

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE UNIVERSITÉ AKLI MOHAND OULHADJ – BOUIRA FACULTÉ DES  
SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE ET DES SCIENCES DE LA TERRE  
DÉPARTEMENT DE BIOLOGIE



Réf : ...../UAMOB/F.SNV.ST/DEP.BIO/2017

**MEMOIRE DE FIN D'ETUDES**  
**EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME MASTER**

**Domaine :** SNV                      **Filière :** Sciences Biologiques  
**Spécialité :** Science et Gestion de l'Environnement

**Présenté par :**

**M<sup>elle</sup> AOUCHAR Kenza et M<sup>elle</sup> GUERMACHE Bouchra**

**Thème**

*Valorisation des huiles de friture usagées en biodiesel par la réaction de transestérification.*

**Soutenu le :** 28/ 06/ 2017

**Devant le jury composé de :**

M. LAMINE Salim	MAA	Univ. de Bouira	Président
Mme. METEDJI Karima	MAA	Univ. de Bouira	Promotrice
Mme. OUELMOUHOU B	PROF.	Univ. de Bouira	Co-Promotrice
M. BARA Moslim	MCB	Univ. de Bouira	Examineur

**Année Universitaire : 2016/2017**

**Résumé :**

Les dommages causés par les huiles de friture usagées au niveau des canalisations, des stations d'épuration et l'environnement ainsi que l'épuisement inéluctable des réserves pétrolières et la nécessité de lutter contre le réchauffement climatique ont suscité un intérêt croissant pour les biocarburants. Le biodiesel généralement produit par la transestérification de matières grasses animale ou végétale est un biocarburant qui peut présenter un substitut au diesel fossile. Notre travail consiste à démontrer l'effet de ces huiles sur deux espèces aromatiques *Mentha spicata* et *Rosmarinus officinalis* L., et d'étudier leurs valorisation, en s'intéressant plus particulièrement à la réaction de transestérification des triglycérides avec un alcool (méthanol). Les résultats obtenus ont montré que *Mentha spicata* présente une stimulation lente tandis que *Rosmarinus officinalis* L., présente une stimulation rapide par ces huiles mais elle est caractérisée par un comportement plus résistant que la première espèce. Le biodiesel synthétisé présente une viscosité élevée à l'ordre de 2.4 mm<sup>2</sup>/s et un point de congélation élevé par rapport au diesel fossile mais n'empêche qu'il peut être utilisé comme un carburant sans modification dans le domaine du machinisme agricole (tracteurs, moissonneuse-batteuses, etc.) et aussi comme un fuel domestique (chauffage). Pour son utilisation dans les voitures à pompe diesel nous devons assurer quelques modifications.

**Mots-clés :** huiles de friture usagées- biodiesel- *Mentha spicata*- *Rosmarinus officinalis* L.- transestérification.

## Abstract:

Damage caused by used frying oils in pipes, sewage treatment station and the environment, as well as the inevitable depletion of oil reserves and the need to combat global warming, have attracted increasing interest in biofuels. Biodiesel generally produced by the transesterification of animal or vegetable fats is a biofuel that may be a substitute for fossil diesel. Our work consists in demonstrating the effect of these oils on two aromatic species *Mentha spicata* and *Rosmarinus officinalis L.*, and to study their valorization, focusing on the transesterification reaction of triglycerides with an alcohol (methanol). The results showed that *Mentha spicata* shows a slow stimulation while *Rosmarinus officinalis L.* shows rapid stimulation with these oils but is characterized by a more resistant behavior than the first species. Synthetic biodiesel has a high viscosity in the order of  $2.4 \text{ mm}^2 / \text{s}$  and a high freezing point compared with fossil diesel, but it can still be used as a fuel without modification in the field of agricultural machinery (tractors, Combine harvesters, etc.) and also as a domestic fuel (heating). For its use in diesel-driven cars we have to make some modifications.

**Keywords:** used frying oils -biodiesel- *Mentha spicata*- *Rosmarinus officinalis L.*-transesterification.

## تلخيص

الأضرار الناجمة عن زيوت القلي المستعملة على اتابيب الصرف الصحي ،محطات التلّهير والمحيط بالاضافة الى استنزاف احتياطيّات النفط وضرورة مكافحة ظاهرة الاحتباس الحراري زاد من الاهتمام بالوقود الحيوي. يتم انتاج وقود الديزل الحيوي عادة من استرة النباتات أو الدهون الحيوانية هذا الوقود الحيوي يمكن أن يوفر بديلا للبنزين. دراستنا تهدف الى تأثير هذه الزيوت على نوعين من النباتات العطرية النعناع الأخضر واكليل الجبل ، ودراسة تقييمها ورسكلتها ، مع التركيز بوجه خاص على استرة الدهون الثلاثية بوجود الكحول (الميثانول). أظهرت النتائج أن النعناع الأخضر لديه تحفيز و تحاوب بطيء ضد هذه الزيوت بينما اكليل الجبل لديه تحاوب سريع لكن يتميز بسلوك مقاوم أكثر من النوع الأول. وقود الديزل الحيوي الناتج لديه لزوجة عالية بنسبة 2.4 ملمتر مربع/ ثانية ونقطة التجمد عالية مقارنة بالبنزين ومع ذلك يمكن استخدامه كوقود دون أي تغيير في مجال الآلات الزراعية (الجرارات ، حصادة، الخ)، وكذلك كوقود منزلي (التدفئة) بالنسبة لاستخدامها في السيارات يجب علينا إجراء بعض التغييرات في مضخة وقود الديزل. كلمات البحث: زيوت القلي المستعملة - وقود الديزل الحيوي - النعناع الأخضر- اكليل الجبل - استرة.

# REMERCIEMENTS

Nous voulons remercier vivement l'éternel Dieu le tout puissant.

Ce travail est réalisé grâce au financement du laboratoire de l'institut national des hydrocarbures du département de chimie industrielle, de l'université M'hamed Bouguera à Boumerdes.

Nous tenons tout d'abord à adresser nos remerciements les plus sincères au professeur OTHMANI de nous avoir accordé sa confiance et autorisé à réaliser ce travail de recherche dans son laboratoire.

Nous n'oublions pas de remercier notre promotrice M<sup>lle</sup> METIDJI pour son aide à l'accès au laboratoire ainsi que sa proposition de l'intitulé du mémoire.

Nous tenons à exprimer nos remerciements les plus vifs à notre co-promotrice Mme OUELMOUHOU, de sa disponibilité, son attention, ses conseils et son appui à tout moment où nous en avons besoin malgré ses occupations, que dieu vous bénisse.

Nos sincères remerciements à Mr. NOUAL, le responsable du système de management environnemental à la station d'épuration d'Oued Hous à Bouira pour son soutien, son encouragement, conseils et accompagnements pendant notre stage effectué à la station d'épuration, et d'avoir accepté d'être notre invité d'honneur.

Nous remercions très chaleureusement M<sup>me</sup> AOUCHAR Lahna, ingénieure spécialisée en chimie /exploitation à British Petroleum à Ain Salah Gaz.

Bien évidemment, un grand merci à M<sup>r</sup> LAMINE notre enseignant d'avoir accepté de présider le jury, et de nous encourager et nous soutenir tous le long de l'année.

Nous remercions également M<sup>r</sup> BARA notre examinateur qui a accepté de corriger et d'évaluer notre travail.

À la fin, nous remercions tous les enseignants qui nous ont aidés dans ce travail et qui nous ont encouragés pendant notre cursus. Ainsi que la bienveillance du staff administratif.

# SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

## ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE : Généralités sur les huiles de friture usagées

### CHAPITRE 1 : GENERALITES SUR LES HUILES DE FRITURE

Introduction .....	1
1. Définition des huiles végétales alimentaires .....	1-2
2. Définition des huiles végétales de friture .....	2
3. Composition des huiles végétales de friture .....	2-3
4. Dégradation des huiles de friture .....	3-4
4.1. Réactions d'oxydation .....	3
4.2. Réactions de polymérisation .....	4
4.3. Réactions d'hydrolyse .....	4
5. Différentes huiles commercialisées en Algérie et leur composition .....	4-5
6. Huiles alimentaires de friture usagées .....	5
7. Composition des huiles alimentaires de friture usagées .....	5-6
8. Paramètres physico-chimiques des huiles végétales de friture usagées .....	6-8
8.1. Densité spécifique .....	6
8.2. Viscosité .....	6
8.3. Pouvoir calorifique.....	6-7
8.4. Point de congélation .....	7
8.5. Point d'inflammation .....	7
8.6. Point d'éclair (PE) .....	7
8.7. Indice de peroxyde(IP) .....	7-8
8.8. Indice d'iode (ID) .....	8
8.9. Indice d'acidité (IA) .....	8

### CHAPITRE 2 : IMPACT DES HUILES DE FRITURE USAGEES

#### Introduction

1. Cycle de vie des huiles de friture .....	9-11
2. Impact des huiles de friture usagées sur l'environnement .....	12-14
2.1. Sur le milieu terrestre .....	12

2.1.1. Effet sur les plantes .....	12
2.1.2. Effet sur la faune .....	12
2.1.3. Effet sur le sol .....	12
2.2. Sur le milieu aquatique .....	12-14
2.2.1. Sur la faune aquatique .....	13-14
2.2.2. Sur les algues aquatiques .....	14
3. Impact des huiles de friture usagées sur le compostage .....	14
4. Impact des huiles de friture usagées sur le tourisme .....	15
5. Impact sur les canalisations et les stations d'épuration .....	15
6. Impact des huiles de friture usagées sur l'économie .....	16
6.1. Au niveau des canalisations et des stations d'épuration .....	16
6.2. Au niveau de l'environnement .....	16

### **CHAPITRE 3 : GESTION DES HUILES DE FRITURE USAGEES**

#### **Introduction**

1. Aspect réglementaire .....	17-18
1.1. En Europe .....	17
1.2. En France .....	17-18
1.3. En Algérie .....	18
2. Collecte sélective .....	18-19
3. Valorisation des huiles .....	19-21
3.1. Par voie chimique .....	19-21
3.1.1. Production oléo-chimique .....	19-21
3.1.2. Transesterification .....	21
3.2. Par voie biologique.....	21-22
3.2.1. Méthanisation .....	21-22

### **CHAPITRE 4 : SYNTHÈSE DU BIODIESEL**

#### **Introduction**

1. Biodiesel .....	23
2. Biodiesel dans le monde .....	23
3. Généralités sur les réactions de transesterification .....	23-25
3.1. Equation de la réaction de transesterification .....	24
3.2. Principaux paramètres de la réaction de transesterification .....	24-25
3.2.1. Catalyse .....	24
3.2.2. Rapport alcool/huile .....	24

3.2.3. Nature des réactifs .....	24-25
3.2.4. Température et la pression .....	25
3.2.5. Agitation .....	25
3.3. Dérivés de la transestérification .....	25
4. Production du biodiesel .....	25-26
5. Caractéristiques du biodiesel .....	26
6. Avantages du biodiesel .....	26-27
7. Inconvénients du biodiesel .....	27

## DEUXIEME PARTIE : ETUDE EXPERIMENTALE

### MATERIELS ET METHODES

1. Détermination de l'effet des huiles de friture usagées sur des plantes cultivées.....	28-31
1.1. Matériels et produits utilisées .....	28
1.2. Sites de prélèvement .....	29
1.3. Préparation des échantillons .....	29- 30
1.4. Ajout d'HFU .....	30-31
2. Synthèse du biodiesel au laboratoire .....	31
2.1. Matériels et produits utilisées .....	31
2.2. Protocole expérimental .....	31-35
2.2.1. Filtration sous-vide de l'huile .....	31-32
2.2.2. Calculs de la quantité de réactifs .....	32
2.2.3. Calcul de la masse molaire de l'huile de friture .....	32
2.2.4. Réaction de transestérification .....	33
2.2.5. Décantation .....	33- 34
2.2.6. Lavage .....	34
2.2.7. Purification .....	34-35
2.2.8. Détermination des paramètres des HFU et du biodiesel .....	35-39
2.2.8.1. Mesure des paramètres physiques .....	35-38
A. Mesure de la densité .....	35
B. Mesure de la viscosité .....	35-36
C. Détermination du point de congélation .....	37
D. Détermination du point d'éclair .....	37-38
E. Réalisation de la courbe de distillation .....	38

F. Détermination du pouvoir calorifique .....	39
2.2.8.2 Mesure des paramètres chimiques .....	39-42
A. Détermination de l'indice d'acidité .....	39-40
B. Détermination de l'indice de peroxyde .....	40-42

## RESULTATS ET DISCUSSION

### 1. Détermination de l'effet des huiles de friture usagées sur des plantes cultivées

1.1. Observations de <i>Mentha spicata</i> .....	43-56
1.1.2. Suivi de l'apparition des taches sur les feuilles de <i>Mentha spicata</i> .....	43-45
1.1.3. Suivi du nombre de feuilles de <i>Mentha spicata</i> .....	46-47
1.1.4. Suivi de la taille de <i>Mentha spicata</i> .....	47-48
1.2. Observations de <i>Rosmarinus officinalis</i> L.....	47-50
1.2.1. Suivi de la taille de <i>Rosmarinus officinalis</i> L.....	50-51
2. Synthèse du biodiesel.....	51
2.1. Rendement de la réaction de transestérification .....	51
2.2. Paramètres physiques .....	51-52
A. Densité .....	50-51
B. Viscosité .....	52
C. Autres paramètres physiques .....	53
2.3. Paramètres chimiques .....	54

## CONCLUSION

## RECOMMANDATIONS

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

## ANNEXES

# *Liste des abréviations*

**ACTIAA** : Association de Coordination Technique pour l'Industrie Agro-Alimentaire

**BHA**: Butyl-hydroxy-anisole

**BHT**: Bbutyl-hydroxy-toluène

**CE** : communauté européenne.

**CET** : Centre d'enfouissement technique

**CH<sub>3</sub>** : Ammoniac

**CH<sub>4</sub>** : Méthane

**CNTP** : Conditions normales de température et de pression

**CO** : Monoxyde de carbone

**DCO**: Demande chimique en oxygène

**E422** : Additif alimentaire

**ECN** : Espèces Chimiques Nouvelles.

**EEHV** : Ester méthylique des huiles végétales

**EMHV** : Ester éthylique des huiles végétales

**EN 14214** : European Norm 14214

**GES** : Gaz à effet de serre

**GrT** : Groupe de Recherche sur les Transports

**H<sub>2</sub>S** : Hydrogène sulfuré

**H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** : Acide sulfurique

**H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>** : Acide phosphorique

**HAP**: Hydrocarbure aromatique polycyclique.

**HAU** : Huile de Friture Usagée.

**HCl** : Acide chlorhydrique

**IA**: Indice d'acidité

**IC**: Indice de cétane

**ICARE**: Impeding neo-formed contaminants accumulation to reduce their health effects.

**ID**: Indice d'iode

**IP** : Indice de peroxyde

**IS:** Indice de saponification

**ISO:** International Organization for Standardisation

**ITERG :** Institut Technique d'Etude et de Recherche sur les corps Gras

**KI :** Iodure de potassium

**KOH :** Hydroxyde de potassium

**MPS :** Matière première secondaire

**N<sub>2</sub> :** Diazote

**Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> :** Thiosulfate de sodium

**NaOH :** Hydroxyde de sodium

**NaOMe :** Sodium methoxide

**NH<sub>3</sub> :** Ammoniac

**NO<sub>x</sub> :** Oxyde d'azote

**PCI:** Pouvoir calorifique inferieur

**PE:** Point d'éclair

**pH :** Potentiel hydrogène

**POP :** Polluant organique persistant

**TBHQ:** Hydroquinone de troisième butyle

**UGFU:** Huile ou graisse de friture usage

**WC :** Water Closet

# LEXIQUE

**Acide gras trans** : fait partie des acides gras insaturés (en hydrogène), c'est-à-dire comprenant au moins une double liaison carbone-carbone.

**Asphyxie** : est un terme médical signifiant l'arrêt plus ou moins long de la circulation d'oxygène dans le corps.

**Autocatalyse** : est une catalyse d'une réaction par un de ses propres produits.

**Benthique** : adjectif dérive de benthos qui est l'ensemble des organismes aquatiques (marins ou dulcicoles) vivant à proximité du fond des mers et océans, des lacs et cours d'eau.

**Biocarburants** : est un carburant produit à partir de matériaux organiques non fossiles, provenant de la biomasse et qui vient en complément ou en substitution du combustible fossile.

**Biodiesel** : appelé aussi biogazole, est une énergie renouvelable, utilisée comme alternative au carburant pour moteur diesel classique : gazole ou pétrodiesel.

**Biogaz** : est le gaz produit par la fermentation de matières organiques en l'absence d'oxygène.

**Biomasse** : Étymologiquement, c'est la matière vivante végétale, animale, fongique, bactérienne. C'est une source et un vecteur de services écosystémiques majeurs, source de nos aliments et d'énergies et élément du puits de carbone planétaire.

**Boue** : est un mélange d'eau et de particules sédimentaires fines de limons et d'argiles.

**Butyl Hydroxy Anisole** : est un additif alimentaire le plus utilisé dans l'industrie alimentaire. Très efficace pour éviter l'oxydation des graisses et huiles, surtout celles d'origine animale.

**Butyl Hydroxy Toluène** : est un additif alimentaire. Il s'agit d'un puissant antioxydant synthétique. Il résiste aux fortes températures qui peuvent être atteintes lors de la fabrication du produit.

**Caduque** : Se dit de tout organe qui tombe, annuellement ou au cours de la vie.

**Caroténoïdes** : sont des pigments plutôt orange et jaunes répandus chez de très nombreux organismes vivants. Ils sont en général facilement assimilables par les organismes.

**Catalyse** : se réfère à l'accélération ou réorientation de la cinétique -de réaction au moyen d'un catalyseur, et dans certains cas à la sélectivité pour diriger la réaction dans un sens privilégié

**Centres d'enfouissement technique** : c'est une installation de stockage de déchets (ISD) ultimes en minimisant les risques de pollution ou contamination de l'environnement.

**Composé cyclique** : En chimie organique, c'est un composé dans lequel une série d'atomes est liée de manière successive par des liaisons covalentes pour former un ou plusieurs composés polycycliques.

**Composé polaire** : est un composé contenant un atome chargé négativement et un autre atome positivement.

**Composé radicalaire** : est un composé possédant un ou plusieurs électrons non appariés sur sa couche externe, il a une grande instabilité et leur durée de vie est très courte.

**Demande chimique en oxygène (DCO)** : est la consommation en dioxygène par les oxydants chimiques forts pour oxyder les substances organiques et minérales de l'eau. Elle permet d'évaluer la charge polluante des eaux usées.

**Développement durable** : un développement qui répond aux besoins des générations du présent sans compromettre la capacité des générations futures afin de prendre en compte les aspects environnementaux, sociaux et économique d'une planète globalisée.

**Digestat** : est un des deux résidus, au même titre que le biogaz, issu du processus de méthanisation (digestion anaérobie) de matières organiques.

**Dioxine** : sont des molécules hétérocycliques et aromatiques ayant deux atomes d'oxygène dans un cycle aromatique.

**Echantillon Témoin** : est un dispositif permettant d'isoler un facteur et de conclure sur l'action de ce facteur sur un phénomène physique ou biologique. Il est nécessaire pour vérifier la probité de toute expérience scientifique.

**Eco-conception** : démarche préventive et d'innovation caractérisée par la prise en compte de l'environnement lors de la phase de conception d'un produit dans le but d'améliorer la qualité écologique du produit.

**Epandage** : est une technique agricole consistant à répandre divers produits sur des zones cultivées, forêts, voies ferrées, marais

**Épuration des eaux** : est un ensemble de techniques qui consistent à purifier l'eau usée pour réutiliser ou recycler dans le milieu naturel, ou pour transformer les eaux naturelles en eau potable.

**Essai à blanc** : c'est un essai expérimental dont on met les mêmes quantités des réactifs et produits utilisés dans notre expérience sans ajouter la matière étudiée pour pouvoir calculer et comparer les résultats en fin d'expérimentation selon la loi donnée.

**Furanes** : est un composé chimique liquide incolore très volatil de formule brute  $C_4H_4O$ , il est utilisé comme réactif ou précurseur en chimie organique.

**Gaz à effet de serre (GES)** : sont des composants gazeux qui absorbent le rayonnement infrarouge émis par la surface terrestre et contribuent à l'effet de serre. L'augmentation de leur concentration dans l'atmosphère terrestre est l'un des facteurs à l'origine du réchauffement climatique.

**Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)** : sont des molécules constituées d'atomes de carbone et d'hydrogène et une sous-famille des hydrocarbures aromatiques mais dont la structure comprend au moins deux cycles aromatiques condensés.

**Hydroperoxyde**: est un composé chimique qui s'agit d'un peroxyde particulier dont un des oxygènes est lié avec un atome d'hydrogène lui conférant ainsi une fonction acide.

**Hydroquinone de Troisième Butyle** : est un composé organique aromatique utilisé comme conservateur d'huiles végétales non saturées et de nombreuses graisses animales comestibles.

**Impact** : effet de quelque chose sur l'état d'une autre chose.

**Indice de réfraction** : est une grandeur sans dimension caractéristique d'un milieu, décrivant le comportement de la lumière.

**ISO** : L'Organisation internationale de normalisation, composée de représentants d'organisations nationales de normalisation de 165 pays<sup>1</sup>, créée en 1947 a pour but de produire des normes internationales dans les domaines industriels et commerciaux appelées normes ISO.

**Lixiviat** : est le liquide résiduel qui provient de la percolation de l'eau à travers un matériau, dont une fraction peut être soluble.

**Lubrifiants** : sont des produits utilisés en général pour réduire les frottements.

**Nappe phréatique** : est une nappe d'eau que l'on rencontre à faible profondeur. Elle alimente traditionnellement les puits et les sources en eau potable.

**Oxystérol** : c'est un dérivé du cholestérol par oxydation.

**Pélagique** : adjectif dérive de pélagos qui est l'ensemble des organismes aquatiques (marins ou dulcicoles) qui occupent une « colonne d'eau » à la profondeur la plus proche de la surface.

**Peroxyde** : est un composé chimique contenant un groupe fonctionnel de formule générale R-O-O-R' et un oxydant très actif.

**Polymères** : constituent une classe de matériaux. D'un point de vue chimique, un polymère est une macromolécule (molécule constituée de la répétition de nombreuses sous-unités).

**Réseau d'assainissement** : est un réseau public de collecte et de transport des eaux usées vers une station d'épuration.

**Saponification** : est une réaction chimique transformant un ester en un ion carboxylate et un alcool. Il s'agit en fait de l'hydrolyse en milieu basique d'un ester. Cette réaction permet la synthèse du savon.

**Squalène** : C'est un lipide de composition hydrocarbonée naturellement produit par tous les organismes supérieurs y compris les humains et un intermédiaire essentiel dans la biosynthèse du cholestérol, des hormones stéroïdes et de la vitamine D chez l'Homme.

**Stimulation** : est un événement physique, chimique ou biochimique qui active une ou plusieurs cellules réceptrices d'un organisme.

**Stœchiométrie** : En chimie, c'est un calcul qui permet d'analyser les quantités de réactifs et de produits qui sont en jeu au cours d'une réaction chimique.

**Terpénique** : est une classe d'hydrocarbures, produits par de nombreuses plantes, en particulier les conifères. C'est un composant majeur de la résine et de l'essence de térébenthine produite à partir de résine.

**Tocophérol** : est une classe de composés chimiques organiques (plus précisément, divers phénols méthylés), dont beaucoup ont une activité de vitamine E.

