



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique



Université Amar Thelidji- Laghouat

FACULTE : TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT : GÉNIE DES PROCÉDÉS

MEMOIRE DE MASTER

Présenté par : BOURENNANE Fatima Zohra.

DOMAINE : Sciences et Technologies

FILIERE : Génie des procédés.

OPTION : Génie des procédés d'environnement.

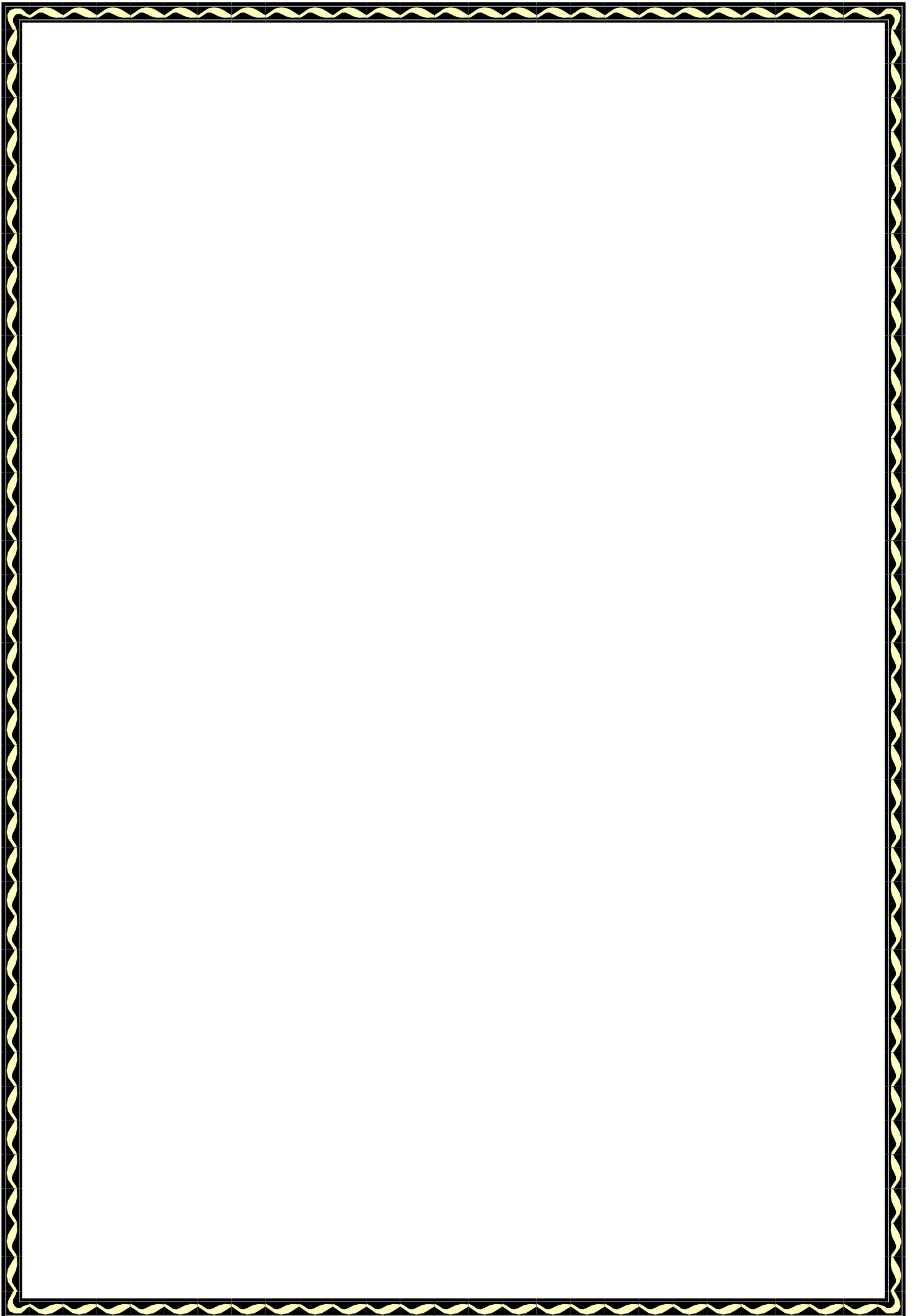
Thème

Transestérification alcoolique hétérogène d'une matière grasse végétale

Jury de soutenance :

Nom et Prénom	Grade	Qualité
BENALIA Mokhtar	Professeur	Président
BOUDAUD Assma	MCA	Examinatrice
ALAOUNIA Nadjette	MCB	Rapporteuse
DJDIDE Mabrouk	Professeur	Invité

Promotion : 2024 / 2025





Remerciement

Je voudrais d'abord remercier **ALLAH** Tout-Puissant de m'avoir donné la force, le courage et la santé pour faire ce travail.

Ce mémoire a été effectué au laboratoire de recherche de génie des procédés de l'université d'Amar Telidji-Laghouat.

Il est difficile de trouver les bons mots pour exprimer toute la gratitude que je ressens aujourd'hui. Ce travail est l'aboutissement d'un parcours marqué par les doutes et les efforts, mais surtout par de belles rencontres et un soutien inestimable.

À mon Père, vous qui avez toujours cru en moi, même lorsque la fatigue s'est installée. Merci pour ton amour inconditionnel, ton encouragement silencieux, ton sacrifice que je mesure un peu plus chaque jour. Ta présence a été ma plus grande force.


Pour Mon entraîneur, **ALADNIA Nadjatte**, je tiens à exprimer ma gratitude pour votre patience, votre écoute et vos sages conseils. Votre soutien a été essentiel pour mener à bien ce travail et m'a permis de grandir tant sur le plan académique que personnel.

Je remercie également ma famille et mes proches pour leurs paroles rassurantes, leurs gestes réconfortants et leur soutien indéfectible dans les moments de doute. Tu as rendu ce cycle plus fluide.

Enfin, une pensée honnête à toutes les personnes qui ont croisé mon chemin lors de cette aventure, de près ou de loin. Chacun d'entre vous a contribué, d'une manière ou d'une autre, à la réalisation de ce projet.

Cette thèse n'est pas seulement le résultat d'un travail personnel, mais aussi une réflexion de tout l'amour, la confiance et le soutien que j'ai reçus.

Merci du fond du cœur.



Dédicace

*Je dédie ce travail aux membres de ma famille qui m'ont
toujours soutenu et aidé à réaliser mes rêves.*

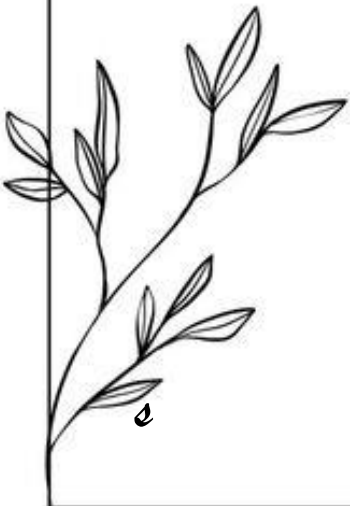
À ma mère à mon père pour leur soutien affectif.

À mon frère.

À mes sœurs.

À mes amis

À tous ceux que j'aime.



Résumé :

La recherche de combustibles alternatifs pour remplacer les combustibles dérivés du pétrole est actuellement un sujet très étudié. Les biocombustibles tels que le biodiesel est considéré comme une alternative appropriée aux combustibles traditionnels. Chaque année, une grande quantité de déchets de graisses et d'huiles qui ne conviennent pas à la consommation humaine ou qui ne peuvent pas être traitées plus loin sont produites dans le monde entier. Un moyen potentiel d'utiliser cette matière première à faible coût est sa conversion en biodiesel.

Ce travail est consacré à la synthèse du biodiesel par transestérification hétérogène à partir d'une huile de friture usagée et l'étude de l'influence des différents paramètres affectant la synthèse tels que ; la température T (°C), le temps, le rapport (alcool/huile), Une caractérisation physico-chimique a été effectuée également pour les huiles et le biodiesel synthétisée, les résultats obtenus après la comparaison avec la norme Européen a montré que notre biodiesel est partiellement conforme avec cette dernière.

Les résultats obtenus ont montrent que le meilleur rendement était (R= 96%) dans les conditions opératoires optimales suivantes : ratio massique 6 :1, 1g de catalyser ZnO (1%) utilisée comme catalyseur a cette température 60°C et pour temps de réaction 60 min.

Mots clés : biodiesel, transestérification hétérogène, huile de friture usagée, ZnO.

ملخص:

يعد البحث عن أنواع وقود بديلة لتحل محل الوقود النفطي موضوعاً للكثير من الدراسات حالياً. يعتبر الوقود الحيوي مثل وقود الديزل الحيوي بديلاً مناسباً للوقود التقليدي. في كل عام، يتم إنتاج كمية كبيرة من نفايات الدهون والزيوت غير الصالحة للاستهلاك البشري أو التي لا يمكن معالجتها بشكل أكبر في جميع أنحاء العالم. إحدى الطرق المحتملة لاستخدام هذه المادة الخام منخفضة التكلفة هي تحويلها إلى وقود الديزل الحيوي.

يتناول هذا العمل تركيب الديزل الحيوي عن طريق الاسترة غير المتجانسة ودراسة تأثير العوامل المختلفة المؤثرة على التركيب مثل: درجة الحرارة (°C) T ، الوقت، النسبة (كحول/زيت).... كما تم إجراء توصيف فيزيائي وكيميائي للزيوت والديزل الحيوي المصنّع، وأظهرت النتائج التي تم الحصول عليها بعد المقارنة مع المعيار الأوروبي أن الديزل الحيوي لدينا متوافق جزئياً مع الأخير.

أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن أفضل إنتاجية كانت (R = 96%) في ظل ظروف التشغيل المثلى التالية: نسبة الكتلة 6:1، 1 جم من المحفز (1%) ZnO المستخدم كمحفز عند درجة الحرارة هذه 60°C ولزمن التفاعل 60 دقيقة .

الكلمات المفتاحية: الديزل الحيوي، إعادة الاسترة غير متجانسة ، زيت القلي المستعمل، (ZnO)

Summary:

The search for alternative fuels to replace petroleum-based fuels is currently a subject of much study. Biofuels such as biodiesel are considered an appropriate alternative to conventional fuels. Every year, a large amount of waste fats and oils that are unsuitable for human consumption or cannot be further processed are produced worldwide. A potential way to use this low-cost raw material is its conversion into biodiesel.

This work is devoted to the synthesis of biodiesel by heterogeneous transesterification from used frying oil and the study of the influence of different parameters affecting the synthesis such as: temperature T (°C), time, ratio (alcohol/oil).... A physico-chemical characterization was also carried out for the oils and the synthesized biodiesel, the results obtained after comparison with the European standard showed that our biodiesel is partially compliant with the latter.

The results obtained showed that the best yield was (R = 96%) under the following optimum operating conditions: mass ratio 6:1, 1g of catalyst ZnO (1%) used as a catalyst at this temperature 60°C and for reaction time 60 min.

Keywords: biodiesel, heterogeneous transesterification, used frying oil, ZnO.

Liste des figures

Figure 1-1: courbe théorique de l'épuisement des réserves prévisibles avant le choc pétrolier 1973.

Figure I-2: schéma explicatif de transformation des biocarburants de première génération. (D'après IPF d'énergies renouvelables).

Figure I-3: biocarburants de deuxième génération tirés de déchets de l'agriculture et de l'exploitation forestière.

Figure I-4 : Processus de production de biocarburants à partir de biomasse provenant de microalgues.

Figure I-5 : Structure d'un triglycéride (Schéma original réalisé par Eric Walravens).

Figure I-6 : Structure générale d'un acide gras.

Figure I-7: Constituants des huiles végétales.

Figure I-8 : images correspondantes aux différentes huiles commercialisées en Algérie.

Figure I-9 : Procédé de collecte et de traitement des huiles végétales usagées.

Figure I-10 : Réaction de transestérification.

Figure I-11: Illustration du cycle biodiesel.

Figure I-12 : Types de matières premières pour la production du biodiesel.

Figure I-13 : La réaction de transestérification de l'huile en biodiesel.

Figure I-14: Réactions successives de la transestérification.

Figure I-15: Réaction de saponification des triglycérides.

Figure I-16 : Mécanisme de transestérification catalysée par un acide solide.

Figure I-17 : Mécanisme de transestérification sur des catalyseurs à base de CaO.

Figure II-1 : l'huile usagée utilisée dans ce travail.

Figure II-2: Réfractomètre.

Figure II-3 : montage de titrage d'indice d'acide.

Figure II-4 : titrage d'indice d'iode.

Figure II-5 : montage d'indice de saponification.

Figure II-6 : filtre sous-vide.

Figure II-7 : composition des acides gras des huiles. (a) : huile de soja, (b) : huile de tournesol.

Figure II-8 : Représentation de la réaction d'alcoololyse des triglycérides.

Figure II-9 : Montage de transestérification.

Figure II-10 : les tubes de centrifugation.

Figure II-11 : Lavage du biodiesel.

Figure II-12 : biodiesel après séchage.

Figure II-13 : appareil de mesure point de trouble et point d'écoulement.

Figure III-1 : Évolution du rendement en biodiesel en fonction du ratio massique MeOH / HFU (ZnO: 1% massique, 1heure, 60°C).

Figure III-2 : Évolution du rendement en biodiesel en fonction des différent catalyser de réaction (ratio massique MeOH / HFU : 6/1 ZnO : 1% massique, 60°C).

Liste des tableaux

Tableau.I.1 : Principales acides gras.

Tableau I-2: différentes huiles produites en Algérie avec leur composition.

Tableau I-3 : Principales voies de formation d'espèces chimiques nouvelles.

Tableau I-4: Matières premières.

Tableau I-5: Pays producteurs et lois sur l'utilisation du biodiesel.

Tableau II-1 : Propriétés et caractéristique des produits utilisés.

Tableau II-2 : Quantités des réactifs utilisé des réactifs utilisé.

Liste des abréviations

GES : gaz à effet de serre.

HFU : huile friture esagée.

ETBE : éther éthyle tertio-butyle.

TG : triglycérides.

MG : les monoglycérides.

DG : les diglycérides.

AGL : acides gras libres.

C12 : l'acide laurique.

C14 : myristique.

C16 : palmitique.

C18 : stéarique.

C18 :1 : oléique.

C18 :2 : linoléique.

C18 :3 : linolénique.

PCI : pouvoir calorifique inférieur.

IC : l'indice de cétane.

II : l'indice d'iode.

PE : le point d'éclair.

IO : l'indice d'octane.

IA : l'indice d'acidité.

IS : l'indice de saponification.

GC-MS : chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse.

ODF : Oléine doublement fractionnée.

HU : huiles usagées.

MPS : Matière Première Secondaire.

Bio-ETBE : bioéthyl-tertio-butyl-éther.

Bio-MTEBE: bio méthyl-tertio-butyl-éther.

ETBE : Ethyl tertio-butyl-éther.

EMHV : ester méthylique d'huile végétale.

EEHV ou EMHV : esters éthyliques ou méthyliques d'huile végétale.

HVP : l'huile végétale pure.

HU : l'huile usagée.

HN : l'huile neuve.

EMAG : l'ester méthylique des acides gras.

ASTM : American Society for Testing and Materials.

EN : European Norms.

PCS : Pouvoir calorifique supérieur.

Table des matières

Remercîment

Dédicace

Résumé

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale.....1

Chapitre I: Etude Bibliographique.

