Kulkarni, A.K Dalai : Waste Cooking Oil -An Economical Source for Biodiesel: a review. Ind. Eng. (2006) Chem. Res. 45, 2901–2913.
- [14] : biofuels-platform.ch/infos/production.php ; energie.cnrs.fr/2011/ATELIERS2011
- [15] : Mohammad Arif et Dr.Zakwan Ahmed : Biodiesel jatropha curcas (a promising source). Satish serial publishing house.403, express tower, commercial complex, azadpur, delhi-11 0033 India (2009)
- [16] : Etienne Poitrat : techniques de l'ingénieur– Les biocarburants [be 8550] (2006)
- [17] : Ashok Pandey : Handbook of plant-based biofuels. CRC press Taylor & Francis Group (2009)

- [18] : P.N Mascia, Jürgen Scheffran, Jack M. Widholm : Plant biotechnology for sustainable production of energy and co-products, *biotechnology in agriculture and forestry* 66, DOI 10.1007/978-3-642-13440-1_8. (2010)
- [19] : Nenad Kukulj et Tomislav Kurevija : Energy and Environmental significance of an alternative fuels utilization produced with to liquid technology. IN *survival and sustainability environmental concerns in the 21st Century*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2011)
- [20] : Jan C.J Bart, Natale Palmeri et Stefano Cavallaro : *Biodiesel science and technology from soil to oil*. Published by Woodhead publishing limited, Abington Hall, Granta Park, Great Abington, Cambridge CB21 6AH, UK (2010)
- [21] Barrera-Arellano D, Ruiz-Méndez MV, Velasco J, Márquez-Ruiz G, Dobarganes MC. 2002. Loss of tocopherols and formation of degradation compounds at frying temperatures in oils differing in unsaturation degree and natural antioxidant content. *J. Sci. Food Agric.* 82, 1696-1702.
- [22] Bensmira M, Jiang B, nsabimana C, Jian T. 2007. Effect of lavender and thyme incorporation in sunflower seed oil on its resistance to frying temperatures. *Food Res. Int.* 40, 341-346.
- [23] Andrikopoulos nK, Dedoussis GVZ, Falirea A, Kalogeropoulos n, Hatzinikola HS. 2002. Deterioration of natural antioxidant species of vegetable edible oils during the domestic deep-frying and pan-frying of potatoes. *Int. J. Food Sci. Nutr.* 53, 351-363.
- [24] Andres C. 1984. Ascorbic acid ester significantly increases life of frying oil. *Food-Processing* 45, 22-23.
- [25]. Demirbas, A., Springer-Verlag (London), 2008.
- [26]. Meyer, U., Hoelderich, W.F., *Appl. Catal. A*, 1999. 178: p. 159-166.
- [27]. Barrault, J., Pouilloux, Y., Clacens, J.M., Vanhove, C., Bancquart, S., *Catal. Today*, 2002. 75: p. 177-181.
- [28]. Freedman, B., Pryde, E. H., Mounts, T. L., *JAOCS*, 1984. 61(10): p. 1638-1643.
- [29]. Freedman, B., Butterfield, R.O., Pryde, E.H., *JAOCS*, 1986. 63(10): p. 1375-1380.
- [30]. Poré, J., *Oléagineux*, 15^{ème} année, 1960(3): p. 165-172.
- [31]. Sridharan, R., Mathai, I.M., *J. Scient. Ind. Res.*, 1974. 33: p. 178-187.
- [32]. Demirbas, A., *Energy Conversion and Management*, 2009. 50: p. 14-34.
- [33]. Ma, F., Hanna, M.A., *Bioresource Technology*, 1999. 70: p. 1-15.
- [34]. Zheng, S., Kates, M., Dube', M.A., McLean, D.D., *Biomass and Bioenergy*, 2006. 30:p. 267-272.

-
- [35]. Meher, L.C., Vidya Sagar, D., Naik, S.N., Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2006. 10: p. 248-268.
- [36]. Bradshaw, G.B., Meuly, W.C., U.S. Patent 2, 1944: p. 360-844.
- [37]. Enciner, J.M., Gonzalez, J.F., Rodriguez, J.J., Tajedor, A., Energy Fuels, 2002. 16: p. 443–50.
- [38]. Formo, M.W., JAOCS, 1954. 31: p. 548-559.
- [39]. Hwi, Y.H.e., 5th ed., New York:Wiley Interscience, 1996. p. 5.
- [40]. Poré, J., Verstaete, J., Oléagineux, 7eme année, nov 1952(11): p. 641-644.
- [41].Panorama 2007- Les biocarburants, www.ifp.fr
- [43]. Gouvernement de l'Alberta. 2007. Biodiesel overview.
- [44]. R.D. Perlack, L.L. Wright, A.F. Turhollow, R.L. Graham, B.J. Stokes, D.C. Erbach. Biomass as feedstock for a bioenergy and bioproducts industry : the technical feasibility of a billion-ton annual supply, a joint study sponsored by U.S. Department of Energy and U.S. Department of Agriculture, DOE/GO-102995-2135, ORNL/TM-2005/66, 2005
- [45]. U.S. Department of Energy. Federal biodiesel incentive and laws. www.eere.energy.gov/afdc/fuels/biodiesel_laws_federal.html .
- [46]. ENRS Energy concept, Plateforme biocarburants 2010. www.enrs.ch
- [47]. Thèse valorization d'une huile végétale tropicale, Aout 1996, p56 Université de SHERBROOKE (CANADA), faculté des sciences appliqués ,department de genie chimique