



National University of Agriculture
Sciences and Technologies for Sustainable Agriculture (STSA)

ISSN: 1659-5726 (Online) 1659-634X (Print) <https://www.stsa.una.bj/index.php/st>

VOLUME 4 N° 2 (ORIGINAL ARTICLE)

Optimisation Des Conditions Opératoires Pour La Production D'ester Ethylique A Partir De L'huile De Coton

Melhyas Kplé^{1*}, Wilfrid Adihou², Maurel Aza-Gnandji³, Djonoumawou Mèmèvègni Grâce Chidikofar², Gontrand Steve Sèdjro Bagan¹, Guevara Nonviho^{3,4}, Gontrand Bagan¹, Hyppolite Agadjihouédé⁴, Aristide Houngan⁴

¹Laboratoire du Génie Rural, Université Nationale d'Agriculture, 01 BP 55 Porto Novo, BENIN

²Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur et de Mathématiques Appliquées, Université Nationale des Sciences, Technologie, Ingénierie et Mathématiques BP 2282, Goho, Abomey, BENIN

³Unité de Recherche sur les Interactions Moléculaires, Laboratoire d'Etude et de Recherche en Chimie Appliquée de l'Ecole Polytechnique d'Abomey-Calavi, Université d'Abomey-Calavi (URIM / LERCA / EPAC / UAC), 01 BP 2009 Cotonou, BENIN

⁴Laboratoire de Recherche Pluridisciplinaire pour l'Enseignement Technique (LARPET), Université Nationale des Sciences Technologie Ingénierie et Mathématiques, Lokossa BP 133, BENIN.

Résumé

Une étude récente a souligné la pertinence pour les pays africains de s'intéresser aux biocarburants classiques (biodiesel, bioéthanol) dans le but de s'affranchir à moyen terme de leur dépendance énergétique. Le biodiesel est le fruit de la réaction de transestérification entre un corps gras et un alcool léger, catalysée généralement au niveau industriel par voie basique homogène. Cette étude s'intéresse particulièrement à la transestérification éthanolique par catalyse basique homogène d'huile de coton produite dans la sous-région. La méthodologie utilisée s'articule autour de trois axes principaux : l'optimisation du procédé de production d'esters éthyliques à partir de facteurs influents à partir de la méthode de plan d'expérience, la détermination de la pureté des esters par chromatographie en phase gazeuse et l'influence de la teneur en eau sur la réaction de transestérification. Ces travaux ont permis d'optimiser le procédé à partir de trois facteurs que sont : ratio molaire éthanol/huile végétale, concentration massique en catalyseur Hydroxyde de Potassium KOH, température de réaction. Ainsi, le rendement maximal de 83% correspond à R=15 :1 ; C=0,5% et T=35°C. Il a été montré par rapport à la pureté, que la présence de contaminants glycéridiques est liée avec de moins bons rendements, notamment dû aux diglycérides dont l'importance est cruciale pour la séparation de phases. A cet optimum, l'étude de l'influence de la teneur en eau entre 0% et 12%, a montré que pour de faibles teneurs en eau (<2%), le rendement diminue à 53% avant d'augmenter et de se stabiliser à 86,0% à partir de 6% d'eau. Ces résultats suscitent de l'intérêt et demandent à être approfondis pour se rapprocher de la qualité préconisée par les normes existant sur les biodiesels.

Mots clés : Biodiesel ; Esters éthyliques ; Optimisation ; Teneur en eau ; Chromatographie en Phase Gazeuse.

Corresponding author: *Melhyas KPLE*

Received in Aug 2025 and accepted in dec 2025

E-mail address: melhyask@gmail.com / melhyas.kple@una.bj

1. INTRODUCTION

Les biocarburants sont des carburants issus de la conversion énergétique de la biomasse, définie comme l'ensemble des matières organiques d'origine biologique provenant directement ou indirectement de la photosynthèse. Dans un contexte mondial marqué par la raréfaction des ressources fossiles et la nécessité de réduire les émissions de gaz à effet de serre, les biocarburants apparaissent comme une alternative énergétique stratégique, en particulier pour les pays en développement disposant d'importantes ressources agricoles (Demirbas, 2018; Marzouk, 2025).

Les biocarburants sont généralement classés en biocarburants de première génération, produits à partir de ressources alimentaires telles que les huiles végétales ou les sucres, et en biocarburants de deuxième génération, issus de la biomasse lignocellulosique et des résidus agricoles, encore en phase de déploiement technologique (Konur, 2021). Parmi les biocarburants de première génération, le biodiesel constitue l'un des substituts les plus adaptés au diesel fossile dans le secteur des transports. Son utilisation, sous forme pure ou en mélange, requiert peu de modifications des moteurs diesel existants et des infrastructures de distribution, en raison de la similitude de ses propriétés physico-chimiques avec celles du carburant conventionnel (Atabani et al., 2019). De plus, le biodiesel présente un meilleur indice de cétane, une biodégradabilité élevée et une toxicité réduite, contribuant ainsi à l'amélioration de la qualité de l'air (Zhang et al., 2022).

Le biodiesel est principalement produit par transestérification des triglycérides contenus dans les huiles végétales ou les graisses animales avec un alcool à chaîne courte, généralement le méthanol ou l'éthanol, en présence d'un catalyseur. La transestérification éthanolique suscite un intérêt croissant ces dernières années en raison du caractère renouvelable de l'éthanol, qui peut être produit localement par fermentation de biomasses agricoles, renforçant ainsi l'indépendance énergétique des pays à économie agricole (Musa, 2016; Mizik, 2021).

Les huiles végétales utilisées pour la production de biodiesel peuvent provenir de nombreuses plantes oléagineuses. En Afrique de l'Ouest, des huiles telles que celles de coton, d'arachide, de karité, de sésame ou de *Jatropha curcas* sont largement disponibles et présentent un fort potentiel pour une production durable de biodiesel à l'échelle régionale (Puniyani et al., 2019; Agoundedemba et al., 2023). L'huile de coton, en particulier, constitue une matière première attractive en raison de sa disponibilité en tant que coproduit de l'industrie cotonnière et de son coût relativement faible.

Sur le plan chimique, les huiles végétales sont majoritairement constituées de triglycérides, accompagnés d'impuretés telles que les acides gras libres, l'eau, les phospholipides et les pigments. Ces impuretés influencent fortement la réaction de transestérification, en favorisant notamment les réactions secondaires de saponification et d'hydrolyse en catalyse basique homogène (Lourinho, G., & Brito, P. 2015).

L'éthanol présente plusieurs avantages par rapport au méthanol dans la production de biodiesel. Il est moins toxique, issu de ressources renouvelables et offre une meilleure solubilité des huiles végétales,

améliorant ainsi les phénomènes de transfert de masse (Mizik, 2021). Toutefois, sa réactivité plus faible conduit à des vitesses de réaction plus lentes, ce qui nécessite une optimisation rigoureuse des paramètres opératoires pour atteindre des rendements élevés (Mizik, T., & Gyarmati, G. 2021).

Les esters éthyliques d'acides gras présentent des propriétés physico-chimiques comparables, voire supérieures, à celles des esters méthyliques, notamment en termes d'indice de cétane, de stabilité à l'oxydation et de comportement à froid (Zhang et al., 2022). Sur le plan environnemental, plusieurs études récentes ont montré que l'utilisation des esters éthyliques permet une réduction significative des émissions de CO, de HC et de particules par rapport au diesel fossile, tout en présentant une biodégradabilité accrue (Atabani et al., 2019; Emmanouilidou et al., 2024).

La transestérification est une réaction réversible dont l'efficacité dépend de plusieurs paramètres clés, notamment le ratio molaire alcool/huile, la concentration en catalyseur, la température, la durée de réaction, la vitesse d'agitation ainsi que les teneurs en eau et en acides gras libres de l'huile (Mizik, T., & Gyarmati, G. 2021; Emmanouilidou, 2024). Bien que le ratio stœchiométrique soit de 3:1, des ratios plus élevés, compris entre 9:1 et 15:1, sont généralement nécessaires pour déplacer l'équilibre vers la formation des esters et maximiser le rendement (Musa, 2016). Le Tableau 1 donne les valeurs minimales et maximales des différents paramètres qu'il sera pertinent de tester pour optimiser la réaction de transestérification éthanolique en catalyse basique homogène.

Tableau 1 : Limites à tester des facteurs de la transestérification éthanolique en catalyse basique homogène

Facteurs	Valeur minimale	valeur maximale
Acidité (% huile)	-	3
Ratio molaire Ethanol/Huile	3:1	15:01
Type de catalyseur	KOH ou NaOH	
Concentration de catalyseur (%masse d'huile)	0,5	2
Température de la réaction (°C)	35	80
Temps de réaction (minutes)	90	120
Vitesse d'agitation (rpm)	150	800

La purification du biodiesel brut constitue une étape essentielle afin de satisfaire aux exigences des normes internationales. Les méthodes les plus utilisées incluent le lavage à l'eau, les procédés à sec utilisant des adsorbants et les techniques membranaires, ces dernières gagnant en intérêt en raison de leur faible consommation d'eau et de leur impact environnemental réduit (Bansod et al., 2021).