I .1. Contexte politique, économique et environnemental.....3

I.1.1. Evaluation des réserves fossiles et demande en énergie.....3

I.1.2. Les émissions de CO₂ dues aux transports.....4

I.1.3. Carburants alternatifs ou biocarburants.....4

1.2. Corps Gras Alimentaires.....8

I.2.1. Composition des corps gras.....9

I.2.1.1. Les Triglycerides.....10

I.2.1.2. Les Acides Gras.....10

I.2.1.3. Les constituants mineurs.....12

I.3. Généralités sur les huiles végétales.....12

I.3.1. Définition.....12

I.3.2. Composition et caractéristique chimiques des huiles.....13

I.3.2.1. La fraction saponifiable.....13

I.3.2.2. La fraction insaponifiable.....13

I.3.3. Caractéristiques physico-chimiques des huiles végétales.....15

I.3.4. Les différentes huiles commercialisées en Algérie et leur composition.....16

I.3.5. Les huiles usagées et environnement.....17

I.3.6. Composition chimique des huiles de friture.....18

I.3.6.1. Réactions d'oxydation.....18

I.3.6.2. Réactions de polymérisation.....18

I.3.6.3. Réactions d'hydrolyse.....18

I.3.7. Valorisation des huiles de friture usagée.....	19
I.4. Généralité sur le biodiesel.....	20
I.4.1. Définition et origine de biodiesel.....	20
I.4.2. Le biodiesel dans le monde.....	25
I.4.3. Le biodiesel dans l’Algérie.....	27
I.4.4. Les méthodes de production du biodiesel à partir d’une huile végétale.....	27
I.4.4.1. Microémulsion.....	28
I.4.4.2. Dilution.....	28
I.4.4.3. Pyrolyse ou craquage thermique.....	29
I.4.4.4. Transestérification.....	29
I.4.4.4.1. Historique.....	29
I.4.4.4.2. Mécanisme de la réaction.....	30
I.4.4.4.3. Paramètres importants de la réaction de transestérification des huiles.....	31
I.4.4.4.4. Cinétique de la réaction de transestérification.....	34
I.4.4.4.5. Thermodynamique de la réaction de transestérification.....	35
I.4.4.4.6. Procédés industriels de transestérification.....	35
I.4.4.4.7. Transestérification par catalyse hétérogène acide et basique.....	36
1.5. Conclusions – Objectifs de la thèse.....	38

Chapitre II: Partie Expérimentale

II.1. Echantillonnage.....	39
II.2. Matériels et réactifs.....	40
II.3. Caractérisation physico-chimique des huiles de friture usagée	
II.3.1. Humidité Et Matière Volatiles.....	41
II.3.2. Indice de réfraction.....	42
II.3.3. Indice d’acide.....	43
II.3.4. Indice de peroxyde.....	44
II.3.5. Indice d’iode.....	45
II.3.6. Indice de saponification.....	47
II.3.7. Indice d’ester.....	49
II.3.8. Taux d’impuretés.....	50

II.4. Synthèse du Biodiesel.....	50
II.4. 1. Filtration sous-vide de l'huile.....	50
II.4. 2. Calculs de la quantité de réactifs.....	51
II.4. 3. Réaction de transestérification	53
II.4. 4. Dispositif expérimental.....	54
II.4. 5. Séparation des phases par centrifugation.....	55
II.4.6. Lavage.....	55
II.4.7. Séchage.....	56
II.5. Caractéristiques physico-chimiques du biodiesel.....	56
II.5.1. Densité relative.....	56
II.5.2. Viscosité cinématique.....	57
II.5.3. Indice de cétane.....	57
II.5.5. Point d'écoulement et point de trouble.....	58
II.5.7. Pouvoir calorifique supérieur PCS.....	59
II.6. Analyse par spectroscopie Infrarouge.....	59
II.7. Conclusion du chapitre II.....	60

Chapitre III: Résultats et Discussions

III.1. Facteurs affectant la synthèse du biodiesel.....	61
III.1.1. Influence du rapport molaire alcool / huile.....	61
III.1.2. Influence des Différents types catalyseurs.....	62
Conclusions générales.....	63
Références bibliographiques.....	64



Introduction générale

Introduction générale

L'énergie est un enjeu vital pour la planète. Sous l'effet de l'industrialisation et la hausse de la population, la consommation mondiale d'énergie devrait croître d'environ 52% à l'horizon 2030 selon les prévisions de l'Agence Internationale de l'Energie, voire de 70% selon les estimations du Département Américain de l'Energie [1]. Cependant, le bilan environnemental de l'utilisation délibérée des combustibles fossiles depuis quelques décennies a entraîné des conséquences néfastes sur la planète et sur la santé de ses habitants.

La dépendance de la civilisation moderne aux énergies fossiles, où plus de 80 % de la demande énergétique mondiale est couverte par le pétrole, le charbon et le gaz naturel, ainsi que le non renouvellement de celles-ci, ne cessent depuis plusieurs décennies de susciter des inquiétudes sur le devenir de l'humanité.

D'autre part, il y a une prise de conscience croissante que l'utilisation excessive des combustibles fossiles pourrait causer des dommages irréversibles à l'environnement et au climat, contribuant au réchauffement global dû aux émissions des gaz à effet de serre (GES), ce qui conduiraient à des perturbations des écosystèmes constituant la biosphère (les pluies acides, l'augmentation de la température globale de la planète, phénomènes de sécheresse et d'inondation...etc.). Il y a également des soucis particuliers concernant les dégâts qui pourraient être occasionnés par des accidents de transport et les risques des centrales nucléaires [2].

Parmi ces combustibles fossiles, le pétrole fournit à lui seul environ 40% de la demande énergétique mondiale [3]. Au fur et à mesure que la demande énergétique croît, le développement et l'utilisation de sources alternatives, ayant un caractère renouvelable, durable, fiable et écologique, ne cessent de se multiplier afin de combler cette exigence massive.

L'histoire des biocarburants a commencé depuis plus d'un siècle, lorsque R. Diesel (1858-1913) inventeur du moteur diesel qui porte son nom, utilisait l'huile d'arachide comme carburant. Il écrivait vers 1912: 'l'utilisation d'huiles végétales dans les moteurs Diesel peut sembler insignifiante actuellement. Mais ces huiles peuvent devenir avec le temps aussi importants que le sont aujourd'hui les produits pétroliers ou issus du charbon [4].

Le biodiesel est un mélange d'esters d'acide gras obtenus à partir des huiles végétales ou de graisses animales par transestérification [5].

La transestérification de l'huile avec de l'alcool avec des catalyseurs homogènes ou hétérogènes appropriés a donné un ester méthylique d'acide gras ou un biodiesel [6].

Notre travail consiste initialement à éliminer un des grandes causes des polluants par Transestérification des huiles végétales usagées, où notre but principal après la production du biodiesel est étudié les paramètres influençant cette réaction afin d'améliorer son rendement.



Chapitre I :
Etude Bibliographique.

I.1. Contexte politique, économique et environnemental

I.1.1 Evaluation des réserves fossiles et demande en énergie

Le concept de réserves est technique et économique, et son évaluation est complexe. Il y a des facteurs politiques qui peuvent influencer le nombre de réserves rapportées par les États ou les entreprises. De plus, les connaissances géologiques et la technologie minière évoluent, rendant l'évaluation des réserves probabiliste et sujette à réévaluation constante. Ce processus différencie les réserves prouvées, probables et possibles, dont la somme compose la réserve finale.

Les estimations des réserves sont représentées par une courbe théorique dont la forme est incertaine. Cependant, le concept de la durée de vie des réserves ne considère pas l'augmentation de la consommation. Selon l'AIE, une croissance de la demande réduira la durée de vie des réserves, estimées à environ 30 ans pour le pétrole et 40 ans pour le gaz naturel. Les prévisions indiquent que la production de combustibles fossiles commencera à diminuer entre 2010 et 2050, entraînant l'épuisement des réserves au siècle prochain.

Pour anticiper cet épuisement et réduire la dépendance au pétrole, il est crucial de développer des sources d'énergie renouvelables. La demande d'énergie a fortement augmenté au XXe siècle, en particulier dans les pays de l'OCDE, avec le transport routier et aérien en tête. En 2002, le pétrole représentait la principale source d'énergie, avec 36 % de la consommation, et le secteur du transport était le plus grand consommateur de produits pétroliers [7].

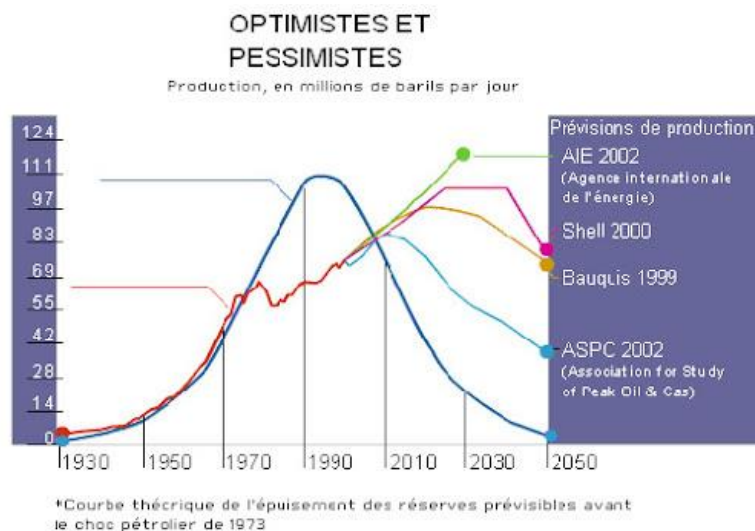


Figure I-1: courbe théorique de l'épuisement des réserves prévisibles avant le choc pétrolier 1973.

1.1.2. Les émissions de CO₂ dues aux transports

La demande d'énergie et le développement sont les causes profondes des problèmes environnementaux et des émissions de gaz à effet de serre.

D'ici à 2030, les transports et la production d'électricité deviendront les principaux facteurs de croissance des émissions mondiales de CO₂. La part des transports devrait passer de 23% en 2000 à 25% en 2030, et la part de la production d'électricité passera de 42% à 46%.

Les engagements de Kyoto ont été négociés en 1997 pour apporter un début de solution au problème de l'effet de serre. Ils visent d'ici 2012 à réduire de 5,2% les émissions de CO₂ par rapport au niveau de 1990. Cet engagement se traduit pour l'Europe par une réduction de 8% et pour la France par un simple maintien au niveau de 1990.

Ainsi, les pays européens ont mis en place des spécifications pour les carburants. Ils ont tenté la réduction des émissions de polluants des véhicules routiers (monoxyde de carbone, hydrocarbures imbrûlés). La réduction de la teneur en soufre à 50 ppm dès 2005 et 10 ppm dès 2009 fut un gain environnemental intéressant .

Les émissions de gaz à effet de serre sont l'une des principales raisons du développement de carburants alternatifs (biocarburants d'origine agricole [7]).

1.1.3. Carburants alternatifs ou biocarburants

a. Définition

Les biocarburants sont des fluides produits à partir de matériaux organiques non fossiles et issus de la biomasse ou matière première considérée comme étant la fraction biodégradable des produits, déchets et résidus provenant de l'agriculture, de l'asylviculture et de leurs industries connexes, ainsi que la fraction biodégradable des déchets industriels et municipaux [8].

Le terme biocarburant est générique et inclut le bioéthanol, le bioéthanol, la bio-huile, le biogaz, et le bio-hydrogène...ect [9]. Le bioéthanol et le biodiesel sont les plus produits et peuvent être synthétisés à partir de la biomasse par l'intermédiaire de la catalyse chimique ou biologique. Les biocarburants représentent une source d'énergie renouvelable, sans grand danger pour l'environnement et constituent ainsi une voie de développement soutenable et durable. En effet, ils contribuent à réduire les émissions de gaz à effet de serre et de ce fait, à améliorer la qualité

de l'air [10]. De plus, ils peuvent se substituer aux carburants fossiles [11] et assurer une certaine stabilité économique en réduisant la dépendance énergétique.

b. Classification des biocarburants

Les biocarburants sont utilisés sous forme d'additifs ou de complément aux carburants fossiles suivants : gazole (incorporation en tant que biodiesel), essence (incorporation sous forme d'éthanol ou d'ETBE (lui-même produit à partir d'éthanol), au kérosène et aux carburants gazeux. On distingue trois générations de biocarburants selon l'origine de la biomasse utilisée et les procédés de transformation associés. Aujourd'hui, seule la première génération [12].

1. Les biocarburants de première génération

Un biocarburant dit de première génération est un carburant produit à partir de cultures destinées à l'alimentation par des techniques et des procédés relativement simples [13].

Les biocarburants de première génération existent deux grandes filières de production de biocarburants :

- **Filière de bioéthanol**

Pour la production de bioéthanol, ce sont plutôt les plantes à forte teneur en sucre (canne à sucre, betterave et sorgho,...) ou encore des plantes contenant une quantité importante d'amidon (maïs, blé, pomme de terre,...). La production de bioéthanol consiste principalement à transformer les sucres ou l'amidon en alcool par fermentation alcoolique par des microorganismes qui produisent des enzymes responsables de cette transformation. Dans le cas d'amidon, il faut passer par une étape de saccharification qui convertit l'amidon en sucres simple. Le mélange obtenu est ensuite distillé puis déshydraté pour obtenir du bioéthanol pur [13].

- **Filière de biodiesel**

Dans le cas du biodiesel, ce sont les cultures oléagineuses telles que le soja, tournesol, l'huile de palme,...qui sont transformées par un procédé chimique appelé transesterification qui permet de produire du biodiesel. Cette réaction chimique nécessite d'abord d'extraire l'huile de la plante ensuite la mélange avec de l'alcool et un catalyseur et le carburant qui en résulte est un ester d'huile végétale. Le méthanol comme alcool et l'hydroxyde de sodium ou de potassium comme catalyseur sont les produits les plus utilisés dans le processus chimique de transesterification. Aujourd'hui, la première génération des biocarburants a atteint le stade industriel mais leurs productions entrent en compétition avec la production alimentaire, et donc avec la disponibilité et le cours des aliments dans le monde [13].

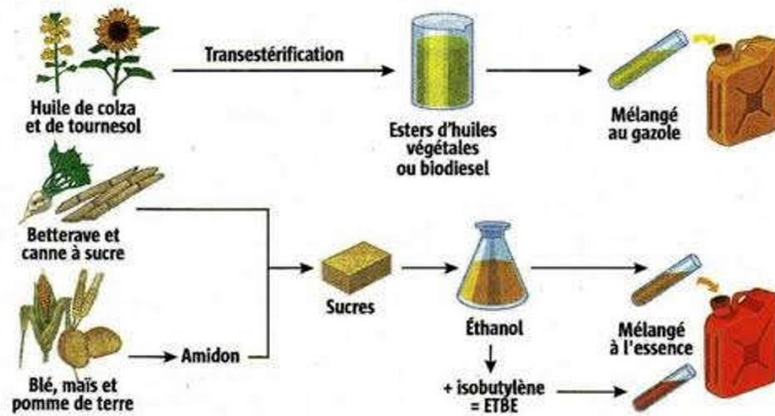


Figure I-2 : schéma explicatif de transformation des biocarburants de première génération. (D'après IPF d'énergies renouvelables).

2. Biocarburants de deuxième génération

A l'effet de pallier l'utilisation des produits alimentaires pour la production de carburant dans un environnement mondial pas très favorable, les recherches s'orientent vers de nouvelles filières, aux meilleurs rendements et sans grande conséquence pour l'environnement [14].

Ces carburants sont issus de la transformation de lignocellulose contenue dans les résidus agricoles paille forestiers (bois), ou dans des plantes provenant de cultures dédiées (taillis à croissance rapide). Les nouveaux procédés cherchent à améliorer le bilan énergétique en utilisant toute la plante. Pour cela les résidus de sylviculture, les déchets organiques, des cultures comme la luzerne ou le miscanthus sont exploités [15].

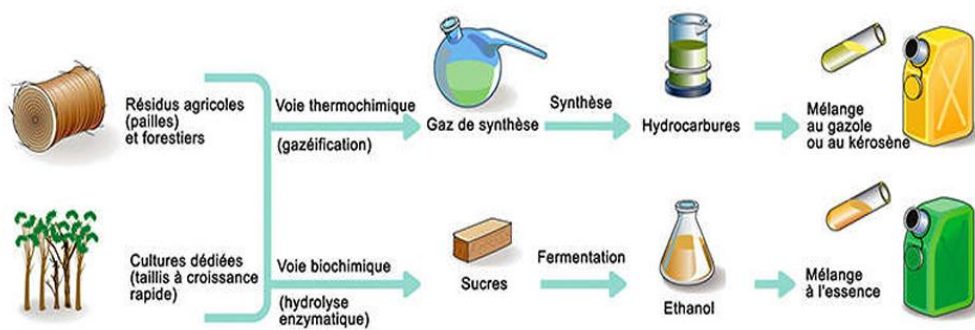


Figure I-3 : biocarburants de deuxième génération tirés de déchets de l'agriculture et de l'exploitation forestière [14].

3. Les biocarburants de troisième génération

Il s'agit des agrocarburants à partir de micro-algues ou les Algorcarburants. Les microalgues peuvent fournir différents types d'énergies renouvelables. Il s'agit notamment du méthane

produit par la digestion anaérobie des algues [16], du biodiesel dérivé de l'huile des micro-algues [17 :18] ainsi que de la production d'hydrogène par photobiologie [19 :20].