**Tocotriénol** : une forme rare de vitamine E constituée de quatre variantes plus ou moins méthylées appelées tocotriénol  $\alpha$ , tocotriénol  $\beta$ , tocotriénol  $\gamma$  et tocotriénol  $\delta$

# Liste des figures

<b>FIGURE 1</b> : Structure générale d'une huile végétale. ....	<b>02</b>
<b>FIGURE 2</b> : Structure générale d'acide linoléique. ....	<b>02</b>
<b>FIGURE 3</b> : Réactions croisées intervenant dans l'huile lors de son utilisation en friture.....	<b>03</b>
<b>FIGURE 4</b> : Réaction de transformation des huiles vierges lors de la friture. ....	<b>03</b>
<b>FIGURE 5</b> : Différentes marques d'huiles végétales alimentaires sur le marché Algérien .....	<b>04</b>
<b>FIGURE 6</b> : Schéma récapitulatif de cycle de vie d'une huile végétale de friture.....	<b>09</b>
<b>FIGURE 7</b> : Déshuilage des eaux usées au niveau de la station d'Oued Dhous à Bouira .....	<b>10</b>
<b>FIGURE 8</b> : Crasse issue de déshuilage .....	<b>10</b>
<b>FIGURE 9</b> : Lit de séchage des boues .....	<b>11</b>
<b>FIGURE 10</b> : Bactéries filamenteuses – 500 X Mycolata .....	<b>15</b>
<b>FIGURE 11</b> : Collecte des huiles alimentaires de friture usagées.....	<b>19</b>
<b>FIGURE 12</b> : Séchage de savon après la réaction de saponification.....	<b>20</b>
<b>FIGURE 13</b> : Schéma de la fabrication du biodiesel.....	<b>21</b>
<b>FIGURE 14</b> : Devenir des produits issus de la méthanisation .....	<b>22</b>
<b>FIGURE 15</b> : Réaction de la transesterification.....	<b>24</b>
<b>FIGURE 16</b> : Comparaison entre le cycle de CO <sub>2</sub> issu de la combustion de carburants fossiles et celui issu de la combustion des biocarburants .....	<b>27</b>
<b>FIGURE 17</b> : Calendrier de cultures de <i>Mentha spicata</i> .....	<b>29</b>
<b>FIGURE 18</b> : Calendrier de cultures de <i>Rosmarinus officinalis L.</i> .....	<b>29</b>
<b>FIGURE 19</b> : <i>Mentha spicata</i> après rétablissement .....	<b>30</b>
<b>FIGURE 20</b> : <i>Rosmarinus officinalis L.</i> après rétablissement.....	<b>30</b>
<b>FIGURE 21</b> : Ajout de l'HFU dans un pot de <i>Rosmarinus officinalis L.</i> .....	<b>31</b>
<b>FIGURE 22</b> : Filtration sous vide de l'huile de friture usagée .....	<b>32</b>

<b>FIGURE 23</b> : Montage de la réaction de transesterification.....	<b>33</b>
<b>FIGURE 24</b> : Décantation du biodiesel dans une ampoule à décanter.....	<b>34</b>
<b>FIGURE 25</b> : Remontée du biodiesel après le lavage du produit.....	<b>34</b>
<b>FIGURE 26</b> : Evaporateur-rotatif.....	<b>34</b>
<b>FIGURE 27</b> : Huile introduit dans le viscosimètre.....	<b>35</b>
<b>FIGURE 28</b> : Machine à refroidissement.....	<b>36</b>
<b>FIGURE 29</b> : Appareil Pensky-Martens.....	<b>36</b>
<b>FIGURE 30</b> : Appareillage de distillation .....	<b>37</b>
<b>FIGURE 31</b> : Neutralisation de la solution d'hydroxyde de potassium KOH .....	<b>39</b>
<b>FIGURE 32</b> : Indice de peroxyde, essai à blanc avant le titrage.....	<b>40</b>
<b>FIGURE 33</b> : Indice de peroxyde, essai à blanc après le titrage.....	<b>40</b>
<b>FIGURE 34</b> : Solution titrée après l'exposition à la lumière.....	<b>41</b>
<b>FIGURE 35</b> : Changement de <i>Mentha spicata</i> lors de l'expérience.....	<b>44</b>
<b>FIGURE 36</b> : Variation de nombre des feuilles tachetées de tous les échantillons de <i>Mentha Spicata</i> .....	<b>45</b>
<b>FIGURE 37</b> : Variation de nombre des feuilles de <i>Mentha spicata</i> . .....	<b>45</b>
<b>FIGURE 38</b> : Variation de la taille de <i>Mentha spicata</i> .....	<b>46</b>
<b>FIGURE 39</b> : Changement <i>de Rosmarinus officinalis L.</i> lors de l'expérience.....	<b>48</b>
<b>FIGURE 40</b> : Variation de la taille de <i>Rosmarinus officinalis L.</i> .....	<b>49</b>
<b>FIGURE 41</b> : Variation de la viscosité de l'HFU et de biodiesel en fonction de la température.....	<b>51</b>

# *LISTE DES TABLEAUX*

<b>TABLEAU 1 :</b> Acides gras continus dans les dérivés huiles comestibles .....	<b>03</b>
<b>TABLEAU 2 :</b> Compositions des huiles alimentaires fabriquées en Algérie. ....	<b>05</b>
<b>TABLEAU 3 :</b> Programme d'ajout de l'HFU dans l'expérience de plantation.....	<b>31</b>
<b>TABLEAU 4:</b> Produits et Matériels utilisés dans la synthèse du biodiésel .....	<b>32</b>
<b>TABLEAU 5 :</b> Quantités de produits utilisées dans la transestirification.....	<b>33</b>
<b>TABLEAU 6 :</b> Densité des deux échantillons étudiés, avec la norme européenne du biodiesel (EN 14214) et la densité du diesel fossile .....	<b>50</b>
<b>TABLEAU 7 :</b> Viscosité des deux échantillons étudiés avec la Norme Européenne du biodiesel (EN 14214) et la viscosité du diesel fossile .....	<b>51</b>
<b>TABLEAU 8 :</b> Paramètres physiques des HFU et du biodiesel avec les normes EN 14214 et les normes du diesel fossile.....	<b>52</b>
<b>TABLEAU 9 :</b> Indice d'acide et de peroxyde pour les deux échantillons étudiés.....	<b>53</b>

# *INTRODUCTION*

# Introduction générale

La friture est l'une des plus anciennes méthodes de cuisson des aliments où l'huile alimentaire est utilisée comme vecteur de la chaleur qui altère l'aliment et s'accumule de composés potentiellement toxiques au fil du temps. Aujourd'hui, certaines personnes déversent leurs huiles et graisses de friture usagées dans les canalisations voire même en pleine nature. Ces substances abandonnées sont considérées comme des déchets non dangereux, mais ne doivent pas être jetées dans les éviers ou mélangées avec les ordures ménagères car elles pénètrent dans le sol, polluent les nappes phréatiques et provoquent l'asphyxie des cours d'eau causant des problèmes aux stations d'épuration et à l'environnement à grande échelle.

Le traitement des déchets en général et des déchets liquides en particulier représente actuellement un défi majeur pour les industries et les collectivités et pose des problèmes importants du point de vue environnemental, économique et technologique. La collecte et la valorisation de ces huiles usagées reste la meilleure solution qui nous permet de redonner une nouvelle vie à ce déchet par certaines méthodes en évitant carrément leur impact sur l'environnement.

Notre démarche s'étant particulièrement concentrée sur la réalisation d'une expérience basée sur la détermination de l'effet de ces huiles sur deux espèces aromatiques *Mentha spicata* et *Rosmarinus officinalis L.*, et sur leur valorisation par une méthode chimique qui est la transestérification, pour donner naissance à un biodiesel (esters alkyliques) qui joue un rôle croissant dans la préservation de l'environnement tout en limitant les gaz à effet de serre et la consommation des ressources fossiles qui s'inscrit dans le contexte du développement durable.

Cette étude s'est réalisée en trois étapes :

La partie bibliographique qui comprend quatre chapitres dont le premier détaille les huiles végétales en général et les huiles de friture usagées en particulier, leur composition et leur dégradation, ainsi que leurs paramètres physico-chimiques.

Le deuxième chapitre traite le cycle de vie de ces huiles à partir de leur extraction jusqu'à leur valorisation ainsi que leurs impacts sur l'environnement, au niveau des canalisations, des stations d'épuration, de l'économie et du tourisme.

Dans le troisième chapitre est citée l'aspect réglementaire de ces huiles en Europe, en France et en Algérie ainsi que leur valorisation biologique et chimique.

Le quatrième chapitre présente la valorisation de ces rejets par la réaction de transestérification, ses principaux paramètres et les étapes de fabrication du biodiesel synthétisé ainsi que ses avantages et inconvénients qu'il peut présenter.

Dans la partie « matériel et méthodes », nous citons les deux expériences concernant l'essai des HFU sur les deux espèces aromatiques *Mentha spicata* et *Rosmarinus officinalis L.*, et la synthèse du biodiesel dont la préparation des échantillons et l'instrumentation utilisés sont décrites.

La dernière partie est consacrée à la présentation des résultats et discussion des expériences réalisées.

*Première Partie :*  
*Etude bibliographique*

# *Chapitre 1*

## *Généralités sur les huiles de friture*

## Chapitre 1 : Généralités sur les huiles de friture usagées

### Introduction

Notre société, est une grande consommatrice des huiles alimentaires et aussi une grande productrice des huiles alimentaires usagées notamment les huiles de friture.

La friture est l'un des procédés plus anciens 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 notre mode 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 agro-alimentaire.

Une huile de friture subit les assauts répétés à des hautes températures et s'accumule de composés potentiellement toxiques au fil du temps. L'huile vieillira jusqu'à deux fois plus vite. Or, plus elle vieillit, moins elle sera fluide et plus elle sera absorbée par les aliments, donc elle ne peut être éternelle, devient un déchet dont il faut s'en débarrasser.

Dans ce chapitre, nous essayons de traiter l'huile végétale alimentaire destinée à la friture et l'huile de friture usagée qui arrive en fin de vie, destinée à être jetée, et de citer les différentes paramètres et réactions de cette huile.

### 1. Définition des huiles végétales alimentaires

Les huiles végétales sont des corps gras extraits à partir des différentes graines (amandes, fruits secs). Les oléagineux sont des plantes contenant des graines qui servent à produire industriellement de l'huile. Parmi les plantes cultivées, nous citons : l'arachide, l'olivier, le colza, le ricin, le soja et le tournesol. En général toutes les graines contiennent de l'huile [3].

Un corps gras (huile ou graisse) est composé d'une grande variété de constituants présents de façon panoramique ; les triglycérides sont très largement majoritaires (95-99 %) : composés de glycérol (3-5 %) et d'acides gras (90-95 %), (**figure 1**). D'autres constituants sont naturellement présents en plus faible quantité : des lipides à caractère polaire tels que le phospholipide (0,1-0,2 %) et des composés dits insaponifiables appartenant à une fraction non glycéridique (0,1 à 3 %) principalement représentés par les stérols et les tocophérols & tocotriénols mais contenant également des caroténoïdes, des alcools terpéniques, du squalène, des composés phénoliques, etc.[57].

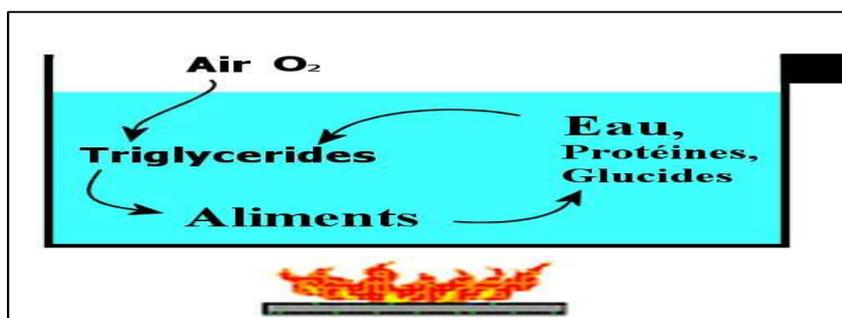


**Tableau 1 :** Acides gras continue dans les dérivés huiles comestibles [18]

Désignation d'acide gras	Nombre d'atome de carbone	Formule	Class
Palmitique	C <sub>16</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOH	Saturé
Stéarique	C <sub>18</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH	Saturé
Oléique	C <sub>18:1</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	Insaturé
Linoléique	C <sub>18:2</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	Polyinsaturé
Linoléique	C <sub>18:3</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	Polyinsaturé

#### 4. Dégradation des huiles de friture

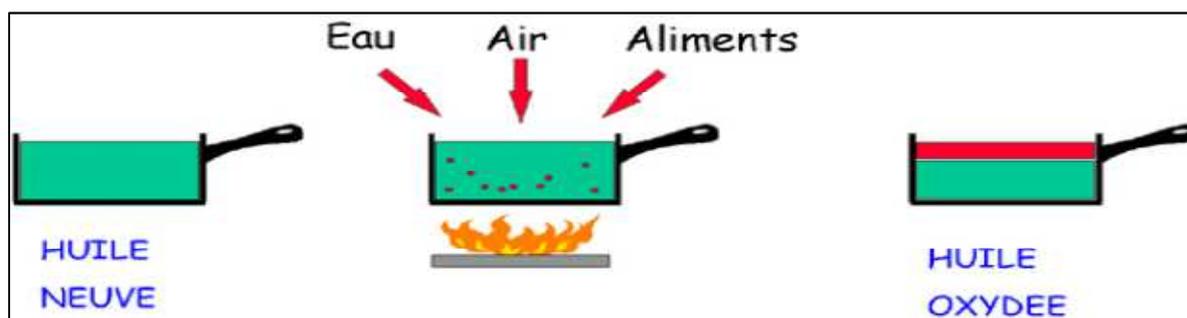
À des températures élevées entre 160 °C et 180 °C, en présence d'eau et d'oxygène (**figure 3**), les triglycérides subissent un grand nombre de réactions complexes qui peuvent être classées en trois grandes familles : oxydation, polymérisation et hydrolyse [26].



**Figure 3 :** Réactions croisées intervenant dans l'huile lors de son utilisation en friture. [41]

##### 4.1. Réactions d'oxydation

Au contact de l'oxygène de l'air, les réactions d'oxydation provoquent l'apparition d'arômes et un changement de couleur, souvent indésirable, dans les huiles de friture ou dans les produits frits. Ces composés d'oxydation 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 (**figure 4**). Les cations métalliques (le fer ou le cuivre) peuvent aussi initier et accélérer les réactions d'oxydation [54 ; 65 et 78].



**Figure 4 :** Réaction de transformation des huiles vierges lors de la friture. [41]

#### 4.2. 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. [15]

#### 4.3. 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 du glycérol. Ces composés sont alors très sensibles aux réactions précitées et les produits qui en dérivent sont responsables de l'altération de la qualité organoleptique. La présence de résidus de produits de nettoyage caustique favorise les réactions d'hydrolyse [15].

Au fur et à mesure de leur dégradation, les corps gras du bain d'huile sont de plus en plus volatiles et le bain 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°C 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. 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, nous estimons à plus d'un millier le nombre d'espèces chimiques nouvelles (ECN) formées dans les huiles de friture usagées [37].

### 5. Différentes huiles commercialisées en Algérie et leur composition

Il existe sur le marché algérien différentes marques d'huiles végétales alimentaires pures (huile de soja et de tournesol) ou mélangées (**figure 5**), celles-ci sont utilisées pour l'assaisonnement, la cuisson ou la friture. [39]



**Figure 5** : Différentes marques d'huiles végétales alimentaires sur le marché Algérien. [39]

Les différentes compositions des huiles alimentaires fabriquées en Algérie sont représentées dans le tableau 2 suivant.

**Tableau 2 :** Compositions des huiles alimentaires fabriquées en Algérie [40]

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

## 6. Huiles alimentaires de friture usagées

Les Huiles Alimentaires Usagées (HAU) sont les huiles végétales et corps gras utilisées dans le domaine culinaire.

Elles proviennent essentiellement :

- Des industries agroalimentaires,
- De la restauration collective (traiteurs, charcutiers, ...),
- Des habitations individuelles et collectives.

Ces déchets sont considérés comme des déchets non dangereux, mais ne peuvent être mélangés avec les ordures ménagères. [7]

## 7. Composition des huiles alimentaires de friture usagées

L'utilisation des traitements thermiques lors de la préparation des aliments induit des transformations des constituants présents dans l'aliment allant jusqu'à la formation d'espèces chimiques nouvelles. Les principaux risques associés au chauffage prolongé de l'huile sont la perte des propriétés nutritionnelles induite par la dégradation des acides gras et de la vitamine E, ainsi que la néoformation de composés indésirables.

Dans le cadre du projet européen ICARE (Impeding neo-formed Contaminants Accumulation to Reduce their health Effects) coordonné par l'ACTIAA (Association de Coordination technique des Industries Agricoles et Alimentaires) de 2006 à 2009, l'ITERG ( Institut des corps gras ) a conduit des travaux sur l'évaluation de la dégradation des huiles et la formation de composés néoformés au cours de la friture de chips de pomme de terre, dont les paramètres physicochimiques le plus souvent contrôlés pour mesurer le degré de dégradation des huiles au cours de la friture sont l'acidité oléique, les composés polaires et les polymères de triglycérides.

Les résultats de certaines études effectuées dans ce domaine ont démontré qu'après 20 cycles de friture de chips de pomme de terre, réalisés dans des conditions ménagères à 180°C, les huiles chauffées subissent des transformations sur le plan nutritionnel (pertes en acides gras essentiels, vitamine E, formation d'acides gras trans) et toxicologique (composés cycliques, oxystérols et HAP) dans les conditions normales et maîtrisées de friture ménagère et industrielle. [32]

## 8. Paramètres physico-chimiques des huiles végétales de friture usagées

Les principales caractéristiques physico-chimiques des huiles végétales sont la masse volumique (ou densité spécifique), le pouvoir calorifique (PC), le point de congélation, le point d'inflammation, la viscosité cinématique (généralement déterminée à 40°C), le point d'éclair (PE), l'indice d'iode (ID), l'indice d'acidité (IA), l'indice de peroxydes (IP) et d'autres indices. [18]

### 8.1. Densité spécifique

La densité est le rapport du poids d'un certain volume du corps gras au poids d'un même volume d'eau à la température 4°C. La densité renseigne sur le groupe auquel appartient une huile. La densité des huiles est fonction non seulement de l'instauration, mais aussi de l'état d'oxydation ou de polymérisation. Les huiles fortement acides ont une densité inférieure à celle des huiles neutres correspondantes, les acides gras ayant une densité inférieure à celle de leurs glycérides.

Pour déterminer le groupe auquel appartient une huile, il suffit de déterminer sa densité au densimètre et pour déterminer le poids d'un volume connu d'huile il est indispensable de procéder à la mesure de la densité à l'aide d'un pycnomètre, à une température parfaitement déterminée. [36].

### 8.2. Viscosité

La viscosité est définie comme la résistance à l'écoulement uniforme et sans turbulence se produisant dans la masse d'une matière. Elle varie en fonction de la température.

La viscosité cinématique est déterminée en mesurant, à une température donnée, la durée de l'écoulement d'un volume connu de liquide à travers un appareil comportant un orifice (tube calibré ou capillaire) de dimension normalisé.

Unités: m<sup>2</sup>/s; Stoke (St) ou centistoke (Cst) 10000 St = 1 m<sup>2</sup>.s-1; 1 Cst = 1 mm<sup>2</sup>.s-1; 106 Cst = 1 m<sup>2</sup>.s-1

La viscosité dynamique caractérise les couches de l'huile à frotter ou à glisser les unes sur les autres, c'est aussi le produit de la viscosité cinématique  $\nu$  par la masse volumique d'huile  $\rho$ .

$\mu = \rho \cdot \nu$  avec  $\mu$  en Pa.s ;  $\nu$  en m<sup>2</sup> .s-1 ;  $\rho$  en kg.m-3. [23]

### 8.3. Pouvoir calorifique

Le pouvoir calorifique d'un combustible représente la quantité d'énergie dégagée par unité de masse ou de volume du produit, lors de la réaction chimique de combustion complète conduisant à la formation de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O.

La distinction entre le pouvoir calorifique supérieur PCS et le pouvoir calorifique inférieur PCI. Dans le PCS, la fumée du combustible contient l'eau (de combustion, et l'humidité) à l'état liquide. Dans le PCI, la fumée du combustible contient toute cette eau à l'état vapeur. En effet, dans les produits de

combustion rejetés par les moteurs et les brûleurs, l'eau se trouve sous forme de vapeur. Une quantité de chaleur a été donc dépensée pour vaporiser cette eau. [25]

#### 8.4. Point de congélation

- **Point trouble**

Le point de trouble est la température à laquelle les cristaux de paraffines commencent à apparaître dans le liquide, lorsque l'huile est refroidie dans des conditions normalisées. [23]

- **Point de figeage**

C'est la température au-dessous de laquelle un fluide refroidi, dans des conditions d'essais prescrites, cesse de couler. [25]

- **Point d'écoulement**

Le point d'écoulement est la température la plus basse à laquelle l'huile coule encore lorsqu'elle est refroidie, sans agitation, dans des conditions normalisées. [25]

#### 8.5. Point d'inflammation

C'est la température à laquelle il faut chauffer un fluide afin que les vapeurs émises s'enflamment au contact d'une flamme et que la combustion amorcée demeure entretenue au moins cinq secondes (5s). La détermination expérimentale du point de feu consiste à mesurer, en « coupe ouverte ». Les mesures sont réalisées consécutivement, à l'aide d'un même appareil. [23]

#### 8.6. Point d'éclair (PE)

La température critique à laquelle il faut porter l'échantillon pour que les vapeurs émises brûlent spontanément en présence d'une flamme est appelée le point d'éclair. Le point d'éclair constitue un critère de sécurité lors des opérations de stockage, Il existe plusieurs appareils qui ont été mis au point pour mesurer le point éclair.

La connaissance du point d'éclair renseigne sur la volatilité de l'huile et, éventuellement, sur la présence dans le fluide de matières inflammables. [23]

#### 8.7- Indice de peroxyde(IP)

L'oxydation est un phénomène fondamental dans toutes les industries des corps gras. L'altération chimique des corps gras insaturés par l'oxygène de l'air débute par la formation d'un peroxyde. Ce phénomène a lieu au cours du stockage, cette réaction étant une réaction autocatalytique, elle commence très lentement, puis après une période d'induction où l'oxydation est pratiquement indécélable s'accélère de façon exponentielle. [36].



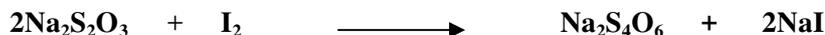
La détermination de la quantité des peroxydes d'un corps gras renseigne sur son altération par oxydation. Dans une molécule de peroxyde il y a une molécule d'oxygène fixée, mais sur les deux atomes d'oxygène, un seul est actif capable d'oxyder, par exemple, les iodures en iode d'après la réaction suivante en milieu acide :



OOH

OH

L'iode libéré sera réduit par le thiosulfate de sodium d'après le schéma :



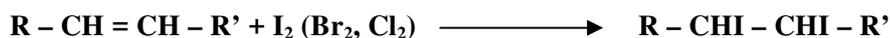
Il existe plusieurs modes d'expressions de l'indice de peroxyde dont les plus fréquemment employés sont :

- 1- Le nombre de microgrammes d'oxygène actif par 1g de corps gras.
- 2- Le nombre de millimoles de peroxyde par Kg de corps gras.
- 3- Le nombre de milliéquivalents d'oxygène actif par Kg de corps gras.
- 4- Le nombre de gramme d'iode libéré par 100g de corps gras.

De sorte que : 1 millimole/ Kg = 2 milliéquivalents / Kg = 16 microgrammes /g. [36].

### 8.8- Indice d'iode (ID)

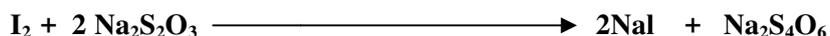
Dans la composition des corps gras rentre des acides gras saturés, monoinsaturés et polyinsaturés. Les liaisons éthyléniques de ces acides gras fixent des halogènes d'après la réaction suivante :



Cette réaction peut être utilisée pour évaluer quantitativement le degré d'insaturation globale de la chaîne grasse.