La qualité finale du biodiesel est évaluée à l'aide des normes EN 14214 et ASTM D6751, qui définissent les limites admissibles en esters, glycérol libre et total, ainsi qu'en mono-, di- et triglycérides résiduels (Monteiro et al., 2018). Le tableau 2 donne les concentrations de ces contaminants caractérisant les mélanges facilement et non séparables.

Tableau 2 : Concentrations en mono, di , triglycérides et savons des mélanges (Cernoch, Hájek et al. 2010)

Substances	Mélanges séparables	Mélanges non séparables
Monoglycérides (%)	1,1–2,3	2,4–4,2
Diglycérides (%)	0,3–0,9	1,9–3,5
Triglycérides (%)	0,0–0,3	0,4–1,0
Savons	2,5–5,8	2,0–2,5

Dans ce contexte, l’optimisation de la production de biodiesel par transestérification éthanolique de l’huile de coton apparaît comme une voie prometteuse pour le développement d’une filière énergétique durable en Afrique de l’Ouest. Cette étude vise à optimiser les paramètres opératoires du procédé et à évaluer l’influence de la teneur en eau de l’éthanol, afin de maximiser le rendement et la qualité du biodiesel tout en tenant compte des contraintes technico-économiques locales.

2. Materiel Et Methodes

2.1. Etude des trois facteurs : construction du plan d’expérience

La réaction de transestérification a été optimisée à partir l’étude de trois paramètres très influents que sont :

- Le ratio molaire alcool/huile végétale : R ∈ [3:1 ; 15:1]
- La concentration massique en catalyseur C (%) ∈ [0,5 ; 2]
- La température de la réaction T ∈ [35°C ; 80°C], la température ambiante étant fixée à 35 °C.

Les autres paramètres tels que la durée de la réaction t, la vitesse d’agitation v sont fixés respectivement à 360 tours/min et à 2 heures car étant moins influents que les précédents d’après la littérature dans le processus de transestérification (Emmanouilidou, 2024).

2.1.1. Méthode utilisée et choix du plan d’expérience

Les paramètres optimums seront déterminés par un plan de modélisation (ou plan d’expériences PEX) (LAMURE) (Linder, 2005). Le plan choisi pour étudier l’influence de 3 facteurs à deux niveaux est un plan factoriel complet 2³ dont les variables sont codées (niveau bas=-1, niveau haut= +1). L’application aux facteurs sus-considérés donne le Tableau 3.

Tableau 3 : Association des facteurs aux variables codées du plan d’expérience

Facteurs	-1 (niveau bas)	+1 (niveau haut)
Ratio molaire R	3 :1	15 :1
Concentration C (%)	0,50	2,00
Température T (°C)	35,0	80,0

La résolution associée au modèle sera la méthode matricielle. 2³ essais soit 8 essais au moins sont nécessaires pour la détermination des paramètres donnant une réponse maximale (le rendement de la transestérification).

2.1.2. Modélisation mathématique

La relation ainsi obtenue entre le rendement y et les facteurs x_i est : y = f (x_i).

L’intérêt de modéliser la réponse par un polynôme est de pouvoir modéliser ensuite l’ensemble des réponses du domaine d’étude sans nécessairement faire toutes les expériences. Le modèle mathématique correspondant au plan factoriel complet est un modèle du premier ordre qui prend en compte les effets principaux a_i, les interactions a_{ij} et a_{ijk}. L’équation y = f (x_i) s’écrit de la manière suivante (Équation 1 & Équation 2, Tableau 4):

$$y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \sum a_{ijk} x_i x_j x_k$$

Équatio
n 1

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

Équatio
n 2

Tableau 4 : Valeurs et significations des coefficients du modèle

Coefficients	Significations
a ₀	Réponse au centre du domaine : y₀ = a₀
a _i	Effet du facteur x _i
a _{ij}	Interaction des 2 facteurs x _i et x _j
a _{ijk}	Interaction des facteurs x _i , x _j et x _k

2.1.3. Résolution matricielle

Les matrices à déterminer et à construire pour la modélisation de la réponse sont : la matrice des facteurs E, la matrice d’expérience X, la matrice de réponse Y et la matrice des effets A (matrice des coefficients) (Tableau 5).

k (nombre de facteurs) = 3 (R, C et T), le nombre n d’essais est alors : n = 2³ = 8 s’il n’y a pas de répétitions. Dans le cas des répétitions, elles s’ajoutent à la matrice avec les mêmes numéros d’essais pour une meilleure décision sur la validité du modèle. Il en est de même pour les essais au centre.

Tableau 5 : Matrice d’expérience X

Essai	Moyenne	x ₁ = R	x ₂ = C	x ₃ = T	RC	RT	CT	RCT
1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1
2	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
3	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
4	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1
5	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
6	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1
7	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1
8	1	1	1	1	1	1	1	1

Matrice des facteurs E

interactions doubles

interaction triple

La matrice E complétée des interactions comme le montre le

Tableau 5 donne la matrice augmentée X.

- Matrice des réponses Y
Le rendement y_i est associé à l’essai i, la matrice (Y) s’écrit alors : Y = (y_i)
- Détermination de la matrice des effets A
Sous forme matricielle, l’équation 7 donne : **Y = X.A**, avec A = (a_i) = vecteur-effet. La détermination de la matrice A (matrice des coefficients) est donnée par l’Équation 3 :

$$A = (X.X)^{-1} \cdot X \cdot Y$$

Équation 3 *Tableau 7 : caractéristiques de l'alcool et des catalyseurs*

• Paramètres optimums de la réaction de transestérification

Les paramètres optimums de la réaction sont déterminés à partir de l'Équation 3 et des surfaces de réponse. Ces paramètres donnent le rendement maximal et sont (R_{opt} , C_{opt} , T_{opt}).

2.2. Etude de l'influence de la teneur en eau

L'influence de la teneur en eau sur le rendement de la réaction de transestérification est étudiée entre 1% et 12%. Les essais ont été effectués dans les conditions optimales. Les rendements à divers teneurs en eau ainsi que les quantités de mono, di et tri glycéride ont été évalués.

2.3. Production de biodiesel par transestérification éthanolique

2.3.1. Réactifs

• Huile végétale

L'huile végétale utilisée est l'huile de coton SAVOR produite par la SN Citec (Société Nouvelle Huilerie et Savonnerie du Burkina Faso) dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau 7.

Le poids moléculaire de l'huile de coton est donné par l'expression des Équation 2 et Équation 4 :

$$PM(TG) = 3 * PM(AG) + PM(Glycérol) - 3 * PM(H_2O)$$

Équation 4

• L'huile de coton est constituée en moyenne de 60% d'acide linoléique C18 :2 (PM=280 g/mol), de 30% d'acide palmitique C16 :0 (PM=256 g/mol), et de 10% d'acide oléique soit un PM (moyen) de 273g/mol (Ma and Hanna 1999).

Le poids moléculaire moyen des esters éthyliques obtenus avec l'huile de coton est déduit de l'Équation 5 (Ma and Hanna 1999) :

$$PM(EEAG) = PM(AG) + 28$$

Équation 5

Tableau 6 : caractéristiques de l'huile de coton SAVOR

Caractéristiques		Méthode de détermination	Références
Masse molaire (g/mol)	857	-	-
Masse volumique à 25°C (g/cm³)	0,91	ASTM Norme ISO N° 91/1	Laboratoire Biomasse Energie et Biocarburant (LBEB)
Indice d'iode	112,31	Norme ISO 3961 du 20 Juillet 1999	
Viscosité (mm²/s)	134,92	Norme ISO 3104 Octobre 1994	
Acidité massique (%)	0,07	Norme NFT60 204 Décembre 1995	
PCI (kJ/kg)	35665,80	NF M03-005	
Indice de saponification (mg KOH)	190,88	NF T60-206, 1990	
Masse molaire d'EEHV (g/mol)	301	-	

Caractéristiques	Alcool	Catalyseurs	
Nom (provenance)	Ethanol anhydre (Atlantic Labo, Bruges)	Hydroxyde de Sodium (Atlantic Labo, Bruges)	Hydroxyde de Potassium (Atlantic Labo, Bruges)
Formule brute	CH ₃ CH ₂ OH	NaOH	KOH
Masse molaire (g/mol)	46,06704	39,997108	56,10564
Pureté (%)	99,9	99,0	85 ,0
Masse volumique (g/L)	0,789	-	-

• Eau distillée

Lors de l'étude de l'influence de la teneur en eau, la réaction se fait donc par addition d'un volume ϑ d'eau distillée à l'alcool donné par l'Équation 6 :

$$\vartheta_{eau} = \frac{\%_{eau} * V_{alcool}}{100}$$

Équation 6

La réaction est faite dans les conditions optimales déterminées précédemment.