L'idée d'utiliser les micro-algues comme sources de carburant n'est pas nouvelle [21 :22] mais elle commence à être prise en compte sérieusement en raison de l'escalade des prix du pétrole et du réchauffement de la planète qui est associé à la consommation des combustibles fossiles [18].

La culture des micro-algues semble, d'un point de vue théorique, 30 à 100 fois plus efficaces que les oléagineux terrestres d'après certains auteurs. Pour obtenir un rendement optimal en huile, la croissance des micro-algues doit s'effectuer avec une concentration en CO₂ d'environ 13%. Ceci est possible à un coût très faible grâce à un couplage avec une source de CO₂, par exemple une centrale thermique au charbon, au gaz naturel, au biogaz, ou à une unité de fermentation alcoolique, ou encore une cimenterie. La culture de microalgues dans des étangs ouverts est également testée dans des fermes d'algues au Nouveau-Mexique et dans le désert du Néguev. Cependant, les principaux défis ne sont toujours pas résolus (prix, apport d'engrais, impact environnemental, limité par la production de photosynthèse, etc.).

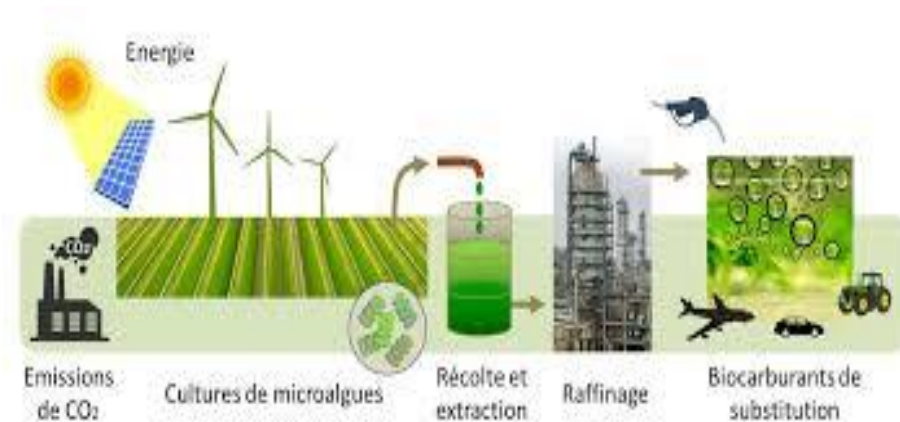


Figure I-4 : Processus de production de biocarburants à partir de biomasse provenant de microalgues [23].

c. Différents types de biocarburants

- **Le biogaz**

Le biogaz est un mélange composé essentiellement de méthane (CH₄) et de gaz carbonique (CO₂). Suivant sa provenance, il contient aussi des quantités variables d'eau ; d'azote ; d'hydrogène sulfuré (H₂S), d'oxygène, d'aromatiques, de composés organo- halogénés (chlore

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

- **Bioéthanol**

Les biomasses sucrées, amylacées (riches en amidon) ou oléagineuses (riches en huiles) peuvent être utilisées pour la production de biocarburants. L'éthanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ est le produit de la fermentation des sucres. Le bioéthanol est l'éthanol élaboré à partir de la biomasse. Il est obtenu par la fermentation des sucres fermentescibles contenus dans la biomasse en présence d'une levure, *Saccharomyces cerevisiae* qui est l'une des levures utilisées lors de la fermentation des sucres [12].

- **Bio hydrogène**

La production de Bio hydrogène, un biocarburant de 3^{ème} génération, à partir de la dégradation de la biomasse constitue une opportunité pour la production d'énergie renouvelable sans émission de gaz à effet de serre. Sa maîtrise nécessite d'élucider les mécanismes des interactions microbiennes. Les micro-organismes produisent l'énergie nécessaire à leur survie en évacuant des produits métaboliques liquides tels que des cétones, des alcools et des acides organiques, et gazeux tels que du CO_2 , de l' H_2 ou du CH_4 . Les bactéries des ordres : Clostridiales et Enterobacteriales et Thermotogales sont spécialisées dans l'utilisation d'hydrates de carbones ou d'acides organiques pour produire de l'hydrogène. Ces interactions permettent aux bactéries de se développer dans des conditions de stress nutritionnel, et augmentent la production de biohydrogène [12].

I.2. Corps gras alimentaires

Les lipides qui se rapportent à la section « graisses neutres » de la fraction lipidique totale sous forme de microgouttelettes dans certains tissus d'origine animale et végétale jouent principalement un rôle sur le plan nutritionnel, tant en matière d'énergie que de métabolisme.

La portion grasse des aliments est également désignée sous le terme de lipides (provenant du grec lipos, signifiant « gras »).

Les lipides alimentaires englobent les huiles et les graisses issues de sources végétales ou animales, ainsi que les beurres et les margarines [24].

Les huiles se distinguent des graisses selon leur température de fusion. Alors que les huiles sont des substances grasses liquides à 15°C, les graisses sont généralement plus ou moins solides à cette même température (terme également désigné comme « concrètes ») [24].

Les huiles et graisses alimentaires sont habituellement classées en ces grandes catégories :

- **Huiles végétales liquides** : huiles dérivées de l'arachide, du colza, du germe de maïs, de tournesol, de soja, d'olive, de noix, de pépins de raisin.
- **Huiles végétales solides (ou graisses)** : coprah (issu de la noix de coco), huiles de palme et de palmiste.
- **Huiles et graisses d'origine animale terrestre** : saindoux (graisse de porc), suif (graisse de bœuf et de mouton), huile de cheval, graisse d'oie.
- **Huiles et graisses marines**: baleine, cachalot, divers poissons (sardines, harengs, morue...).
- **Lipides transformés** : beurres, margarines [24].

I.2.1. Composition des corps gras

Les lipides comme les glucides, sont des substances ternaires composées de carbone, d'oxygène et d'hydrogène. Les propriétés principales des triglycérides, qui sont des lipides alimentaires, proviennent des longues chaînes hydrocarbonées de leurs acides gras constitutifs (la composition en acides gras étant une caractéristique déterminante). Ces triglycérides se distinguent par leurs caractéristiques de composés apolaires et hydrophobes [25].

Les lipides se composent principalement de triglycérides (ou triacylglycérols), qui sont des triesters formés par le glycérol et des acides gras, en plus du cholestérol, d'alcools gras que ce soit libres ou estérifiés par des acides gras, ainsi que d'un certain nombre de composés mineurs.

Ces composants peuvent être classés par ordre décroissant selon leur composition de la manière suivante :

- Triglycérides (ou triesters d'acides gras).
- Acides gras libres.

- Constituants mineurs [25].

I.2.1.1. Les Triglycérides

Ce sont les composés majeurs des huiles. Les triglycérides sont construits sur une structure en forme de fourchette comportant un glycérol et 3 branches, les acides gras. L'hydrolyse des triglycérides produit donc du glycérol et des acides gras. Ce sont des triestersglycériques d'acides gras (AG). D'un corps gras à un autres AG peuvent différer selon leur nombre de carbone (NC), leur configuration linéaire, ramifiée ou cyclique, mais aussi selon le nombre (NDL), la position et la configuration cis-trans des doubles liaisons présentes dans la chaîne grasse, ainsi que par leurs positions sur le squelette glycerol (isomères de position, régioisomères, énantiomères). Les TAG des corpsgras sont constitués par une très grande diversité d'AG présents en proportions diverses et forment des mélanges naturels complexes à très grand nombre de congénères [26].

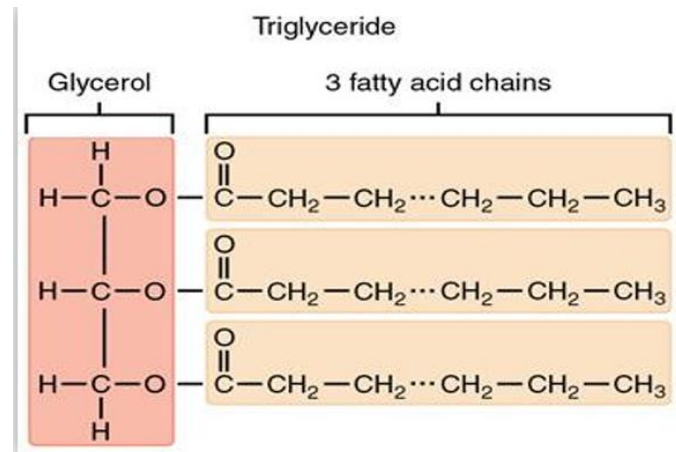


Figure I-5 : Structure d'un triglycéride (Schéma original réalisé par Eric Walravens) [26].

I.2.1.2. Les Acides Gras

Les acides gras constituent les éléments fondamentaux des triglycérides, qui sont les lipides principaux. Ils se présentent sous forme d'acides carboxyliques, que ce soit de type aliphatiques ou ramifiés, constitués de chaînes contenant au minimum quatre atomes de carbone, dont le degré d'insaturation varie, c'est-à-dire qu'ils peuvent posséder une ou plusieurs doubles liaisons. Ces acides gras se caractérisent par la longueur de leur chaîne carbonée (allant de 4 à 22 atomes de carbone) ainsi que par le nombre de doubles liaisons présentes entre ces atomes. De plus, ils se différencient par le nombre et la localisation des doubles liaisons éventuelles entre les atomes de carbone.

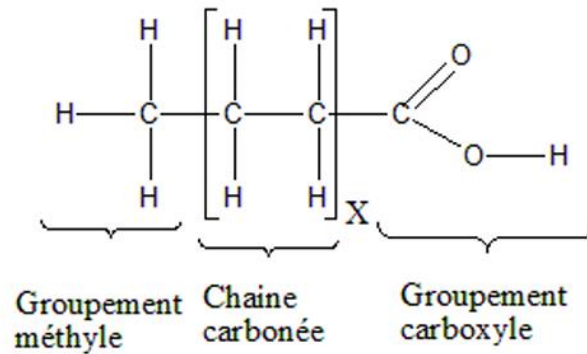


Figure I-6 : Structure générale d'un acide gras.

Les acides gras principaux sont ceux qui se retrouvent en abondance dans les végétaux : l'acide laurique (C12), myristique (C14), palmitique (C16), stéarique (C18), oléique (C18:1), linoléique (C18:2), et linoléinique (C18:3). Les acides gras secondaires, quant à eux, sont des composants accessoires des graisses. Les acides gras atypiques incluent des acides gras polyinsaturés présentant des doubles liaisons soit conjuguées soit écartées, des acides gras acétyléniques (qui possèdent une triple liaison) ou bien des acides gras dotés de fonctions secondaires (comme la fonction alcool de l'acide ricinoléique, mais également des fonctions cétones, des groupes époxy et des acides gras cycliques). En effet, ils sont classés en diverses catégories [27].

Tableau I-1 : Principales acides gras.

Acides gras	Nombre d'atomes de carbone	Formule chimique
Saturé		
Acide butyrique	4	C ₃ H ₇ COOH
Acide caproïque	6	C ₅ H ₁₅ COOH
Acide caprylique	8	C ₇ H ₁₅ COOH
Acide caprique	10	C ₉ H ₁₉ COOH
Acide laurique	12	C ₁₁ H ₂₃ COOH
Acide myristique	14	C ₁₃ H ₂₇ COOH
Acide palmitique	16	C ₁₅ H ₃₁ COOH
Acide stéarique	18	C ₁₇ H ₃₅ COOH
Acide arachidique	20	C ₁₉ H ₃₉ COOH

Monoinsaturés		
Acide palmitoléique	16	$C_{15}H_{29}COOH$
Acide oléique	18	$C_{17}H_{33}COOH$
Polyinsaturés		
Acide linoléique	18	$C_{17}H_{31}COOH$
Acide linoléique	18	$C_{17}H_{29}COOH$
Acide arachidonique	20	$C_{19}H_{31}COOH$

I.2.1.3. Les Constituants Mineurs

Ils constituent entre 0,5 et 2 % de la masse d'huile. Ils contiennent majoritairement des phospholipides, des stérols, des alcools gras et triterpéniques, des tocophérols, ainsi que des pigments et des hydrocarbures. Ces substances non saponifiables ou leurs composants peuvent être à l'origine de la couleur et de l'odeur de l'huile, posséder une activité vitaminique, ou jouer un rôle dans la conservation des lipides ; elles peuvent également servir de critères importants pour évaluer la pureté de l'huile. Elles sont utilisées dans les secteurs de la cosmétique, de la pharmacie et de l'alimentation [24].

I.3. Généralités sur les huiles végétale

I.3.1. Définition

Les huiles végétales constituent un groupe diversifié de corps gras d'origine végétale, caractérisés par des compositions, qualités et goûts variés [28]. Elles sont des sources importantes d'acides gras aux fonctions biologiques multiples, plutôt que de simples réserves caloriques [29]. Leur composition en acides gras influence significativement leur qualité en tant que carburant, avec une corrélation notable entre le taux d'acides gras saturés et l'aptitude à l'auto-inflammation dans les moteurs diesel [30]. Sur le plan nutritionnel, les huiles riches en acide α -linoléique (oméga-3), comme celles de colza, noix et lin, sont particulièrement valorisées [29]. Les huiles végétales présentent des qualités nutritionnelles et organoleptiques différentes selon leur mode d'obtention (vierges ou raffinées) et leur profil d'acides gras [31]. Une consommation variée, associée à de bonnes pratiques de conservation et d'utilisation, permet d'équilibrer les apports lipidiques tout en satisfaisant les attentes gustatives des consommateurs [31].

I.3.2. Composition et caractéristique chimiques des huiles

L'importance de comprendre la composition d'une huile est manifeste, car elle influence les caractéristiques physiques nécessaires à l'évaluation de la qualité du biodiesel dérivé, telles que la viscosité, le point de fusion et la stabilité thermique. Sur le plan chimique, la composition des huiles dépend des fluctuations des conditions de culture (type de sol, fertilisation, climat, humidité, etc.). Les huiles végétales sont principalement composées de triglycérides, d'acides gras libres et de substances secondaires. Ces substances secondaires, dont la proportion maximale varie entre 1 et 5 % dans une huile brute standard, comprennent en grande partie : les phospholipides (tels que la lécithine et la céphaline) qui peuvent générer de la gomme, les carotènes et xanthophylles (polyinsaturés) soumis à une forte polymérisation, les tocophérols (agents antioxydants naturels), les stérols, qu'ils soient libres ou estérifiés, les alcools triterpéniques, les monoglycérides (susceptibles de cristalliser), les diglycérides, ainsi que de petites quantités d'eau, de silice, et autres contaminants [5].

I.3.2.1. La fraction saponifiable

La fraction saponifiable d'une huile végétale représente un pourcentage massique de 98 à 99 % elle contient [25] :

- ✓ **Les glycérides :**
 - Les triglycérides.
 - Glycérides partiels.
- ✓ **Les acides gras :**
 - Les acides gras saturés.
 - Les acides gras mono-insaturés.
 - Les acides gras polyinsaturés.
- ✓ **Les phosphatides.**

I.3.2.2. La fraction insaponifiable

La fraction insaponifiable d'une huile végétale représente 1 à 2 % d'un lipide non raffiné. Elle comprend les constituants qui sont recueillis après saponification du corps gras par un hydroxyde alcalin (hydrolyse basique) et extraction à l'aide d'un solvant spécifique, cette fraction contient [25] :

- ✓ Les hydrocarbures.

- ✓ Les stérols.
- ✓ Les pigments colorés (les chlorophylles et les caroténoïdes).
- ✓ Les tocophérols.
- ✓ Les alcools terpéniques.
- ✓ Les composés phénoliques.
- ✓ Les cires.

Les principales caractéristiques physico-chimiques des huiles végétales sont :

- ✓ la masse volumique (ou densité spécifique).
- ✓ le pouvoir calorifique inférieur (PCI).
- ✓ Indice de réfraction.
- ✓ la viscosité cinématique (généralement déterminée à 40°C).
- ✓ l'indice de cétane (IC).
- ✓ l'indice d'iode (II).
- ✓ le point d'éclair (PE).
- ✓ l'indice d'acidité (IA).
- ✓ l'indice de saponification (IS) [32].

La composition de chacune de ces deux fractions est donnée dans la figure I-7.