L'indice d'iode est le nombre de grammes d'iode fixé par 100g de corps gras. Quel que soit le réactif halogénant utilisé, le principe de la réaction est le même. [36]

Cette réaction est lente et incomplète, pour obtenir une addition quantitative, il est indispensable d'utiliser un excès important de réactif, pendant un temps de contact suffisamment long, ou d'opérer en présence d'un catalyseur. L'excès de réactif sera titré par un réducteur. [36]



L'élévation de la température ne facilite pas la réaction, elle entraîne au contraire la dissociation du composé d'addition formé. [36]

### 8.9. Indice d'acidité (IA)

Les corps gras peuvent s'hydrolyser naturellement au cours de leur stockage pour donner des acides gras libres et du glycérol. Le glycérol est en général, rapidement détruit à l'exception de certaines huiles de palme, les huiles brutes ne contiennent plus de glycérol. La mesure de la quantité d'acides gras libres d'un corps gras constitue un des meilleurs moyens de déterminer son altération par hydrolyse. La teneur en acides gras libres d'une matière grasse s'exprime de deux façons : l'acidité et l'indice d'acide qui sont déterminés expérimentalement de la même manière et seul leur mode d'expression diffère. L'indice d'acide est le nombre de milligrammes de potasse KOH nécessaire pour neutraliser les acides libres contenus dans 1g de corps gras. [36]

# *Chapitre 2*

## *Impact des huiles de friture usagées*

## Chapitre 2 : Impact des huiles de friture usagées

### Introduction

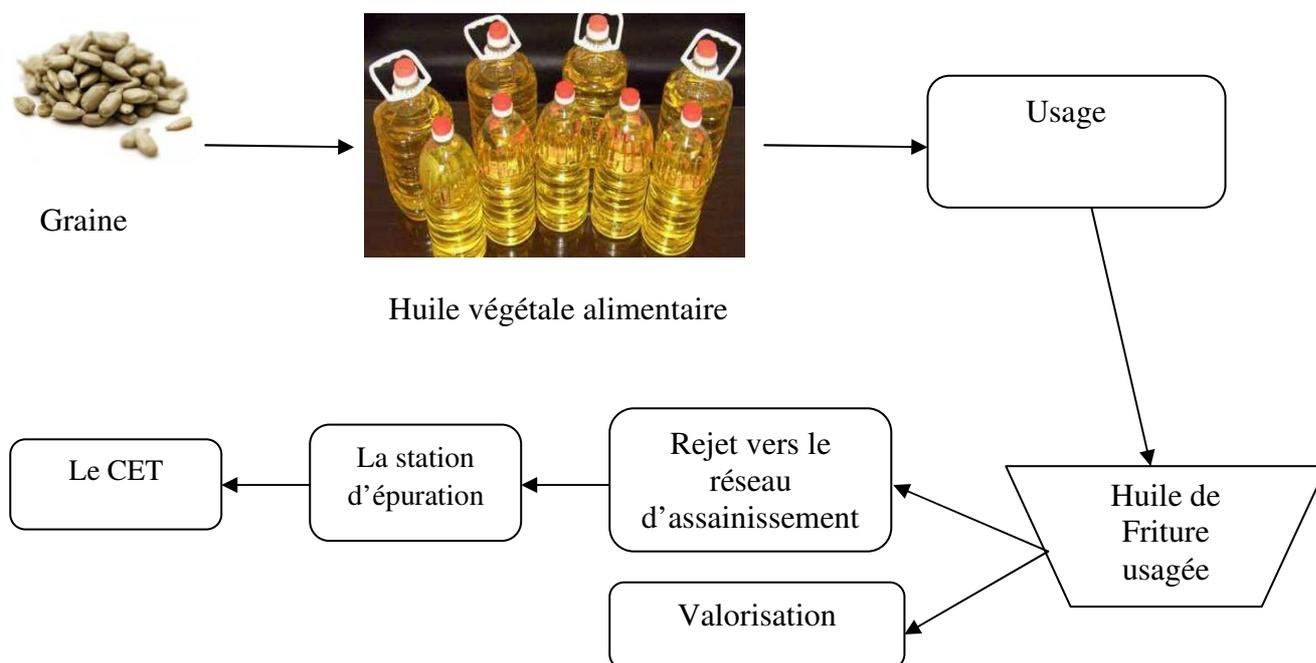
Une grande partie des huiles de friture s'échappe dans les tuyaux de drainage puis dans le réseau d'assainissement, causant ainsi des obstructions et des odeurs nauséabondes. Les coûts de débouchement des égouts deviennent alors un facteur financier majeur pour les structures concernées (restaurants et les municipalités).

La réduction de ces résidus à la source pourrait minimiser les coûts de traitement des eaux de manière significative.

Dans ce chapitre, nous essayons de traiter le parcours de l'huile de friture usagée de la matière première jusqu'à son rejet et sa valorisation, ainsi que ses impacts sur l'environnement.

### 1. Cycle de vie des huiles de friture

Le cycle de vie d'un produit prend en compte toutes les activités qui entrent en jeu dans la fabrication, l'utilisation, le transport et l'élimination de ce produit. Il est généralement illustré comme une série d'étapes à partir de la production (extraction des matières premières) jusqu'à son déclin (élimination ou valorisation), en passant par la fabrication, le transport, la consommation par les industries et son élimination et ou son recyclage [79]. (Figure 6)



**Figure 6 :** Schéma récapitulatif de cycle de vie d'une huile végétale de friture. (Originale)

Les substances à partir desquelles sont produites les huiles sont soit des graines (amandes et fruits). En fait, toutes les graines contiennent de l'huile, mais seules sont appelées oléagineuses celles qui servent à produire industriellement de l'huile et qui sont cultivées pour cet usage. Les plus connues de ces graines sont : l'arachide, le colza, le ricin, le soja et le tournesol [80].

Après leur usage, ces huiles peuvent suivre deux parcours :

1-Le premier, elles seront rejetées dans les canalisations vers le réseau d'assainissement mélangées avec d'autres déchets solides et liquides et lorsqu'elles arrivent dans une station d'épuration, elles vont tout d'abord être séparées des grosses et fines impuretés en passant par une dégrilleur grossier et un dégrilleur fin [9]. Ensuite, elles arrivent dans une unité de dessablage et de déshuilage (**figure 7**), où les éléments plus lourds, comme le sable, vont couler et les plus légers, comme l'huile et la graisse, vont flotter. Cette dernière est accélérée par l'injection de fines bulles d'air. Cela permet donc de récupérer les huiles et les graisses en mélange et qui sont appelées « la crasse » (**figure 8**), cette dernière est récupérée et mise dans les lits de séchage (**figure 9**) avec les boues secondaires issus de l'épuration biologique des eaux usées pour séchage et déshydratation. Cette opération génère des lixiviats qui seront récupérés et introduits dans le procédé épuratoire.



**Figure 7 :** Déshuilage des eaux au niveau de la station d'épuration d'Oued D'hous de Bouira. (Originale)



**Figure 8 :** Crasse issue de déshuilage. (Originale)



**Figure 9 : Lit de séchage des boues. (Originale)**

Une fois séchées, ces boues vont être envoyées soit vers le centre d'enfouissement technique (CET) où elles s'enfouissent avec d'autres types de déchets, ou bien elles peuvent être destinées à l'épandage dans le milieu agricole.

2-Le deuxième parcours est la valorisation, après leur collecte à partir des producteurs de ces déchets (restaurants, domiciles, industries agro-alimentaires,..) elles subissent trois différents modes de recyclage.

Le premier est une incinération avec récupération d'énergie, elle consiste à récupérer la chaleur dégagée par la combustion de ces déchets sous forme de vapeur sous pression qui va être ensuite utilisée pour la production de la chaleur ou de l'électricité.

Le second type de transformation s'appelle la production oléo-chimique. Dans ce cas, ces huiles et ces graisses, après avoir été épurées (extraction des composants inutiles), serviront à la production de produits cosmétiques (savons) et à la fabrication de bougies.

Enfin, et c'est de loin le cas le plus fréquent, les huiles de friture usagées peuvent être transformées en biodiesel, qui sera utilisé dans les moteurs de véhicules [8]

Suite aux préoccupations environnementales de plus en plus manifestées, ces dernières années les scientifiques et les organismes gouvernementaux cherchent de nouveaux moyens pour évaluer les impacts environnementaux de différents produits, de procédés, de systèmes, d'habitudes de vie ou encore de services, c'est pourquoi le cycle de vie des huiles de friture doit être illustré comme une série d'étapes respectant le principe du développement durable, depuis sa production (extraction des matières premières) jusqu'à sa transformation (élimination ou valorisation), en passant par la fabrication, le transport, la consommation par les industries et son élimination et ou son recyclage.[8]

## 2. Impact des huiles de friture usagées sur l'environnement

### 2.1. Sur le milieu terrestre

Peu de recherches ont montré leur impact sur le milieu terrestre, sur quelques espèces végétales, animales et sur le sol.

#### 2.1.1. Effet sur les plantes

Selon certains auteurs [67], après le déversement des huiles de friture usagées sur le sol, la germination de certaines plantes va être inhibée, ils ont également montré que l'huile diminue la croissance de la tige et la production de feuilles. [34].

En 2002 les normes ISO ont publié qu'une quantité de 1% d'huile de tournesol versée sur le sol, après l'étude de son effet, une espèce végétale *Brassica Rapa* a été significativement inhibée en raison de sa sensibilité. [50]

#### 2.1.2. Effet sur la faune

Selon certains auteurs [56], les huiles végétales industrielles possèdent des antioxydants ajoutés pour leur conservation, tels que l'acide citrique et l'hydroquinone de troisième butyle (TBHQ) [68]. Ce dernier est résistant, stable à la chaleur élevée et employé couramment dans l'industrie du pétrole. Les études effectuées sur ces huiles sur une espèce de vers de terre *Eisenia andrei* après leur versement dans le sol révèle une perte de poids significative chez cette espèce qui entraîne sa mort [78]. La présence de ces antioxydants dans la composition de ces huiles peut probablement compliquer l'action microbienne dans le sol et même conférer une toxicité aux êtres vivants [5]. À noter que, les antioxydants synthétiques tels que le butyl-hydroxy-anisole (BHA) et le butyl-hydroxy-toluène (BHT) sont mutagènes et cancérogènes [16].

La toxicité présentée par les huiles végétales peut être attribuée à des composés secondaires formés à cause de la biodégradation dans le sol [78].

#### 2.1.3. Effet sur le sol

La dégradation de l'huile dans le sol augmente la salinité et la varie le PH ce qui affecte directement ou indirectement la croissance des plantes. [34]

L'huile rejetée dans les sols sableux, pénètre plus rapidement et plus profondément en raison de leur porosité, et endommage le système racinaire des plantes. [34]

### 2.2. Sur le milieu aquatique

Un litre d'huile suffit pour recouvrir 100 mètres carrés d'eau d'une fine particule lipidique qui l'empêche de respirer. [44]

Les huiles alimentaires usagées engendrent sur le milieu aquatique des nuisances comme les mauvaises odeurs dues généralement à la fermentation des graisses qui représentent près de 38 % de la demande chimique en oxygène (DCO).

Une fois que ces huiles de fritures sont abandonnées dans la nature, elles peuvent pénétrer dans le sol et polluent les nappes phréatiques.

Au niveau des écosystèmes aquatiques le principal problème lié à ces matières est de former en surface de petites bulles qui vont s'agglutiner dans les ruisseaux et diminuant ainsi l'écoulement de l'eau. Elles empêchent également la pénétration de la lumière et de l'oxygène nécessaire aux organismes vivant dans le cours d'eau d'où leur asphyxie [8]. Les bactéries sont alors alertées et prolifèrent en dégradant cette matière organique providentielle. La dégradation biologique des huiles végétales peut être complète en 14 jours, selon des études effectuées dans des stations d'épuration alors que 20 à 25 jours sont nécessaires pour la dégradation de pétrole [38]. En 1973, en Afrique du sud, une pollution par l'huile d'Anchois a entraîné une dégradation dans les baies peu profondes aux eaux très calmes conduit à l'anoxie de toute cette colonne d'eau [61].

En milieu ouvert, tels que les mers et les océans, les bactéries sont également présentes, mais l'action mécanique qui permet la fragmentation de la nappe d'huile est en général plus rapide que la dégradation bactérienne pour faire disparaître les traces de pollution, en aidant les bactéries à dégrader l'huile par augmentation de la surface de contact entre l'huile et l'eau. [42]

Les huiles végétales déversées dans l'eau ne séjournent pas longtemps, dans l'environnement. La nature agit heureusement parfois pour leur destruction ou leur disparition sous des formes et des destinations inconnues, susceptibles d'être plus nocives que la pollution initiale. [42]

### 2.2.1. Sur la faune aquatique

En milieu aquatique, les nappes d'huile sont souvent peu colorées et ne dégagent pas d'odeur forte. Les principales victimes sont les oiseaux qui ne détectent pas la présence d'huile végétale à la surface de l'eau et s'engluent facilement. Ce sont les conclusions de l'étude conduite par des chercheurs [52], sur les conséquences des déversements dans le port de Vancouver au Canada en 1980. Les auteurs ont montré qu'entre 1974 et 1978, trois déversements d'huiles végétales sont effectués ; le premier de soja et les deux suivants de colza, d'un volume total estimé à 6 m<sup>3</sup>, causèrent une plus grande mortalité d'oiseaux que les 176 déversements de pétrole recensés dans la même période. En effet, un seul déversement de pétrole fut nocif à la faune, une cinquantaine d'oiseaux furent alors probablement touchés, alors que l'huile de colza tua environ 500 oiseaux.

Les mécanismes qui conduisent les oiseaux à la mort après avoir été englués sont divers. Ils meurent généralement de froid, car l'huile déposée sur les plumes fait perdre à celles-ci leurs qualités d'isolation thermique, ainsi ils perdent une partie de leur mobilité et interrompent leur activité, en particulier la recherche de nourriture, pour se nettoyer. Ils se noient aussi du fait de la perte de flottabilité causée par l'engluement. Ils peuvent également souffrir de lésions intestinales causées par les propriétés laxatives de l'huile ingérée lors du nettoyage des plumes par les oiseaux eux-mêmes. Enfin, ils peuvent mourir d'étouffement par bouchage des narines et de la gorge [22].

Lors de la pollution par huile de soja dans la rivière Minnesota en 1962-1963, des milliers de canards et autres gibiers d'eau furent tués ou blessés, ainsi que 5 300 oiseaux, 26 castors et 177 rats musqués [28]. En 1974 en Afrique du Sud, sur les 5 000 couples de fous de Bassan élevés sur l'île, les 10 000 cormorans et les 5 000 pingouins, ce sont 709 fous de Bassan, ainsi que 5 000 cormorans

et 108 pingouins qui sont morts englués à la suite du déversement [64]. En 1989 à Vancouver, malgré la rapidité du nettoyage du port, en une quinzaine d'heures, sur les 2 000 oiseaux recensés alentours, 65 succombèrent [76]. Et 19 ans plus tard, le débordement de la citerne de stockage dans ce même port affecta plus de 500 oiseaux. Enfin, le déversement de Monterey Bay, malgré la dispersion de l'huile en quelques jours, englua 400 oiseaux [62], [33].

Les animaux pélagiques et benthiques peuvent aussi être victimes des pollutions par huiles végétales, si les circonstances sont défavorables, lors de la pollution par huile d'anchois en Afrique du Sud en 1973, la diminution de la teneur en oxygène de l'eau d'une partie des baies touchées, causée par la biodégradation de l'huile, a causé la mort des organismes par étouffement. 100 000 palourdes, des milliers de homards et d'oursins et des centaines de poissons meurent dans ces circonstances particulières.

Les moules et les crevettes ont aussi été très touchées [61]. Des crustacés et poissons sont probablement morts de la même manière en 1975 à l'atoll Fanning [73].

Les organismes benthiques peuvent également mourir par étouffement lorsque l'huile recouvre le sédiment et altère donc les échanges gazeux à sa surface. C'est ce qui s'est passé dans la rivière Minnesota en 1962-1963 [28] et à la suite de l'accident du M.V. Kimya en 1991. L'huile polymérisée n'était pas dégradée par les bactéries et était susceptible de former une couche imperméable sur le sédiment, entraînant ainsi une modification du biote benthique. Dans ce cas, on observa aussi une surmortalité des moules pendant l'année 1991, les analyses pratiquées sur les moules révélèrent l'assimilation des principaux acides gras constituant l'huile de tournesol, les acides linoléiques (C18:2) et oléiques (C18:1) [58] ; [59] et [60].

### **2.2.2. Sur les algues aquatiques**

Après l'accident du navire Lindenbank renversé à Hawaï en 1975 avec 9500 tonnes d'huiles végétales, un suivi chimique et biologique a été mis en place sur cinq sites touchés montra des changements dans la communauté algale dont ils ont trouvé des algues vertes se développèrent sur les rochers suite à la dégradation des graines de cacao et du copra (l'albumen séché de la noix de coco), qui contiennent de l'azote et du phosphore et des éléments nutritifs [73]. Les auteurs estiment que la recolonisation algale devrait être complète en l'espace de deux ans [42].

### **3. Impact des huiles de friture usagées sur le compostage**

Le compostage est une opération durant laquelle des déchets organiques sont dégradés par des micro-organismes dans des conditions aérobies, en présence de l'oxygène, de l'air et d'humidité, et transformé en humus riche en éléments nutritifs délivrent aux racines des plantes de l'azote, du phosphore et tous les éléments nutritifs indispensables à la croissance des végétaux.

Une fois que les huiles végétales usagées se trouvent dans les déchets cela endommage l'opération de compostage car elles nuisent au phénomène de fermentation lors du compost, puisqu'elles diminuent les échanges gazeux et ainsi altèrent l'activité des micro-organismes impliqués dans ce processus. [19]

#### 4. Impact des huiles de friture usagées sur le tourisme

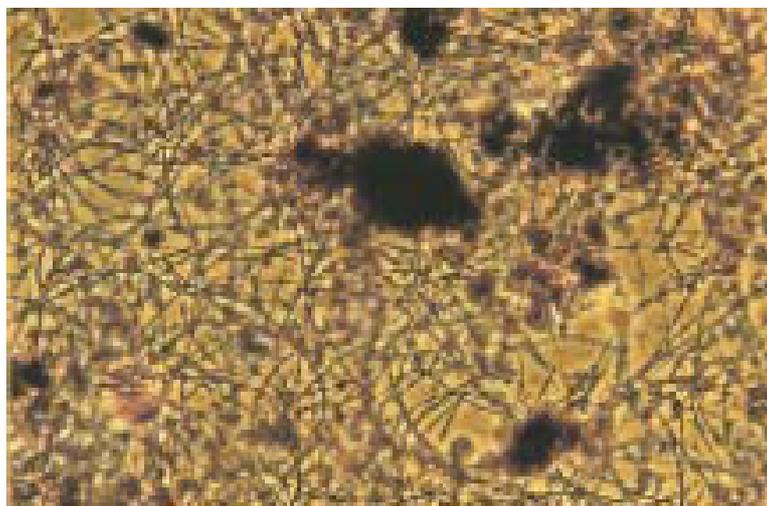
La pollution par l'huile végétale usagée peut nuire à la beauté des sites et gêner les activités touristiques. En effet, même si l'odeur des huiles végétales est plus faible que celle du pétrole, elle peut incommoder les riverains. Ce fut le cas lors de la pollution du Lac Lanier [72] et de celle d'Afrique du Sud, en 1973, où, en outre, la couleur de l'eau dénaturait le paysage et une côte de baignade était polluée [61]. De plus, on peut penser que si l'ensoleillement avait été plus grand après l'accident de l'Allegra, l'huile aurait fondu sur les côtes. [42]

#### 5. Impact des huiles de friture usagées sur les canalisations et les stations d'épuration

La majorité des personnes se débarrassent de leurs huiles dans les canalisations en les jetant dans les éviers, ou les égouts, cela comporte deux conséquences négatives. De un, la personne qui jette son huile risque de boucher ses propres canalisations puisque les graisses se figent. De deux, si elles arrivent jusqu'aux égouts, les huiles finiront dans une station d'épuration des eaux usées et compliqueront très fort son fonctionnement ou pollueront des cours d'eau. [13]

Si une quantité trop importante d'huile ou de graisses arrive dans la station d'épuration, cela peut nuire à son fonctionnement. Des paquets de graisses solides peuvent enrayer les mécanismes de déshuilage et nécessiter des interventions manuelles délicates afin d'extraire les excédents et de relancer le système.

En plus du fait qu'ils soient insolubles, il y'a un risque de colmatage des canalisations. Leur présence occasionne des nuisances olfactives. Ils favorisent la croissance des microorganismes filamenteux bruns et visqueux (**figure 10**), qui ralentissent la décantation des boues [75]



**Figure 10** : Illustration microscopique d'une bactérie filamenteuse (*Mycolata*) – 500 X. [45]

Ces micro-organismes créent un film lipidique qui diminue les transferts entre l'eau et l'air ambiant, entre l'eau et le floc des bassins d'aération ce qui en réduit considérablement les performances.

Les principaux dysfonctionnements dus aux bactéries filamenteuses sur station se manifestent sous deux formes :

-Le moussage : formation d'une couche épaisse de mousse en surface des ouvrages.

-Le foisonnement : mauvaise décantation de la boue suite à une augmentation du volume occupé par celle-ci. [45]

Dans ces deux cas la seule solution qui existe pour éliminer ces mousses ou foisonnement, reste l'utilisation d'eau de javel pour leur destruction mais cela provoque aussi la destruction de toutes les bactéries d'épuration cultivées, ou dans un autre cas c'est de verser complètement le bassin, ce qui engendre des conséquences graves sur l'environnement. [45]

## **6. Impact des huiles de friture usagées sur l'économie**

### **6.1. Au niveau des canalisations et des stations d'épuration**

L'eau, élément indispensable à la vie, doit être protégée et sa qualité doit être régulièrement contrôlée. C'est pour cela que les stations d'épuration effectuent l'épuration des eaux usées non seulement pour protéger la santé de la population et éviter les maladies contagieuses, mais aussi pour protéger l'environnement d'où l'évolution de leur technique de traitement . [42]

La présence de ces huiles dans les eaux usées augmente les coûts de leurs traitements au niveau des stations et même au niveau des canalisations. Les réparations sont alors coûteuses et la remise en état empêche l'activité de se poursuivre pendant le temps des réparations et donc génère un manque à gagner. Concrètement, un litre d'huile déversé dans l'évier peut contaminer jusqu'à un million de litres d'eau, autrement dit la quantité nécessaire pour répondre aux nécessités d'un être humain pendant 14 ans, sinon l'accumulation d'huile mélangée à d'autres déchets peut provoquer d'importants problèmes comme la rupture des canalisations et par conséquent de grosses inondations, et des mauvaises odeurs avec comme solution dans ce cas est un curage périodique onéreux. [42]

### **6.2. Au niveau de l'environnement**

Les conséquences sont souvent significatives pour l'environnement marin déjà la mortalité d'oiseaux, de poissons, des coquillages et des crustacés sur un site pollué montre que les effets d'un déversement d'huile végétale en macro quantités présentent une importante perte de la richesse, une fois qu'un déversement d'huile végétale s'est produit, il convient d'agir très rapidement pour confiner la nappe d'huile formée dont la réaction rapide permet en effet de limiter l'engluement d'oiseaux [76],[72]. Ensuite, le nettoyage peut se faire par pompage. De plus, si l'on ne dispose pas de barrage pour confiner la pollution et concentrer la nappe, il est possible, sur une surface calme telle qu'un lac, d'utiliser des appareils de nettoyage des feuilles mortes par soufflerie. Des ballots de paille ont absorbé efficacement l'huile en Afrique du Sud en 1974 [64]. Par contre, l'usage de dispersants s'est révélé inefficace à Vancouver en 1989 [76], comme celui de tapis absorbants et de filets pour récupérer l'huile végétale déversée à Monterey Bay en 1997[62], mais une lutte efficace passe par l'adaptation des moyens (tapis absorbants, dispersants, désémulsifiants) ces opérations dépendent des coûts énormes. [42]

# *Chapitre 3*

## *Gestion des huiles de friture usagées*

**Chapitre 3 : Gestion des huiles de friture usagées****Introduction**

Certains citoyens mettent leurs huiles de fritures usagées dans des bouteilles qui sont jetées dans le vide d'ordures, et ne peuvent pas être récupérées, elles seront incinérées avec le reste des déchets ménagers, alors qu'elles auraient pu être valorisées en produits éco-concepts.

D'autres jettent tout simplement leurs huiles dans la nature. Ces huiles sont néfastes pour l'environnement et peuvent pénétrer dans le sol et polluer les nappes. Ce sont donc là des gestes à éviter à tout prix.

D'autres encore se débarrassent de leurs huiles dans les canalisations en les jetant dans les éviers, les WC ou les égouts, ce qui provoque un risque de boucher les propres canalisations puisque les graisses se figent, les huiles finiront dans une station d'épuration d'eaux usées, compliqueront très fortement son fonctionnement ou pollueront des cours d'eau même après la récupération des huiles par le processus de déshuilage où les eaux y sont laissées au repos, et l'huile et la graisse, vont flotter puis retirées vers les lits de séchage.

Ces quantités trop importantes d'huiles ne peuvent malheureusement pas être valorisées que comme source d'énergie pour l'incinération des déchets ménagers, donc pourquoi nous ne cherchons pas d'autres solutions qui permettent la valorisation de ces huiles de friture usagées sans causer des problèmes sur les réseaux d'assainissement et la station d'épuration ? Sachant qu'il existe des méthodes de valorisation mais avant tout faut collecter le maximum des huiles usagées au lieu de les jeter.

Dans ce chapitre nous traitons la réglementation de ces huiles pour leur détenteurs, la phase de leur tri et les différentes méthodes de valorisation afin d'appliquer une gestion rationnelle de ces déchets.

**1. Aspect réglementaire****1.1. En Europe**

Selon la décision de la commission n° 200/535/CE du 3 mai 2000 modifiée par la décision du conseil n° 2001/573/CE du 23 juillet 2001, si l'origine des huiles de cuisine usagées est connue, ces dernières ne sont pas classifiées comme dangereuses et sont référencées sous le code 20.01.25. En revanche, quand le producteur de ces huiles usagées est inconnu, elles sont considérées comme déchet dangereux et prennent le code 20.01.26.

Dans le journal officiel des Communautés Européennes du 03/10/02 est publié le texte établissant les règles sanitaires applicables aux sous produits animaux non destinés à l'alimentation humaine (règlement CE 1774/2002) interdisant l'utilisation des huiles alimentaires usagées en alimentation animale. [2]

**1.2. En France**

La loi du 13 juillet 1992 réaffirme que tout producteur ou détenteur d'un déchet est tenu d'en assurer ou d'en faire assurer l'élimination dans les conditions propres à éviter les nuisances pour

l'environnement. Elle met en avant également le principe de hiérarchisation qui prévoit le recyclage avant tout autre traitement.

Depuis juillet 2002, la mise en décharge des huiles en mélange avec les déchets ménagers et assimilés est interdite, quelles que soient les quantités concernées.