Calculs des quantités de réactifs

La masse de catalyseur m_c et le volume d'alcool V_{alcool} nécessaires à la réaction de transestérification sont donnés par les Equations 7 et 8 :

$$m_c = \frac{C * m_{Hv}}{p}$$

Équation 7

$$V_{alcool} = R \frac{m_{Hv}}{M_{Hv}} \times \frac{M_{alcool}}{\rho_{alcool}}$$

Équation 8

Avec : C = ratio massique du catalyseur

p = pureté du réactif (%)

m_{Hv} = masse de l'huile végétale (g)

M_{Hv} = masse molaire de l'huile végétale (g/mol)

M_{alcool} = masse moléculaire de l'alcool (g/mol)

ρ_{alcool} = Masse volumique de l'alcool (g/L)

Le tableau suivant donne les masses de catalyseurs et les volumes d'alcool nécessaires à chaque essai.

• Alcool et catalyseur

Tableau 8 : Domaine expérimental : variables codées, masses de catalyseur et volumes d'alcool

Variables codées		-1	0	+1
Ratio molaire R		3 :1	9 :1	15 :1
Température T (°C)		35,0	57,5	80 ,0
Concentration catalyseur C (%)		0,50	1,25	2,00
Masse d'huile (g)		25,0	25,0	25,0
Masse catalyseur (g)	NaOH	0,126	0,315	0,505
	KOH	0,147	0,368	0,588
Volume Ethanol (mL)		5,0	15,0	25,0

2.4. Synthèse de biodiesel au laboratoire

2.4.1. Préparation du catalyseur

Une masse m_c de catalyseur est pesée dans un erlenmeyer. Le catalyseur est dissout dans un volume adéquat d'alcool V_{alcool} sous agitation magnétique et chauffage modéré.

2.4.2. Réaction de transestérification

La solution de catalyseur obtenue est ajoutée à l'huile préchauffée dans un ballon à la température T de la réaction. La réaction s'effectue pendant 2 heures avec un montage de chauffage à reflux : support élévateur, agitateur magnétique chauffant, bain marie et réfrigérant, représenté sur la Figure 1.

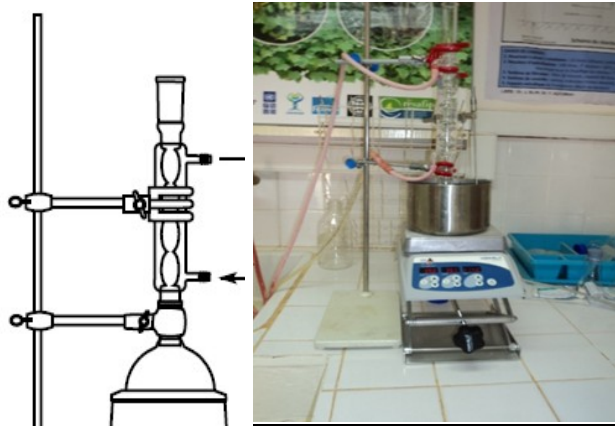


Figure 1 : Dispositif expérimental – Montages à reflux

2.4.3. Purification

La phase de purification permet d'éliminer successivement l'éthanol, le glycérol et le catalyseur résiduels. Tout d'abord l'éthanol est éliminé à $T = 60^\circ\text{C}$ à l'évaporateur rotatif sous un vide partiel (Figure 2). Le milieu réactionnel est mis à la décantation et le glycérol constituant la phase inférieure est éliminé. Enfin, la phase supérieure riche en esters éthyliques est lavée 3 fois au moins avec de l'eau distillée chaude jusqu'à

obtention d'un pH neutre. Le produit est ensuite séché à l'étuve à 105°C pendant une nuit et pesé.



Figure 2 : Photographie de l'évaporateur rotatif (rotavapor)

2.4.4. Calcul du rendement massique en esters éthyliques ou de la réponse y de la réaction de transestérification

D'après l'équation de la réaction de transestérification, le rendement en esters éthyliques est donné par l'Equation 9.

$$y = \frac{\text{masse}_{\text{biodiesel réelle}}}{\text{masse}_{\text{biodiesel théorique}}} = \frac{m_{\text{EEHV}} \times M_{\text{Hv}}}{3M_{\text{EEHV}} \times m_{\text{Hv}}} \quad \text{Equation 9}$$

Avec :

m_{EEHV} : masse d'Ester Ethylique d'Huile Végétale

M_{EEHV} : masse molaire d'Ester Ethylique d'Huile Végétale

m_{Hv} : masse d'Huile végétale

M_{Hv} : masse molaire d'Huile végétale

2.5. Analyse par chromatographie en phase gazeuse

Une fois purifiés, les esters éthyliques sont analysés par Chromatographie en Phase Gazeuse.

2.5.1. Principe

Le produit synthétisé par transestérification est analysé directement sans dérivation par Chromatographie en Phase Gazeuse. Les différentes classes de constituants chimiques, plus précisément les esters éthyliques EEAG sont séparés de leurs contaminants en l'occurrence les monoglycérides MG, les diglycérides DG, et les triglycérides TG. Cependant, cette méthode d'analyse ne permet pas de déterminer la teneur résiduelle en glycérol.



Figure 3 : Photographie du Chromatographe en Phase Gazeuse (VARIAN CP – 3800, France)

La colonne utilisée est une colonne capillaire courte « haute température », avec un injecteur on-column et détection à ionisation de flamme. Après une procédure d'étalonnage, la quantification des contaminants est réalisée en présence d'un étalon interne, l'heptadécane C17.

2.5.2. Paramètres de la méthode d'analyse par GC

Les paramètres d'analyse par Chromatographie en Phase Gazeuse (nature de la colonne, mode d'injection, gaz vecteur, programmation en température du four, température d'injection et température du détecteur) sont résumés dans le Tableau 9 (Biodiesel_2010.mth).

Tableau 9 : paramètres d'analyse de la méthode GC (Biodiesel_2010.mth)

Paramètres	
Colonne	Apolaire VF-5HT (5% diphényl- 95% diméthylpolysiloxane) 15m*0,32mm*0,1µm, 60°C-400°C, Varian
Mode injection	On column 1µL
T injection	350°C
Gaz vecteur	He
Débit	30 mL/min (10-15 psi)
T four (°C)	1 min 50°C 150°C @15°C/min 230°C@7°C/min 370°C@10°C/min, 5 min
Durée analyse	38,1 min
T détection	380°C

• Identification des constituants

L'identification des constituants est faite suivant la norme EN 14105 (chromatogramme de la Figure 4). Trois groupes des constituants sont identifiés : les monoglycérides MG (10-15 mn), les diglycérides séparés suivant leurs poids moléculaire (24- 27 min) et les triglycérides également séparés suivant leur poids moléculaire (30- 35 min).

• Méthode de quantification interne

L'étalonnage interne est réalisé avec un mélange des solutions d'étalonnage préparées à partir de standards de triglycérides, diglycérides, monoglycérides à des concentrations différentes. Les masses d'étalons internes m_{EI} (mg) introduites dans les solutions d'étalonnage sont constantes. Les solutions d'étalonnage sont ensuite dissoutes dans 10 mL d'hexane avant d'être analysées par GC suivant les conditions opératoires sus-mentionnées (Tableau 9). Les fonctions d'étalonnage obtenues par l'analyse GC des solutions d'étalonnage sont modélisables par des régressions linéaires. Les masses des composés x , m_x (mg) sont calculées à partir de la masse d'étalon interne suivant l'équation suivante où a et b sont des constantes :

$$\frac{m_x}{m_{EI}} = a * \frac{A_x}{A_{EI}} + b \quad \text{Équation 10}$$

La fonction d'étalonnage est considérée comme correcte dans la gamme d'étalonnage choisie, lorsque le coefficient de corrélation R^2 est supérieur ou égal à 0,95. Des solutions mères à environ 1g/L en MO (monooléine), DO (dioléine), TO (trioléine) et C17 sont préparées. Les solutions d'étalonnage E1 à E5 sont préparées à partir des solutionmères avec les masses suivantes correspondantes des différents composés dans une fiole jaugée complétée à 10 mL d'hexane (tableau 10).

Tableau 10 : Préparation des solutions d'étalonnage à partir des solutions mères m (µg)

Substances	C solution mère (mg/mL)	E1	E2	E3	E4	E5
MO	1,070	54	375	696	1017	1338
DO	1,001	60	170	280	391	501
TO	1,110	67	189	311	433	555
EI C17	1,156	116	116	116	116	116

Les résultats des droites d'étalonnage sont déterminés par le logiciel de traitement de données Star (Varian) (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**).