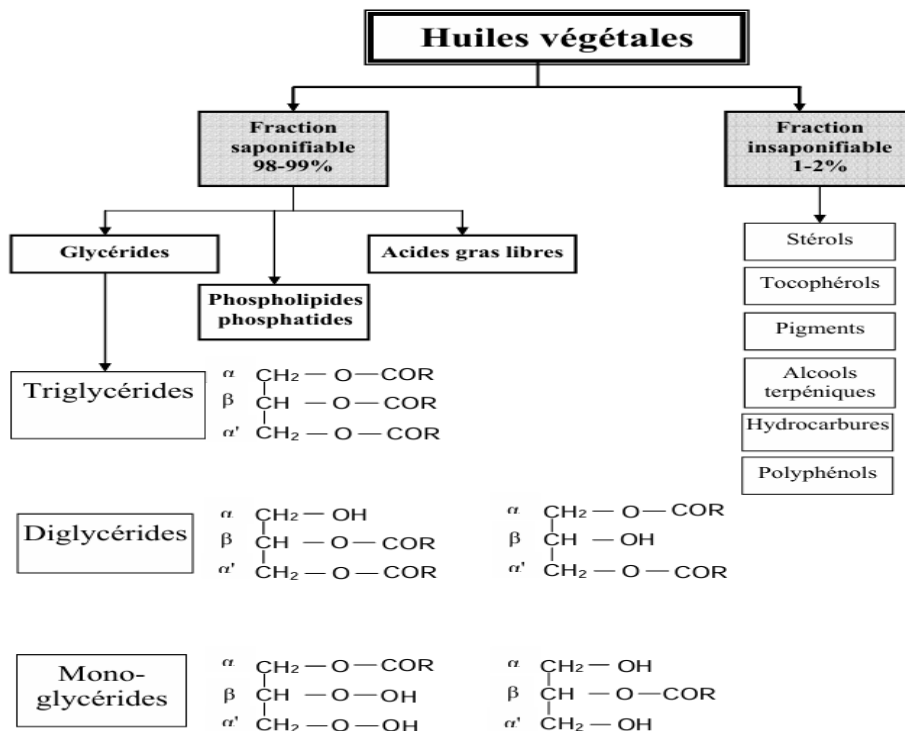


Figure I-7: Constituants des huiles végétales.

I.3.3. Caractéristiques physico-chimiques des huiles végétales

Pour caractériser les huiles, on utilise deux types de critères, à savoir les critères distinctifs ; les critères de qualité [12].

➤ Les critères distinctifs

Ils renseignent sur la composition et la structure des constituants des huiles.

- ✓ **Densité ou la masse volumique (d ; ρ)** : Renseigne sur l'insaturation, l'état d'oxydation ou la polymérisation.
- ✓ **La viscosité η** : La viscosité est la propriété de l'huile, résultant de la résistance qu'opposent ses molécules à une force tendant à les déplacer par glissement. Elle varie avec la température.
- ✓ **L'indice de réfraction** : C'est une caractéristique du groupe auquel appartient l'huile et elle permet d'identifier celles de composition inconnue.
- ✓ **L'indice d'iode** : Il renseigne sur le degré d'insaturation.
- ✓ **L'indice de saponification** : C'est la quantité de NaOH nécessaire pour saponifier la totalité des acides gras libres ou estérifiés. Il permet donc d'évaluer la quantité d'acide non engagée dans la liaison glycérol.
- ✓ **L'insaponifiable** : C'est l'ensemble des substances qui ne réagissent pas avec les alcalis pour donner du savon et qui ne sont pas volatiles à plus de 100 °C [12].

➤ Les critères de qualité

Ils concernent soit l'état d'altération plus ou moins important de l'huile, soit le classement en différentes catégories (brute, vierge ou raffinée) [12].

Nous pouvons citer parmi ceux-ci :

- ✓ **Indice d'ester** : l'indice d'ester d'un corps gras est la quantité de potasse exprimée en milligrammes nécessaire pour saponifier les acides gras combinés présentant 1 gramme de corps gras [25].
- ✓ **L'indice d'acidité** : Elle est fonction de la quantité d'acides gras libres et caractérise l'état de changement de l'huile par hydrolyse. C'est la quantité en milligrammes de KOH par gramme d'huile.
- ✓ **L'indice de peroxyde** : C'est la quantité en milligrammes de dioxygène par gramme d'huile. Il permet d'apprécier l'état de dégradation par oxydation. Les paramètres d'huiles à considérer pour la transestérification.

Les spécifications suivantes concernant les huiles ne sont appliquées que pour les catalyses homogènes et sont :

- Indice d'acide IA (exprimé en mg KOH/g huile) < 1.
- Teneur en phosphore < 10 ppm.
- Teneur en eau (% poids) < 0,1.

Pour les catalyses hétérogènes ; ces spécifications restent valables sauf l'indice d'acide IA (exprimé en mg KOH/g huile) doit être inférieur ou égal à 10 [12].

I.3.4. Les différentes huiles commercialisées en Algérie et leur composition

En Algérie, CEVITAL constitue l'un des principaux intervenants dans le secteur du raffinage des huiles, ainsi que dans la fabrication d'huile et de margarine. Au sein de l'industrie des huiles de graines, les principaux acteurs incluent Cevital, Safia, Afia Algérie et La Belle. L'Algérie, qui dépend largement des importations pour sa consommation d'huile, s'efforce de promouvoir et d'optimiser sa production d'huile.

Ces huiles servent à des fins d'assaisonnement, de cuisson ou de friture [33].



Figure I-8 : images correspondantes aux différentes huiles commercialisées en Algérie.

Tableau I-2 : différentes huiles produites en Algérie avec leur composition [33].

Marque	Entreprise de production	Nature de l'huile
Huile ELIO	CEVITAL SPA BEJAIA	80% Soja, 20% Tournesol
Huile FLEURIAL	CEVITAL SPA BEJAIA	100% Tournesol
Huile FRIDOR	CEVITAL SPA BEJAIA	25% Tournesol, 25% Soja Et 50% ODF
Huile AFIA	AFIA SPA ORAN	95% Soja, 5% Mais
Huile LYNOR	PROLIPOS Sarl AIN M'LILA	90% Soja, 10% Palme
Huile SAFIA	Groupe COGRAL ALGERIE ALGER	100% Soja
Huile LABELLE	CO GB LA BELLE BEJAIA	100% Soja
Huile OLEOR	AFIA SPA ORAN	100% Soja

I.3.5. Les huiles usagées et environnement

Comme toutes les branches économiques, l'industrie de la restauration génère des déchets, en particulier des huiles alimentaires usagées, principalement des huiles de friture.

La conversion de ces huiles usées en biodiesel prévient leur rejet dans le système d'assainissement, protégeant ainsi les infrastructures de traitement de l'eau et l'environnement.

Les recherches indiquent que l'exploitation des huiles de cuisson usagées est plus avantageuse économiquement que celle des huiles vierges. Le coût de production du biodiesel à partir des huiles usées est non seulement inférieur à celui des huiles vierges, mais également moins élevé que celui du diesel.

Cependant, il a été observé que la cuisson des huiles végétales, qui donne naissance aux huiles usées, peut engendrer certains effets néfastes, tels que la création de polymères d'acides et de glycérols. Ces phénomènes provoquent une augmentation de la viscosité de l'huile usée ainsi qu'une élévation des niveaux d'acides gras libres. De plus, la présence d'une humidité élevée dans l'huile usée conduit à une diminution du rendement en biodiesel lors du processus de transestérification, à cause de la réaction concurrente de saponification [34].

I.3.6. Composition chimique des huiles de friture

À des températures élevées (comprises entre 160 °C et 180 °C), en présence de l'eau et de l'oxygène, les triglycérides sont soumis à de nombreuses réactions complexes qui peuvent être regroupées en trois grandes catégories : oxydation, polymérisation et hydrolyse [35].

I.3.6.1. Réactions d'oxydation

Au contact de l'air, l'oxygène engendre l'émergence d'arômes et des variations de teintes, souvent non souhaitées, dans les huiles destinées à la friture.

Ces substances oxydatives indésirables résultent des hydroperoxydes, qui sont les produits primaires de l'oxydation. Les mécanismes en chaîne responsables de leur formation sont autocatalytiques, car ils sont déclenchés par la génération de composés radicaux, qui proviennent eux-mêmes de l'oxydation des triglycérides présents dans le bain.

Les cations de métaux tels que le fer ou le cuivre ont également la capacité de déclencher et d'accélérer les processus d'oxydation [36].

I.3.6.2. Réactions de polymérisation

Elles sont chargées des modifications intra et inter-moléculaires qui rendent l'huile de friture plus sujette à l'oxydation et entraînent une hausse de la viscosité apparente des huiles. Des substances ressemblant à des résines peuvent alors former de la mousse à la surface de l'huile de friture et sur les bords [37].

I.3.6.3. Réactions d'hydrolyse

Elles demeurent de loin les plus fréquentes dans des conditions habituelles de friture. Elles provoquent, en contact avec la vapeur d'eau, la création d'acides gras libres, de monoglycérides, de diglycérides et même de glycérol. Ces substances se révèlent alors très susceptibles aux réactions mentionnées précédemment (réactions d'oxydation et de polymérisation), et les produits qui en résultent sont à l'origine des principaux défauts de goût ou d'odeur. La présence de résidus de produits de nettoyage corrosifs favorise les réactions d'hydrolyse [38].

Au fur et à mesure que les graisses du bain se détériorent, elles deviennent de plus en plus volatiles et le bain d'huile commence à dégager de la fumée. Le point de fumée désigne la température à laquelle le bain commence à fumer de manière régulière, signalant ainsi une dégradation continue et significative des graisses présentes. Les graisses courantes affichent

des points de fumée qui se situent initialement entre 180 et 230 °C. La détérioration des graisses entraîne une réduction considérable du point de fumée (170 °C), ainsi qu'une augmentation de la viscosité des huiles et une élévation de la concentration en tensioactifs, ce qui favorise la formation de mousse à la surface du bain et réduit la tension superficielle entre les aliments principalement aqueux et les huiles [37].

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 [39].

Malgré tout, on peut recenser qualitativement la nature des espèces chimiques formées en fonction du type d'altération envisagé comme le montre le tableau I-3.

Tableau I-3 : Principales voies de formation d'espèces chimiques nouvelles.

Type d'altération	Origine	Composés formés
Oxydation	Oxygène de l'air	- Monomères oxydés - Dimères - Composés volatiles
Thermique	Température du bain	- Monomères cycliques - Dimères non polaires
hydrolyse	Eau des aliments	- Acides gras libres - Diglycérides

I.3.7. Valorisation des huiles de friture usagée

La valorisation des huiles alimentaires usagées contribue à diminuer les importations d'hydrocarbures fossiles. Les huiles usagées (HU) sont récupérées dans de nombreux pays par des organismes autonomes dans le but de protéger l'environnement. Après leur collecte, les huiles usagées provenant de différentes sources sont mélangées et, en fonction des approvisionnements, affichent une composition chimique ainsi que des qualités nutritionnelles et sanitaires hautement variables. Elles contiennent souvent des fractions solides et liquides à des températures de stockage habituelles, renferment fréquemment de l'eau et peuvent être parfois contaminées par d'autres substances. Une fois collectées, ces matières grasses subissent

un processus d'élimination de l'eau et des éléments solides. Le produit obtenu est désigné sous le nom de Matière Première Secondaire (MPS). Par la suite, elles peuvent être séparées en fonction de leur point de fusion et éventuellement déodorées. Lorsque la législation le permet, les matières grasses peuvent être intégrées dans l'alimentation animale. Dans le cas opposé, cette Matière Première Secondaire est utilisée comme combustible, par exemple dans les cimenteries, ou comme biocarburant pour les moteurs diesel (après un processus de transestérification) [40]. La figure I-9 illustre un exemple de collecte et de traitement des huiles végétales usagées.

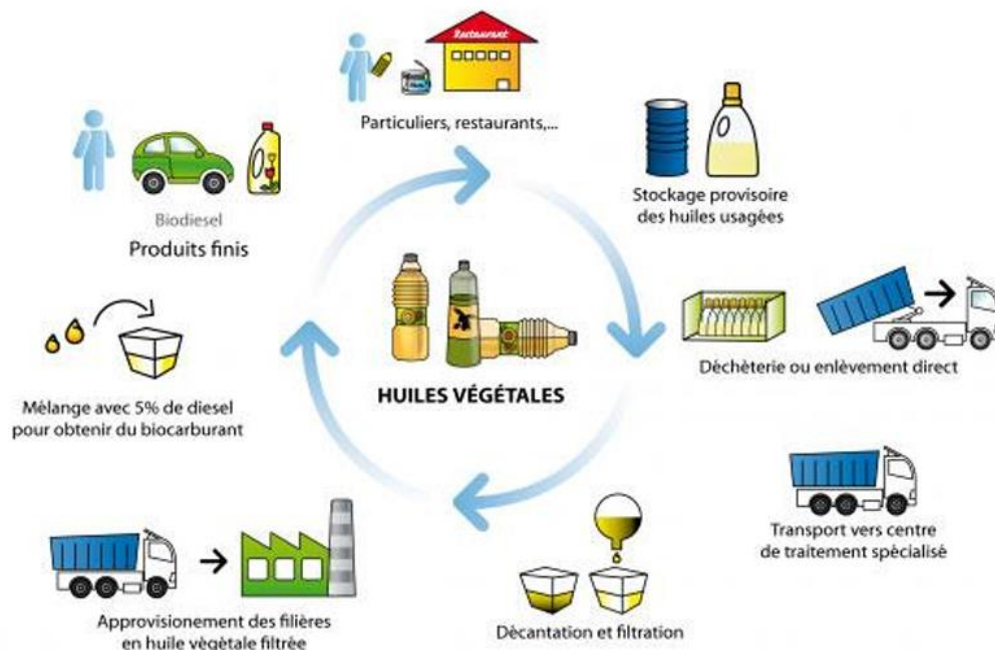


Figure I-9 : Procédé de collecte et de traitement des huiles végétales usagées [25].

La collecte des huiles alimentaires usées dans divers pays émane des secteurs agro-alimentaires, ainsi que de la restauration commerciale et collective. De nombreuses entreprises ont été établies pour se charger de la récupération de ces huiles alimentaires usagées. En général, ces huiles sont rassemblées pour la fabrication de biocarburants [40].

I.4. Généralité Sur Le Biodiesel

I.4.1. Définition et origine de biodiesel

Le biodiésel est obtenu par transestérification des triglycérides qui constituent les huiles végétales en présence d'un l'alcool. Il est considéré comme l'une des énergies renouvelables les

plus prometteuses pour remplacer le diesel classique [41 :42]. La figure I-10 représente la réaction chimique globale pour produire du biodiesel.

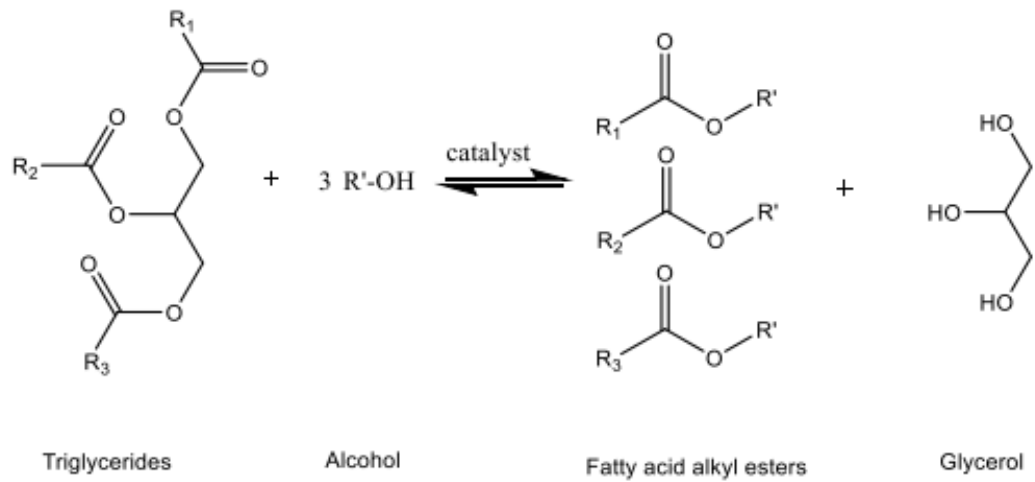


Figure I-10 : Réaction de transestérification.