De plus, selon l'article L1331.10 du code de la santé publique, le déversement d'huiles usagées dans le réseau d'assainissement est soumis à autorisation attribuée par le propriétaire du réseau.

La transcription du droit européen par le ministère français de l'économie, des finances et de l'industrie, par arrêté du 8 octobre 2003 modifiant l'arrêté du 16 mars 1989, interdit l'incorporation des huiles alimentaires de cuisson usagées dans l'alimentation animale.

Le producteur ou le prestataire de collecte et/ou traitement d'huiles alimentaires usagées a obligation de les stocker en fûts, généralement fournis par le transporteur. Ces fûts ont un étiquetage spécifique selon l'origine des huiles alimentaires : connue (étiquette verte) ou non (étiquette rouge). L'enlèvement et le traitement se font par des prestataires disposant d'un agrément préfectoral comme l'indiquent les lois du 15 juillet 1975 et du 19 juillet 1976. [2]

### **1.3. En Algérie**

Le recyclage des huiles alimentaires usagées demeure une activité inexploitée en Algérie, sur le plan réglementaire, il y'a un vide juridique concernant les textes régissant la classification de ce déchet.

Au niveau des stations d'épuration, ces huiles sont classées au même titre que les graisses provenant de la séparation huile/eaux usées comme des déchets spéciaux codifiés 19.8.7 conformément au décret exécutif n°06-104 du 29 moharram 1427 conformément au 28 février 2006 (**annexe 1**).

### **2. Collecte sélective**

Les huiles usagées sont collectées dans de nombreux pays par des organismes indépendants afin de protéger l'environnement [40]. Après collecte, les huiles usagées issues de diverses sources sont mélangées entre elles et comprennent souvent des fractions solides et liquides aux températures d'entreposage courantes, elles contiennent fréquemment de l'eau et sont parfois contaminées par d'autres produits. Après collecte, ces matières grasses sont débarrassées de l'eau et des éléments solides. Le produit ainsi obtenu est appelé Matière Première Secondaire (MPS). Elles peuvent ensuite être fractionnées selon leur point de fusion et éventuellement désodorisées. Lorsque la législation le permet, les matières grasses sont incorporées dans l'alimentation animale. Dans le cas contraire, cette Matière Première Secondaire sert de combustible, par exemple en cimenterie, voire de biocarburant pour les moteurs diesel (après transestérification) [35].

Les huiles et graisses de friture usagées doivent être stockées dans des récipients alimentaires comme des bouteilles en plastique pour être amenées au parc à conteneurs. De nombreux autres conteneurs existent encore dans les parcs. Les habitants déposent les récipients d'huile ou de graisse usagée dans

un petit cabanon en métal, situé juste à côté des grandes citernes destinées aux HGFU. Par la suite, ce sont les employés du parc qui se chargeront de verser les huiles et les graisses dans les grandes citernes prévues à cet effet. Une fois les bulles remplies les collecteurs agréés vident les récipients par aspiration. Ce système de collecte est le plus répandu (**figure 11**). [35]



**Figure 11** : Collecte des huiles alimentaires de friture usagées [8].

Les collecteurs s'engagent à :

- Assurer un service fiable et régulier.
- Déposer des conteneurs consignés, propres, prêts à recevoir les huiles et graisses de cuisine.
- Enlever ces conteneurs et les acheminer vers un centre de traitement où les produits seront soit incinérés, soit transformés en Matière Première Secondaire (MPS) pour suivre ensuite des filières de valorisation. [35]

### 3. Valorisation des huiles

Le secteur de valorisation des huiles alimentaires usagées était très peu exploité jusqu'en 2002 [3]. En effet, près de 80% des huiles usagées étaient détruites (par incinération) ou rejetées dans les égouts où elles créaient des problèmes de dysfonctionnement dans les stations d'épuration [35].

#### 3.1. Voie chimique

##### 3.1.1. Production oléo-chimique

En 2013, L'oléo-chimie ou la lipo-chimie correspond à l'ensemble des processus de transformations physico-chimiques et enzymatiques des huiles et corps gras d'origines animales et végétales. Basée sur des ressources naturelles renouvelables, elle s'oppose donc à la pétrochimie dont elle emprunte cependant certaines voies, et représente une des réponses aux problèmes de raréfaction des ressources fossiles et de durabilité [49]. Les produits obtenus, composés de base, intermédiaires de synthèse ou molécules à haute valeur ajoutée, trouvent leurs dans une multitude de secteurs comme les biocarburants, les détergents, les cosmétiques, l'alimentation, les matériaux ou encore les lubrifiants.

Bien que développée essentiellement durant ces dernières décennies, au point d'être aujourd'hui omniprésente dans notre vie quotidienne, la lipochimie a pourtant une origine forte ancienne si l'on considère que le savon en est une des premières applications (**figure 12**).[13]

Le savon est une matière utilisée pour le nettoyage. Il peut se présenter sous forme de bloc (pain), de poudre, de paillettes (lessives) et peut être vendu en solution (savon liquide). La différence entre un savon biologique et un savon chimique est que le premier est fait entièrement à partir de matières végétales ou animales. Tandis que dans le second, divers agents chimiques sont ajoutés, le savon chimique résulte d'une réaction chimique dite la saponification, qui est une transformation chimique au cours de laquelle un corps gras réagit avec de la soude ou de la potasse qui sont appelées les alcalis obtenus à partir des cendres de plantes. Lors de la saponification, des corps gras (graisses ou huiles) sont hydrolysés en milieu alcalin par une base, généralement de la potasse ou de la soude, à une température comprise entre 80 et 100°C. L'hydrolyse des graisses produit du glycérol et un mélange carboxylates (de sodium ou de potassium) qui constituent le savon. [13]

La saponification des huiles de cuisson usagées (huiles de friture) est l'une des méthodes de valorisation de ces huiles qui donne une solution des problèmes écologiques.



**Figure 12** : Séchage du savon après la réaction de saponification. [13]

Il existe trois modes de fabrication du savon :

-Savon à froid obtenu par une saponification effectuée à la température de fusion des graisses employées. Ce procédé n'utilise pas de source de chaleur, mais plutôt un système permettant de maintenir la température en milieu froid. Ce procédé consiste à ajouter graduellement une solution de soude sur un corps gras en agitant constamment et jusqu'à épuisement complet de la solution, le tout dans un système composé d'un bain de glace ou d'un bain d'eau salée permettant de maintenir la température entre 0 et 40 °C pour des mélanges inférieurs à 15 kg. Au-delà de 15 kg, il faut veiller à

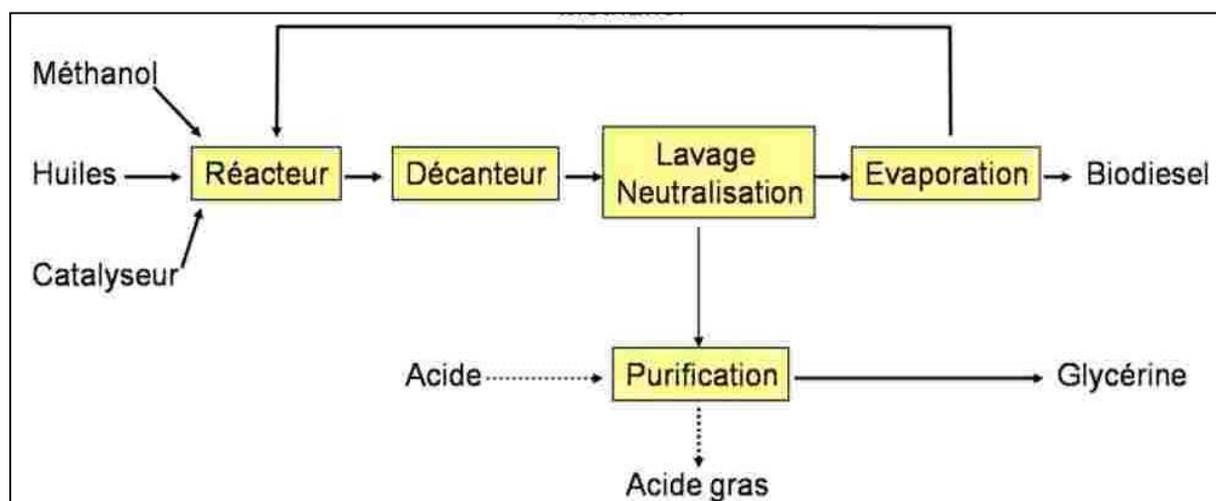
maintenir le mélange de corps gras et de solution de soude à température ambiante (entre 24 et 30 °C). [51]

- Savon mi-cuit obtenu par une saponification effectuée à une température inférieure à l'ébullition.
- Savon cuit obtenu par une saponification prolongée et nécessite plusieurs manipulations successives. [20]

### 3.1.2. Transestérification

La transestérification ou alcoololyse est la réaction chimique qui permet d'obtenir le biodiesel ou c'est le passage d'état d'huile végétale à celui d'ester alkylique d'huile végétale usagée.

La transestérification est un procédé dans lequel les huiles végétales usagées sont mélangées à froid à un alcool (éthanol ou méthanol) en présence d'un catalyseur, qui est un acide ou une base au sens de Bronsted et/ou de Lewis. Si l'alcool est le méthanol on a une méthanolyse (**figure 13**), si l'alcool est l'éthanol on a une éthanolyse. Dans la réaction globale, 3 moles d'esters et une mole de glycérol sont produites à partir d'une mole de triglycéride. [30]



**Figure 13** : Schéma de la fabrication du biodiesel. [17]

### 3.2.1. Méthanisation

La méthanisation, ou digestion anaérobie, est un processus basé sur la dégradation de la matière organique par des micro-organismes en absence d'oxygène et de lumière dans des cuves hermétiques (digesteurs) en milieu sec ou liquide. Cette transformation de la matière produit :

- du biogaz composé majoritairement de méthane (CH<sub>4</sub>, 50 à 70%), de dioxyde carbone (CO<sub>2</sub>, 20 à 50%) et d'eau (H<sub>2</sub>O). Quelques gaz traces peuvent également être présents (NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S).
- du digestat, produit liquide ou solide composé de matières organiques non dégradées et de minéraux.

Le biogaz peut ensuite valoriser de différentes façons (production d'électricité, de chaleur, de carburant, injection sur le réseau GRT), tout comme le digestat qui est utilisé en compostage (**figure 14**). [66]

Le potentiel méthanogène est le volume de méthane biogaz produit lors de la dégradation anaérobie en présence de bactéries d'un échantillon initialement introduit, exprimé dans les Conditions Normales de Température et de Pression (CNTP : 0°, 1013 hPa)

L'industrie agro-alimentaire produit d'importantes quantités de déchets fermentescibles. Aujourd'hui, les entreprises tentent du mieux possible de valoriser ces déchets in-situ, mais certains produits résiduels sont nécessairement mis à l'écart. Substrats à fort potentiel méthanogène, ils sont particulièrement recherchés dans le cadre de la méthanisation. Idéalement, leur localisation doit se trouver à moins d'une quarantaine de kilomètres de l'unité de méthanisation [4]. Parmi eux les huiles alimentaires usagées compte tenu de leur fort pouvoir méthanogène estimé entre 261-784 ( $\text{m}^3\text{CH}_4/\text{t MB}$ ). [46]

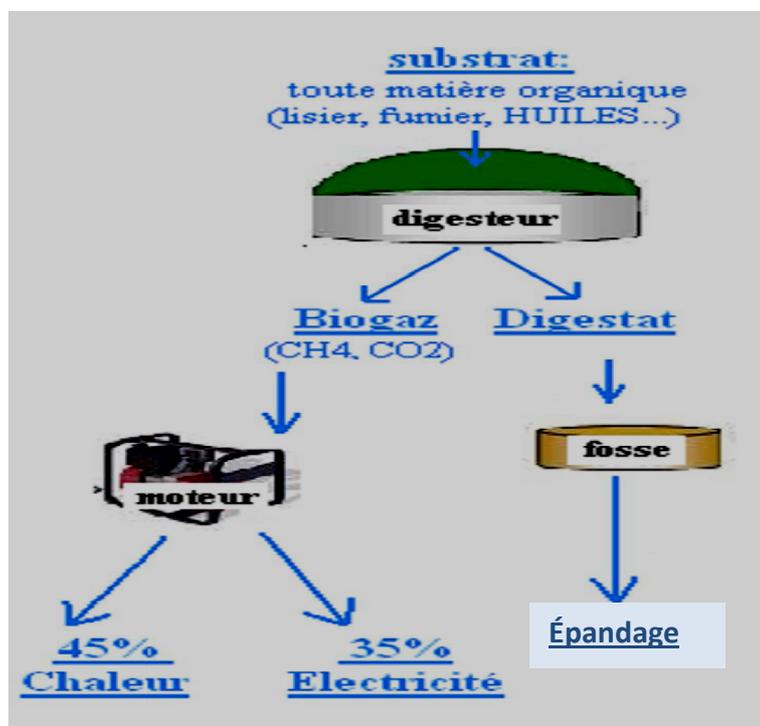


Figure 14 : Devenir des produits issus de la méthanisation. [48]

# *Chapitre 4*

## *Synthèse du biodiesel*

## Introduction

La consommation de carburants est toujours en hausse. Selon le premier responsable de Naftal, filiale de Sonatrach chargée de la distribution des produits pétroliers, l'Algérie a consommé huit millions de tonnes de carburants durant les huit premiers mois de l'année 2015, soit une hausse de 5% par rapport à la même période de l'année précédente. La consommation algérienne de carburants a explosé ces dernières années, passant de 6,2 millions de tonnes (tous types de carburants confondus) en 2005 à 14,4 millions de tonnes en 2014. [27]

À l'échelle de l'Union européenne, le transport constitue l'un des postes de consommation d'énergie les plus importants, il atteint environ un tiers de la consommation d'énergie finale totale (33,01 % en 2009). C'est pourquoi la promotion de l'énergie renouvelable dans les transports est devenue une préoccupation majeure. Etant donné que les produits énergétiques les plus fréquemment utilisés dans ce secteur sont le diesel et l'essence, les efforts réalisés visent à les remplacer par des biocarburants comme le biodiesel, la bio-essence et par des carburants du type diesel et essence provenant respectivement de la biomasse. [27]

Le biodiesel est un carburant écologique renouvelable, sa production par le mécanisme de transesterification à partir d'huiles végétales de friture usagées est bien qu'encore peu développée, représentant à l'heure actuelle un réel potentiel pour les années à venir. [27]

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

### 1. Biodiesel

Le biodiesel est un biocarburant obtenu à partir d'huile végétale ou animale, ou à partir d'huiles végétales usagées, transformée par un procédé chimique appelé **transesterification** qui consiste en un mélange de cette huile avec un alcool (méthanol ou éthanol) en présence d'un catalyseur [24], afin d'obtenir un Ester Méthylique des Huiles Végétales (EMHV) ou un Ester Ethylique des Huiles Végétales (EEHV) selon le type l'alcool utilisé. [1]

### 2. Biodiesel dans le monde

La réaction de transesterification, connue depuis plus d'un siècle n'a été adoptée qu'au courant des années 1980 pour aboutir à des procédés industriels de fabrication des EMHV [47], communément désignés sous le nom de biodiesel, ou en France sous la marque Diester (contraction des mots diesel et ester) [11]. Une Plateforme sur les biocarburants, la production mondiale de biodiesel en 2007 s'élève à 10.561.000.000 litres dont les principaux producteurs sont l'Allemagne, les Etats-Unis et la France avec une production respective de 3.255.000.000 litres, 1.703.000.000 litres et 982.000.000 litres soit 31%, 16% et 9% de la production mondiale [1].

### 3. Généralités sur les réactions de transesterification

La transesterification est un procédé chimique dans lequel une huile végétale ou animale est mélangée à un alcool en présence d'un catalyseur pour obtenir de l'ester alkylique d'huile végétale ou

animale communément appelé biodiesel. Le passage d'état d'huile à celui d'ester permet de réduire la masse moléculaire au tiers de celle de l'huile en question, de diminuer la densité, la viscosité d'un facteur de huit, et augmenter sa volatilité. [11]

### 3.1. Équation de la réaction de transesterification

La réaction de transesterification est régie par l'équation du bilan ci-dessous (figure15) : [1]

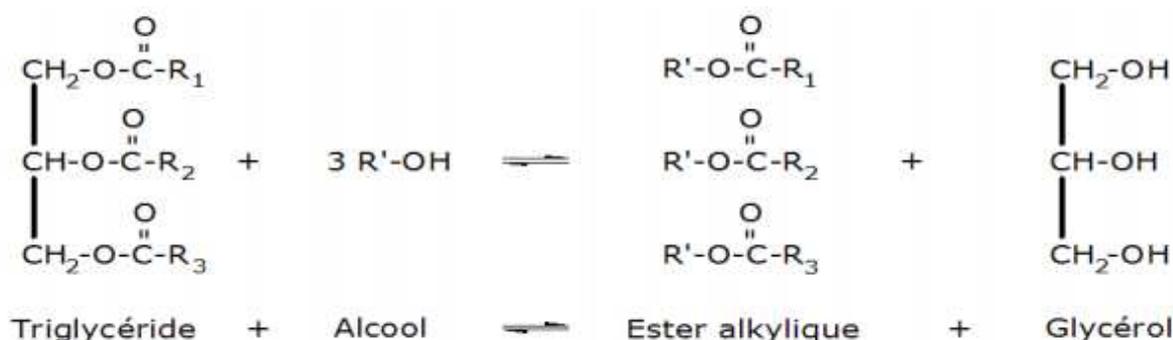


Figure 15 : Réaction de la transesterification. [1]

### 3.2. Principaux paramètres de la réaction de transestérification

Certains facteurs peuvent jouer sur la vitesse de la réaction et la composition du mélange à l'équilibre. Il s'agit entre autre de la catalyse, de la température, de la composition initiale du milieu, de la nature des réactifs. [82]

#### 3.2.1. Catalyse

Dans le cas de la réaction de transestérification, la catalyse basique est beaucoup plus rapide que la catalyse acide. Ainsi, les temps de réaction avec un catalyseur acide varient de 3h à 48 heures. Les catalyseurs basiques les plus utilisés sont : NaOH, KOH et NaOMe, et les catalyseurs acides les plus utilisés sont les acides-minéraux HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et les acides sulfoniques tel que l'acide paratoluène sulfonique. [53]

#### 3.2.2. Rapport alcool/huile

La stœchiométrie de la réaction de transestérification montre que le nombre de moles d'alcool soit le triple de celui des triglycérides d'où son utilisation en excès dans cette réaction.

Par conséquent, il ya lieu de doubler au minimum le nombre de moles de l'un des réactifs. Le rapport molaire alcool/huile est de six (6) au minimum, donc ce rapport est très variable selon la nature de l'huile et du catalyseur utilisés. [69]

#### 3.2.3. Nature des réactifs

Le méthanol a une meilleure réactivité que l'éthanol mais sa solubilité est moindre d'où une limitation du rendement due au transfert de masse. L'éthanol est plus soluble mais moins réactif que le méthanol ce qui a un impact positif sur le rendement mais négatif sur la vitesse. Cet avantage sur le rendement se trouve par ailleurs affecté par le fait que le mélange obtenu après la réaction faite avec

l'éthanol forme une forte émulsion et pose donc des difficultés lors de la séparation. Une technique suggère de mélanger éthanol et méthanol pour bénéficier des avantages de chaque type. [82]

#### 3.2.4. Température et pression

Les réactions de transestérification sont réalisées sous pression atmosphérique. Quant à la température, elle varie selon la nature de l'huile, et le type du catalyseur de 40 à 300°C. La limite supérieure de la température utilisée ne dépasse pas celle de la dégradation de l'huile. [69]

#### 3.2.5. Agitation

L'agitation a un effet positif sur la vitesse de la réaction dans la mesure où elle favorise l'homogénéité du milieu, donc le contact entre les différents réactifs [82]. Ceci est d'autant plus nécessaire pour la transestérification pour la simple raison que les réactifs ne sont pas totalement miscibles: l'homogénéisation s'avère donc très intéressante pour cette réaction [18].

### 3.3. Dérivés de la transestérification

La production d'esters alkyliques par transestérification d'huile végétale permet d'obtenir un dérivé, qui est le glycérol (propan-1, 2, 3-triol) appelé aussi glycérine, d'utilisation vaste dans différents domaines [21] (plus que 1500 utilisations connues), soit comme un additif, soit comme une matière première. [53]

Le glycérol végétal est utilisé dans de nombreux domaines d'applications dont les principaux sont :

**-La pharmacie** : utilisé comme hydratant, il améliore l'onctuosité et la lubrification des préparations pharmaceutiques (ex : suppositoires, sirops anti-tussifs).

**-La cosmétique** : il sert d'agent hydratant, solvant et additif de lubrification. Il a un meilleur goût et est plus soluble que le sorbitol qu'il remplace souvent (ex : dentifrices, rouge à lèvres, bains de bouche, crèmes hydratantes, produits capillaires et savons à la glycérine comme les savons de Marseille).

**-L'alimentation** : il est utilisé comme humectant, solvant (support d'arôme), émulsifiant, stabilisant et épaississant dans une large variété de produits alimentaires. En Europe, il est utilisé comme additif alimentaire sous le numéro E422. [60]

**-L'industrie chimique** : c'est un synthon à la base de synthèses de nombreux produits chimiques comme le gaz de synthèse (CO, H<sub>2</sub>), le carbonate de glycérol, des polymères ramifiés (polyéthers, polyesters) ... [81].

## 4. Production du biodiesel

Ce processus se déroule principalement en cinq étapes :

### 1<sup>ère</sup> étape : Mélange des réactifs

Les réactifs, l'huile et l'alcool (méthanol ou éthanol) sont introduits, puis mélangés dans la cuve servant de réacteur en présence du catalyseur. Selon la configuration du réacteur, les réactifs sont introduits soit directement dans la même cuve, soit de manière séparée dans différentes cuves puis mélangés dans la cuve contenant l'huile.

**2<sup>ème</sup> étape: Transesterification**

Une fois le mélange huile/alcool est dans le réacteur, le processus de la réaction de transesterification se déclenche pendant un certain temps. Un système de chauffage du réacteur et de l'agitation est nécessaire pour la réaction. À la fin de la réaction, l'huile passe à l'état d'ester avec changement de ses propriétés physico-chimiques : la viscosité, la densité et la masse molaire.

**3<sup>ème</sup> étape : Décantation**

Une fois les esters obtenus, une étape de décantation du produit est nécessaire pour séparer le biodiesel du glycérol. Ce dernier est plus dense que le biodiesel qui se décante dans le fond du récipient. La décantation peut s'effectuer dans le réacteur par gravité, dans des décanteurs statiques ou par des centrifugeuses pendant un temps allant de deux à trois heures.

**4<sup>ème</sup> étape : Lavage**

L'élimination des impuretés telle que la glycérine résiduelle, l'excès d'alcool, les traces de catalyseurs, savons et sels formés par la catalyse homogène, s'effectue par lavage du biodiesel à l'eau, pendant 24 heures.

**5<sup>ème</sup> étape : Purification**

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

**6<sup>ème</sup> étape : Séchage**

Le séchage permet d'évacuer l'eau présente. Elle est le plus souvent réalisée par chauffage à une forte température de séchage pouvant atteindre 140°C du biodiesel lavé. La température en procédé continu par catalyse est homogène. [1]

**5. Caractéristiques du biodiesel**

La densité constitue une caractéristique importante, principalement pour les biocarburants, car elle conditionne le dimensionnement et les particularités technologiques des organes d'alimentation (pompes, injecteurs); de plus, sur un système installé, une utilisation de biocarburants de densité largement différentes, entraînerait des modifications de réglages de combustion avec des répercussions sur la puissance maximale, le rendement et les émissions de polluant, la viscosité ainsi est une autre propriété importante du biodiesel puisqu'elle influe sur le fonctionnement du système d'injection.