Tableau 11 : résultats de la calibration 2010

Composé	Temps de rétention Tr (min)	Gamme d'étalonnage (µg 10 mL)	Equation de droite	R^2
Heptadecane	6,5	100		
Monooléine	15,1	50-1350	$y = 4,6735.10^{-3}x - 0,4210$	0,992090
Dioléine	26,2	170-500	$y = 1,0941.10^{-3}x - 0,1745$	0,980292
Trioléine	31,9	70-550	$y = 4,3288.10^{-3}x - 0,1318$	0,998416

• Préparation et analyse des échantillons

Selon la norme EN NF 14105, les échantillons sont préparés dans les mêmes conditions que les solutions d'étalonnage, pour aboutir à des concentrations d'environ 10 mg/mL. $m_{éch} = 100$ mg d'échantillon, auquel est ajouté m_{EI} (100µL à 1,156 mg/mL) sont ensuite dissous dans

10 mL d'hexane, ce qui correspond à une dilution 1/100 (concentration finale 10 mg/mL). La détermination du pourcentage massique du composé x est donnée par l'équation suivante, la masse m_x étant calculée par le logiciel Star (Varian) à partir des droites d'étalonnage précédentes.

$$\%x = \frac{m_x}{m_{\acute{e}ch}}$$

Équation 11

2.5.3. Détermination du taux d'ester pur formé

Le taux d'ester pur η (%) formé est donné par l'équation qui suit :

$$\eta = \frac{P * y_1}{100}$$

Équation 12

P (%) étant la pureté en esters éthyliques et y_1 le rendement de la réaction de transestérification

$$P = 100 - \%TG - \%DG - \%MG$$

Équation 13

2.5.4. Analyse statistique des résultats

L'analyse de variance permet d'évaluer les différents termes de variance notés MC (moyennes des carrés) et de tester globalement l'effet des facteurs.

La variabilité globale du système a plusieurs sources et peut se décomposer comme suit en somme de carrés SC:

$$SC(Totale) = SC(régression) + SC(résidus)$$

Équation 14

$$SC(résidus) = SC(erreur expérimentale) + SC(ajustement)$$

Équation 15

Les termes de variabilité sont calculés de la manière suivante (Linder, 2005)

Tableau 12 : calculs des termes de décomposition de la variabilité

Source	SC	DDL	MC=SC /DDL	Ratio F	F Fischer
Erreur expérimentale	$\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2$	N-n	MCE		
Manque d'ajustement	$\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	n-p	MCA	$F_{A/E} = \frac{MCA}{MCE}$	F (α ; n-p, N-n)
Résidus	$\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - y_i)^2$	N-p	MCres		
Régression	$\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	p-1	MCreg	$F_{reg/res} = \frac{MC_{reg}}{MC_{res}}$	F (α , p-1, N-p)
TOTALE	$\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2$	N-1	MCT	$R^2 = \frac{MC_{reg}}{MC_T}$	

SC : somme des carrés
DDL : degrés de libertés
MC : moyenne des carrés
N : nombre total d'essais
n : nombre de moyennes
p : nombre coefficients du modèle
 α : seuil de significativité

Trois ratios permettent de déterminer si le modèle choisi est correct $F_{reg/res}$, $F_{A/E}$ et R^2 . $F_{reg/res}$ doit être environ 4 fois supérieur au facteur de Fisher F (α , p-1, N-p), pour que l'ensemble des facteurs testés soit statistiquement significatifs au seuil α et que la régression soit adéquate. $F_{A/E}$ doit être faible par rapport au F de Fischer F (α ; n-p, N-n), signifiant que l'ajustement du modèle par rapport à l'expérience est correct.

Le coefficient de détermination R^2 est donné par l'équation 16 :

$$R^2 = \frac{SC_{reg}}{SC_{Total}} \quad 0 \leq R^2 \leq 1$$

Équation 16

Il exprime la fraction de la variabilité de Y expliquée par les variables X.

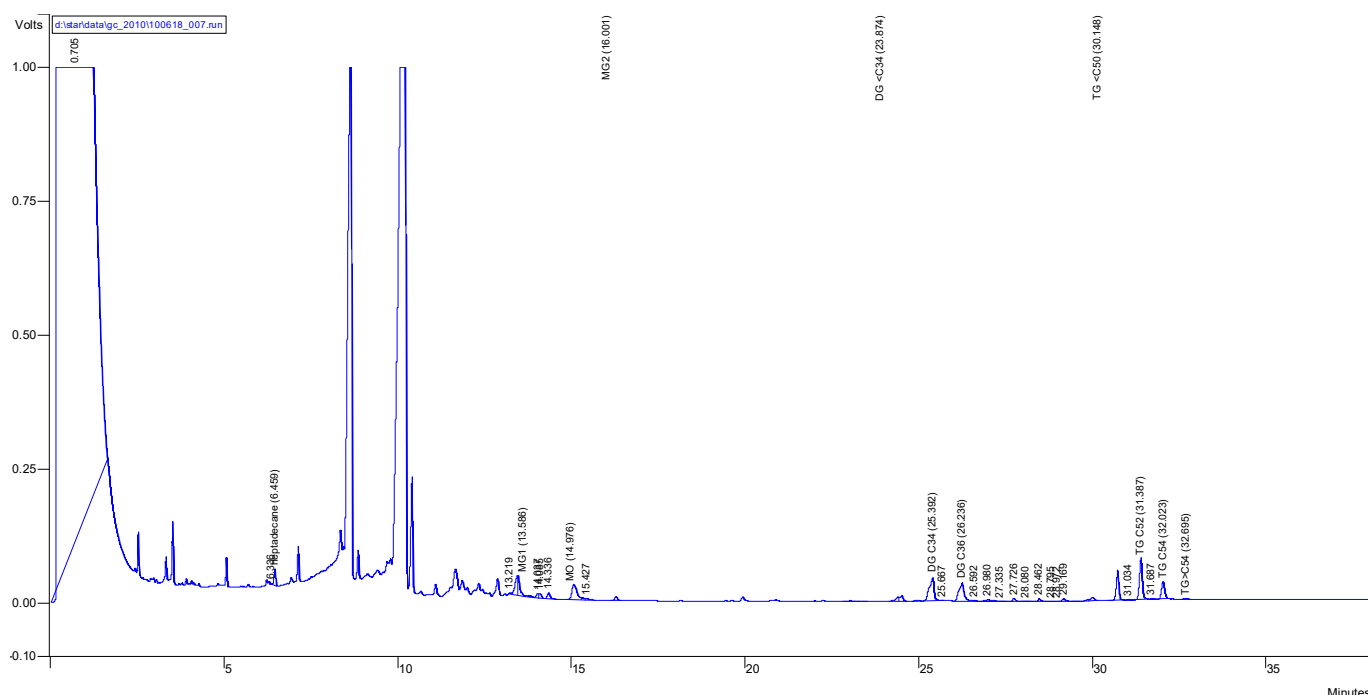


Figure 4 : Identification des constituants par analyse GC (mono-, di-, et triglycérides)

3. Resultats Et Discussions

Dans un premier temps, nous reviendrons sur le choix du catalyseur pour la réaction de transestérification, avant de détailler les résultats d'optimisation des facteurs choisis puis de souligner l'effet de la teneur en eau sur les différents rendements de transestérification.

3.1. Choix du catalyseur

Des essais de transestérification ont été effectués au centre du domaine d'étude dans le but de choisir le catalyseur basique le plus performant (NaOH ou KOH) parmi les catalyseurs les plus utilisés pour poursuivre l'étude. Les produits obtenus ont été analysés par Chromatographie en Phase Gazeuse, les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 13

Tableau 13: Effet du type de catalyseur

Opérations		NaOH	KOH
	Nombre d'essais n	4	3
Transestérification	Rendement y(%)	48,0	55,6
	Observations	Pas de décantation, présence d'une seule phase	Décantation parfaite, présence de deux phases distinctes
Analyse GC	MG (%)	3,49	1,14
	DG (%)	0,80	1,17
	TG (%)	0,21	0,04
	Total glycérides (%)	4,51	2,35

Le tableau 13 donne les moyennes de rendement résultant respectivement de 4 et de 3 essais de réactions de transestérification avec les catalyseurs NaOH et KOH d'une part et d'autre part, les taux de triglycérides, diglycérides et monoglycérides obtenus par analyse GC des produits. Tous les essais étant réalisés dans les mêmes conditions ($R = 9,1$; $C = 1,25\%$; $T = 57,5^{\circ}\text{C}$; $v = 360 \text{ rpm}$; $t = 2\text{h}$).

Les résultats donnent des rendements moyens de 48,0% et de 55,6 % et des teneurs en glycérides totaux de 4,51% et de 2,35% respectivement pour NaOH et KOH. Par conséquent, il apparaît pour cette étude, que le catalyseur le mieux adapté est le KOH, avec une quantité de glycérides résiduels plus faibles.