Le biodiesel possède de nombreuses applications (fuels domestiques, solvants écologiques d'amides, de dimères d'esters, etc.) grâce à ses propriétés chimiques et physiques particulières [43].

En tant que carburant, le biodiesel peut être utilisé pur, ou mélangé à différentes proportions du pétrodiesel [44]. A priori, son emploi n'exige pas de modifications d'infrastructures (livraison, distribution du carburant) ni de moteur diésel lorsqu'il est utilisé dans une concentration de 2 à 20 % [45].

Du point de vue environnemental, le biodiesel ne contribue pas à l'émission de CO₂ supplémentaire comme le carburant fossile car le dioxyde de carbone résultant de la combustion est utilisé par le procédé de photosynthèse.

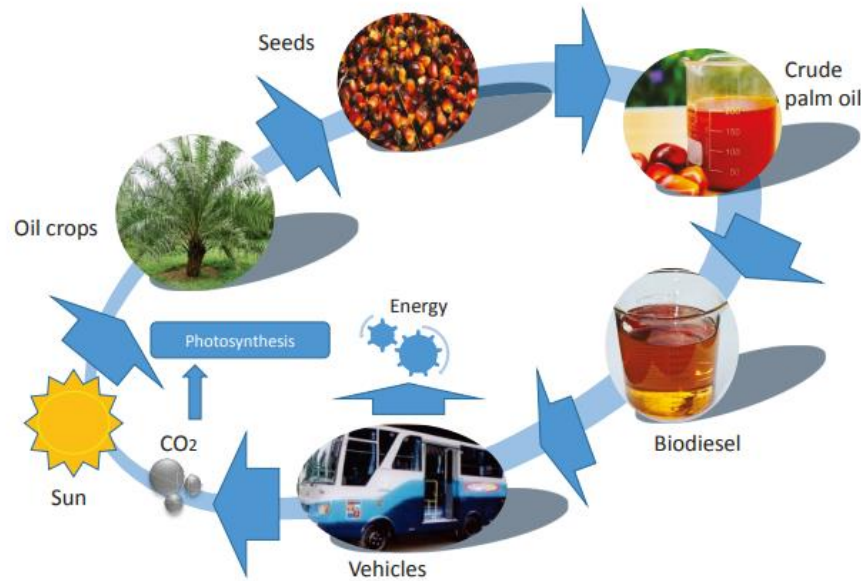


Figure I-11: Illustration du cycle biodiesel [58].

- **Matières premières**

Comme il a été signalé plus haut, le biodiesel est obtenu par la réaction de transestérification des triglycérides en présence d'un alcool et de catalyseur. Cette réaction conduit à un mélange d'esters et de la glycérine (glycérol non purifié) qui peut aussi être valorisée dans plusieurs industries. La production du biodiesel peut contribuer à la réduction de la dépendance énergétique, création de richesse et d'emplois, et l'amélioration de la qualité de l'environnement [46 :47].

Le coût de la matière première, huile végétale et graisse animale, entre en compte dans la production du biodiesel à raison de 75 à 80 % du coût du produit final [48]. Par conséquent, la sélection de la matière première adéquate est une étape importante pour produire un biocarburant répondant aux normes et à faible coût. Le tableau I-4 donne un aperçu des matières premières les plus utilisées avec les pays producteurs et/ou utilisateurs.

Tableau I-4: Matières premières.

Pays	Matière première	Référence
Argentine	Soja	[49:50]
Belgique	Colza, graisse animale	[49:51]
Brasil	Soja, palmier, tournesol, ricin, coton	[49:50:52]

Canada	Colza, graisse animale, soja, Graisse jaune, suif	[52]
Chine	Jatropha, colza	[52]
Union Européenne	Colza, tournesol	[53]
France	Colza, tournesol	[52]
Allemagne	Colza, graisse animale	[49:51:52]
Grèce	Colza, tournesol, coton	[52:54]
Hongrie	Colza, tournesol	[53]
Inde	Jatropha, karanja, soja, colza, arachide	[49:52]
Indonésie	Huile de palme, jatropha, noix de coco	[49:50:52]
Irlande	huile de friture, graisse animale	[52]
Italie	Colza, tournesol	[52]
Lettonie	Colza, tournesol	[53]
Lituanie	Colza, tournesol	[53]
Malaisie	Huile de palme, jatropha, noix de coco	[49:50]
Mexique	Graisse animale	[52]
Nouvelle-Zélande	Suif	[52]
Philippines	Noix de coco, jatropha	[52]
Pologne	Colza, tournesol	[55]
Singapour	Huile de palme	[56]
Espagne	Colza	[49]
Suède	Colza	[52]
Thaïwan	Tournesol, soja	[57]
Royaume-Uni	Colza	[51:52]
États-Unis	Soja ; arachide	[49:50:52]

Globalement, la matière première de synthèse du biodiesel peut être divisée en quatre types dominés par les huiles alimentaires, quelques huiles non-alimentaires, huiles usagées et des essais aux des microalgues (Figure I-12). Beaucoup de recherches ont été consacrées aux huiles alimentaires et une multitude de travaux ont été consacrées aussi aux huiles non alimentaires et usagées pour des raisons d'éthiques et de coût [58 :59]. En effet, le conflit alimentation énergie peut être induit par le détournement des huiles vers la filière énergétique au détriment de la

filière alimentaire ou par la mobilisation des terres au profit des cultures oléagineuses au lieu des cultures céréalières ou autres.

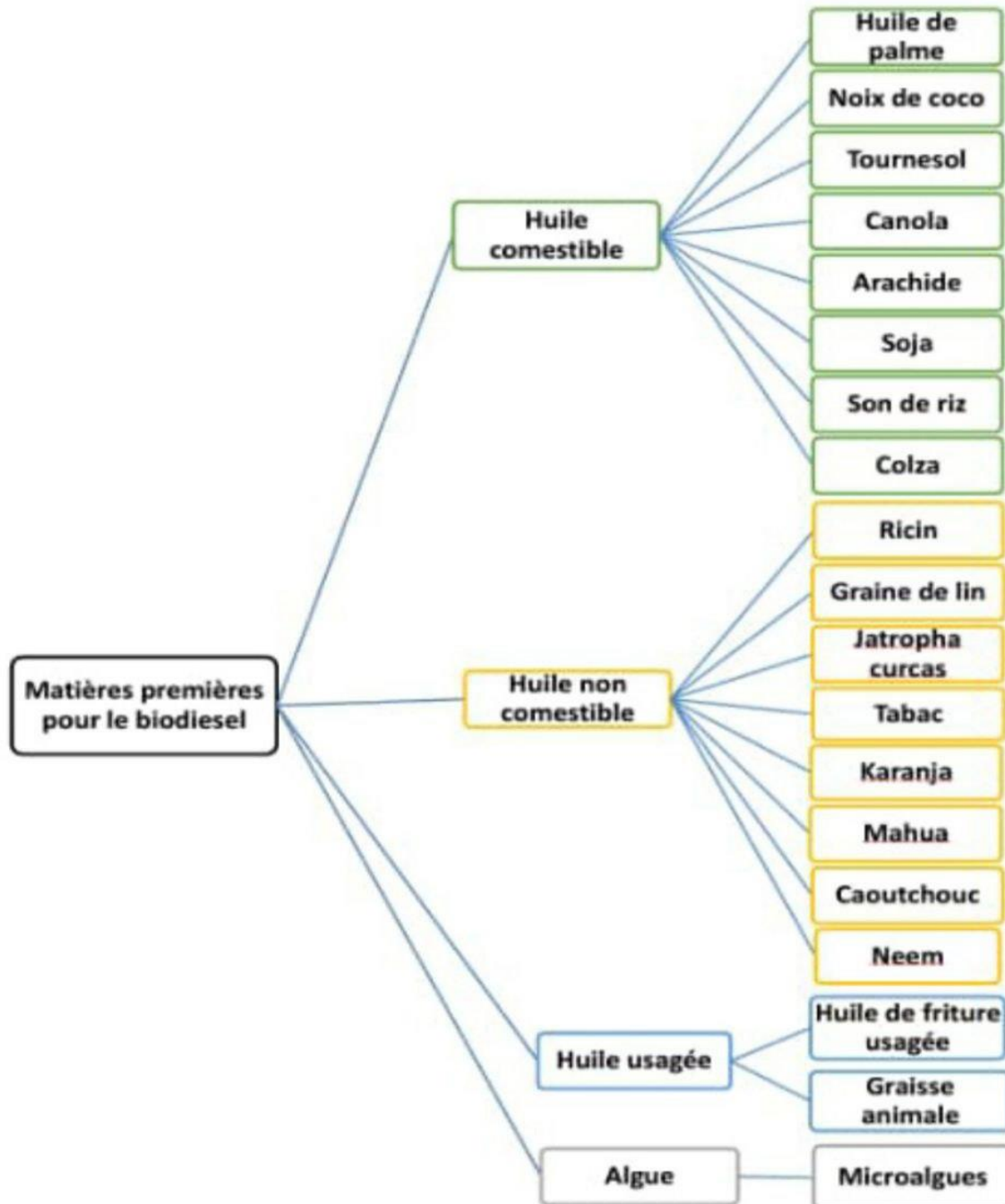


Figure I-12 : Types de matières premières pour la production du biodiesel [58 :59].

Par ailleurs, le choix de la matière première pour produire du biodiesel est déterminé par les caractéristiques de la matière grasse qui la constitue. Il faut considérer que les différents types

d'huiles ou graisses ont des propriétés chimiques différentes qui sont principalement caractérisées par la teneur en acides gras et le degré d'insaturation.

I.4.2. Le biodiesel dans le monde

La demande énergétique mondiale est grande et croît annuellement [60]. La majeure partie de l'énergie consommée au niveau mondial provient du pétrole et de ses dérivés. Ainsi, en 2009, la consommation mondiale de pétrole était évaluée à 82 millions de barils par jour et les réserves mondiales étaient estimées à 1400 milliards de barils. Si la consommation de pétrole restait stable, il était prévu que ce dernier disparaisse vers 2054 [60]. Néanmoins, la demande mondiale en énergie pourrait augmenter de 35 % entre 2005 et 2030 [61]. Par ailleurs, l'augmentation du prix du pétrodiesel et la pollution engendrée par ce dernier stimulent la recherche et le développement d'autres sources de remplacement du combustible fossile. Par conséquent, le développement de sources d'énergie alternative pour remplacer les pétrocombustibles est indispensable. C'est la raison qui a poussé certains pays (Allemagne, Argentine, Brésil, États-Unis, etc.), à assigner des fonds pour la recherche et le développement de projets destinés à trouver des combustibles renouvelables, ainsi qu'à créer des lois pour favoriser l'utilisation de ces derniers [62 :63]. Les recherches ont comme principal objectif d'améliorer le procédé de production du biodiesel afin, entre autres, de réduire son coût. En 2009, la production mondiale de biodiesel était de 14 millions de tonnes [64] soit une hausse de 600 % par rapport à 2008. Afin d'établir des règles d'utilisation du biodiesel et du diesel, les gouvernements ont mis en place des règlements (Tableau I-5), le principal objectif étant de réduire la quantité d'émissions polluantes causées par les combustibles fossiles tels que le monoxyde de carbone (CO) et le dioxyde de soufre (SO₂). Ainsi, les mélanges biodiesel et pétrodiesel contenant entre 1 (B1) et 100 (B100) % (v/v) de biodiesel (B5 et B20 étant les plus utilisés (Tableau I-5) permettent de réduire ces émissions. Au cours des dernières années, l'Allemagne, les États-Unis et la France étaient les principaux pays producteurs de biodiesel au monde. Cependant, l'Allemagne devenue leader en termes de production et de consommation de biodiesel en Europe a réduit sa production de 10 % en 2009 en raison de la matière première utilisée [65]. En effet, la plupart des pays utilisent un mélange de matières végétales pour la production du biodiesel, mais l'Allemagne n'en utilise qu'une seule (colza) [66] créant ainsi une concurrence entre les industries agroalimentaires et celles des biocombustibles. D'autre part, certains pays latino-américains ont augmenté leur production en biodiesel. Par exemple, la capacité de production en biodiesel de l'Argentine a augmenté entre 2007 et 2011. Ainsi l'Argentine, qui

avait la 8^{ème} position au niveau du classement mondial en 2007, occupait la 3^{ème} position en 2011 [67], sa capacité de production en biodiesel étant la plus grande au monde en 2012 [68].

Tableau I-5: Pays producteurs et lois sur l'utilisation du biodiesel.

Pays	Organisme Promoteur	Lois ou initiatives législatives	Références
Union européenne	Directive du parlement européen	Directive 2009/28/CE relative à la promotion de l'utilisation de l'énergie produite à partir de sources renouvelables et en modifiant les directives 2001/77/CE et 2003/30/CE L'U.E. établit l'exigence d'une partie minimale de 10 % (v/v) de biocarburants dans l'essence et gazole destinés au transport. Cet objectif doit être réalisé d'ici à 2020 par tous les États membres.	[62]
États-Unis	U.S. Navy	Nouvelle politique d'US. Département de la marine. La marine et les véhicules diesel non tactiques doivent fonctionner avec un mélange de biodiesel 20 % (v/v) (B20) le 1er juin 2005.	[69]
Brésil	Présidence de la République	Loi n°11 097, de 13 janvier 2005. « Prévoir l'introduction de biodiesel dans le modèle énergétique brésilien, en modifiant les lois 9.478 du 6 août 1997, 9.847 du 26 octobre 1999 et 10.636 du 30 décembre 2002 et d'autres mesures ». Pour les combustibles vendus au consommateur, la valeur minimale établie de biodiesel dans les mélanges est de 5 % (v/v).	[70]
Argentine	Sénat et	Loi 26.093. « Le régime de réglementation et de promotion de la production et l'utilisation des biocarburants durables ».	[63]

	Chambre des représentants	Tous les combustibles de type "diesel " doivent avoir un minimum de 5 % (v/v) de biodiesel, à partir de mai 2006.	
Canada	Gouvernement fédéral	Gazette du Canada partie 1. Présence de carburant renouvelable 5 % (v/v) dans l'essence, le diesel ou autres carburants liquides à base de pétrole, à partir de 2010 et au plus tard en 2012.	[71]

I.4.3. Le biodiesel dans l'Algérie

Des études récentes mettent en évidence le potentiel de l'Algérie pour la production de biodiesel à partir d'oléagineux. Les divers écosystèmes du pays offrent des espèces de plantes sauvages prometteuses comme la pistache et la salvadora persica pour le développement durable du biodiesel [72]. La culture de jatropha curcas sur des terres non cultivées et l'utilisation d'eaux usées traitées pourraient produire jusqu'à 2,7 % de la consommation annuelle de diesel en Algérie, tandis que les déchets de grignons d'olive pourraient contribuer à 0,24 % [73]. Les huiles végétales non comestibles sont considérées comme une alternative viable aux oléagineux de première génération, équilibrant les besoins énergétiques, la stabilité économique et l'impact environnemental [74]. Les noyaux de fruits du palmier à dattes ont également montré un potentiel comme source de biodiesel, avec un rendement de 91 % et des propriétés proches des normes reconnues [75]. Ces études soulignent l'importance d'explorer des matières premières locales et durables pour la production de biodiesel en Algérie afin de réduire la dépendance aux combustibles fossiles et de promouvoir les avantages environnementaux et économiques.

I.4.4. Les méthodes de production du biodiesel à partir d'une huile végétale

La production de biodiesel à partir d'huiles végétales et de graisses animales implique principalement une transestérification, où les triglycérides réagissent avec l'alcool pour produire des esters aux propriétés similaires au diesel [76]. Bien que les esters méthyliques soient les plus courants dans l'industrie, le biodiesel à base d'éthanol offre des avantages environnementaux potentiels [76]. Le processus de transestérification peut utiliser une catalyse homogène ou hétérogène, et les développements récents mettent l'accent sur l'hydrotraitement des huiles végétales pour améliorer la qualité du carburant [77]. D'autres méthodes

comprennent la pyrolyse, la dilution avec des hydrocarbures et l'émulsification [78]. Les facteurs qui influent sur l'efficacité de la transestérification comprennent le rapport molaire des glycérides à l'alcool, le type et la quantité de catalyseur, la température et le temps de réaction ainsi que la présence d'acides gras libres et d'eau [78:79]. Malgré sa nature renouvelable et ses avantages environnementaux, la production de biodiesel est confrontée à des défis tels que les coûts élevés des matières premières et le besoin de technologies de production efficaces adaptées à diverses matières premières [79].