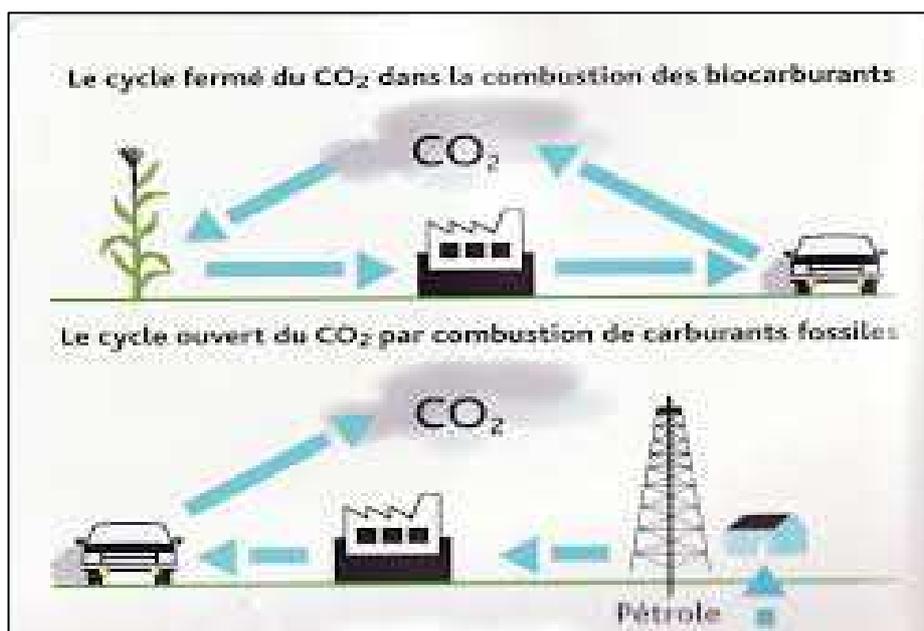
D'autres paramètres sont aussi vérifier pour les biodiesels, à savoir : l'indice d'acidité, l'indice de saponification, l'indice de réfraction... [18]

**6. Avantages du biodiesel**

La fabrication du biodiesel est une alternative de production de combustibles propres, biodégradables, non toxiques et renouvelables. Il peut à la fois servir de carburant de remplacement au diesel conventionnel ou d'additif. Le biodiesel entre dans les perspectives de la réduction des gaz à effet de serre (GES), établies dans le protocole de Kyoto [11]. Pour le développement de mécanismes propres, pour la réduction des émissions de dioxines et des dérivées furanes, ainsi que pour les

polluants organiques persistants (POP's) originaires de la combustion du pétro-diesel. Les propriétés du biodiesel dépendent essentiellement de la matière première ainsi que de l'alcool utilisé. Il ne contient ni soufre ni aromatique et l'oxygène y résidant peut atteindre jusqu'à 11 %. [69]

Grâce à ces caractéristiques, le biodiesel présente maints avantages à savoir: une grande dégradabilité, une réduction des gaz à effet de serre (GES) [14] dont le CO<sub>2</sub> émis par les voitures est capté par la plante au cours de sa croissance. Ainsi le CO<sub>2</sub> est dans un « circuit fermé », contrairement au circuit des carburants fossiles, où il se retrouve émis dans l'atmosphère et « livré à lui-même » (**figure 16**), un usage facile pur ou mélangé au pétro diesel et un faible coût de production [6].



**Figure 16** : Comparaison entre le cycle de CO<sub>2</sub> issu de la combustion de carburants fossiles et celui issu de la combustion des biocarburants. [6]

## 7. Inconvénients du biodiesel

Le biodiesel présente également certains inconvénients, parmi lesquels :

- Une période de stockage plus courte que le diesel (environ huit mois).
- Une puissance motrice moindre avec le biodiesel qu'avec le diesel.
- Un point d'inflammabilité supérieur à celui du diesel.
- Une viscosité plus élevée que celle du diesel durant certaines périodes de l'année, ce qui engendre certains problèmes au niveau des moteurs. [81]
- Le pouvoir calorifique (énergie dégagée par la combustion du carburant) diminue de 131.295 Btu/gal pour le diesel dérivé du pétrole à 117.093 Btu/Gal pour le biodiesel. [70]
- Il produit un taux important d'oxyde d'azote (NO<sub>x</sub>) qui un gaz à effet de serre très puissant. [6]

*Deuxième partie:*  
*Etude expérimentale*

*Matériels et  
Méthodes*

## 1. Détermination de l'effet des huiles de friture usagées sur des plantes cultivées

Pour vérifier que ces HFU affectent la vie floristique nous avons réalisé une expérience basée sur l'ajout d'une quantité bien déterminée du HFU, à deux espèces ; *Mentha spicata* et *Rosmarinus officinalis L.*, où nous avons planté 5 échantillons par espèce et surveillé les différentes modifications en fonction du temps.

### 1.1. Matériels et produits utilisés

#### 1.1.1. Matières premières

L'HFU récupérée d'un restaurant de la ville de Bouira mélangée aux huiles de friture domestiques de la même marque ELIO.

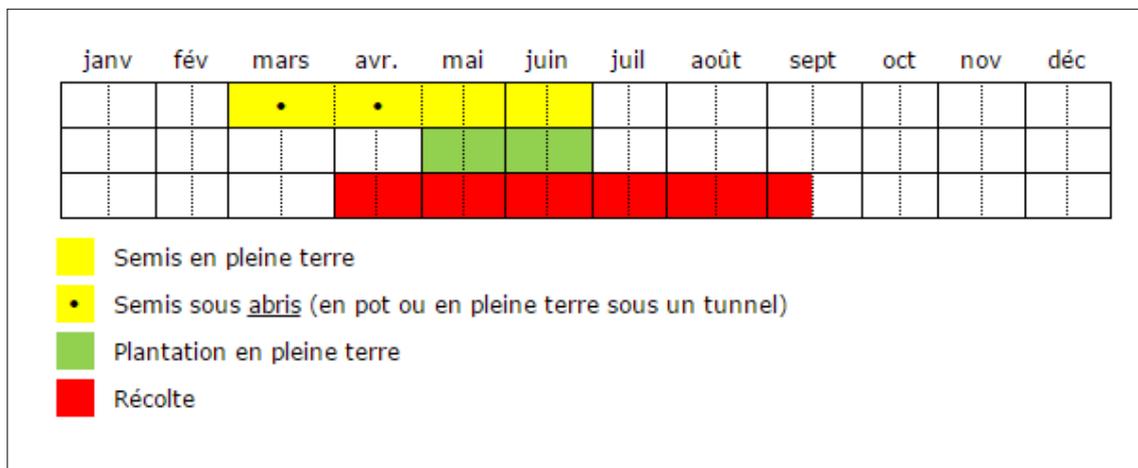
#### 1.1.2. Matériel végétal

##### -*Mentha spicata*

La menthe verte est une plante herbacée, aromatique, originaire d'Afrique du Nord, utilisée dans plusieurs préparations notamment le thé à la menthe, elle peut atteindre une hauteur de 60 cm à 1m. Le feuillage est habituellement d'un vert profond mais les jeunes feuilles sont souvent plus claires, plates ou crépues avec un feuillage persistant. C'est une plante résistante au froid et à la chaleur et vigoureuse.

Elles fleurissent d'Août à Octobre, la plantation peut s'effectuer au Printemps (de mars à juin) ou en Automne (septembre / octobre) [10].

Voici l'extrait consacré à la culture de la menthe douce dans le calendrier de cultures des légumes et les condiments du potager (**figure 17**).



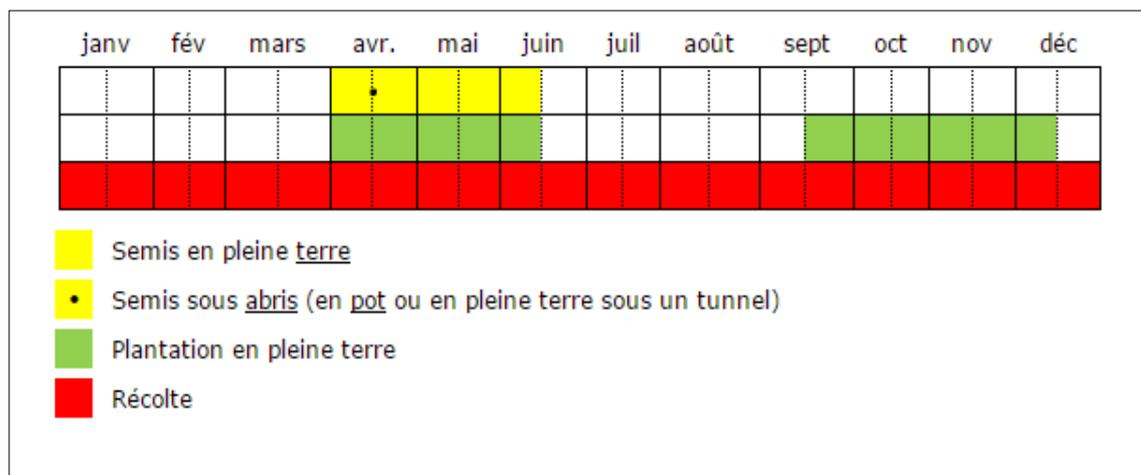
**Figure 17** : Calendrier de cultures de *Mentha spicata*.

##### -*Rosmarinus officinalis L.*

Du latin *rosmarinus* « rosée de mer », le romarin est un arbuste aromatique de la famille des lamiacées, d'Europe méridionale, originaire de Tunisie et du Maroc, adepte des sols secs, exposés au soleil. Cette plante peut atteindre 2m de hauteur. Elle se plaît dans les jardins d'ornement à condition d'être à l'abri du vent [12]. *Rosmarinus officinalis L.* qui se reconnaît de loin par son odeur pénétrante [12], à l'écorce grisâtre, aux feuilles persistantes en forme d'aiguilles et à fleurs bleues fleurissant au printemps. Elle est particulièrement utilisée en cuisine pour son arôme et en phytothérapie pour ses vertus digestives et

respiratoires. Bien arrosé et cultivée, le romarin peut atteindre jusqu'à 2 mètres de hauteur. Celui des sols arides, dégage des effluves de parfum beaucoup plus soutenues et plus corsées. Il se récolte, en général, dès le début du printemps et jusqu'à la fin de l'été [10].

En résumé, voici l'extrait consacré à la culture de romarin dans le calendrier de cultures des légumes et condiments du potager (**figure 18**).



**Figure 18 :** Calendrier de cultures de *Rosmarinus officinalis* L.

## 1.2. Sites de prélèvement

Nous avons pris cinq (05) échantillons de la menthe douce de même taille et même nombre de feuilles et cinq plantes de romarin de même taille en milieu paysan dans la wilaya de Bouira.

Le climat de ce milieu tempéré est chaud et tempéré. En hiver, les pluies sont bien plus importantes à qu'elles ne le sont en été.

Bouira affiche une température annuelle moyenne de 16.2 °C. Chaque année, les précipitations sont en moyenne de 659 mm, les précipitations varient de 107 mm entre le plus sec et le plus humide des mois. Une variation de 18.5 °C est enregistrée sur l'année. Au mois d'Aout, la température moyenne est de 26.1 °C. Aout est de ce fait le mois le plus chaud de l'année. Le mois le plus froid de l'année est celui de Janvier avec une température moyenne de 7.6 °C. Les précipitations varient de 107 mm entre le plus sec et le plus humide des mois. Une variation de 18.5 °C est enregistrée sur l'année.

## 1.3. Préparation des échantillons

Les cinq jeunes plantes de chaque espèce *Mentha spicata* (**figure 19**) et *Rosmarinus officinalis* L. (**figure 20**) ont été plantées dans des pots. Après onze (11) jours d'adaptation pour la menthe et sept (07) jours nous avons noté la même structure de tous les échantillons dans chaque espèce. (**Tableau 4 et Tableau 5**)

La structure des cinq (05) échantillons de *Mentha spicata* est semblable ; elles sont constituées de : six (06) feuilles et six (06) nœuds avec 12 cm d'hauteur. Concernant les cinq d'autres de *Rosmarinus officinalis* L., les cinq (05) échantillons ont 22cm.



**Figure 19:** *Mentha spicata* après adaptation.



**Figure 20:** *Rosmarinus officinalis* L. après adaptation.

#### 1.4. Ajout d'HFU

L'ajout des HFU s'est fait précisément à l'aide d'une seringue de 5ml (**figure 21**) selon un programme bien déterminé, résumé dans le tableau ci-dessous (**Tableau 6**).

**Tableau 3 :** Programme d'ajout de l'HFU dans l'expérience de plantation.

Echantillon	Témoin	Echantillon N°1	Echantillon N°2	Echantillon N°3	Echantillon N°4
Volume et fréquence d'HFU ajoutée	/	1 fois 5 ml /semaine	1 fois 10 ml/semaine	2 fois 5 ml /semaine	2 fois 10 ml /semaine



**Figure 21** : Ajout de l'HFU dans un pot de *Rosmarinus officinalis L.*

## 2. Synthèse du biodiesel au laboratoire

L'épuisement inéluctable des réserves pétrolières et la nécessité de lutter contre le réchauffement climatique en limitant les émissions des gaz à effet de serre ont suscité un intérêt croissant pour les biocarburants. Le biodiesel généralement produit par la transestérification des matières grasses animales ou végétales. Ce biocarburant présente un grand potentiel comme substituant au diesel fossile.

Cette partie de notre travail consiste à étudier et valoriser les huiles de friture usagées, nous intéressons plus particulièrement à la réaction de transestérification des mêmes HFU que nous avons utilisé dans la première expérience, à travers un alcool (le méthanol) aussi dénommé la méthanolyse des huiles de friture usagées, ainsi que l'étude des paramètres de HFU et de biodiesel.

### 2.1. Matériels et produits utilisés

Les HFU utilisés dans cette expérience sont les mêmes utilisées dans la première expérience. Les produits et matériels utilisés dans la réaction de transesterification sont représentés dans (**l'annexe 2**).

### 2.2. Protocole expérimental

La synthèse du biodiesel se fait en plusieurs étapes:

#### 2.2.1. Filtration sous-vide de l'huile

Cette étape se réalise à l'aide d'une pompe électrique sous – vide (**figure 22**), c'est-à-dire d'extraire l'air afin d'en diminuer la pression. Pour accélérer son effet nous plaçons du papier filtre à la base de l'entonnoir.

La filtration de cette huile peut se faire uniquement à l'aide du papier filtre mais prend beaucoup plus de temps en raison de la viscosité de l'huile.

Le but de cette étape est d'éliminer les résidus de la friture afin de faciliter la réaction.



**Figure 22** : Filtration sous vide de l'huile de friture usagée.

### 2.2.2. Calculs de la quantité de réactifs

D'après les coefficients stœchiométriques de la réaction, la transestérification exige trois moles d'alcool pour une mole de triglycérides afin de former trois moles d'esters d'acides gras et une mole de glycérol. Cependant, la transestérification étant une réaction équilibrée, un excès important d'alcool permet de déplacer la réaction dans le sens de formation des esters et du glycérol. Pour une conversion maximale en ester méthylique, Nous avons pris le rapport molaire méthanol/huile égal à 8/1 et le catalyseur  $\text{KOH}$  1,0% en masse de l'huile.

Nous prenons: la masse de l'huile=250g

Nous avons pris le rapport (1/8) pour observer l'excès de méthanol en fin d'expérience.

La masse d'huile utilisée est de 250g

Pour le catalyseur ( $\text{KOH}$ ) :1% de la masse de l'huile

Donc :  $m(\text{KOH})=250 \times 1/100 = 2.5 \text{ g}$

Pour le méthanol :

$n(\text{méthanol}) = \text{rapport} \times n(\text{huile})$

$n(\text{méthanol}) = 8 \times 250/943 = 2.12 \text{ mol}$

Donc :  $m(\text{méthanol})= M \times n$

$m(\text{méthanol})= 32.04 \times 2.12$

$m(\text{méthanol})= 67.9 \text{ g}$

**Tableau 4** : Quantités de produits utilisées dans la réaction de transesterification.

Produit	Huile	Catalyseur ( $\text{KOH}$ )	Méthanol
m (g)	250	2.5	68

### 2.2.3. Calcul de la masse molaire de l'huile de friture

Notre échantillon d'huile utilisé contient 20% tournesol et 80 %soja.

Formule brute de l'huile de tournesol:  $C_{57}H_{98}O_6$

Formule brute de l'huile de soya :  $C_{57}H_{106}O_{10}$

Donc : La masse molaire d'huile ELIO est égale à :

$M_{HF}=936,078$  g/mol.

#### 2.2.4. Réaction de transestérification

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

-Dissoudre le catalyseur(KOH) dans le méthanol dans un ballon à fond plat ou dans un bécher sur un agitateur magnétique chauffant.

-Verser la solution obtenue avec l'huile et agiter vigoureusement.

-La réaction est réalisée dans un ballon à bicol équipé d'un agitateur magnétique chauffant, d'un thermomètre et d'un réfrigérant (figure), dans un bain d'eau (**figure 23**) durant une heure de temps afin de maintenir une température constante ( $60^{\circ}C$ ) qui est la température d'ébullition du méthanol.



**Figure 23** : Montage de la réaction de transestérification

#### 2.2.5. Décantation

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



**Figure 24** : Décantation de biodiesel dans une ampoule à décanter

### 2.2.6. Lavage

Le biodiesel obtenu doit être lavé pour éliminer l'excès d'alcool et de catalyseur. Il est placé dans une ampoule à décanter puis rincé lentement à l'eau distillée environ 100ml (**figure 25**).

Cette opération est très délicate, elle doit être réalisée avec moins d'agitation possible afin d'éviter la formation d'une émulsion qui diminue le rendement de la synthèse (figure). L'ampoule peut être laissée à nouveau décanter environ 24h pour la récupération du biodiesel.



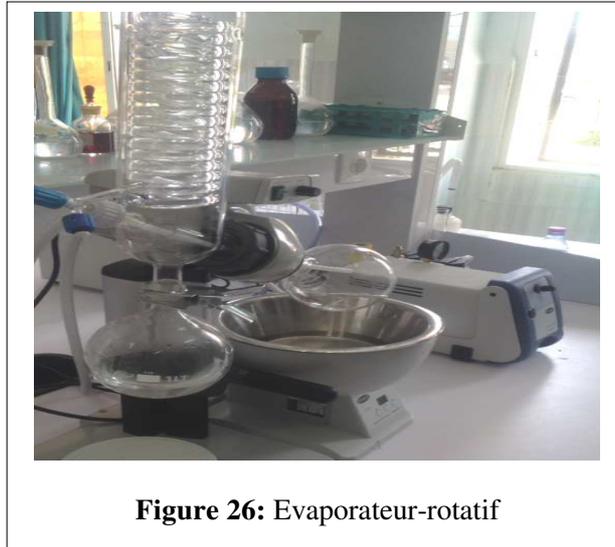
**Figure 25** : Remontée du biodiesel après le lavage du produit.

### 2.2.7. Purification

Une purification poussée des esters est réalisable par passage sur la colonne de rot à vapeur d'éliminer les impuretés tels que la glycérine résiduelle, l'excès d'alcool, les traces de catalyseurs, savons et sels formés par la catalyse homogène.

- **Mode opératoire**

Le principe de l'évaporateur rotatif (ou rotavap, ou rotavapor) (**figure 26**) est basé sur la distillation simple sous vide dont la solution est mise en rotation dans un ballon adapté pour éviter des bulles d'ébullition trop grosses ou mousseuses, pour augmenter la surface en contact avec l'air ainsi que pour éviter l'aspiration de la solution lors de la baisse de pression grâce à une trompe à eau .



**Figure 26:** Evaporateur-rotatif

## 2.2.2. Détermination des paramètres des huiles de friture usagées et du biodiesel

### 2.2.2.1. Mesure des paramètres physiques

#### A. Mesure de la densité

La densité est le rapport de la masse volumique d'un liquide à celle de l'eau.

Données :

La densité du liquide est égale à :  $d = m_L / m_e$

Dont :  $m_L = M_L - M_V$  et  $m_e = M_e - M_V$

Soit :  $M_L$  Le pycnomètre rempli de liquide jusqu'au trait de jauge

$M_e$  Le pycnomètre rempli d'eau distillée jusqu'au trait de jauge

$M_V$  Le pycnomètre vide et sec.

- **Mode opératoire**

-Peser le pycnomètre vide et noter le  $M_V$ .

-Peser le pycnomètre rempli de l'HFU ou de biodiesel puis noter la  $M_L$ , et calculer la différence de masse  $m_L$ .

-Peser le pycnomètre rempli de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge puis noter le  $M_e$  et calculez ensuite le  $m_e$ .

-Calculez la densité.

#### B. Mesure de la viscosité

La viscosité est définie comme la résistance à l'écoulement uniforme et sans turbulence se produisant dans la masse d'une matière.

La méthode la plus précise pour la détermination de la viscosité des fluides newtoniens utilise les viscosimètres capillaires. Elle consiste en la mesure du temps d'écoulement d'une quantité donnée de liquide dans un capillaire de diamètre et de longueur connus.

La viscosité de l'huile et du biodiesel se fait en fonction de la température à intervalle de 20 à 100°C à l'aide d'un viscosimètre à capillaire, en verre type Ubbelohde forme normale (DIN) (voir figure) de capacité: 15 à 20 ml et de longueur environ 290 mm.

Nous déterminons la viscosité par la formule suivante :  $\nu = C \times t$

Soit:  $\nu$  La viscosité cinématique, en Cst.

$C$  : La constante d'étalonnage du viscosimètre, en Cst/s.

$T$  : Le temps d'écoulement, en secondes (s).

- **Mode opératoire**

-Dans un premier temps, ajuster et maintenir le bain du viscosimètre ayant deux points de mesure A et B à une température de 20°C ; les thermomètres doivent être maintenus en position verticale.

-Introduire l'huile dans le viscosimètre en respectant le volume afin d'avoir l'horizontalité entre les traits A et B du viscosimètre

-Maintenir le viscosimètre chargé dans le bain pendant un temps suffisamment environ 30 min (**figure 27**).

-A l'aide d'une pipette aspirer lentement le produit jusqu'au dessus du trait A du tube en évitant les bulles d'air lors de l'aspiration.

-Déclencher le chronomètre lorsque l'huile descend au niveau du trait A du tube.

-Mesurer le temps s'écoulant entre les traits A et B du tube.

-Noter le temps d'écoulement.

-Reprendre l'essai avec une température de 40°C afin d'avoir deux mesures



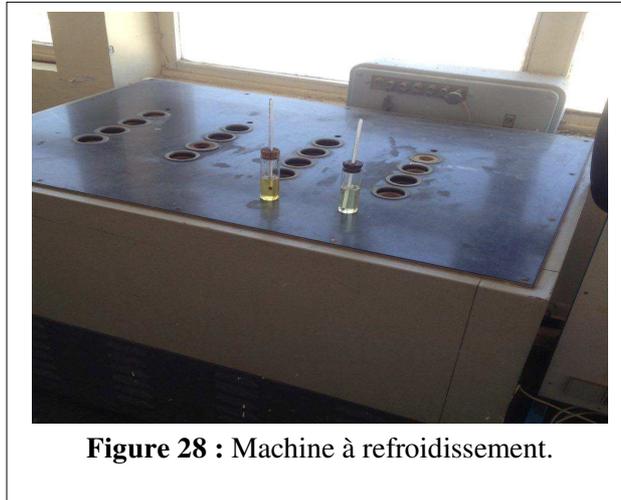
**Figure 27** : Huile introduit dans le viscosimètre

### C. Détermination du point de congélation

C'est la température au-dessous de laquelle un fluide refroidi, dans des conditions d'essais prescrites.

- **Mode opératoire**

Deux tubes l'un contenant de l'huile et l'autre le biodiesel, bien fermés et reliés avec un thermomètre dans la machine à refroidissement. (**Figure 28**)



**Figure 28** : Machine à refroidissement.

### D. Détermination du point d'éclair

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

Il existe plusieurs appareils qui ont été mis au point par les industriels du pétrole pour mesurer le point d'éclair. Dans ce travail l'appareil que nous avons utilisé est Pensky-Martens qui est disposé d'une coupelle et d'un chauffage qui permet d'élever la température manuellement degré par degré.

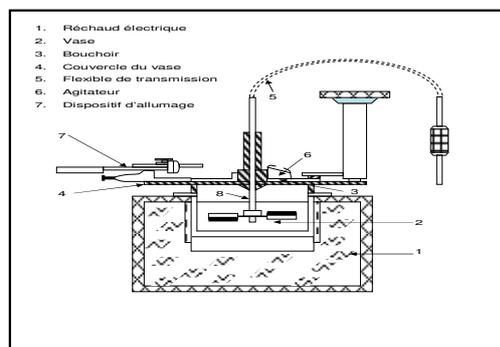
- **Mode opératoire**

-Remplir la coupelle du HFU ou du biodiesel pour connaître le point d'éclair.

-Refermer ensuite la coupelle dont le couvercle est muni d'un thermomètre (**figure 29**)

-Allumer le chauffage manuel jusqu'à l'apparition d'une flamme, s'il y a échauffement, c'est que le point d'éclair est atteint, dans le cas contraire l'appareillage continue d'augmenter la température du liquide, dont la température s'accroît de 5°C environ par minute.

-Le point d'éclair est la température indiquée au moment où la flamme d'essai produit une lueur distincte dans la coupelle.