Dans la littérature, l'efficacité relative de KOH et de NaOH est très variable suivant l'huile utilisée. Le KOH, dans cette étude est plus performant pour la transestérification de l'huile de coton et a déjà été démontré lors de travaux précédents (Joshi, Toler et al. 2008). Des comparaisons seront alors possibles.

Par ailleurs, comme le montre le tableau, lors de certains essais, les mélanges obtenus n'ont pas été aisément décantés. Cette situation s'explique par la présence d'une forte teneur en contaminants dans le biodiesel notamment en MG dont la teneur excède 2,4%, qui est une valeur critique pour la bonne séparation de phases (voir Tableau 2) (Cernoch, Hájek et al. 2010).

3.2. Optimisation du procédé de transestérification

Les facteurs optimums sont déterminés à partir de la construction du plan d'expérience, de la modélisation du rendement et de la construction des surfaces de réponse.

3.2.1. Plan d'expérience et résultats

23 essais ont été menés pour tester l'influence des facteurs dans les gammes précédemment mentionnées.

Les essais, la matrice d'expérience (en bleu où $x_1=R$, $x_2=C$, $x_3=T$) et l'ensemble des réponses (y_1 =rendement de transestérification,

y_2 =teneur massique en monoglycérides, y_3 =teneur massique en diglycérides et y_4 = teneur massique en triglycérides) sont consignés dans le Tableau 14

Tableau 14 : Matrice d'expérience et réponses

Essais	Moyenne	x_1	x_2	x_3	$x_1 x_2$	$x_1 x_3$	$x_2 x_3$	$x_1 x_2 x_3$	$y_1(\%)$	$y_2(\%)$	$y_3(\%)$	$y_4(\%)$
0	1	0	0	0	0	0	0	0	55,0	0,89	0,83	0,04
0	1	0	0	0	0	0	0	0	57	0,96	1,34	0,04
0	1	0	0	0	0	0	0	0	55	1,57	1,34	0,04
1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	76,7	0,67	5,79	3,86
1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	71,4	4,21	6,35	0,60
2	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	79,2	2,63	1,13	0,04
2	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	86,4	2,03	1,13	0,04
2	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	78	2,54	2,45	0,04
2	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	81	2,92	3,84	0,06
2	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	86	2,75	1,24	0,04
2	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	84	3,00	1,96	0,06
2	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	85	2,37	1,30	0,05
3	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	38,5	1,93	5,93	0,62
4	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	62,4	1,29	0,95	0,04
4	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	49,8	2,01	2,95	0,04
4	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	62,1	1,18	0,38	0,03
5	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	71,7	2,20	13,81	4,27
5	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	51,5	6,51	18,90	1,30
6	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	59,5	4,83	6,57	0,29
6	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	48,3	4,26	3,21	0,16
7	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	32,3	1,75	9,04	2,60
8	1	1	1	1	1	1	1	1	62,6	1,42	1,85	0,04
8	1	1	1	1	1	1	1	1	61,1	1,25	0,80	0,04

Les différents résultats sont commentés dans les paragraphes suivants.

3.2.2. Modélisation du rendement y_1

- Détermination de l'équation y_1 ,

Le Tableau 15 donne les coefficients des effets (matrices des effets) des facteurs pour l'ensemble des essais et des réponses.

Tableau 15 : coefficients des effets sur le rendement y_1

Coefficients	Valeurs	Commentaires
a_0	57,49	Rendement au centre du domaine
a_1	6,41	Effet du ratio molaire éthanol/huile végétale (positif)
a_2	-10,29	Effet de la concentration en catalyseur (négatif)
a_3	-5,51	Effet de la température (négatif)
a_{12}	6,11	Interaction entre le ratio molaire et le catalyseur (positive)
a_{13}	-0,83	Interaction entre le ratio molaire et la température (non significative)
a_{23}	4,86	Interaction entre le catalyseur et la température (positive)
a_{123}	3,30	Interaction entre les trois facteurs (positif)

D'après le Tableau 15, les 3 facteurs ont des effets importants sur le rendement de la transestérification. Le facteur le plus influent est la concentration en catalyseur C qui a un effet négatif (-10,29) sur le rendement en esters éthyliques y_1 . Ainsi, le rendement diminue considérablement avec l'augmentation de C entre 0,5 et 2%. Ceci s'explique par le fait qu'un excès de catalyseur peut favoriser la réaction de saponification. L'étude de Joshi (Joshi, Toler et al. 2008) montre, quant à elle, un effet positif de C entre 0,7% et 1,3% pour la transestérification d'huile de coton. Le facteur-clé « catalyseur » a également des interactions positives à la fois avec le ratio molaire éthanol/huile végétale (4,86) et la température (6,11).

Le ratio molaire éthanol/huile végétale R et la température T sont aussi des facteurs influents sur le rendement y_1 . Ils ont respectivement un effet positif (6,41) et négatif (-5,51) sur la réponse. Plus le ratio molaire éthanol/huile végétale augmente, plus le rendement y_1 augmente, déplaçant l'équilibre de la réaction vers la transestérification, La température n'a pas un effet négligeable comme lors de l'étude de Joshi mais un effet négatif sur le rendement de transestérification. De fortes températures peuvent en effet favoriser la réaction de saponification devant celle d'éthanololyse (Alamu 2008).

L'équation de modélisation du rendement y_1 donne alors au 1^{er} degré:

$$y_1(\%) = 57,49 + 6,41R - 10,29C - 5,51T + 6,11RC - 0,83RT + 4,86CT + 3,30RTC \quad \text{Équation 17}$$

3.2.3. Validation du modèle

La décomposition de la variance des différents essais est récapitulée dans le tableau 16.

Tableau 16 : Décomposition de la variance du modèle du 1^{er} degré

Source	SC	DDL	MC=SC/DDL	Ratio F	F Fischer
Erreur expérimentale	453,4	14	32,4	-	-
Manque d'ajustement	12,3	1	12,3	0,38	4,54
Résidus	465,8	15	31,1	-	-
Régression	4810,1	8	687,2	22,1	2,70
TOTALE	5275,9	22	239,8	$R^2 = 0,91$	-

D'après les résultats du tableau, on trouve $F(\alpha, p-1, N-p) = 4,54$; $F(\alpha ; n-p, N-n) = 2,70$

$F_{\text{reg/res}} = 22,1 > 4 * F(\alpha, p-1, N-p) = 18,16$: les facteurs testés (R, C et T) sont statistiquement significatifs au seuil $\alpha = 0,05$ et la régression est adéquate

$F_{A/E} = 0,38 < F(\alpha ; n-p, N-n) = 2,7$: l'ajustement du modèle est correct par rapport aux résultats des expériences.

$R^2 = 0,91$ (proche de 1) : le modèle mathématique explique à 91% la variation du rendement en fonction des facteurs cités : le ratio molaire éthanol/huile végétale R, la concentration massique en catalyseur C et la température T de la réaction de transestérification.

On en déduit que le modèle du 1^{er} degré choisi est correct et peut être validé par l'analyse de variance. Un modèle du second degré, dans ce cas, ne s'avère pas nécessaire.

3.2.4. Optimisation du rendement

La construction des surfaces de réponse du modèle est réalisée à partir des équations précédentes. Un facteur est maintenu constant alors que les deux autres varient. Trois surfaces de réponse sont ainsi tracées.

La surface de réponse de la Figure 5, générée par Excel, montrent que, pour obtenir un rendement supérieur à 70%, il faut une concentration de catalyseur C compris entre 0,5 et 0,65% et une température T située entre 35°C et 44°C.

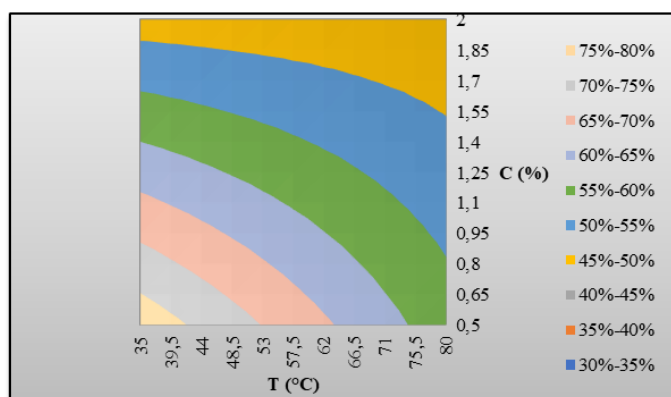


Figure 5 : Surface de réponse $y_1 = f(C, T)$; $R = 0$

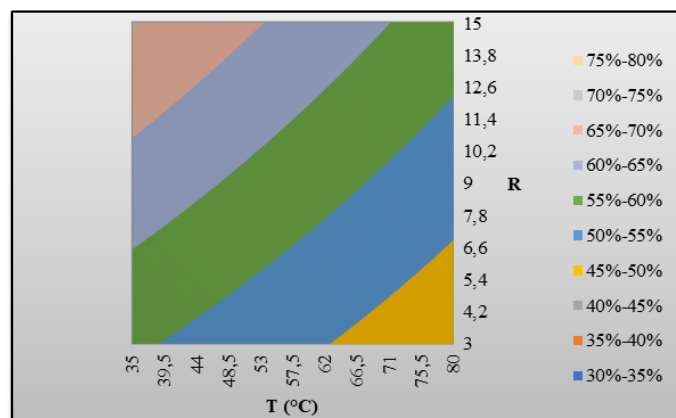


Figure 6 : Surface de réponse $y_1 = f(R, T)$; $C = 0$

D'après la surface de réponse de la Figure 6, l'obtention d'un rendement maximal de l'ordre de 70% nécessite un ratio molaire éthanol/huile végétale R de l'ordre de 15 :1 et une température T de 35 °C.