I.4.4.1. Microémulsion

Les microémulsions de biodiesel et de diesel ont montré des résultats prometteurs en ce qui concerne la réduction des émissions de gaz d'échappement et l'amélioration des propriétés du carburant. Des études ont démontré une réduction des émissions de CO, de NO_x et de fumée lors de l'utilisation de microémulsions biodiesel/diesel par rapport au diesel pur [80]. La microémulsification peut également améliorer les propriétés d'allumage en réduisant l'énergie d'activation, comme le mélange de diesel et de biodiesel [81]. L'interaction hydrodynamique des gouttelettes de microémulsion de biodiesel avec les surfaces chauffées a été étudiée, révélant divers régimes de collision et le potentiel d'augmentation de la surface d'évaporation [82]. De plus, le biodiesel a été étudié en tant qu'amphiphile dans des systèmes d'éthanol-diesel, formant des microémulsions stables sur un large éventail de compositions [83]. Ces études suggèrent que les microémulsions à base de biodiesel offrent des avantages potentiels en termes de réduction des émissions, d'amélioration des propriétés d'allumage et de stabilité du carburant, ce qui en fait des alternatives prometteuses pour les moteurs à allumage par compression.

I.4.4.2. Dilution

Les mélanges de biodiesel dans les moteurs diesel peuvent entraîner une dilution accrue de l'huile, en particulier avec des mélanges d'ester méthylique d'acide gras (FAME), ce qui peut nécessiter des intervalles de vidange plus courts [84]. La dilution de l'huile par le biodiesel peut avoir une incidence importante sur la fiabilité du moteur, avec des niveaux critiques de contamination allant de 2 à 5 % en poids [85]. Même de faibles concentrations (<5 %) de biodiesel dans l'huile de lubrification peuvent avoir une incidence sur le point d'éclair, la viscosité et la densité, tandis que des concentrations supérieures à 5-8 % peuvent détériorer les conditions de lubrification [85]. Le biodiesel produit une fraction plus élevée de matière organique soluble (SOF) dans les particules d'échappement que le diesel de pétrole,

principalement en raison de l'adsorption des hydrocarbures en phase vapeur sur les surfaces des particules de carbone [86]. Le point d'ébullition élevé et la faible volatilité du biodiesel peuvent entraîner des dépôts d'hydrocarbures dans les conduites d'échantillonnage, ce qui peut avoir une incidence sur les mesures des émissions [86 :87].

I.4.4.3. Pyrolyse ou craquage thermique

La pyrolyse du biodiesel et des matériaux connexes a été étudiée pour diverses applications. Le craquage thermique des vapeurs de pyrolyse de la biomasse peut être utilisé pour purifier le gaz de synthèse, les conditions optimales étant déterminées à l'aide d'un réacteur parfaitement agité [88]. Les calculs thermodynamiques montrent que la pyrolyse de l'huile végétale commence aux environs de 288 °C, avec une distribution du produit qui dépend des conditions réactionnelles [89]. La décomposition du biodiesel se produit entre 119 et 237 °C, selon une cinétique de premier ordre [90]. La pyrolyse des liants à base de biodiesel produit divers composés, notamment des esters méthyliques, du CO, du CO₂ et des polluants atmosphériques dangereux comme le benzène et le phénol [91]. La spectroscopie FTIR permet de caractériser le biodiesel et ses particules en montrant les bandes C=O et C-O caractéristiques [91]. Ces études fournissent des renseignements sur le comportement thermique et les produits de décomposition du biodiesel et des matériaux connexes, ce qui est crucial pour optimiser leur utilisation dans diverses applications.

I.4.4.4. Transestérification

I.4.4.4.1. Historique

La transestérification des triglycérides n'est pas un processus nouveau. Elle date dès 1853 lorsque Patrick et Duffy ont mené cette réaction beaucoup d'années avant que le premier moteur Diesel soit fonctionnel [32].

Cette réaction fait l'objet de recherches intensives grâce aux utilisations diverses de ces produits comprenant la synthèse des polyesters dans l'industrie des polymères, la synthèse des intermédiaires pour l'industrie pharmaceutique, le durcissement des résines dans l'industrie de peinture et dans la production du biodiesel en tant que alternatif du diesel [32].

I.4.4.4.2. Mécanisme de la réaction

La transestérification des huiles végétales consiste également à supprimer la molécule de glycérine présente naturellement dans les huiles. Or, lorsque la glycérine subit une combustion

(ce qui pourrait se produire dans un moteur diesel), elle libère de l'acroléine. La transestérification rend donc l'huile compatible avec une combustion de qualité dans les moteurs diesel [92].

La réaction de transestérification peut s'écrire :

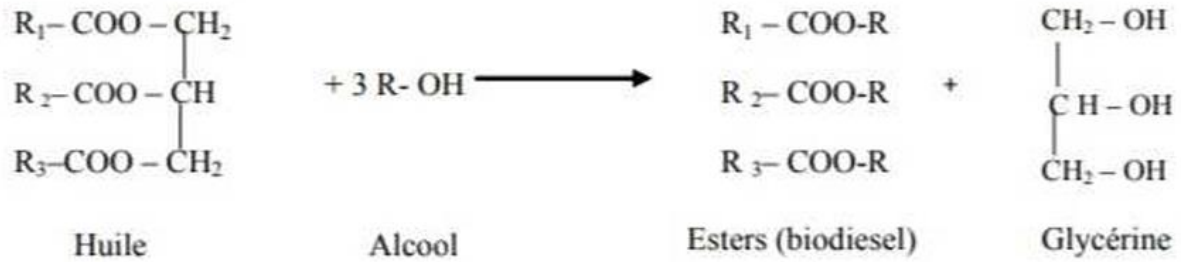


Figure I-13 : La réaction de transestérification de l'huile en biodiesel.

En chimie organique, transestérification est le processus d'échange le groupe organique R "d'un ester avec le groupe organique R 'd'un alcool. Ces réactions sont souvent catalysées par l'addition d'un acide ou de base de catalyseur. La réaction peut également être effectuée à l'aide d'enzymes (biocatalyseurs) en particulier des lipases (EC3.1.1.3) [92].

Dans le mécanisme de transestérification, le carbone du carbonyle de l'ester de départ (RCOOR₁) est soumis à une attaque nucléophile par l'alcoolate d'entrée (R₂O⁻) pour donner un intermédiaire tétraédrique, ce qui revient soit à la matière de départ, ou du produit au produit transestérifié (RCOOR₂). Les différentes espèces sont en équilibre, et la distribution du produit dépend des énergies relatives des réactifs et des produits.

La réaction de transestérification se fait en trois étapes successives :

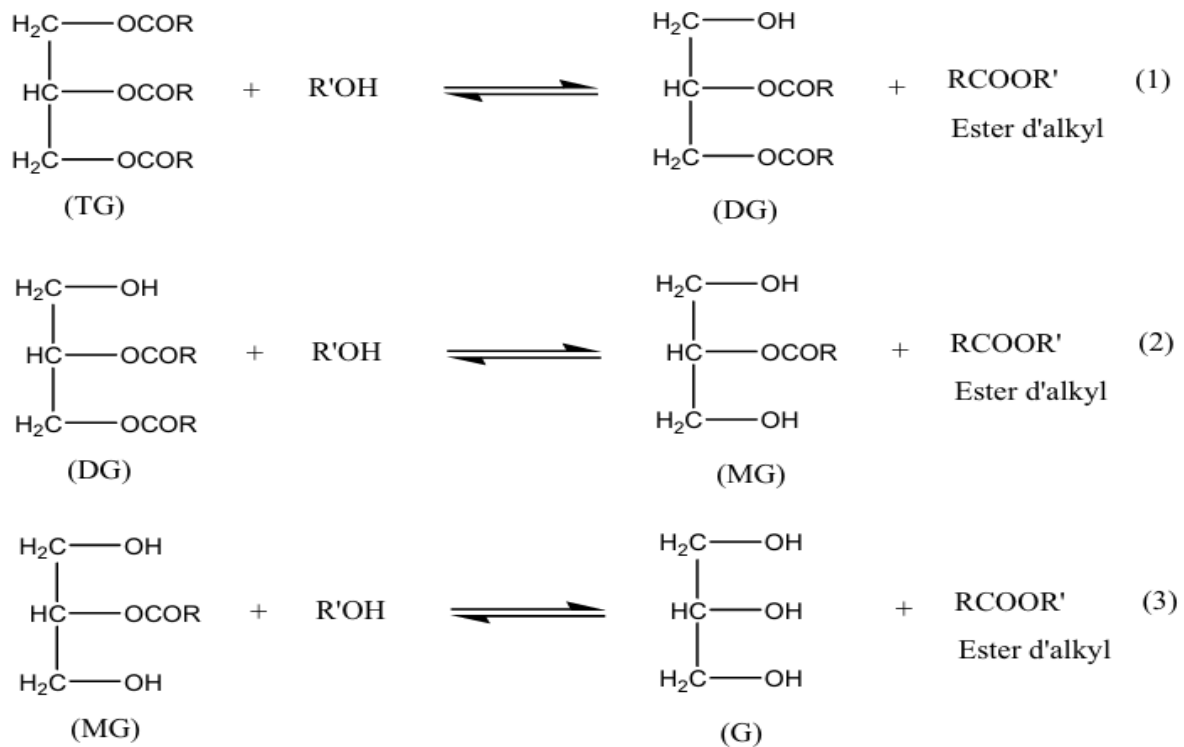


Figure I-14: Réactions successives de la transestérification [5].

La réaction de transestérification est chimiquement équilibrée. Les étapes (1) et (2) sont rapides car les fonctions esters primaires sont transestérifiées en premier, l'étape (3) est plus lente [5].

I.4.4.4.3. Paramètres importants de la réaction de transestérification des huiles

La transestérification des huiles végétales pour produire du biodiesel est influencée par plusieurs paramètres clés. Le rapport molaire de l'huile à l'alcool, la concentration du catalyseur et la température influent considérablement sur la cinétique de réaction [93]. Les catalyseurs homogènes et hétérogènes, y compris les catalyseurs acides et basiques, peuvent être utilisés pour la transestérification [5].

- **Les acides gras libres et l'eau**

Les acides gras libres et l'eau sont des paramètres clés dans le processus de transestérification. La teneur en acides gras libres d'huile entrave la transformation de cette dernière, par la réaction de saponification (formation de savon). C'est pourquoi, l'acidité de l'huile doit être inférieure à 3% [94]. En effet, au cours de cette transformation, il s'y déroule au même moment de réactions parasites parallèles. Les acides gras réagissent avec un catalyseur (basique) pour former le savon. De plus, l'eau à son tour, dissocie lorsque la température augmente, les molécules de triglycérides en molécules de glycérides et acides gras. Ces derniers vont renforcer

la réaction de saponification en cours. Ce qui, inévitablement réduira le rendement de la conversion d'huile en ester. En somme, plus l'acidité de l'huile est élevée moins sera le rendement de conversion, c'est la saponification selon la réaction suivante :

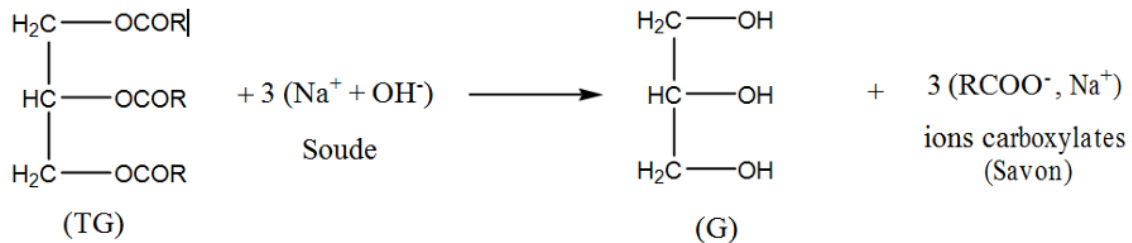


Figure I-15: Réaction de saponification des triglycérides.

Cette réaction est favorisée dans le cas d'une huile acide ou en présence d'eau. En effet, en présence d'eau les triglycérides s'hydrolysent facilement donnant lieu au glycérol et aux acides libres. Avec la soude ou la potasse, on obtient facilement les savons de ces acides.

- **Les Type et quantité de catalyseur**

Il existe trois grandes classes de catalyseurs [94]: Les catalyseurs basiques : hydroxydes, alcoolates ou savons de métaux ou alcalino- terreux (Li, Na, K, Ca, Ba, Cs...), amines de la famille des guanidines, par exemple ; Les catalyseurs acides: acides minéraux (HCL, H₂SO₄), acides sulfoniques, résines échangeuses d'ions (acide fort), zéolithes; Les catalyseurs enzymatiques ou autres : alcoolates de titane (Ti(OBu)₄, Ti(OiPr)₄...), oxydes de divers métaux tels que Sn, Mg, Zn, Ti, Pb...

Les catalyseurs basiques utilisés pour la transesterification de triglycéride parmi lesquels NaOH, NaOMe, KOH et KOMe sont les plus efficaces [94]. Par ailleurs, la technique de catalyseurs basiques en milieu homogène est la plus employée par ce qu'elle est la moins couteuse et peut s'effectuer à de basses températures et de pressions.

Les catalyseurs acides sont conseillés pour des huiles ayant de teneurs en acides gras et en eau très élevées. Ce type de catalyseurs est rarement utilisé du fait de leur moindre réactivité et des risques élevés de corrosion des installations industrielles.

La proportion de la quantité du catalyseur à utiliser varie dans une fourchette de 0,5 à 1% de la masse d'huile, pour un rendement de conversion de 94 à 99% [94].

- **Ratio molaire alcool/huile et type d'alcool**

Une autre variable importante affectant le rendement de conversion en ester est le ratio molaire alcool/huile végétale. Selon la stœchiométrie de la réaction de transesterification, 3 moles d'alcool réagissent avec 1 mole de triglycéride. Cependant, un excès d'alcool est requis pour déplacer l'équilibre de la réaction vers la droite. Le ratio normal utilisé dans le processus industriel est 6. Il n'a pas d'effet sur l'acide, le peroxyde, la saponification et la valeur de l'iode des esters méthyliques [94]. Cependant, un ratio molaire plus grand interfère dans la séparation de la glycérine car il accroît sa solubilité.

A cet effet, la glycérine résiduelle ramène l'équilibre de la réaction vers la gauche, du coup, baisse le rendement.

La transesterification éthanolique de l'huile de cynara avec de ratios variant entre 3 :1 et 15 :1, donne de meilleurs résultats pour des ratios compris entre 9 :1 et 12 :1. Pour un ratio molaire moins de 6 :1, la réaction est incomplète. Pour un ratio de 15 :1, la séparation de glycérine est difficile et le rendement apparent décroît à cause du glycérol résiduel. Alors, le meilleur semble être obtenu pour le ratio 9 :1 [95].

Le méthanol et l'éthanol sont les principaux alcools utilisés dans les réactions de transesterification. Le méthanol a une meilleure réactivité que l'éthanol mais sa solubilité est moindre d'où une limitation de rendement de transfert de masse. L'éthanol, par contre, est soluble mais moins réactif que le méthanol, ce qui a un impact positif sur le rendement mais négatif sur la vitesse de réaction. Cet avantage sur le rendement se trouve affecté par ailleurs, par le fait que le mélange obtenu après la réaction faite avec l'éthanol, forme une forte émulsion et pose donc de difficultés lors de la séparation.

- **L'effet du temps de réaction**

Le taux de conversion des huiles végétales en biodiesel augmente avec le temps de réaction [96], des huiles de cacahuètes, de graines de coton, de tournesol et de soja transestérifiées sous condition de rapport méthanol / huile de 6: 1, 0,5% de catalyseur au méthoxyde de sodium et 60 ° C. Après 1 minute, un rendement de 80% de biodiesel a été observé pour les huiles de soja et de tournesol et après 60 minutes, les conversions étaient presque les mêmes pour les quatre huiles.

Au cours de la transestérification du suif de boeuf au méthanol, la réaction a été très lente pendant la première minute en raison du mélange et de la dispersion du méthanol dans le suif

de boeuf. Au cours des cinq prochaines minutes, la réaction a été très rapide [97]. La production de suif de boeuf a ralenti et a atteint la valeur maximale à environ 15 min. Les di- et les monoglycérides ont augmenté au début et ont diminué. À la fin, la quantité de monoglycérides était supérieure à celle des diglycérides.