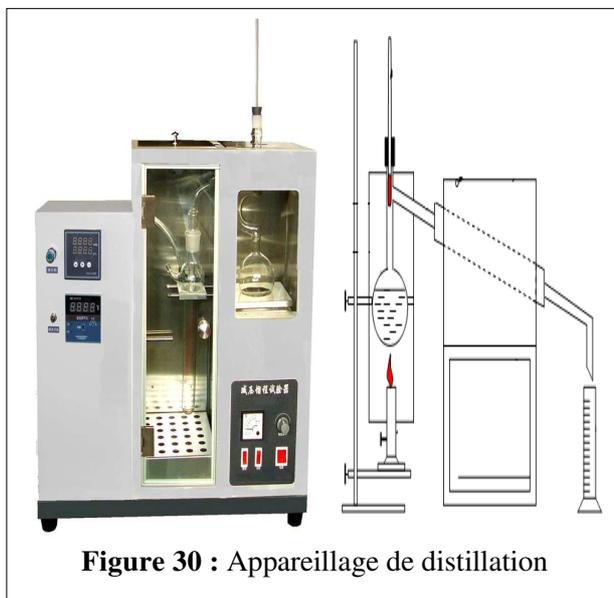


**Figure 29** : Appareil Pensky-Martens

### E. Réalisation de la courbe de distillation

Cette caractéristique ne s'applique communément qu'aux produits blancs distillables à pression atmosphérique ; elle représente l'évolution de la fraction distillée en volume, en fonction de la température, dans un appareillage approprié (**figure 30**). Le plus souvent, on définit sur cette courbe quelques repères : le point initial (PI) correspondant à la première goutte de distillat recueilli, le point final (PF) associé à la dernière goutte et les fractions distillées en pourcentage (volume) à une température donnée.

L'intervalle de distillation est la distance entre les deux points (PI) et (PF).



**Figure 30** : Appareillage de distillation

## F. Détermination du pouvoir calorifique

Le pouvoir calorifique massique ou volumique d'un carburant ou d'un combustible représente la quantité d'énergie dégagée par unité de masse ou de volume du produit, lors de la réaction chimique de combustion complète conduisant à la formation de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ .

La différence entre le pouvoir calorifique supérieur PCS et le pouvoir calorifique inférieur PCI est que dans le PCS, la fumée du combustible contient de l'eau (de combustion, et l'humidité) à l'état liquide. Dans le PCI, la fumée du combustible contient de l'eau à l'état vapeur. En effet, dans les produits de combustion rejetés par les moteurs et les brûleurs, l'eau se trouve sous forme de vapeur. Une quantité de chaleur a été donc dépensée pour vaporiser cette eau.

Il existe trois méthodes de détermination du pouvoir calorifique supérieur (PCS)

### Méthode N° 1 :

$$\text{PCS} = 49.43 - [0.041 (\text{indice de saponification}) + 0.015 (\text{indice d'iode})]$$

Soit : 49.43, 0.041 et 0.015 sont des constantes.

### Méthode N°2 :

$$\text{Pour l'huile végétale PCS} = 0.0467 (\mu) + 38.052$$

$$\text{Pour le biodiesel PCS} = 0.6154 (\mu) + 38.998$$

Soit :  $\mu$  : viscosité à 20 °C.

0.0467, 38.052, 0.6154 et 38.998 sont des constantes.

### Méthode N°3 :

$$\text{Pour l'huile végétale PCS} = -0.053 d + 88.151$$

$$\text{Pour le biodiesel PCS} = -0.0382 d + 74.468$$

Soit : d : densité à 20 °C.

-0.053, 88.151, -0.0382 et 74.468 sont des constantes.

## 2.2.2.2. Mesure des paramètres chimiques

### A. Détermination de l'indice d'acidité

Cet indice exprime la masse de potasse (exprimée en mg) nécessaire pour neutraliser les acides gras libres contenus dans 1 g de matière grasse.

$$\text{L'IA est donnée par la relation : IA} = [\text{N}(\text{KOH}) \times \text{V}(\text{KOH}) \times 282.5] / m \times 1000$$

Soit : m : masse de la prise d'essai en gramme.

$\text{N}_{\text{KOH}}$  : Normalité de la solution d'hydroxyde de potassium(KOH) en eq.g/l.

$\text{V}_{\text{KOH}}$  : concentration exacte de la solution titrée de KOH (mol.L)

282.5 g/mol : Masse molaire de l'acide oléique

- **Mode opératoire**

- a. **Préparation de la solution KOH (1M)**

Nous avons :  $n = C.V$  et  $n = m/M$ , donc :  $m = M.C.V$

$$\text{A.N : } m = 56 \times 0.1 \times 0.2 = 1.12 \text{ g}$$

Peser 1.12 g de KOH puis le verser dans une fiole de 200ml et ajuster de l'éthanol jusqu'au trait de jauge.

**b. La neutralisation de la solution préparée**

-Peser 5g de l'HFU dans un erlenmeyer de 250ml

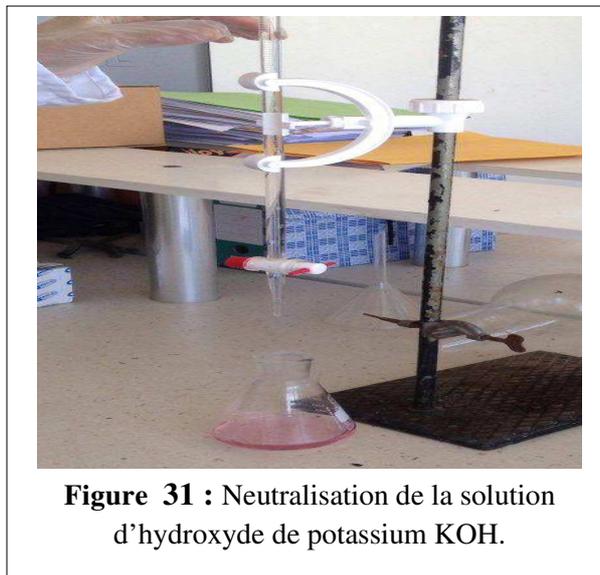
-Ajouter 50 ml de solvant organique (25 ml d'éthanol et 25 ml d'éther diéthylique) dans l'erlenmeyer et bien mélanger.

-Ajouter quelques gouttes de phénolphaléine dans la solution comme indicateur coloré.

-Titrer par la solution de KOH (1M) jusqu'à la coloration rose. (**Figure 31**)

-Noter avec précision le volume de KOH

-Refaire la même expérience avec le biodiesel



**Figure 31** : Neutralisation de la solution d'hydroxyde de potassium KOH.

**B. Détermination de l'indice de peroxyde**

Cet indice nous renseigne sur l'état d'oxydation primaire d'un corps gras par la mesure des composés primaires d'oxydation appelés les hydro peroxydes.

L'IP est donnée par la relation :

$$IP = (V - V_0) \cdot 10 / P$$

Soit :  $V_0$  : le volume de la solution de thiosulfate de sodium utilisé pour l'essai à blanc.

$V$  : le volume de la solution de thiosulfate de sodium pour l'essai de l'huile.

$P$  : le poids de la prise d'essai d'huile.

• **Mode d'emploi**

**a. Préparation de la solution de thiosulfate de sodium  $Na_2S_2O_3$  (0,01N)**

-La Masse molaire de  $Na_2S_2O_3$  est : 158,11 g/mol

-Le volume est 100 ml = 0,1 L

-La Normalité = la Concentration Molaire ( $Na_2S_2O_3$  est un monoacide)

Donc : La concentration de la solution est  $C = 0,01$  mol/l

-La masse de thiosulfate de sodium que pesée est :

$$m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = M \cdot V \cdot C = 158,11 \times 0,1 \times 0,01 = 0,15 \text{ g}$$

Nous pesons 0,15g de thiosulfate de sodium solide à l'aide d'une balance de précision, ensuite nous dissolvons la masse dans un volume de 100 ml d'eau distillée chaude pour obtenir la solution souhaitée.

#### **b. Préparation de la solution d'iodure de potassium (KI)**

-La Masse molaire de (KI) est : 166,0028 g/mol

-Le volume est 12 ml = 0,012 L

-La concentration de la solution est 3 mol/ l

-Donc la masse d'iodure de potassium que nous devons peser est :  $m(\text{KI}) = M \cdot V \cdot C = 166,0028 \times 0,012 \times 3 = 5,97\text{g}$

Nous pesons 5,97g d'iodure de potassium solide à l'aide d'une balance de précision, ensuite nous dissolvons la masse dans un volume de 12 ml d'eau distillée pour obtenir la solution souhaitée.

#### **c. Préparation de la solution d'amidon de pomme de terre (indicateur coloré)**

-Préparer de l'eau distillée chaude dans une fiole ensuite ajouter une cuillère d'amidon de pomme de terre puis mettre dans l'agitateur magnétique pendant une minute.

#### **d. Essai à blanc**

-Mélanger 10 ml de chloroforme avec 15 ml d'acide acétique avec 1ml de solution d'Iodure de potassium

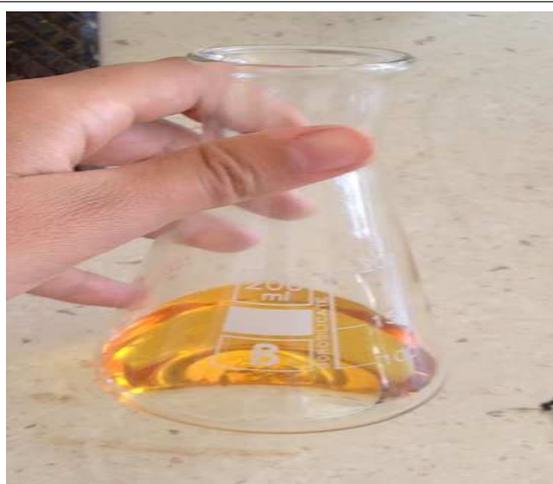
-Agiter 1min puis l'erlenmeyer est mis à l'obscurité pendant 5min

-Rajouter 75ml d'eau distillée après l'agitation

-Rajouter quelques gouttes d'amidon (**figure 32**).

-Titrer avec du thiosulfate de sodium (0,01) jusqu'à la disparition de la couleur jaune (**figure 33**).

-Noter le volume de thiosulfate de sodium utilisé ( $V_0$ )



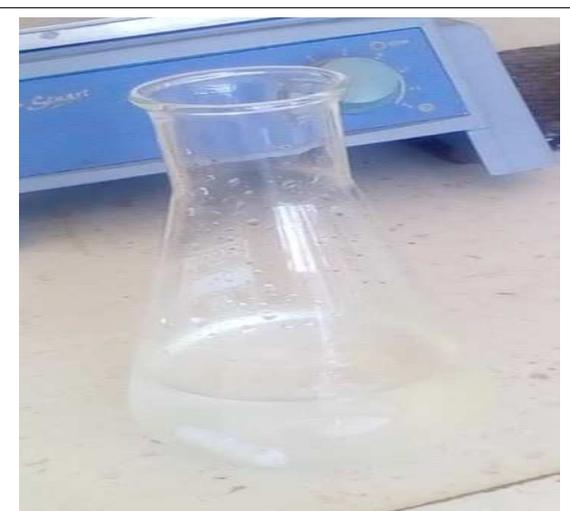
**Figure 32** : Indice de peroxyde, essai à blanc avant le titrage



**Figure 33** : Indice de peroxyde, essai à blanc après le titrage

**e. Essai avec la matière grasse**

- Mélanger 2 g de HFU dans un erlenmeyer de 250ml avec 10ml de chloroforme, 15 ml d'acide acétique et 1ml de solution d'Iodure de potassium
- Agiter 1min et mettre l'erlenmeyer à l'obscurité pendant 5min
- Rajouter 75ml d'eau distillée après l'agitation
- Rajouter quelques gouttes d'amidon
- Titre avec du thiosulfate de sodium (0,01)
- Noter le volume ( $V_1$ )
- La couleur de la solution devient transparente tout en l'exposant à la lumière (**figure 34**)
- Refaire la même expérience avec le biodiesel



**Figure 34** : solution titrée après l'exposition à la lumière.

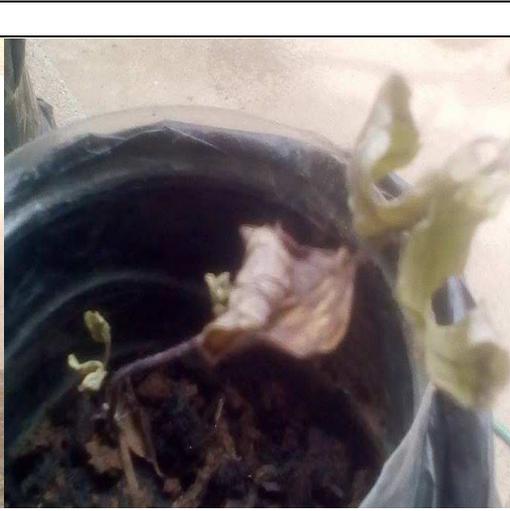
# *Résultats et discussion*

1. Détermination de l'effet des huiles de friture usagées sur des plantes cultivées.

Les résultats obtenus sont repris dans les figures ci-dessous.

1.1. Observations de *Mentha spicata*

	Figure				
1 <sup>ème</sup> semaine					
	Témoin	E. n°01	E. n°02	E. n°03	E. n°04
2 <sup>ème</sup> - 4 <sup>ème</sup> semaines					
	Témoin	E. n°01	E. n°02	E. n°03	E. n°04
5 <sup>ème</sup> semaine					
	E. n°02		E. n°04		

<p>6<sup>ème</sup> semaine</p>	 <p>E. n°03</p>	 <p>E. n°04</p>
<p>7<sup>ème</sup> et 8<sup>ème</sup> semaines</p>	 <p>E. n°02</p>	 <p>E. n°04</p>
<p>9<sup>ème</sup> et 10<sup>ème</sup> semaines</p>	 <p>E. n°02</p>	 <p>E. n°04</p>



**Figure 35 :** Changement de *Mentha spicata* lors de l'expérience.

D'après la figure 35, nous remarquons que les quatre (04) échantillons de *Mentha spicata* présentent une sensibilité remarquable et importante après le déversement de l'HFU dans des pots, suivant le protocole cité antérieurement.

Cette sensibilité s'accroît en fonction du temps par :

- 1- Diminution de la croissance des quatre (04) échantillons selon le nombre des feuilles et la longueur de leurs tiges par rapport à la plante témoin.
- 2- L'apparition de tâches brunâtres, blanchâtres ou noires sur les feuilles.
- 3- Jaunissement de leurs feuilles.
- 4- Durcissement de la tige de bas vers le haut avec modification de la couleur à partir du marron foncé vers le noir.
- 5- Séchage et rétrécissement des feuilles et de la tige.
- 6- Mort de la plante.

### 1.1.2. Suivi de l'apparition des tâches sur les feuilles de *Mentha Spicata*

Durant toute l'expérience, les feuilles présentent des tâches brunes, blanches ou noires ont été dénombrées (**annexe 3**) afin de comparer la sensibilité des quatre échantillons par rapport au témoin (**figure 36**).

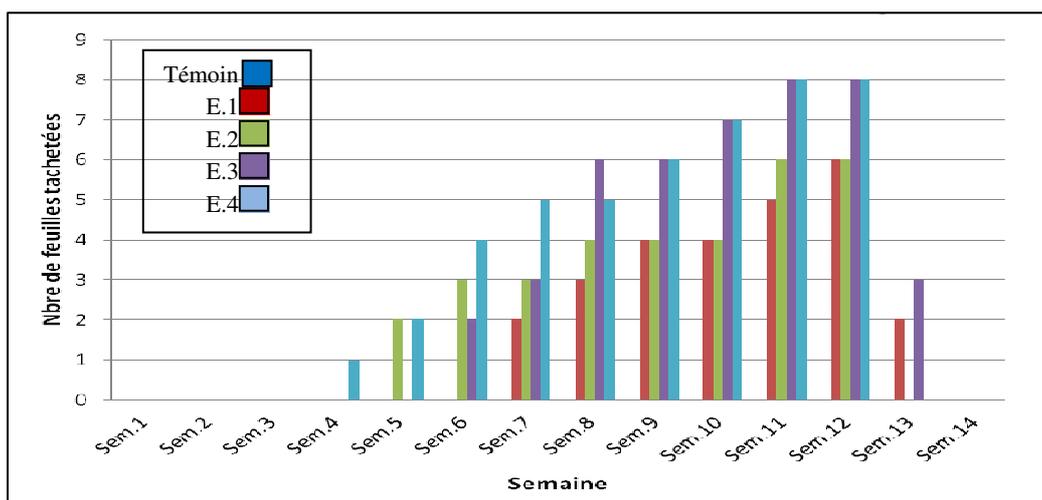


Figure 36 : Variation de nombre des feuilles tachetées de tous les échantillons de *Mentha Spicata*.

Ces données nous renseignent que le témoin ne présente aucune stimulation contre l’HFU au niveau de ses feuilles, sa croissance est normale alors que les autres échantillons présentent de différentes tâches sur leur feuilles.

Ainsi, nous remarquons, que l’échantillon n°04 est le premier affecté par l’effet de l’HFU dès la 4<sup>ème</sup> semaine, suivi de l’échantillon n°02 à la 5<sup>ème</sup> semaine, puis l’échantillon n°03 à la 6<sup>ème</sup> semaine et enfin l’échantillon n°01 à la 7<sup>ème</sup> semaine, cela nous explique que la quantité de l’HFU (10ml) influence plus rapidement sur la menthe que son nombre de déversements par semaine.

### 1.1.3. Suivi du nombre de feuilles *Mentha Spicata*

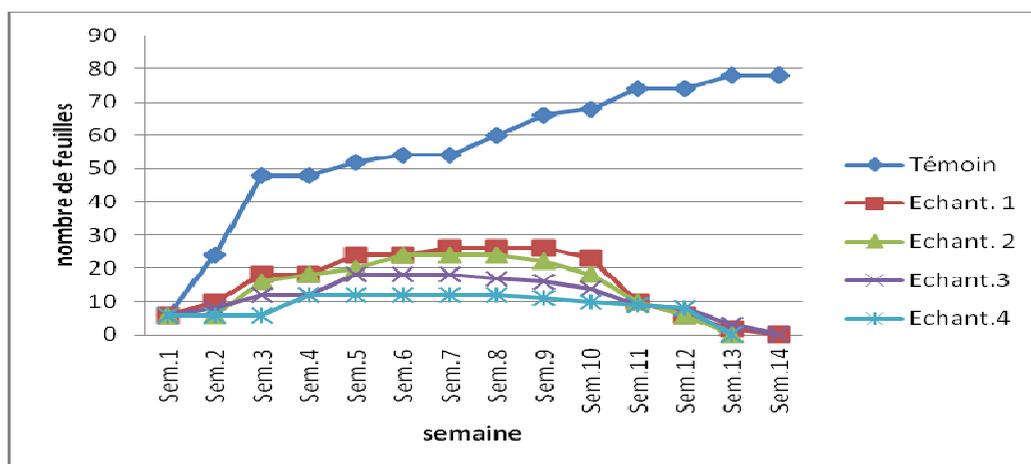


Figure 37 : Variation du nombre des feuilles de *Mentha spicata*.

Les résultats présentés par le graphe et le tableau (annexe 4), nous renseignent que la croissance des feuilles pour les différents échantillons, est caractérisée par :

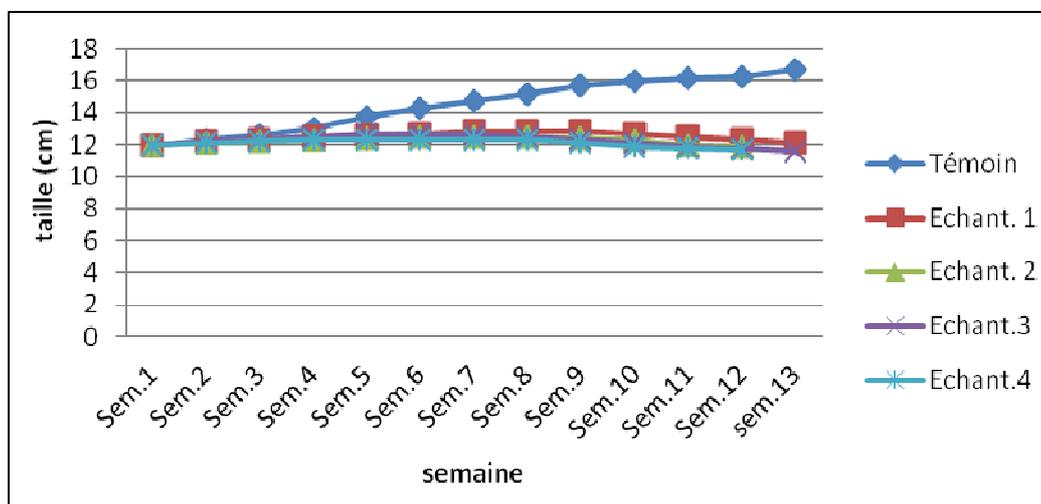
1- Une croissance de feuilles retardée pour l’échantillon n°02 et n°04 dont l’augmentation du nombre de feuilles débute à la 3<sup>ème</sup> semaine pour l’échantillon n°02 et à la 4<sup>ème</sup> semaine pour l’échantillon n°04 par contre celle de témoin commence dès la 2<sup>ème</sup> semaine même chose pour l’échantillon n°01 et n°03,

ce qui nous permet de confirmer l'idée précédente que la quantité de l'HFU utilisée agit plus rapidement que son nombre de diversement.

2- La croissance des feuilles de tous les échantillons est caractérisée par trois (03) phases ; la phase de croissance, plusieurs phases de stabilisation ensuite une phase de croissance pour l'échantillon témoin et une phase de décroissance pour les quatre (04) autres échantillons, dont :

-Les phases de stabilisation chez les quatre (04) échantillons viennent suite à l'apparition des bourgeons puis leur transformation en feuilles ce qui augmente leur nombre jusqu'à l'apparition d'une phase de décroissance dont les feuilles tombent après leur rétrécissement, contrairement aux phases de stabilisation chez le témoin suite à l'apparition des bourgeons d'où ils se transforment en feuilles qui est la phase de croissance.

#### 1.1.4. Suivi de la taille *Mentha Spicata*



**Figure 38 :** Variation de la taille de *Mentha spicata*.

D'après ces données (**annexe 5**), nous constatons que la variation de la taille des quatre (04) échantillons se caractérise pas trois (03) phases : la phase de croissance, de stabilisation et de décroissance jusqu'à la mort de la menthe par contre le témoin passe uniquement par une phase de croissance à partir de la 1<sup>ère</sup> semaine jusqu'à la 13<sup>ème</sup> semaine.

##### **Pour l'échantillon n° 01 :**

La phase de croissance dure sept semaines (de la 1<sup>ère</sup> jusqu'à la 7<sup>ème</sup> semaine)

La phase de stabilisation dure trois semaines (de la 7<sup>ème</sup> jusqu'à la 9<sup>ème</sup> semaine)

La phase de décroissance dure quatre semaines (de la 9<sup>ème</sup> jusqu'à la 13<sup>ème</sup> semaine)

##### **Pour l'échantillon n° 02 :**

La phase de croissance dure six semaines (de la 1<sup>ère</sup> jusqu'à la 6<sup>ème</sup> semaine)

La phase de stabilisation dure trois semaines (de la 6<sup>ème</sup> jusqu'à la 8<sup>ème</sup> semaine)

La phase de décroissance dure quatre semaines (de la 8<sup>ème</sup> jusqu'à la 12<sup>ème</sup> semaine)

**Pour l'échantillon n° 03 :**

La phase de croissance dure cinq semaines (de la 1<sup>ère</sup> jusqu'à la 5<sup>ème</sup> semaine)

La phase de stabilisation dure trois semaines (de la 5<sup>ème</sup> jusqu'à la 7<sup>ème</sup> semaine)

La phase de décroissance dure six semaines (de la 7<sup>ème</sup> jusqu'à la 13<sup>ème</sup> semaine)

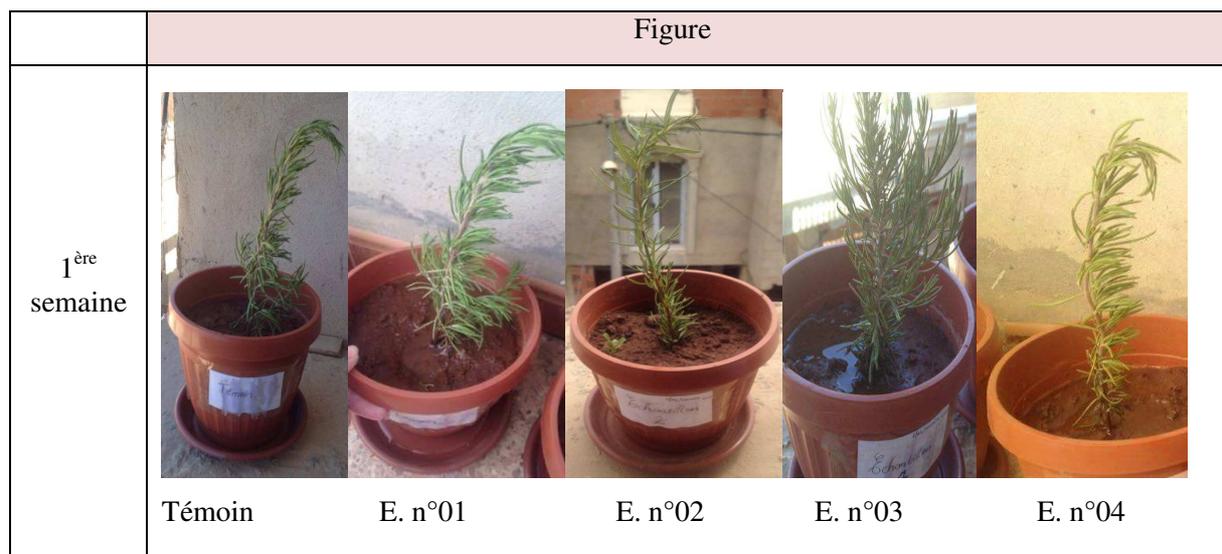
**Pour l'échantillon n° 04 :**

La phase de croissance dure quatre semaines (de la 1<sup>ère</sup> jusqu'à la 4<sup>ème</sup> semaine)

La phase de stabilisation dure quatre semaines (de la 4<sup>ème</sup> jusqu'à la 8<sup>ème</sup> semaine)

La phase de décroissance dure six semaines (de la 8<sup>ème</sup> jusqu'à la 12<sup>ème</sup> semaine)

Les quatre (04) échantillons passent par une phase de croissance dont leur taille augmente puis une deuxième phase de stabilisation caractérisée par le durcissement de leurs tiges et leur coloration en brun foncé. La dernière phase est la décroissance, caractérisée par le rétrécissement de la plante jusqu'à sa mort.