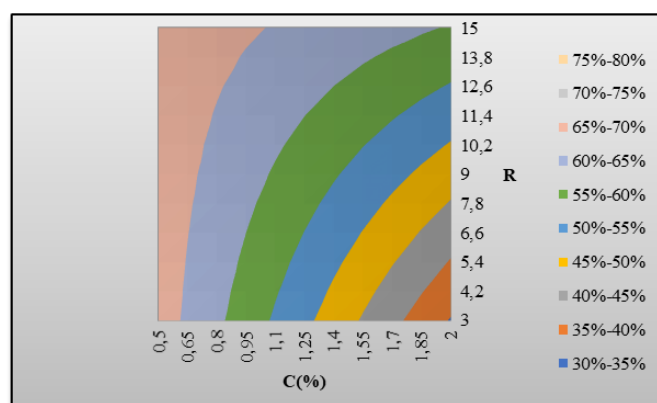


Figure 7 : surface de réponse $y_1 = f(R, C)$; $T = 0$

La surface de réponse de la Figure 7 montre que pour obtenir un rendement maximal (>70%), il faut un ratio $R = 15 :1$ et une concentration en catalyseur de 0,5%.

Conclusion

Des surfaces de réponse, on peut déduire que le rendement massique y_1 maximal est obtenu pour $R = 15 :1$, $C = 0,5\%$, $T = 35^\circ\text{C}$. Les paramètres optimaux sont alors $R_{\text{opt}} = R_{\text{max}}$, $C_{\text{opt}} = C_{\text{min}}$ et $T_{\text{opt}} = T_{\text{min}}$ qui correspondent à l'essai N°2.

Aussi, le tableau 15 indique que les produits issus des essais N°2 ont de faibles teneurs en contaminants. Ceci montre que le produit obtenu à ce point est non seulement optimal du point de vue rendement massique, mais aussi contient de faibles teneurs en contaminants par rapport aux autres essais.

3.3. Détermination de la teneur en mono-, di- et triglycérides

Le Tableau 17 montre que, suivant les essais, les teneurs en monoglycérides peuvent varier de 0,7% à 6,5%, les teneurs en diglycérides de 0,4% à 18,9%, les teneurs en triglycérides de 0,03% à 4,27%. Le tableau 18 récapitule pour les différents essais, les

concentrations moyennes en monoglycérides, diglycérides et triglycérides déterminés par Chromatographie en Phase Gazeuse ainsi que les problèmes de séparation observés.

Tableau 17 : teneurs en glycérides et séparation de phases

Essais	Nombre d'essais	MG (%)	DG(%)	TG(%)	Séparation
0	3	1,14	1,17	0,04	Séparation facile
1	2	2,44	6,07	2,23	Pas de séparation
2	7	2,61	1,87	0,05	Séparation facile
3	1	1,93	5,93	0,62	Pas de séparation
4	3	1,49	1,43	0,04	Séparation parfaite
5	2	4,36	16,35	2,78	Pas de séparation
6	2	4,54	4,89	0,22	Pas de séparation
7	1	1,75	9,04	2,60	Pas de séparation
8	2	1,34	1,33	0,04	Séparation

Les résultats du Tableau 17 montrent qu'à l'issu des essais 0, 2, 4 et 8, la séparation des phases riche esters éthyliques et riche en glycérol s'est bien déroulée. Les autres mélanges non séparables ont été lavés à l'eau distillée éliminant ainsi le glycérol, l'éthanol et le catalyseur résiduels après la phase d'évaporation.

Ces mélanges n'ont pas été séparés à cause des teneurs élevées en monoglycérides, diglycérides, triglycérides et éventuellement en savons (Cernoch, Hájek et al. 2010). Cette situation peut provenir de certaines conditions opératoires telles que :

- Une concentration en catalyseur ou une température très élevées favorisant la formation de savons et la réaction inverse provoquant ainsi l'augmentation des triglycérides (Essais 3, 5, 6 et 7);
- Un ratio molaire éthanol/huile végétale faible qui provoque une réaction incomplète de transestérification conduisant ainsi à de fortes teneurs en monoglycérides et diglycérides (Essais 1, 3, 5 et 7).

En effet, de précédents travaux ont souligné l'existence de concentrations critiques pour la séparation (respectivement de 2,4% ; 1,9% et 0,4% pour les mono-, di- et triglycérides)(voir tableau 2) (Cernoch, Hájek et al. 2010). Les valeurs affichées en rouge dans le tableau 18 montrent nettement que la teneur en diglycérides est un facteur clé pour la séparation de phases : si leur teneur est supérieure à 1,9%, le mélange n'est pas séparable.

3.4. Influence de la teneur en eau

L'étude de l'influence de la teneur en eau sur la réaction de transestérification a été réalisée entre 0% et 12% dans les conditions optimales (R_{opt} , C_{opt} , T_{opt}), c'est-à-dire 15 : 1 ; 0,5% et 35°C. Les résultats sont consignés dans le tableau 18.

Tableau 18 : Résultats de l'étude de l'influence de la teneur en eau sur les différents rendements de transestérification

% eau/éthanol	$V_{ethanol}$ (mL)	V_{eau} (mL)	Y_1 (%)	Y_2 (%)	Y_3 (%)	Y_4 (%)	Total (%)	Impuretés
0%	25,00	0,00	77,95	2,54	2,45	0,04	5,03	
1%	25,00	0,25	58,50	9,75	7,45	0,47	17,67	
2%	25,00	0,50	52,97	5,99	10,30	2,86	19,15	
3%	25,00	0,75	63,23	2,26	8,87	6,45	17,59	
4%	25,00	1,00	77,78	1,48	9,34	12,51	23,32	
5%	25,00	1,25	84,6	0,43	1,71	0,85	2,99	
6%	25,00	1,50	84,93	0,34	1,26	0,73	2,33	
8%	25,00	2,00	85,57	0,21	1,53	0,99	2,73	
10%	25,00	2,50	86,74	0,20	1,40	1,25	2,86	
12%	25,00	3,00	87,08	0,10	1,53	1,17	2,80	

Y_1 , Y_2 , Y_3 et Y_4 représentent respectivement le rendement, les teneurs en monoglycérides, diglycérides et triglycérides des produits obtenus.

Il est à souligner que pour les essais de transestérification avec des teneurs de 1% et 2%, il n'y a pas eu de séparation des phases esters éthyliques et glycérol, les produits ont donc été lavés directement à l'eau distillée. Par contre, à partir de 3%, la fin de la réaction est marquée par une nette séparation de deux phases :

- une phase riche en éthanol et en glycérol, (étonnamment phase supérieure),
- une phase riche en esters éthyliques EEHV (phase inférieure).

Le pH du produit final avant le premier lavage est neutre. On en déduit qu'à partir d'une humidité de 3% dans le milieu réactionnel, l'évaporation et le lavage ne sont plus nécessaires. Ainsi, l'augmentation de la teneur en eau à 3% permet de réduire la durée totale de purification du biodiesel.

3.4.1. Influence de la teneur en eau sur le rendement de la réaction Y_1

La Figure 8 donne la courbe du rendement de la transestérification en fonction de la teneur en eau de l'alcool.