- **L'effet de la température de réaction**

La transestérification peut se produire à différentes températures en fonction de l'huile végétale utilisée, en veillant à ne pas dépasser le point d'ébullition des alcools utilisés. Dans la méthanolyse de l'huile de ricin au ricinoléate de méthyle, avec un rapport molaire de 6: 1-12: 1 et 0,005 à 0,35% (en poids d'huile) de NaOH, la réaction s'est déroulée de manière très satisfaisante à 20-35 ° C [97]. Pour la transestérification de l'huile de soja raffinée avec le méthanol, rapport molaire alcool: huile de 6: 1 et 1% de NaOH de catalyseur, trois températures différentes ont été utilisées [96]. Après 0,1 h, les rendements en ester étaient respectivement de 94, 87 et 64% pour 60, 45 et 32 ° C. Après 1 h, la formation d'ester était identique pour les températures de 60 et 45 ° C et seulement légèrement inférieure pour la température de 32 ° C.

- **L'agitation**

L'agitation favorise un bon contact entre les réactifs et homogénéise le milieu réactionnel. Il est très important que l'huile et le catalyseur se mélange bien dans une réaction de transesterification [96].

I.4.4.4. Cinétique de la réaction de transestérification

La transestérification des huiles végétales consiste comme on a déjà vu en trois réactions successives (TG-DG-MG). La cinétique de la réaction de transestérification est complexe car, ces trois réactions successives sont chacune équilibrées. Certaines études cinétiques ont été faites afin de trouver les conditions optimales pour de la réaction [5].

Foon et al [98] ont remarqué que le NaOH et le NaOMe possèdent tous les deux des constantes cinétiques élevées ($0.163 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$) pour la réaction de méthanolyse de l'huile de palme. La réaction se déroule à 60°C avec un rapport méthanol/huile de 10/1 et une concentration de catalyseur de 0.125 mol/kg d'huile.

En 2006 S. Zheng et al [99] ont remarqué que la méthanolyse des huiles de friture catalysée par H_2SO_4 à 70-80°C avec un rapport huile/alcool/catalyseur de 1 :245 :3.8 est essentiellement une

réaction de pseudo premier ordre. Le grand excès d'alcool conduit la réaction à l'accomplissement pendant 4h.

I.4.4.4.5. Thermodynamique de la réaction de transestérification

La réaction de transestérification a fait l'objet d'études approfondies pour ses propriétés thermodynamiques et ses applications [100]. ont démontré la nature thermodynamique des réactions de transcétalisation, permettant le calcul des énergies relatives et la prédiction de la sélectivité dans les molécules de polycétones [101]. ont utilisé des réacteurs chromatographiques pour surmonter l'équilibre défavorable dans la synthèse de l'acétate de menthyle par transestérification [102]. ont évalué l'énergie d'activation et les propriétés thermodynamiques des réactions de transestérification catalysées par des enzymes, en trouvant des énergies d'activation plus faibles comparativement aux réactions catalysées par des produits chimiques et non catalysées [103]. a étudié la transestérification d'huiles végétales avec de l'éthanol dans des microréacteurs, en développant des méthodes d'analyse en ligne utilisant la spectroscopie proche infrarouge et la chromatographie gazeuse. Cette recherche a permis l'acquisition de données cinétiques en quelques secondes, ce qui n'était pas possible dans les réacteurs discontinus conventionnels, et a facilité la modélisation des phénomènes réactionnels et la détermination des constantes cinétiques et des coefficients de transfert.

I.4.4.4.6. Procédés industriels de transestérification

La transestérification est un processus industriel crucial pour produire du biodiesel à partir d'huiles et de graisses [104]. La réaction consiste à convertir les triglycérides en esters alkyliques d'acides gras, généralement à l'aide d'alcool et de catalyseurs [105]. Divers paramètres du procédé, notamment la température, le type d'alcool, les rapports molaires, la concentration de catalyseur et l'intensité du mélange, influent considérablement sur l'efficacité de la réaction [106]. Pour améliorer la viabilité économique, les chercheurs ont exploré des processus continus utilisant des microréacteurs, qui permettent un contrôle précis des conditions de réaction et l'acquisition de données cinétiques en quelques secondes [103]. Des méthodes d'intensification de processus, comme les micro-ondes, les ultrasons et les fluides supercritiques, ont été étudiées pour améliorer les rendements [106]. Des techniques d'analyse en ligne, comme la spectroscopie proche infrarouge, ont été mises au point pour surveiller l'évolution de la réaction et quantifier les principaux composés [103]. Ces progrès dans les procédés de transestérification contribuent à une production plus efficace du biodiesel et

élargissent ses applications potentielles au-delà des industries cosmétiques et alimentaires [103 :104].

I.4.4.7. Transestérification par catalyse hétérogène acide et basique

En général, la catalyse hétérogène est plus respectueuse de l'environnement et théoriquement plus économique. Dans les processus de transestérification, la catalyse par un acide ou une base hétérogène sont attractives pour plusieurs raisons telles que l'élimination de l'étape de lavage du biodiesel, la séparation plus facile du catalyseur du milieu réactionnel.

Les catalyseurs hétérogènes acides sont moins corrosifs et donnent moins de rejets par rapport à leurs homologues homogènes [107 :108]. Cependant, la transestérification catalysée par un acide hétérogène a également des inconvénients, à savoir une vitesse de réaction lente et des réactions secondaires indésirables.

La Figure I-16 montre le mécanisme de réaction de la transestérification catalysée par un acide solide pour la production de biodiesel en présence du méthanol.

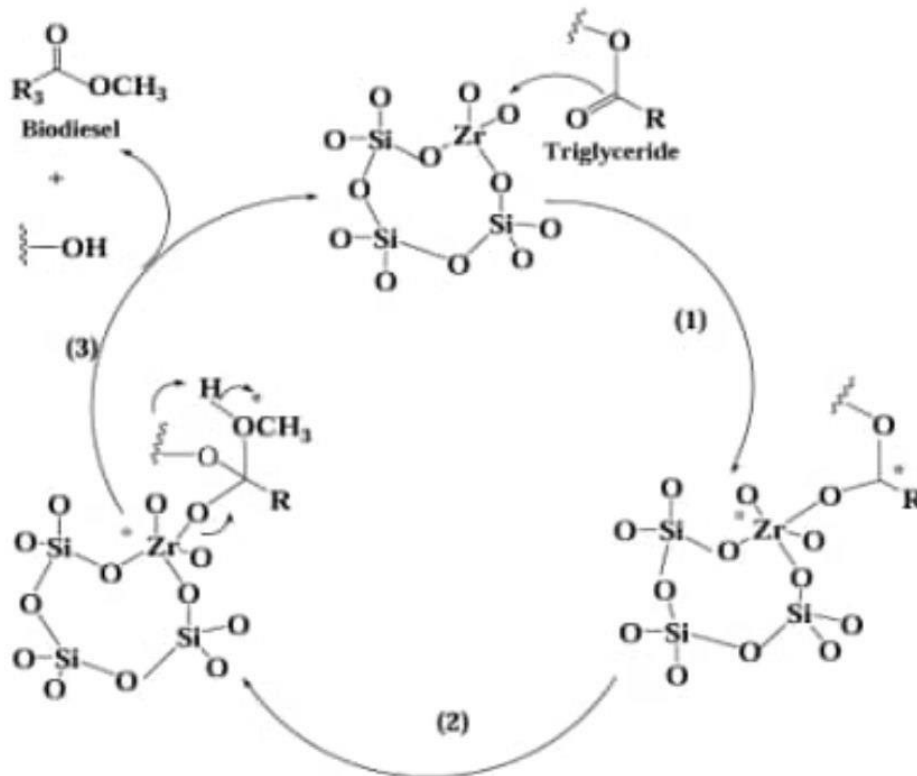


Figure I-16 : Mécanisme de transestérification catalysée par un acide solide.

Initialement, l'oxygène du groupement carbonyle provenant du triglycéride attaque le zirconium pour produire un composé intermédiaire. Le composé intermédiaire est ensuite attaqué par du méthanol, formant une nouvelle liaison C-O. Enfin, le réarrangement du composé intermédiaire conduit au biodiesel et à la régénération du catalyseur. D'une manière générale les catalyseurs acides solide souffrent de :

- Faibles performances dans la transestérification
- Les catalyseurs exigent un rapport alcool/huile élevé et des températures élevées.
- Faible stabilité thermique pour des températures supérieures à 140°C.

La production du biodiesel par transestérification catalysée par des solides basiques présente plusieurs avantages par rapport à la catalyse homogène. Par exemple, le catalyseur solide est réutilisable, facile à récupérer donc non nocif à l'environnement ; il peut être synthétisé à partir de sources disponibles et moins coûteuse telles que le calcaire ou l'hydroxyde de calcium. De même, l'activité du catalyseur hétérogène est presque la même que celle obtenu avec un catalyseur homogène opérant dans les mêmes conditions de travail [109]. Cependant, ce procédé fait encore face à certaines difficultés telles que l'activation par calcination à température élevée, la vitesse de réaction est plus lente que dans le cas du procédé homogène, et la possibilité de l'existence de réaction secondaire.

La figure I-17 montre le mécanisme de transestérification catalysée par l'oxyde de calcium en utilisant du méthanol comme alcool réactif.

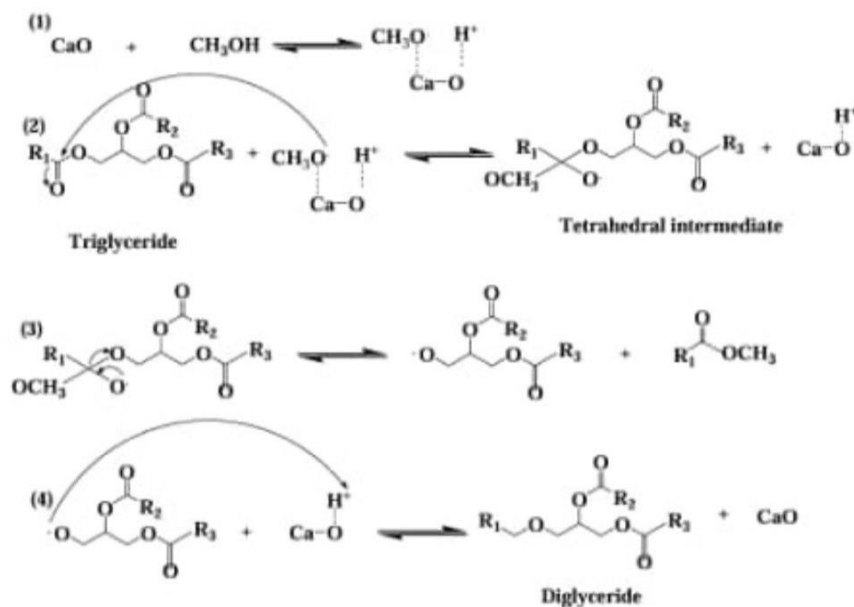


Figure I-17 : Mécanisme de transestérification sur des catalyseurs à base de CaO.

Le mécanisme réactionnel suit plusieurs étapes : (1) la formation d'un ion méthoxyde résultant de l'extraction du proton à partir du méthanol par le site basique du catalyseur (2) l'anion méthylate attaque ensuite l'atome de carbone de la fonction carbonyle du triglycéride pour produire un composé intermédiaire alcoxycarbone, (3) un réarrangement de l'intermédiaire alcoxycarbone conduit à des composés plus stables constitués d'anion biodiesel et diglycéride et (4) le cation hydroxyde du métal est ensuite attaqué par un anion diglycéride formant un diglycéride et CaO. Comme le montre la figure I-17, le catalyseur est régénéré à fin de la réaction. En outre, ce mécanisme réactionnel est répété deux fois jusqu'à ce que les esters constituant le biodiesel et le glycérol soient obtenus.

I.5. Conclusions

L'emploi d'huile de friture usagée (HFU) à la place de l'huile végétale pure pour la fabrication de biodiesel constitue une approche efficace pour diminuer les coûts des matières premières. Cette étude se concentre sur la production de biodiesel à partir d'huile de friture usagée, en utilisant du méthanol et un catalyseur hétérogène dans le cadre d'un processus de transestérification.



Chapitre II :

Partie expérimentale

II.1. Echantillonnage

La matière première utilisée au cours de ce travail est une huile végétale usagée collectée par un restaurant de la ville de Laghouat (Huile Elio formée de 80% tournesol et 20% soja) La Figure II-1 montre l'aspect de l'huile usagée utilisée dans ce travail. Le restaurant utilise l'huile dans la préparation des frites. Cette huile usagée a été filtrée et dépourvue de tous les résidus de friture. Cette matière première a été caractérisée par différentes techniques et elle sera notée dans la suite de ce travail par HFU.



Figure II-1 : l'huile usagée utilisée dans ce travail.

On remarque que l'huile étudiée a un aspect foncé, ce qui rend bien compte de son état. Cette couleur est due essentiellement à une longue utilisation de l'huile ou tout simplement aux épices habituellement utilisées dans la cuisine algérienne. Son odeur est celui de la friture, mais sans rancissement, ce qui prouve que l'huile est bien conservée, et que le stockage ne semble pas modifier l'aspect initial de l'huile collectée. Cependant, une caractérisation est nécessaire pour déterminer la qualité de l'huile.

II.2. Matériels et réactifs

a. Matériels utilisés

- Agitateur électrique Aérien de laboratoire.
- Plaque chauffante.
- Bain thermostat.
- Thermomètre.
- Balance électronique.
- Centrifugeuse frontière multi FC5706.
- Filtre sous vide.
- Micro pipette.
- Spectrophotomètre Infra-Rouge.
- Viscosimètre.
- Bêchers.
- Ballons.
- Micro spatule.
- Ampoules à décantation.
- Tubes à centrifuger 15 et 50 ml.
- Fiole (100; 250 et 500 ml).
- Eprouvette gradué.
- Pissette.
- Erlenmeyers.
- Une burette.
- Réfrigérant à reflux.
- Cristalliseur.

b. Produits utilisés

Tableau II-1 : Propriétés et caractéristique des produits utilisés.

N°	Désignation	Formule chimiques	Etat physique
1	Méthanol (99.7%)	CH ₃ OH	Liquide
2	Ethanol	CH ₃ CH ₂ OH	Liquide
3	Acide chlorhydrique 37%	HCl	Liquide
4	Chlorure d'iode (wijs)	ICl	Liquide
5	Tétrachlorure de carbone	CCl ₄	Liquide
6	Phénolphtaléine	C ₂₀ H ₁₄ O ₄	Liquide
7	Oxyde de Zinc	ZnO	Solide
8	Oxyde de cuivre	CuO	solide
9	Oxyde de plomb	PbO ₂	solide
10	Chlorure de calcium	CaCl ₂	Solide
11	Hydroxyde de potassium	KOH	Solide

12	Iodure de potassium	KI	Solide
13	Thiosulfate de sodium	Na ₂ S ₂ O ₃	Solide
14	Amidon	(C ₆ H ₁₂ O ₅) _n	Solide

II.3. Caractérisation physico-chimique d'huiles de friture usagée

II.3.1. Humidité

- **Définition**

On peut exprimer la présence de l'eau ou de la vapeur de l'eau dans une espèce par le terme humidité.

- **Principe**

Homogénéisation de l'échantillon, pesage, étuvage et exprimer la perte de poids en % [25].

- **Mode opératoire**

- Dans un cristalliseur bien séché, on pèse 5 g d'échantillon.
- Dans un dessiccateur on laisse refroidir et on tare.
- Ensuite dans une étuve pour une heure de temps, on fait introduire le cristalliseur contenant l'échantillon (HFU).
- Encore une fois on le laisse refroidir dans le dessiccateur.
- On doit répéter les étapes précédentes (séchage, pesage, refroidissement) chaque 15 min jusqu'on arrive au poids constant.

- **Expression des résultats**

$$\text{Humidité \%} = \frac{(P_0 - P_1) \times 100}{M}$$

P₀ : Poids du cristalliseur avec l'échantillon avant étuvage.

P₁ : Poids du cristalliseur avec l'échantillon après étuvage.

M : Masse de la prise d'essai.

II.3.2. Indice de réfraction

- **Définition**

C'est le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide, à une longueur d'onde définie, à la vitesse de propagation dans la substance.