**1.2. Observations de *Rosmarinus officinalis* L.**

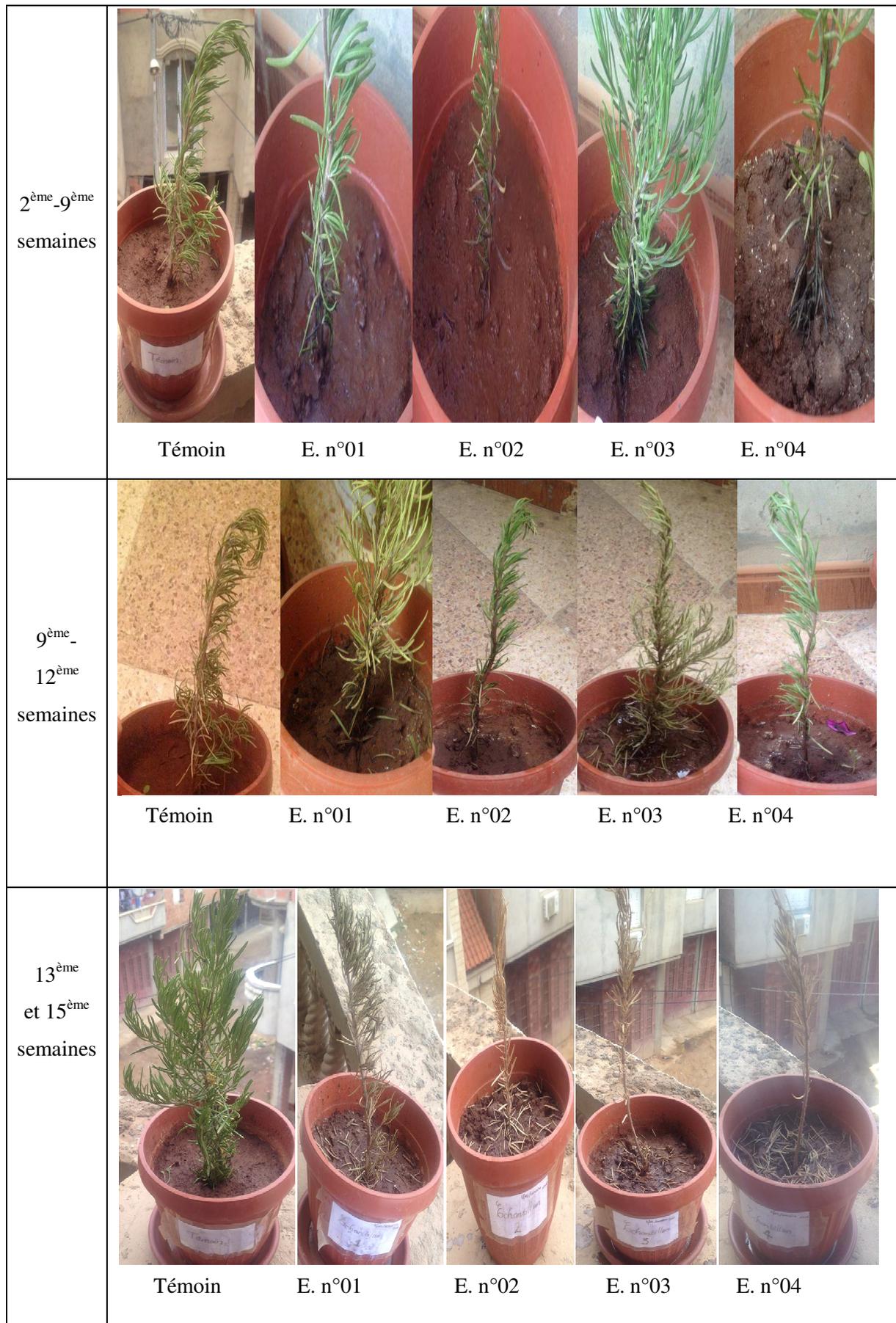


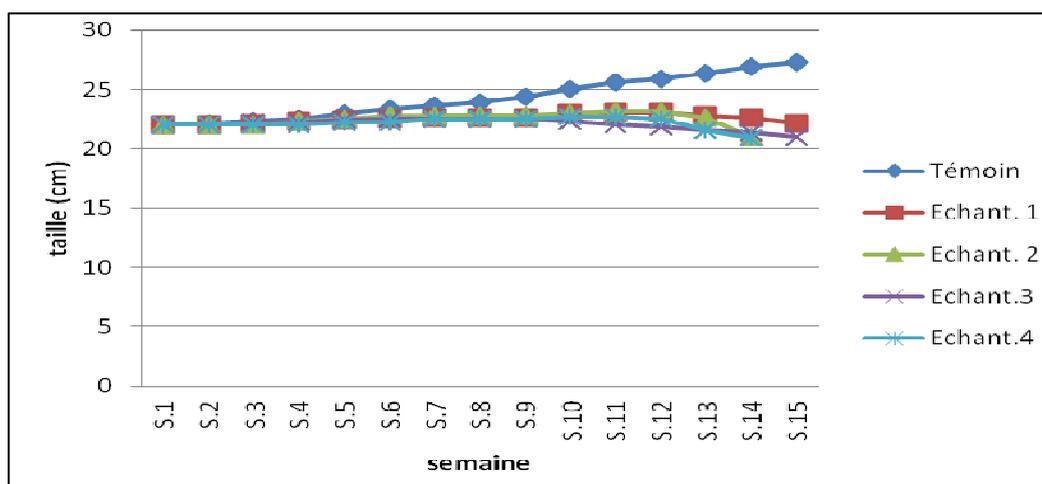
Figure 39 : Changement de *Rosmarinus officinalis L.* lors de l'expérience.

Nous remarquons que les quatre échantillons de *Rosmarinus officinalis* L., se manifestent rapidement dès la 2<sup>ème</sup> semaine, qui se traduit comme suit :

- 1- Coloration de la base de la tige puis les feuilles en noire de bas vers le haut.
- 2- Durcissement et coloration de la tige en marron foncé puis en noir.
- 3- Les feuilles deviennent sèches et caduques.
- 4- Mort de la plante.

### 1.2.1. Suivi de la taille de *Rosmarinus officinalis* L.

Durant la période de l'expérimentation, une mesure de la hauteur des échantillons est réalisée chaque semaine (annexe 6).



**Figure 40 :** Variation de la taille de *Rosmarinus officinalis* L.

D'après les résultats obtenus, nous constatons que la variation de la taille des quatre échantillons se caractérise par trois phases : une phase de croissance, plusieurs phases de stabilisation et une phase de décroissance jusqu'à la mort de cette plante. Par contre l'échantillon témoin ne contient qu'une seule phase de croissance.

#### Pour l'échantillon n°01 :

La 1<sup>ère</sup> phase de stabilisation dure trois semaines (de la 7<sup>ème</sup> jusqu'à la 9<sup>ème</sup> semaine)

La 2<sup>ème</sup> phase de stabilisation dure deux semaines (de la 11<sup>ème</sup> jusqu'à la 12<sup>ème</sup> semaine)

La phase de décroissance dure sept semaines (de la 12<sup>ème</sup> jusqu'à la 15<sup>ème</sup> semaine)

#### Pour l'échantillon n°02 :

La 1<sup>ère</sup> phase de stabilisation dure quatre semaines (de la 6<sup>ème</sup> jusqu'à la 9<sup>ème</sup> semaine)

La 2<sup>ème</sup> phase de stabilisation dure deux semaines (de la 11<sup>ème</sup> jusqu'à la 12<sup>ème</sup> semaine)

La phase de décroissance dure trois semaines (de la 12<sup>ème</sup> jusqu'à la 14<sup>ème</sup> semaine)

#### Pour l'échantillon n°03 :

La 1<sup>ère</sup> phase de stabilisation dure deux semaines (de la 3<sup>ème</sup> jusqu'à la 4<sup>ème</sup> semaine)

La 2<sup>ème</sup> phase de stabilisation dure quatre semaines (de la 6<sup>ème</sup> jusqu'à la 9<sup>ème</sup> semaine)

La phase de décroissance dure six semaines (de la 9<sup>ème</sup> jusqu'à la 15<sup>ème</sup> semaine)

**Pour l'échantillon n°04 :**

La 1<sup>ère</sup> phase de stabilisation dure deux semaines (de la 5<sup>ème</sup> jusqu'à la 6<sup>ème</sup> semaine)

La 2<sup>ème</sup> phase de stabilisation dure trois semaines (de la 7<sup>ème</sup> jusqu'à la 9<sup>ème</sup> semaine)

La 3<sup>ème</sup> phase de stabilisation dure deux semaines (de la 10<sup>ème</sup> jusqu'à la 11<sup>ème</sup> semaine)

La phase de décroissance dure quatre semaines (de la 11<sup>ème</sup> jusqu'à la 14<sup>ème</sup> semaine)

Nous remarquons qu'à chaque fois les quatre échantillons passent par plusieurs phases de stabilisation successives ou discontinues par des phases de croissance, ce qui nous permet de déduire que l'espèce en question présente un caractère de résistance à l'HFU.

**2. Synthèse du biodiesel.****2.1. Rendement de la réaction de transesterification**

Le rendement du biodiesel est égal à :

$\eta$  = la masse expérimentale du biodiesel / la masse théorique du biodiesel.

-Théoriquement 1 kg d'huile donne 1 kg du biodiesel par la réaction de transesterification

-La masse du biodiesel synthétisé = 830,2 g = 0.8302 kg

A.N :  $\eta = 0.8302 / 1 = 0,8302 = 83,02 \%$

Donc : Dans 1 kg d'HFU nous obtenons 0.8302 kg du biodiesel.

**2.2. Paramètres physiques****A. Densité**

La densité est calculée (**annexes 7**) et résumée dans le tableau ci-dessous (**tableau 5**) en les comparant avec la norme européenne du biodiesel EN 14214 (**annexe 8**) et celle du diesel.

**Tableau 5** : Densité des deux échantillons étudiés, avec la norme européenne du biodiesel (EN 14214) et la densité du diesel fossile.

	HFU	Biodiesel	EN 14214	Diesel
Densité	0.978	0.842	0.860-0.900	0.820-0.850

D'après le tableau, nous remarquons que la densité du biodiesel est inférieure à celle de l'HFU car elle fait référence à leur masse volumique par rapport à celle de l'eau qui est égale à 1, dont :  $d = \rho_1 / \rho_2$  (soit d : la densité,  $\rho_1$  : la masse volumique de fluide et  $\rho_2$  : la masse volumique de l'eau), donc la densité augmente avec l'augmentation de la masse volumique du fluide.

La densité du biodiesel synthétisé est proche aux normes européennes du biodiesel 14214, ainsi il est dans l'intervalle du diesel fossile donc nous avons presque la même mesure de poids (masse volumique) des deux fluides.

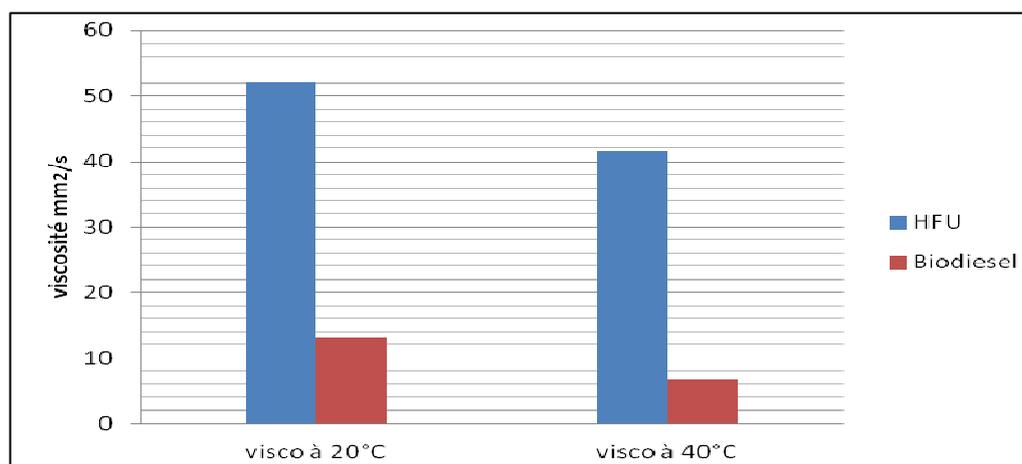
La densité de carburant est une propriété clé qui affecte les performances du moteur et les émissions polluantes. Lorsque la masse volumique du diesel est élevée, la quantité d'énergie délivrée à pleine puissance est importante. Pour cela, une limite maximale à la masse volumique est fixée, afin de réduire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

### B. Viscosité

La viscosité est calculée (**annexe 9**) et résumée dans le tableau ci-dessous (**tableau 6**) en les comparant avec la norme européenne du biodiesel (EN 14214) et celle du diesel fossile.

**Tableau 6 :** Viscosité des deux échantillons étudiés avec la Norme Européenne du biodiesel (EN 14214) et la viscosité du diesel fossile.

	HFU	Biodiesel	Norme Euro	Diesel fossile
viscosité à 20°C (mm <sup>2</sup> /s)	52,05	13,05	/	/
viscosité à 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	41,61	6,9	3,50-5	2-4.5



**Figure 41 :** Variation de la viscosité de l'HFU et de biodiesel en fonction de la température.

D'après les résultats de tableau et de la figure, nous remarquons que la viscosité de l'HFU à 40°C est très élevée par rapport à celle de diesel ce qui empêche l'utilisation des HFU directement comme carburant, mais après la transestérification la viscosité est diminuée (la viscosité à 40°C de biodiesel est 6 fois inférieure à celle d'HFU), Car elle sépare le glycérol de la molécule triglycéride et forme des esters d'acides gras (biodiesel) plus fluides que les lipides originaux et donc plus convenables que l'HFU et pour s'adaptent aux moteurs diesel cela nécessite encore une diminution à l'ordre de 2.4 mm<sup>2</sup>/s au minimum.

Pour un moteur Diesel, il est nécessaire que le carburant ne soit pas trop visqueux sous peine d'augmenter les pertes de charge dans la pompe et les injecteurs, de réduire la pression d'injection et

de détériorer la finesse de pulvérisation, ce qui affecterait finalement le processus de combustion. À l'inverse, une viscosité insuffisante pourrait provoquer le grippage de la pompe d'injection.

### C. Autres paramètres physiques

Le point de congélation, pouvoir calorifique supérieur, point d'éclair et l'intervalle de distillation sont calculés (**annexe 10**) et résumés dans le tableau ci-dessous (**tableau 7**) en les comparant avec les normes européennes du biodiesel (EN 14214) et celles du diesel fossile.

**Tableau 7** : Paramètres physiques des HFU et du biodiesel avec les normes EN 14214 et les normes du diesel fossile

	HFU	Biodiesel	Normes	Diesel
Point de congélation (°C)	-11	-09	/	/
Point d'éclair	300	110	Min101	<50
Pouvoir calorifique supérieur	40.48	47.02	/	/
Intervalle de distillation	/	P <sub>i</sub> =280 °C P <sub>F</sub> =315 °C	/	P <sub>i</sub> =150°C P <sub>F</sub> = 380°C

D'après le tableau ci-dessus, nous constatons, que le biodiesel se congèle plus rapidement que l'HFU, dont il se congèle à -09°C ce qui génère un problème sérieux surtout dans les pays froids ou dans les saisons froides dont le carburant diesel doit traverser facilement un filtre à mailles très fines (quelques micromillimètres) avant de pénétrer dans la pompe à injection. Donc on doit prendre en considération les caractéristiques à froid du carburant (point de congélation)

Nous remarquons que le point d'éclair de l'HFU est supérieur à celui de biodiesel, et ce dernier est supérieur 2 fois que le diesel, ce qui explique que l'HFU est moins inflammable que le biodiesel qui est à son tour moins inflammable que le diesel ; puisque plus une substance est inflammable plus son point d'éclair est bas. C'est un paramètre de sécurité plus que le point d'éclair est élevé plus il est garanti au stockage.

Pour le pouvoir calorifique supérieur, celui du biodiesel est supérieur à celui de l'HFU car cet indice mesure le rendement de chaleur de combustion, sachant que plus un fluide est inflammable plus son pouvoir calorifique est supérieur. La valeur calorifique a une relation inversement proportionnelle avec les degrés d'insaturation.

L'intervalle de distillation donne des renseignements importants sur la composition des distillats et leur comportement pendant le stockage et l'utilisation, et la vitesse de leur évaporation pour contrôler la formation de vapeurs qui pourraient devenir explosives en présence d'air ou s'échapper dans l'atmosphère tels que : les composés organiques volatils (COV), nous remarquons que le biodiesel est un produit peu moins volatil que le diesel fossile. Donc il est plus contrôlable.

L'intervalle de distillation peut distinguer les principaux types de carburants (**annexe 11**) dont le biodiesel et le diesel rentrent dans la catégorie des distillats moyens d'où l'intervalle de distillation s'étend, à pression atmosphérique, entre 150°C et 400°C.

### 3. Paramètres chimiques

Les résultats de l'indice d'acidité et de l'indice de peroxyde sont calculés (**annexe 12**) et résumés dans le tableau ci-dessous (**tableau 8**)

**Tableau 8** : Indice d'acide et de peroxyde pour les deux échantillons étudiés

	HFU	Biodiesel
IA (mg KOH/g )	0.31	0.51
IP (mg KOH/g)	19	10

Ce tableau nous renseigne sur l'indice d'acidité du biodiesel qui est supérieur à celui de l'HFU, car le premier contient plus d'acides gras libres que le deuxième. La teneur en acides libres des corps gras augmente en fonction du temps non seulement suite à la réaction d'hydrolyse des HFU mais aussi à la transesterification causant la séparation des liaisons des triglycérides et formation du glycérol et d'acides gras libres, d'où le résultat obtenu.

Pour l'indice de peroxyde, il est plus élevé pour l'HFU que le biodiesel contrairement à l'indice d'acide. Ce qui nous donne une idée sur la présence d'hydro-peroxydes qui sont des composés primaires d'oxydation, qui proviennent de la friture et du stockage d'huile.

D'après l'ensemble des résultats obtenus, nous constatons que la réaction de transesterification a permis la diminution d'importants paramètres physico-chimiques: la densité, la viscosité, le point de congélation, le point d'éclair et l'indice de peroxyde.

# *CONCLUSION*

# CONCLUSION

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

La transesterification est un procédé chimique dans lequel une huile végétale ou animale est mélangée à un alcool en présence d'un catalyseur pour obtenir de l'ester alkylique d'huile végétale ou animale communément appelé le biodiesel

L'objectif de ce travail est de démontrer l'effet de l'HFU sur deux plantes aromatiques choisies et pouvoir valoriser ces HFU en biodiesel comme substituant au diesel fossile.

Les premiers résultats de l'étude indiquent que les deux espèces étudiées présentent une différence de sensibilité et de résistance contre l'HFU dont :

- *Mentha spicata*, présente une stimulation lente qui varie selon la quantité de l'HFU versée. Plus la quantité déversée est élevée plus la stimulation est rapide et importante. Elle présente une seule phase de stabilisation caractérisée par l'apparition de taches brunes, blanchâtre ou/et noir sur les feuilles, leur jaunissement avec durcissement et la coloration de la tige en brun foncée, puis vient la phase de décroissance caractérisée par la diminution de la taille de la plante suite au rétrécissement, provoquant sa mort.

- *Rosmarinus officinalis L.*, présente une stimulation rapide à l'HFU mais elle est caractérisée par un comportement résistant présenté par plusieurs phases de stabilisation et de croissance mais au-delà de plusieurs semaines, elle s'assèche avec brunissement des feuilles et la tige devient très rigide, ce qui provoque sa mort.

Concernant La réaction de transesterification, elle diminue les paramètres physico chimiques importants du l'HFU comme: la densité, la viscosité, le point de congélation, le point d'éclair et l'indice de peroxyde.

Vu le manque de toutes les valeurs nécessaires pour la comparaison entre le biodiesel synthétisé et le diesel fossile, nous nous sommes limité à la comparaison de certains paramètres cruciaux à savoir : la densité, la viscosité, le point d'éclair et l'intervalle de distillation d'où le biodiesel synthétisé peut être utilisé comme substituant au diesel fossile par la diminution de sa viscosité de 6,9 à 4.5 mm<sup>2</sup>/s et son point de congélation mais n'empêche qu'il peut être utilisé comme un carburant sans modification dans le domaine du machinisme agricole (tracteurs, moissonneuse-batteuses, etc.) et aussi comme un fuel domestique (chauffage).

Pour l'utilisation du biodiesel dans les voitures à pompe diesel nous devons assurer quelques modifications afin de diminuer le point de congélation du biodiesel, en ajoutant certains additifs chimiques. Concernant la diminution de sa viscosité, elle peut s'effectuer par d'autres méthodes, soit de le réchauffer, soit d'ajouter un produit léger par exemple de l'alcool ou de l'utiliser en mélange « diesel-biodiesel » qui présente l'inconvénient d'utiliser du diesel de manière continue.

Ce sont toutes ces méthodes qui varient d'un moteur à un autre. C'est pour cela que des tests doivent être effectués afin d'arriver à l'objectif visé d'avoir un produit qui émet un minimum de fumées noires, sans odeur, et sans bruit du moteur.

# *RECOMMENDATIONS*

# ***RECOMMANDATIONS***

1. Les huiles de friture usagées génèrent des effets toxiques sur la vie floristique en générale c'est pour cela nous devons :

a-Interdire le rejet de ces huiles dans la nature.

b-Interdire leur utilisation comme un engrais naturel car elles se diffèrent des huiles végétales pures.

c-Procéder à une collecte sélective de ces huiles pour les envoyer vers une filière de valorisation.

d- Imposer une classification de ces déchets et leur mode d'élimination et de traitement en Algérie suivant la directive européenne en exigeant des taxes à leurs détenteurs pour le non respect à la réglementation.

2. L'utilisation du biodiesel synthétisé a partir de la transesterification des huiles de friture usagées soulève quelques problèmes dans le moteur diesel dus à la différence des propriétés physiques étudiées (la viscosité et le point de congélation) entre le biodiesel et le diesel fossile, à cet effet, nous suggérons :

a- La diminution de la viscosité du biodiesel de  $6.9 \text{ mm}^2 / \text{s}$  vers  $4,5$  à  $5 \text{ mm}^2 / \text{s}$ , en envisageant trois méthodes, soit de le réchauffer, soit d'ajouter un produit léger par exemple de l'alcool ou de l'utiliser en mélange « diesel – biodiesel »

Les plus favorables sont la première et la deuxième grâce à leur facilité de mise en œuvre, car le mélange diesel - biodiesel présente quant à lui l'inconvénient d'utiliser du diesel de manière continue. Afin de réchauffer le biodiesel, il suffit d'augmenter la température de fin de compression du cycle du moteur. Plusieurs solutions sont envisageables :

a.1-La première consiste à jouer sur les paramètres d'avance à l'injection. C'est une méthode simple et non coûteuse. En effet, si l'on retarde l'avance à l'injection, la durée de compression est plus longue, d'où une élévation de température en fin de compression. Aussi plus le moteur tourne lentement plus il est chargé et chaud, ces derniers reflètent la température interne du moteur. Il est donc intéressant de tourner à bas régime en pleine charge afin d'assurer une température dans la chambre de combustion la plus élevée possible.

a.2-Des ingénieurs du groupe MAHLE en Allemagne, ont développé un piston dans un matériau ayant des propriétés thermiques particulières, le "Ferro-therm". Ce matériau permet de garder une température suffisamment élevée pour garantir une combustion optimale, également à bas régime. C'est une méthode très intéressante à développer mais assez onéreuse étant donné qu'il faut repenser complètement le dimensionnement du piston, ce qui n'est pas rentable en petite série.

a.3-Une autre méthode pour obtenir une température convenable est la réinjection d'une certaine proportion de gaz brûlés. En effet, cette méthode permet de réchauffer l'air d'admission provoquant une augmentation de température en fin de compression. C'est une méthode tout à fait

possible grâce au fait que le moteur en charge partielle absorbe un excès d'air important qui peut être remplacé en partie par des gaz chauds d'échappement.