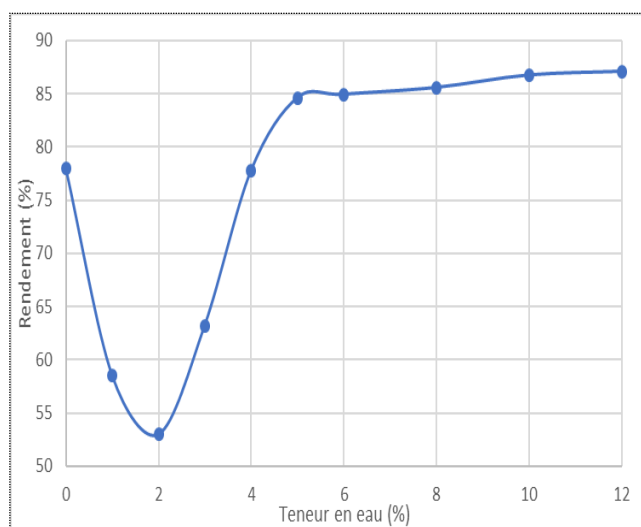


Figure 8 : influence de la teneur en eau sur le rendement de la réaction

D'après les résultats de la Figure 8, on a :

- Entre 0 et 5% la fonction $y_1 = f[h]$ est une parabole d'équation :

$$y_1 = 374,02x^2 - 15,869x + 0,7448, \quad R^2 = 0,8416$$

Entre 0 et 2%, le rendement de transestérification décroît et atteint un minimum. Entre 2 et 5%, le rendement croît jusqu'à 85%. Ainsi, plus la teneur en eau augmente, plus le rendement devient grand.

- A partir de 5% le rendement reste sensiblement constant et égale à $86,1 \pm 1,0$ (%) comme le montre la figure. Avant de conclure sur l'influence de la teneur en eau, il convient d'analyser le biodiesel obtenu pour voir s'il contient des impuretés.

3.4. Influence sur la teneur en contaminants

Les Figures 9 et 10 présentent respectivement l'évolution des **glycérides résiduels (MG, DG et TG)** et du **rendement en esters éthyliques**, ainsi que des **impuretés totales**, en fonction de la teneur en eau du milieu réactionnel. L'analyse conjointe de ces résultats permet d'évaluer de manière approfondie l'impact de l'humidité sur l'avancement de la transestérification et sur la qualité finale du biodiesel.

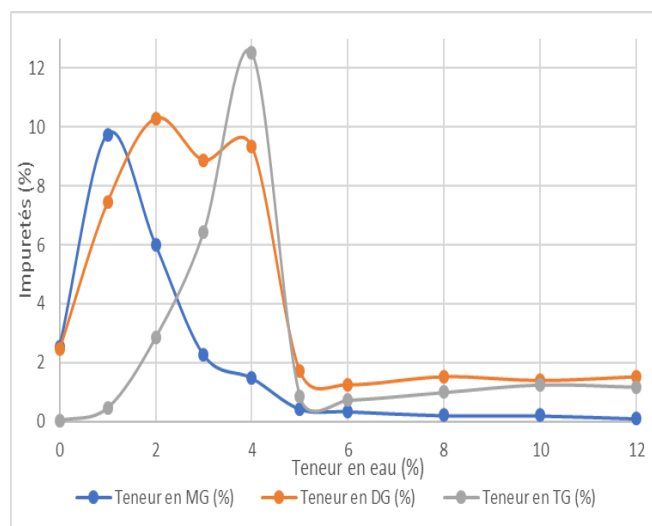


Figure 9 : Variations de MG, DG et TG en fonction de la teneur en eau.

À faible teneur en eau (0–2 %), une accumulation importante de **monoglycérides (MG)** et de **diglycérides (DG)** est observée, avec des teneurs atteignant environ 10 %, tandis que le rendement chute fortement (≈ 53 –60 %) et que les impuretés totales augmentent jusqu'à près de 20 %. Cette convergence de résultats traduit une **transestérification partielle**, caractérisée par une accumulation d'intermédiaires réactionnels. La présence d'eau, même à faible concentration, perturbe l'activité du catalyseur basique, modifie l'équilibre réactionnel et favorise des réactions secondaires telles que l'hydrolyse des glycérides et la saponification, réduisant ainsi la conversion globale en esters éthyliques (Yusuf *et al.*, 2024 ; Anantapinitwatna *et al.*, 2021).

Dans la plage de **teneur en eau intermédiaire (2–4 %)**, le rendement augmente progressivement pour atteindre environ 85 %, mais cette amélioration apparente s'accompagne d'un **maximum des impuretés**

totales (≈ 23 %) et d'une **augmentation marquée des triglycérides (TG)** résiduels, atteignant environ 12–13 %. Ce comportement indique une **inhibition plus prononcée de la première étape de la transestérification**, à savoir la conversion des TG en DG. Cette inhibition peut être attribuée à une désactivation accrue du catalyseur, à des limitations de transfert de matière entre les phases huile et alcool, ainsi qu'à la formation d'émulsions stabilisées par l'eau, qui réduisent le contact effectif entre les réactifs (Farouk *et al.*, 2024 ; Yusuf *et al.*, 2024). Ainsi, malgré un rendement global relativement élevé, la qualité du biodiesel demeure compromise par la présence importante de glycérides résiduels.

Au-delà de **5 % de teneur en eau**, une évolution inverse et favorable est observée : les teneurs en MG, DG et TG chutent brutalement pour se stabiliser à des niveaux faibles (< 1 –1,5 %), tandis que le rendement atteint des valeurs élevées et quasi constantes (≈ 85 –88 %), accompagnées d'une réduction significative des impuretés totales (< 3 %). Cette amélioration simultanée du rendement et de la pureté apparente du biodiesel est principalement liée à des **effets de séparation de phases et de redistribution des espèces**. En effet, l'excès d'eau favorise la migration des glycérides résiduels, du glycérol et d'autres composés polaires vers la phase aqueuse ou glycérolique, réduisant ainsi leur concentration mesurée dans la phase ester (Elsayed *et al.*, 2024 ; Vellaiyan S., 2023). Toutefois, cette diminution des impuretés ne reflète pas nécessairement une amélioration intrinsèque de la cinétique de transestérification, mais plutôt une modification des équilibres de phases induite par la présence d'eau.

Globalement, la corrélation inverse observée entre le **rendement en esters éthyliques** et la **teneur en glycérides résiduels** met en évidence le **rôle critique de la teneur en eau** dans le procédé de transestérification. Des teneurs faibles à intermédiaires (0–4 %) favorisent l'accumulation de MG, DG et TG, révélant une conversion incomplète et une inhibition du procédé, tandis que des teneurs plus élevées (> 5 %) conduisent à une amélioration apparente de la qualité du biodiesel par des mécanismes physico-chimiques liés à la séparation des phases. Ces résultats confirment que le **contrôle rigoureux de l'humidité des réactifs et du milieu réactionnel** est indispensable pour optimiser simultanément le rendement, la conversion des triglycérides et la conformité du biodiesel aux exigences de qualité (Farouk *et al.*, 2024 ; Yusuf *et al.*, 2024).

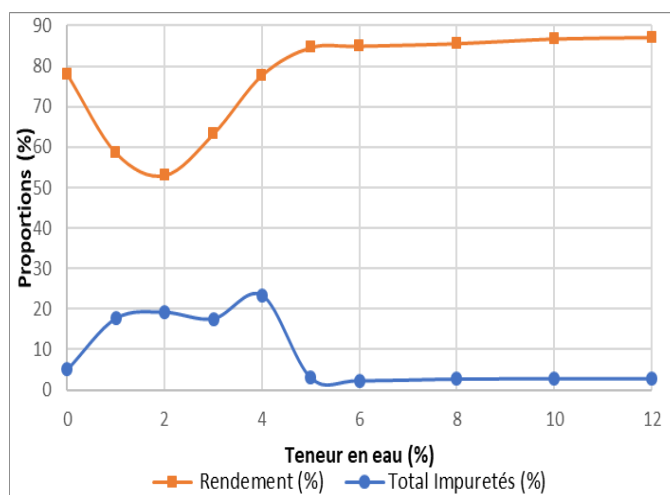


Figure 10 : Comparaison entre rendement et Glycérides

3.4.3. Estimation du taux d'ester formé

Le Tableau 19 et la Figure 11 résument le taux d'ester éthylique théorique des essais de transestérification effectués. Le rendement réel calculé ne tient pas compte du taux de glycérol et d'autres impuretés résiduelles éventuellement présents dans les mélanges.

Tableau 19 : Taux d'ester formé

Teneur en eau (%)	y ₁ (%)	y ₂ (%)	y ₃ (%)	y ₄ (%)	Pureté EE (%)	Rendement massique réel en EE z (%)
0%	77,95	2,54	2,45	0,04	94,97	74,03
1%	58,50	9,75	7,45	0,47	82,33	48,16
2%	52,97	5,99	10,30	2,86	80,85	42,82
3%	63,23	2,26	8,87	6,45	82,41	52,11
4%	77,78	1,48	9,34	12,51	76,68	59,64
5%	84,6	0,43	1,71	0,85	97,01	82,07
6%	84,93	0,34	1,26	0,73	97,67	82,95
8%	85,57	0,21	1,53	0,99	97,27	83,23
10%	86,74	0,20	1,40	1,25	97,14	84,26
12%	87,08	0,10	1,53	1,17	97,20	84,64

D'après les résultats du Tableau 19, Figure 11 donne la variation du taux réel d'ester en fonction de la teneur en eau.

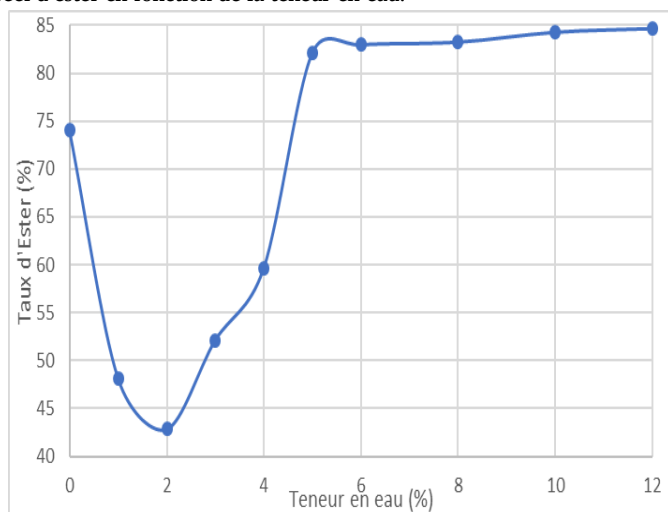


Figure 11 : Taux d'ester réel formé

La Figure 11 montre que le taux d'ester a une allure similaire à celle du rendement massique. En effet, on a :

- Entre 0 et 5% la fonction $z = f[h]$ est une parabole d'équation :

$$z(\%) = 52314x^2 - 2376x + 71,25, \quad R^2 = 0,9502$$

Entre 0 et 2%, le taux d'ester z décroît et atteint un minimum. Entre 2 et 5%, il croît jusqu'à 82%. Ainsi, plus la teneur en eau augmente, plus le taux d'ester devient grand.

- A partir de 5% le rendement reste sensiblement constant et égale à $83,43 \pm 1,0$ (%) comme le montre la figure.

Conclusion

L'ensemble de ces résultats montre qu'il faut éviter la zone 1-4% pour avoir un rendement correct en esters éthyliques. Une valeur moyenne constante de $83,43 \pm 1,0$ % est atteinte à partir de 5% d'humidité.

4. CONCLUSION GENERALE

La présente étude a montré que la production de biodiesel par transestérification éthanolique en catalyse homogène basique dans un laboratoire est une opération technico-chimique a priori relativement délicate.

La première partie de cette étude de transestérification a permis de choisir le KOH comme étant le catalyseur le plus performant pour la transestérification de l'huile de coton.

Les essais de biodiesel réalisés conformément à la méthodologie des plans d'expériences ont permis de déterminer les conditions optimales de la réaction d'éthanolise d'huile de coton. Le rendement maximal de $82,7 \pm 3,3\%$ est obtenu pour les facteurs $R_{opt} = 15,1$; $C_{opt} = 0,5\%$ et $T_{opt} = 35^\circ\text{C}$ déterminés par les surfaces de réponse.

Par ailleurs, cette étude a mis en évidence l'influence déterminante de la **teneur en eau** sur la performance de la transestérification éthylique et sur la qualité des esters éthyliques produits. L'analyse conjointe du **rendement**, des **impuretés totales** et de la distribution des **glycérides résiduels (MG, DG et TG)** montre que l'humidité agit à la fois sur la cinétique réactionnelle et sur les équilibres de phases du système réactionnel.

Ces résultats confirment que le **contrôle rigoureux de l'humidité des réactifs et du milieu réactionnel** constitue un levier essentiel pour optimiser simultanément le rendement, la conversion des triglycérides et la conformité du biodiesel aux exigences de qualité. Une maîtrise fine de ce paramètre est donc indispensable pour améliorer la robustesse et la reproductibilité des procédés de production d'esters éthyliques à l'échelle industrielle.

5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Agoundedemba, M., Kim, C. K., & Kim, H. G. (2023). Energy status in Africa: challenges, progress and sustainable pathways. *Energies*, 16(23), 7708.
- Alamu, O. J., Waheed, M. A., & Jekayinfa, S. O. (2008). Effect of ethanol-palm kernel oil ratio on alkali-catalyzed biodiesel yield. *Fuel*, 87(8-9), 1529-1533.
- Anantapinitwatna, A., Ngaosuan, K., Kiatkittipong, W., Wongsawaeng, D., Anantpinijwatna, A., Quitain, A. T., & Assabumrungrat, S. (2021). Water influence on the kinetics of transesterification using CaO catalyst to produce biodiesel. *Fuel*, 296, 120653. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120653>
- Atabani, A. E., Silitonga, A. S., Badruddin, I. A., Mahlia, T. M. I., Masjuki, H., & Mekhilef, S. (2012). A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. *Renewable and sustainable energy reviews*, 16(4), 2070-2093.
- Bansod, P., Kodape, S., Dharaskar, S., & Shirsath, S. R. (2021). Review on membrane technology for separation of biodiesel. *Materials Today: Proceedings*, 47, 2415-2419.

- Bateni, H., Saraeian, A., Able, C., & Karimi, K. (2018). Biodiesel purification and upgrading technologies. In *Biodiesel: From production to combustion* (pp. 57-100). Cham: Springer International Publishing.
- Černoč, M., Hájek, M., & Skopal, F. (2010). Ethanolysis of rapeseed oil—distribution of ethyl esters, glycerides and glycerol between ester and glycerol phases. *Bioresource technology*, *101*(7), 2071-2075.
- Demirbas, A. (2018). *Biodiesel: a realistic fuel alternative for diesel engines*. London: Springer London.
- Elsayed, M., Eraky, M., Osman, A. I., et al. (2024). Sustainable valorization of waste glycerol into bioethanol and biodiesel through biocircular approaches: a review. *Environmental Chemistry Letters*, *22*, 609–634. <https://doi.org/10.1007/s10311-023-01671-6>
- Emmanouilidou, E., Lazaridou, A., Mitkidou, S., & Kokkinos, N. C. (2024). A comparative study on biodiesel production from edible and non-edible biomasses. *Journal of Molecular Structure*, *1306*, 137870.
- Farouk, S. M., Tayeb, A. M., Abdel-Hamid, S. M. S., et al. (2024). Recent advances in transesterification for sustainable biodiesel production, challenges, and prospects : a comprehensive review. *Environmental Science and Pollution Research*, *31*, 12722–12747. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-32027-4>
- Joshi, H. C., Toler, J., & Walker, T. (2008). Optimization of cottonseed oil ethanolysis to produce biodiesel high in gossypol content. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, *85*(4), 357-363.
- Konur, O. (2021). Biodiesel and petrodiesel fuels: science, technology, health, and the environment. In *Biodiesel Fuels* (pp. 3-36). CRC Press.
- Linder, R. (2005). *Les plans d'expériences: un outil indispensable à l'expérimentateur*. Presses des Ponts.
- Lourinho, G., & Brito, P. (2015). Advanced biodiesel production technologies: novel developments. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, *14*(2), 287-316.
- Ma, F., & Hanna, M. A. (1999). Biodiesel production: a review. *Bioresource technology*, *70*(1), 1-15.
- Marzouk, O. A. (2025). Summary of the 2023 report of TCEP (tracking clean energy progress) by the International Energy Agency (IEA), and proposed process for computing a single aggregate rating. In *E3S Web of Conferences* (Vol. 601, p. 00048). EDP Sciences.
- Mizik, T. (2021). Economic aspects and sustainability of ethanol production—a systematic literature review. *Energies*, *14*(19), 6137.
- Mizik, T., & Gyarmati, G. (2021). Economic and sustainability of biodiesel production—a systematic literature review. *Clean Technologies*, *3*(1), 19-36.
- Monteiro, M. R., Ambrozín, A. R. P., Lião, L. M., & Ferreira, A. G. (2008). Critical review on analytical methods for biodiesel characterization. *Talanta*, *77*(2), 593-605.
- Musa, I. A. (2016). The effects of alcohol to oil molar ratios and the type of alcohol on biodiesel production using transesterification process. *Egyptian journal of petroleum*, *25*(1), 21-31.
- Puniyani, K., Malik, R., Kumar, H., & Dwivedi, G. (2019). Optimization of fuel properties of cottonseed biodiesel and its impact on engine performance and emission. *SN Applied Sciences*, *1*(11), 1316.
- Vellaiyan, S. (2023). Recent advancements in water emulsion fuel to explore efficient and cleaner production from various biodiesels: A retrospective review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *187*, 113704. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113704>
- Yusuf, B. O., Oladepo, S. A., Ganiyu, S. A. (2024). Efficient and sustainable biodiesel production via transesterification: catalysts and operating conditions. *Catalysts*, *14*(9), 581. <https://doi.org/10.3390/catal14090581>
- Zhang, Y., Zhong, Y., Lu, S., Zhang, Z., & Tan, D. (2022). A comprehensive review of the properties, performance, combustion, and emissions of the diesel engine fueled with different generations of biodiesel. *Processes*, *10*(6), 1178.