Ce sont toutes ces méthodes qui varient d'un moteur à un autre. C'est pour cela que des tests doivent être effectués afin d'arriver à l'objectif visé d'avoir un produit qui émet un minimum de fumées noires, sans odeur, et sans bruit du moteur.

b- Concernant le point de congélation, pour que le biodiesel se congèle plus lentement, nous pouvons proposer des additifs chimiques.

*Références  
bibliographiques*

# Références bibliographiques

- [1] Aboïna G (2009). *Production de biodiesel par transesterification alcoolique*. mémoire pour l'obtention de master génie énergétique laboratoire biomasse, énergie et biocarburant (LBEB), Burkina Faso, Ouagadougou, p8-12, p16-17.
- [2] ADEME (Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie) (2007). *Délégation régionale Franche-Comté ASCOMADE, Association des Collectivités Comtoises pour la Maîtrise des Déchets et de l'Environnement*.
- [3] Agbezo D (2011). *Adaptation d'un moteur diesel à l'utilisation d'huile végétale pure (HVP) comme carburant : application au prototype « Flexy Energy »* Mémoire pour l'obtention du master en Génie électrique, 52p.
- [4] AILE (Association d'Initiatives Locales pour l'Energie et l'Environnement) (2011). *Des substrats à l'énergie*, p2.
- [5] Aluyor E, Oboh I, Okieimen C (2009). *The effect of tertiary butyl hydroquinone on the biodegradability of palm olein*. Leonardo El. J. Pract. Technol, p14, 47, 56.
- [6] Amrani M (2007). Simulation du procédé de fabrication du biodiesel à partir des graisses jaunes. Revue des Energies Renouvelables ICRES- 07, p295.
- [7] Anonyme, Article R541-7Ar 541-11 du code de l'environnement (2016).
- [8] Anonymes, Des huiles et graisses De friture usagées en biodiesel n°1050 (2013)., Valorfrit, p4-5
- [9] Anonyme, (2007). Traitement des eaux. *Déshuilage et valorisation*, Institut Vallée Bailly Braine-l'Alleud, p5
- [10] Anonyme, Laboratoires YVES PONROY, BP1211 - 85612 MONTAIGU cedex-www.ponroy.com
- [11] Ballerini D, Alazard-toux N (2006). *Les Biocarburants, Etats de lieux, Perspectives et enjeux du développement*. Institut Français du Pétrole (IFP), France, 348p.
- [12] Beniston (1984). *Fleurs d'Algérie*. Ed. E.N.L., Alger, 359 p.
- [13] Benkadi A, Medjoudj S (2016). *Mise en valeur des huiles de cuisson*. Faculté des Sciences Appliquées Département de Génie des Procédés, UKMO, p15

- [14] Bertrand P (2007). *Huile végétale un vrai biocarburant*, Editeur Mens, 120p
- [15] Blumenthal M (1997). *The science and technology of frying*. Food Technology International, p 69-70.
- [16] Botterweck A, Verhagen H, Goldbohm R (2000). Intake of butylatedhydroxyanisole and butylatedhydroxytoluene and stomach cancer risk: *Results from analyses in the Netherlands Cohort Study*. *Food. Chem. Toxicol*, 38(7):599–605.
- [17] Bournay L, Casanave D, Delfort B, Hillion G, Chodorge J(2005). *Canalization Today*. p190-192.
- [18] Chaib F, Khenfer A (2013). *Synthèse de biodiesel par la transestérification des huiles commercialisées*. Mémoire Master Académique, Université Kasdi Marbah, Ouargla ,41p.
- [19] Chantal B (2000). *Utilisation d'huile de friture à des fins agricoles*. faculté des sciences université de Sherbrooke. Canada, p1
- [20] Colin P (2015). *Savon dossier*. Montauroux , France, page 3-4.
- [21] Corma A, Iborra S, Miquel S, Primo J (1998). Catalysts for the Production of Fine Chemicals. *Production of Food Emulsifiers, Monoglycerides, by Glycerolysis of Fats with Solid Base Catalysts*. *Journal of Catalysis*, 321p.
- [22] Crump-Wiesner H, Jennings A (1975). *Properties and effects of nonpetroleum oils*. Proceedings of the conference on prevention and control of oil pollution, San Francisco, American Petroleum Institute, Washington, p29-32.
- [23] Dallemagne G (2003). *Fluides hydrauliques méthodes d'analyses*. Transmission de puissance hydraulique et pneumatique. Techniques de l'ingénieur.
- [24] Demirbas, A. 2009 Prediction of Higher Heating Values for Biodiesels from Their Physical Properties. *Energy Sources, Part A*, 31:633–638, 2009.
- [25] Denis J, Briant J, Hipeaux J-C (1997). *Physico-chimie des lubrifiants Analyses et essais*, Ed Technip, Paris, 423 p.
- [26] Dobarganes C (1998). Formation and analysis of high molecular-weight compounds.
- [27] ENERS Energy Concept(2007). *Production mondiale de biodiesel*. Article publié sur le site: <http://www.eners.ch>.
- [28] EPA (Environmental Protection Agency) (1997). Federal register, 62 (202), pp. 54 508-54 543.

- [29] EREC (2002).Energies renouvelables et cogénération pour le développement durable en Afrique, Séminaire atelier. Les filières de conversion de la biomasse en énergie.
- [30] Fernando S, Karra P Hernandez, R (2007). *Effect of incompletely converted soybean oil on biodiesel quality*. Energy, p844–851.
- [31] Fillieres R (1995).Université Claude Bernard-Lyon1.
- [32] Florence L (2012). *Structuration Des Lipides Et Oxydation*.Actia Listral, frying fats and oils. ITERG (Institut Technique d'Etude et de Recherche sur les corps Gras).
- [33] GOLOB'S Oil Pollution Bulletin (1997). World Spill Briefs, IX (23), p7.
- [34] Gong Z (2008). *Effects of vegetable oil residue after soil extraction on physical-chemical properties of sandy soil and plant growth*. Journal Of Environmental Sciences
- [35] Gornay J (2006), Transformation par voie thermique de triglycérides et d'acides gras. *Application à la valorisation chimique des déchets lipidiques*. Thèse de doctorat en Génie des Procédés, p33-36
- [36] Gougam H, Baitech R (2003). *Recueil des travaux pratiques* .Chimie des corps gras. Boumerdes.
- [37] Graille J(1998). Réactions chimiques induites par la friture. OCL, Vol. 5, p36-40.
- [38] Groenewold J, Pico R, Watson K (1982). Comparison of BOD relationships for typical edible and petroleum oils. Journal WPCF (Water Pollution Control Facility), 54(4), p398-405.
- [39] Guide de contrôle des huiles de friture (2012).
- [40] Guide de recommandations à l'usage des conseillers des entreprises(2007), Gestion des eaux usées issues des métiers de bouche, CNIDEP (Centre National d'Innovation pour le Développement durable et l'Environnement dans les Petites entreprises).
- [41] Guide pratique (2012) .Mesure des huiles de friture, Le ministère du Commerce, Alger, p2.
- [42] Gwenaelle B (2006). Le comportement des polluants flottants en cas de déversement accidentel en eau de mer, HAL (Hyper Article en Ligne), p31-37.
- [43] Howell S (2007). *Promising Industrial Applications for Soybean Oil in the US*.
- [44] International Oil Spill Conference (1997), Fort Lauderdale, California, American Petroleum Institute, Washington D. C, p59-61.
- [45] Jean-Pierre C (2004). *Dysfonctionnements biologiques des stations d'épuration*. FNDAE (Fonds National pour le Développement des Adductions d'Eau). N°33.123p

- [46] Johan P (2013). *Définition d'un outil cartographique d'aide à la décision dans le domaine de la méthanisation*. Mémoire de Master 2 Gestion de l'Environnement, Université Rennes Haute Bretagne, p6-8
- [47] Johan S (2007). *Effect of incompletely converted soybean oil on biodiesel quality*. Energy, p844–851.
- [48] Julien B, Diane C, Margot D, Vincent M, Pierre-Alexandre P, Agathe R, François-Xavier S, Tristan V, Elise W, (2008) .*Valorisation des huiles de friture usagées par la filière biogaz*. Rapport de projet professionnel,Nancy-université INPL,p6.
- [49] Lecomte J, Pina M, Villeneuve P (2013). Huiles et corps gras des pays du sud et lipochimie, p1.
- [50] Loureiro S, Ferreira A, Soares A, Nogueira A (2005). *Evaluation of toxicity of two soils from Jales Mine (Portugal) using aquatic bioassays*. Chemosphere, p168–177.
- [51] Martial G, Oden B (2014). Technique améliorée de fabrication artisanale de savons et détergents. © CTA (Centre technique de coopération agricole et rurale) et ISF (coédition d'Ingénieurs Sans Frontières) Cameroun.p11-12
- [52] Mckelvey R, Robertson I (1980). *Effect of non-petroleum oil spills on wintering birds near Vancouver*, Marine Pollution Bulletin, 11 (6), p169-171.
- [53] Meher L, Vidya S, Dharmagadda, Naik S (2006). *Optimization of alkali catalyzed transesterification of pungamia pinnata oil for production of biodiesel*. National Library of Medicine.
- [54] Melton S, Jafar S, Sykes D, Tigriano M (1994). *Review of stability measurements for frying oils and fried food flavour*. Oil Chemical Society, p1301-1308.
- [55] Meyer C (2017). Dictionnaire des Sciences Animales.
- [56] Montagnolli R, Lopes P, Bidoia E (2009).*Applied models to biodegradation kinetics of lubricant and vegetable oils in wastewater*. Int. Biodeter, p63.
- [57] Morin O (2012). Huiles et corps gras végétaux. *Ressources fonctionnelles et intérêt nutritionnel* .ITERG - Institut des Corps Gras, France, p63.
- [58] Mudge SM (1995). *Deleterious effects from accidental spillage of vegetable oils*. Spill. 695. Science and technology Bulletin 2:187-191.
- [59] Mudge SM, Salgado MA, East J (1993). *Preliminary investigations into sunflower oil contamination following the wreck of the M.V. Kimya*. Marine Pollution Bulletin 26, 40–44.

- [60] Mudge SM, Goodchild ID, Wheeler M (1995). *Vegetable oil spills on salt marshes*. Chemistry and Ecology 10, 127-135.
- [61] Newman G, Pollock D (1973). *Organic pollution of the marine environment by pelagic fish factories in the Western Cape*. South African Journal of Science, 69, p 27-29.
- [62] OSIR (Oil Spill Intelligence Report) (1997) b. *Mystery goo in Monterey Bay oils migrating water fowl.*, XX (42), p2.
- [63] Pagliaro M, Ciriminna R, Kimura H, Rossi M, and Della C (2007). *From Glycerol to Value-Added Products*. Angew.Chem, International Edition, 46, 4434– 4440, DOI: 10.1002/anie.200604694.
- [64] Percy-Fitz P (1974). *Fish oil kills sea birds, African Wildlife*. Institute of African Ornithology, 28 (4), p24-25.
- [65] Perkins EG. (1988). *The Analysis of frying oils and fats and oils*. J. Am. Oil Chem. Soc, 65, p520-525.
- [66] Poquet J (2013) *Définition d'un outil cartographique d'aide à la décision dans le domaine de la méthanisation*. Université Rennes 2 Haute Bretagne Mémoire en ligne.73p.
- [67] Profitt CE, Devlin DJ (1998). *Are there cumulative effects in red mangroves from oil spills during seedling and sapling stages?* Ecological Applications, vol. 8, no.p1.
- [68] Ramalho VC, Jorge N (2006). *Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos*. Antioxidants used in oils, fats and fatty foods. Universidade Estadual Paulista, Rua Cristóvão Colombo, Nova vol.29 no.4 São Paulo.
- [69] Rapport de la société ENERS Ennery concept (2008).*Production mondiale de biodiesel 2017*.
- [70] Refaat AA, Attia NK, Sibak HA, El Sheltawy ST, Eldiwani GI (2008). *Production optimization and assessment quality biodiesel from waste vegetable oil*. Int. J. Environ. Science and Technology, 5(1), p75-82.
- [71] Richard R (2011). *Transestérification éthanolique d'huile végétale dans des microréacteurs*.*Transposition du batch au continu*. Institut National Polytechnique de Toulouse.
- [72] Rigger D (1997). *Edible Oils, Are They Really That Different?*. Oil Pollution Prevention; Non-Transportation Related Onshore Facilities.
- [73] Russel DJ, Carlson BA (1978). *Edible-oil pollution on Fanning Island*. Pacific Science, 32 (1), p1-15.

- [74] Sagalowicz L, Leser ME, Watzke HJ, Michel M (2006). *Monoglyceride self assembly structures as delivery vehicles*. Trends in Food Science & Technology, 17(5), p204-214.
- [75] Sahra C (2001). *Collecter et traiter les graisses pour mieux épurer l'eau*. Technoscope, p63.
- [76] Smith DW, Herunter SM (1989). *Oiseaux touchés par un déversement d'huile de colza dans le port de Vancouver*. Bulletin de lutte contre les déversements (Spill technology Newsletter), 14 (14), p3-6.
- [77] Stevenson SG, Vaisey M, Eskin N (1984). *Quality control in the use of deep frying oils*. Oil Chem. Soc, 61, p1102-1108.
- [78] Tamada S (2012). *Toxicological evaluation of vegetable oils and biodiesel in soil during the biodegradation process*. Brazilian journal of microbiology.
- [79] Tezanou J (2013). *Management QSSE analyse du management du risque chimique*. Département de gestion des risques industriels environnementaux et informationnels, p7.
- [80] Vaitilingom G (2007). *Extraction conditionnement et utilisation des huiles végétales pures carburant*. Conférence internationale. Enjeux et perspectives des biocarburants pour l'Afrique , Ouagadougou, Burkina Faso, p03.
- [81] Vasile R (2011). *Utilisation du biocarburant. Avantages et limites*, ICEMENERG - Bucarest, Roumanie.
- [82] Waïdjolbe W(2007). *Caractérisation physico-chimique des huiles végétales pour application comme biocarburant*. Mémoire de fin d'études du cycle d'ingénieur.

# Annexes

## Annexe 1 : Code 19.8.7

Journal officiel de la république algérienne n° 13, décret exécutif n° 06-104 du 29 Moharrem 1427 correspondant au 28 Février 2006 fixant la nomenclature des déchets, y compris les déchets spéciaux dangereux.

CODE DU DECHET	DESIGNATION DU DECHET	CLASSE DU DECHET	CRITERES DE DANGEROUSITE
19.8.7	Mélanges de graisse et d'huile provenant de la séparation huile/ eaux usées contenant uniquement des huiles et graisses alimentaires	S	
19.8.8	Mélanges de graisse et d'huile provenant de la séparation huile/ eaux usées autres que ceux visés à la rubrique 19.8.7	SD	Nocive

## Annexe 2 : Produits et Matériels utilisés dans la synthèse du biodiesel.

**Tableau :** Produits et Matériels utilisés dans la synthèse du biodiesel.

Produits	Matériels
-Huile de friture usagée marque (ELIO) -Méthanol -Catalyseur : Hydroxyde de potassium (KOH) -Eau distillée	-Pompe sous vide avec entonnoir, et papier filtre -Ballon à fond plat -Bécher -Ballon à bicol -Agitateur magnétique chauffant -Thermomètre -Ampoule à décanter -Réfrigérant à reflux -Evaporateur rotatif -Balance de précision

## Annexe 3 : Réparation des feuilles tachetées de *Mentha spicata*

**Tableau :** Réparation des feuilles tachetées de *Mentha spicata*.

	S.1	S.2	S.3	S.4	S.5	S.6	S.7	S.8	S.9	S.10	S.11	S.12	S.13	S.14
Témoin	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Echant. 1	0	0	0	0	0	0	2	3	4	4	5	6	2	0
Echant. 2	0	0	0	0	2	3	3	4	4	4	6	6	0	0
Echant.3	0	0	0	0	0	2	3	6	6	7	8	8	3	0
Echant.4	0	0	0	1	2	4	5	5	6	7	8	8	0	0

#### Annexe 4 : Réparation du nombre des feuilles de *Mentha spicata*

Tableau : Réparation du nombre des feuilles de *Mentha spicata*

	S.1	S.2	S.3	S.4	S.5	S.6	S.7	S.8	S.9	S.10	S.11	S.12	S.13	S.14
Témoin	6	24	48	48	52	54	54	60	66	68	74	74	78	78
Echant. 1	6	10	18	18	24	24	26	26	26	23	10	6	2	0
Echant. 2	6	6	16	18	20	24	24	24	22	18	10	6	0	
Echant.3	6	8	12	12	18	18	18	17	16	14	9	8	3	0
Echant.4	6	6	6	12	12	12	12	12	11	10	9	8	0	

#### Annexe 5 : Réparation de la taille des échantillons de *Mentha spicata*

Tableau : Réparation de la taille des échantillons de *Mentha spicata*.

	S.1	S.2	S.3	S.4	S.5	S.6	S.7	S.8	S.9	S.10	S.11	S.12	S.13
Témoin	12	12,3	12,6	13	13,8	14,3	14,7	15,2	15,7	16	16,2	16,3	16,7
Echant. 1	12	12,2	12,3	12,5	12,6	12,7	12,9	12,9	12,9	12,7	12,5	12,3	12,1
Echant. 2	12	12,1	12,2	12,3	12,4	12,5	12,5	12,5	12,4	12,3	12	11,9	
Echant.3	12	12,2	12,3	12,5	12,7	12,7	12,7	12,5	12,3	12,1	11,9	11,8	11,6
Echant.4	12	12,1	12,2	12,3	12,3	12,3	12,3	12,3	12,1	11,9	11,8	11,7	

#### Annexe 6 : Réparation de la taille des échantillons de *Rosmarinus officinalis* L.

Tableau : Réparation de la taille des échantillons de *Rosmarinus officinalis* L.

	S.1	S.2	S.3	S.4	S.5	S.6	S.7	S.8	S.9	S.10	S.11	S.12	S.13	S.14	S.15
Témoin	22	22,1	22,3	22,5	23	23,4	23,6	23,9	24,4	25	25,6	25,9	26,4	26,9	27,3
Echant. 1	22	22	22,1	22,3	22,4	22,5	22,6	22,6	22,6	23	23,1	23,1	22,8	22,6	22,1
Echant. 2	22	22	22	22,3	22,5	22,8	22,8	22,8	22,8	23	23,2	23,2	22,6	21	
Echant.3	22	22	22,2	22,2	22,4	22,5	22,5	22,5	22,5	22,3	22	21,9	21,6	21,4	21
Echant.4	22	22	22	22	22,2	22,2	22,5	22,5	22,5	22,7	22,7	22,5	21,6	20,9	

#### Annexe 7 : Calcul de la densité

La densité d'un fluide est :  $d = m_L/m_e$  ( $m_L = M_L - M_V$  et  $m_e = M_e - M_V$ ).

Soit :  $M_L$  : La masse de pycnomètre rempli de liquide jusqu'au trait de jauge

$M_e$ : La masse de pycnomètre rempli d'eau distillée jusqu'au trait de jauge

$M_V$  : La masse de pycnomètre vide et sec.

-Pour l'HFU : Le masse de pycnomètre rempli :  $M_{L1} = 17.9$  g

La masse de pycnomètre vide :  $M_V = 12.49$ g

Donc :  $m_{L1} = M_{L1} - M_V$

$m_{L1} = 17.9 - 12.49$

$$m_{L1} = 5.41 \text{ g}$$

Le masse de pycnomètre rempli d'eau distillée :  $M_e = 18.02 \text{ g}$

$$\text{Donc : } m_e = M_e - M_v$$

$$m_e = 18.02 - 12.49$$

$$m_e = 5.53 \text{ g}$$

$$\text{Donc : } d = m_l / m_e$$

$$d = 5.41 / 5.53$$

$$d = 0.978$$

-Pour le biodiesel : La masse de pycnomètre rempli :  $M_{L2} = 17.15 \text{ g}$

$$\text{Donc : } m_{L2} = M_{L2} - M_v$$

$$m_{L2} = 17.15 - 12.49$$

$$m_{L2} = 4.66 \text{ g}$$

$$\text{Donc : } d = m_l / m_e$$

$$d = 4.66 / 5.53$$

$$d = 0.842$$

## Annexe 8 : Norme Européenne EN 14214 du biodiesel

Tableau : Norme Européenne EN 14214 du biodiesel.

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

## Annexe 9 : Calcul de la viscosité

La viscosité est déterminée par la formule suivante :  $v = C \times t$

Soit :  $v$  : La viscosité cinématique, en Cst.

$C$  : La constante d'étalonnage du viscosimètre, en Cst/s, d'où :  $C$  de viscosimètre utilisée est égale à = 0.03 Cst/s

$t$  : le temps d'écoulement, en secondes (s).

-Pour l'HFU : à 20°C, le temps d'écoulement est de 28 min 55 secs, soit 1735 secs

A 40°C, le temps d'écoulement est de 23 min 07 secs, soit 1387 secs

-Pour le biodiesel : à 20°C le temps d'écoulement est de 7 min 15 sec, soit 435 secs

À 40°C le temps d'écoulement est de 03 min 30 sec, soit 230 secs

-A.N : Pour HFU

À 20°C :  $v = 0.03 \times 1735 = 52.05 \text{ Cst}$

Nous avons :  $1 \text{ Cst} = 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$

Donc:  $52.05 \text{ Cst} = 52.05 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$

$v = 52.05 \text{ mm}^2/\text{s}$

À 40°C :  $v = 0.03 \times 1387 = 41.61 \text{ Cst}$

Donc:  $41.61 \text{ Cst} = 41.61 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$

$v = 41.61 \text{ mm}^2/\text{s}$

-Pour le biodiesel

À 20°C :  $v = 0.03 \times 435 = 13.05 \text{ Cst}$

Donc:  $13.05 \text{ Cst} = 13.05 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$

$v = 13.05 \text{ mm}^2/\text{s}$

À 40°C:  $v = 0.03 \times 230 = 6.9 \text{ Cst}$

$6.9 \text{ Cst} = 6.9 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$

$v = 6.9 \text{ mm}^2/\text{s}$

## Annexe 10 : Calcul de pouvoir calorifique supérieur

Nous calculons le pouvoir calorifique supérieur (PCS) théoriquement à partir de la viscosité  $\mu$  (à 20°C) déduit plus haut.

Donc : Pour l'huile végétale :  $\text{PCS} = 0.0467 (\mu) + 38.052$

A.N :  $\text{PCS} = 0.0467 \times 52.05 + 38.052$

$\text{PCS} = 40.48$

Pour le biodiesel :  $\text{PCS} = 0.6154 (\mu) + 38.998$

A.N :  $\text{PCS} = 0.6154 \times 13.05 + 38.998$

$\text{PCS} = 47.02$

## Annexe 11 : Caractéristiques générales des différents types de carburants

Tableau : Caractéristiques générales des différents types de carburants

Produit	Masse volumique à 15 °C ( kg/m <sup>3</sup> )	Intervalle de distillation		Nombre d'atomes de carbone des constituants hydrocarbonés	Autres constituants organiques possibles
		Point initial ( °C )	Point final ( °C )		
GPL-C.....	510 à 580	< 0	≅ 0	3 et 4	Alcools, éthers  Dérivés d'huile végétales
Essences.....	725 à 780	30 à 35	170 à 215	4 à 10	
Carburacteur	775 à 840	140 à 150	250 à 280	9 à 13	
Gasoil et FOD	820 à 860	160 à 180	340 à 380	10 à 20	
Fuels lourds (carburants marine).....	950 à 1050	180 à 200	450	>13	

## Annexe 12 : Calcul de l'indice d'acidité et de l'indice de peroxyde

-L'IA pour l'HFU est calculé comme suit :

$$IA = [N (KOH) \times V (KOH) \times 282.5] / m \text{ liquide} \times 1000$$

$$A.N: IA = [1 \times 9 \times 282.5] / 5 \times 1000$$

$$IA = 0.31075 \text{ mg}_{KOH}/g = 31\%$$

L'IA pour le biodiesel:

$$IA = [1 \times 5.5 \times 282.5] / 5 \times 1000$$

$$IA = 0.5085 \text{ mg}_{KOH}/g = 50\%$$

-L'IP est donnée par la relation :

$$IP = (V_1 - V_0) \cdot 10 / P$$

$$\text{Pour l'HFU : A.N : } IP = (5,9 - 2,1) \times 10 / 2 = 19 \text{ meq d'O}_2/\text{kg}$$

$$\text{Pour le biodiesel : } IP = (4,1 - 2,1) \times 10 / 2 = 10 \text{ meq d'O}_2/\text{kg}$$