La longueur d'onde choisie est celle de la moyenne des raies D du sodium.

- **Principe**

Les mesures sont effectuées au réfractomètre à une température de 20°C [110].

- **Mode opératoire**

- Laver les prismes du réfractomètre à l'eau distillé.
- Les essuyer avec un chiffon propre très doux.
- Verser alors entre les prismes 2 à 3 gouttes d'huile.
- Déplacer alors la lunette de visée pour que la ligne de séparation de la plage claire et de la plage sombre se situe à la croisée des fils du réticule.
- Lire l'indice de réfraction de l'huile à $T = 20^{\circ}\text{C}$.



Figure II-2: Réfractomètre.

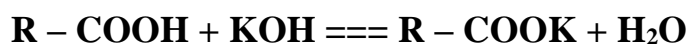
III.3.3. Indice d'acide I_A

- **Définition**

L'indice d'acide est le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaires pour la neutralisation des acides libres contenus dans un gramme de corps gras. L'acidité libre permet de contrôler le niveau de dégradation hydrolytique, enzymatique ou chimique, des chaînes d'acides gras des triglycérides [35].

- **Principe**

Le principe consiste à neutraliser les acides gras libres contenant dans l'huile, par une solution d'hydroxyde de potassium, en présence d'un indicateur coloré. Cette réaction peut être présentée par l'équation suivante [35]



- **Mode opératoire**

- Peser environ 1 g d'huile dans une fiole conique.
- Ajouter un volume de 5 ml d'éthanol à 95%.
- Ajouter quelques gouttes de phénolphaléine, et homogénéiser le mélange.
- Remplir la burette graduée d'une solution d'hydroxyde de potassium (0.1 N).
- Commencer le titrage par l'ajout de KOH goutte à goutte jusqu'à le virage de couleur vers le rose persistant.

- **Expression des résultats**

L'indice d'acide est calculé selon la formule suivante:

$$I_A = \frac{V \times N \times M}{P}$$

V : volume de KOH nécessaire au titrage (en ml).

M : masse molaire de KOH (M=56.11 g/mol).

N : Normalité de KOH (0.1 N).

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

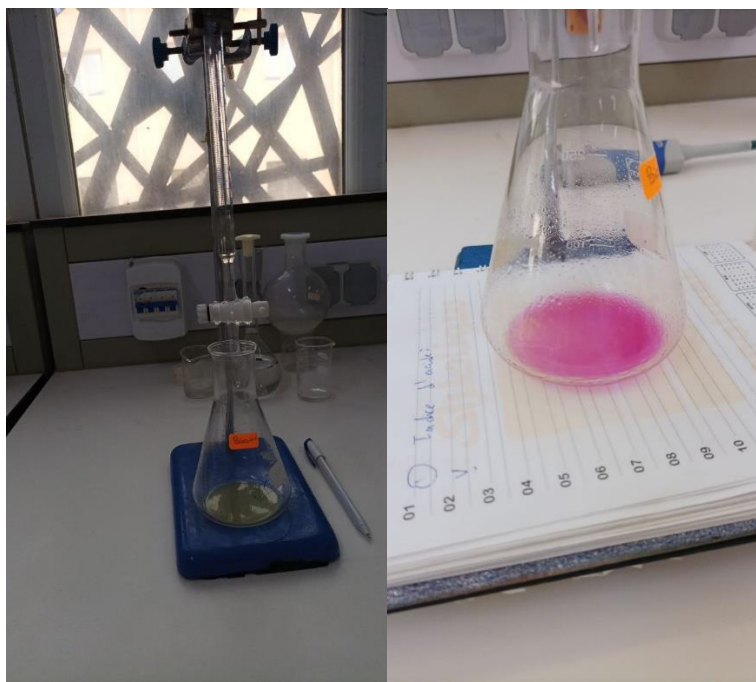


Figure II-3 : montage de titrage d'indice d'acide.

II.3.4. Indice de peroxyde I_p

- **Définition**

L'indice de peroxyde est une mesure permettant d'estimer la quantité de peroxydes présents dans une matière grasse. Les peroxydes sont des constituants caractéristiques de l'oxydation des acides gras insaturés, ils sont déterminés en se basant sur leur propriété de libérer l'iode de l'iodure de potassium dans les milieux acides. L'iode libéré est mesuré par la réaction avec le thiosulfate, sachant que 1 ml de thiosulfate 0,01 N correspond à une quantité de 80 mg d'oxygène fixé sur les acides gras [111].

- **Principe**

Le principe consiste à un traitement d'une prise d'essai d'huile en solution dans un mélange de solvants (acide acétique + chloroforme), par une solution de d'iodure de potassium (KI), suivi par un titrage d'iode libéré par une solution de thiosulfate de sodium, en présence d'un indicateur coloré soit l'empois d'amidon [25].

- **Equations des réactions**

On exprime ces 2 réactions par les 2 équations suivantes [33] :



- **Mode opératoire**

- Peser environ 1 g d'huile, et la mettre dans une fiole
- Ajouter un mélange de solvants, 10 ml de chloroforme + 15 ml d'acide acétique, bien agiter.
- Ajouter 1 ml d'iodure de potassium (dissoudre 0.5 g dans 1 ml d'eau distillée).
- Fermer la fiole et bien agiter pendant quelques minutes (1 à 2 min).
- Placer la fiole sous une agitation magnétique dans l'obscurité pendant 5 min à une température de 15-25°C.
- Ensuite ajouter 75 ml d'eau distillée, et quelques gouttes d'empois d'amidon et agiter vigoureusement, la couleur devient noir.
- Titre l'iode libéré par une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.01 N) jusqu'à la décoloration.
- Parallèlement on effectue un essai à blanc (sans huile).

- **Expression des résultats**

$$I_P = \frac{(V_1 - V_0) \times N \times 1000}{M}$$

I_P : indice de peroxyde en milliéquivalent gramme d'oxygène actif par kilogramme d'huile.

V_0 : volume en ml de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ pour l'essai à blanc.

V_1 : volume en ml de thiosulfate $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

N : normalité de la $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,01 N).

M : la masse en gramme de prise d'essai.

III.3.5. Indice d'iode I_I

- **Définition**

C'est le nombre de grammes d'iode fixé par 100 g de corps gras. Il caractérise l'insaturation de l'huile (nombre de doubles et de triples liaisons). Plus l'huile est insaturée, plus son indice d'iode est élevé. Un indice d'iode faible (huile saturée) est favorable à une bonne combustion.

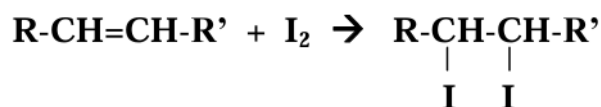
Cependant un indice d'iode trop faible peut conduire à des caractéristiques à froid défavorables pour un usage « carburant » [25].

- **Principe**

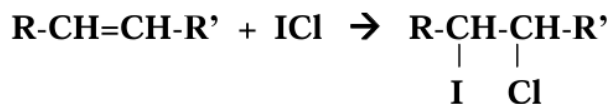
Le principe consiste à ajouter en excès de mono-chlorure d'iode ou réactif de Wijs au corps gras (huile) en solution de chloroforme, on titre ensuite l'iode libéré (quand on ajoute l'iodure de potassium) par une solution de thiosulfate (0.1 N).

- **Equations des réactions**

Les atomes d'iode se fixent sur les doubles liaisons d'huile (acide gras) insaturés selon l'équation suivante [25] :



Le réactif de wijs peut être considéré comme une solution acétique de chlorure d'iode ICl, il se fixe sur l'acide gras insaturé selon l'équation suivante :



L'excès d'iodure réagit ensuite avec le chlorure d'iode afin de libérer l'iode selon l'équation :



- **Mode opératoire**

- Peser une masse de 0.2 g d'huile dans un erlenmeyer de 250 ml.
- Mesurer 15 ml de tétra chlorure de carbone dans une éprouvette.
- Ajouter 15 ml du réactif de wijs, bien agiter et garder le bécher à l'abri de la lumière pendant une heure.
- Ensuite, ajouter 20 ml d'iodure de potassium à 10% et 150 ml d'eau distillée Réaliser un titrage de la solution obtenu par thiosulfate de sodium (0.1 N) jusqu'à le virage de couleur au jaunâtre.
- Ajouter maintenant 1 ml de solution d'empois d'amidon, et continuer le titrage tout fait en agitation continuellement jusqu'au changement de couleur du bleu vers l'incolore.

- Faire parallèlement un essai à blanc.

- **Expression des résultats**

$$I_I = \frac{253,8 \cdot (V_0 - V_1) \cdot N}{M}$$

I_I : indice d'iode.

V_0 : volume de thiosulfate de sodium nécessaire pour le titrage de blanc.

V_1 : volume de thiosulfate de sodium nécessaire pour le titrage de prise d'essai.

M : masse de la prise d'essai.

N : normalité de thiosulfate de sodium (0.1 N).

253,8 : masse moléculaire d'iode correspondant à 1 ml de thiosulfate de sodium pour 100 g de corps gras.



Figure II-4: titrage d'indice d'iode.

II.3.6. Indice de saponification I_S

- **Définition**

L'indice de saponification d'une huile correspond à la masse de KOH, en mg, nécessaire pour neutraliser les acides gras libres et saponifier ceux estérifiés et contenus dans un gramme de

matière grasse. Cette masse varie en fonction de la masse molaire des acides gras existants dans la composition de cette huile : plus la masse molaire est élevée, plus l'indice de saponification est faible, ce qui suppose que l'indice de saponification est une mesure indirecte de la masse molaire des acides gras.

Si l'on considère qu'une huile est un triglycéride pur, l'indice de saponification permet de connaître sa masse molaire et donc, sa structure.

- **Principe**

La saponification est une réaction chimique transformant un ester en ions carboxylate et un alcool. Il s'agit en fait de l'hydrolyse d'un ester en milieu basique. Cette réaction permet la synthèse du savon [24].



- **Mode opératoire**

- Peser 2 g d'échantillon.
- Ajouter 25 ml d'hydroxyde de potassium alcoolique (0.5 N) dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux.
- Chauffer l'échantillon à 80°C pendant 1h 30min.
- Laisser refroidir jusqu'à température ambiante.
- Ajouter quelques gouttes d'indicateur phénolphthaléine (couleur rose).
- Remplir la burette avec une solution d'acide chlorhydrique (0.5 N).
- Commencer le titrage jusqu'à la disparition de la coloration.
- Faire parallèlement un essai à blanc.
- Noter les volumes d'HCl.

- **Expression des résultats**

L'indice de saponification est donné par la formule établie ci-dessous:

$$I_s = \frac{(V_0 - V_1) \cdot N \cdot 56,1}{m}$$

I_s : indice de saponification.

V_0 : volume d'HCl pour le titrage à blanc (en ml).

V_1 : volume d'HCl pour le titrage d'échantillon (en ml).

N : normalité d'HCl.

m : la masse d'échantillon (en g).



Figure II-5 : montage d'indice de saponification.

II.3.7. Indice d'ester I_E

- **Définition**

L'indice d'ester d'un corps gras est la quantité de potasse exprimée en milligrammes nécessaire pour saponifier les acides gras combinés présentant 1gramme de corps gras [25].

- **Expression des résultats**

L'indice d'ester est calculé par l'équation suivante :

$$I_E = I_S - I_A$$

I_E : indice d'ester.

I_S : indice de saponification.

I_A : indice d'acide.

II.3.10. Taux d'impuretés

- **Définition**

L'altération des corps gras peut être estimée par le calcul du pourcentage d'impuretés [25].

- **Expression des résultats**

Le taux d'impuretés est calculé par l'équation suivante :

$$\% \text{ d'impureté} = \frac{I_A}{I_S} \times 100$$

I_A : indice d'acide.

I_S : indice de saponification.

II.4. Synthèse du biodiesel

II.4. 1. Filtration sous-vide de l'huile

La filtration de l'huile de friture est cruciale pour maintenir la qualité de l'huile et étendre sa facilité d'utilisation [112]. La filtration en profondeur sous pression positive s'est révélée plus efficace que les filtres traditionnels en papier pour éliminer les produits d'oxydation des lipides et les métaux de transition pro-oxydants [113].



Figure II-6 : filtre sous-vide.

II.4. 2. Calculs de la quantité de réactifs

- **Calcul la masse molaire de huile**

L'huile qu'on a utilisée est huile marque (ELIO) contient 20% tournesol et 80 %soja, ces huiles sont constitués des acides : Acides linoléique, acides oléique, acides palmitique, acide stéarique, acide linoléique. Ci-dessous le pourcentage des acides gras dans l'huile de soja et tournesol, et nous allons présenter ce pourcentage sur la figure (II-4) [32].

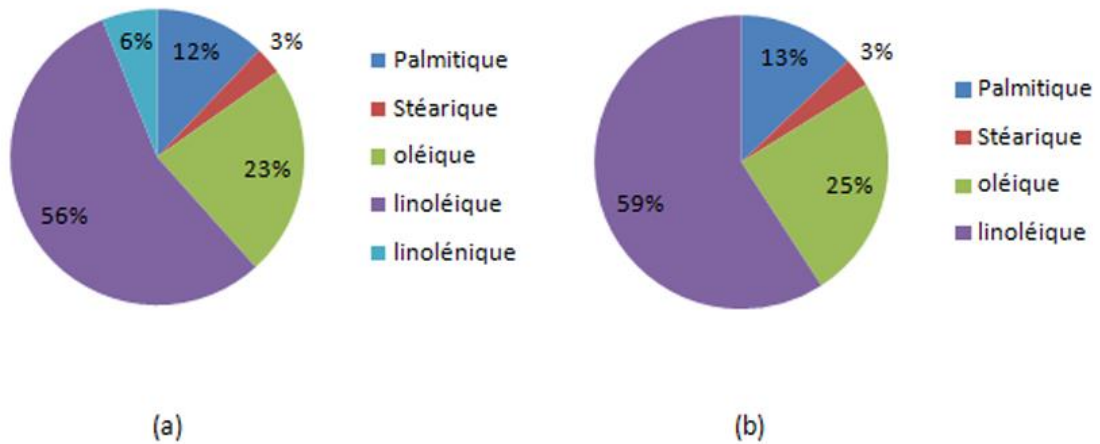


Figure II-7: composition des acides gras des huiles. (a) : huile de soja, (b) : huile de tournesol [32].

- Formule brute du triglycéride correspondant :

Huile de tournesol hautement linoléique : $C_{57}H_{98}O_6$ [32].

Huile de soja : $C_{57}H_{106}O_{10}$ [32].

Huile ELIO il y 20% de tournesol, 80% soja.

- **La masse d'huile ELIO**

$$M = 0.8 \times M_{\text{soja}} + 0.2 \times M_{\text{tournesol}}$$

M=943.6 g/mol

- **Calcul la quantité de alcool**

Nous avons pris le rapport (1:6) pour pouvoir observer l'excès de méthanol en fin d'expérience.

1 mol d'huile **→** **3 mol d'alcool**

- **Le nombre de mol d'huile**

$$n_{\text{huile}} = \frac{m}{M} = \frac{100g}{943,6} = 0,106 \text{ mol}$$

- **le nombre de mol d'alcool**

$$n_{\text{alcool}} = \text{rapport} \times n_{\text{huile}}$$

$$n_{\text{alcool}} = 6 \times 0,106 = 0,636 \text{ mol}$$

- **la masse de méthanol nécessaire**

La masse molaire de méthanol : M (méthanol) = 32 ,04 g/mol.

$$n = \frac{m}{M} \quad \longrightarrow \quad m = n \times M$$

$$m = 0,636 \times 32,04 = 20,3774 \text{ g}$$

m (méthanol) = 20,3774 g

• **la quantité de catalyseur**

Catalyseur (ZnO) 1% masse d'huile alors :

$$100 \text{ g} \quad \longrightarrow \quad 100 \%$$

$$m_c \quad \longrightarrow \quad 1\%$$

$$m_c = \frac{1 \times 100}{100} = 1g$$

m (catalyseur) = 1g de ZnO.

Toutes les quantités des produits résumées dans le tableau II-2.

Tableau II-2 : Quantités des réactifs utilisé des réactifs utilisé.

Huile (en g)	Méthanol (en g)	Catalyseur (en g)
100	20,3774 (rapport 1 :6)	1 (1% de masse d'huile)

II.4. 3. Réaction de transestérification

La transestérification, aussi appelée alcoolyse, est la réaction qui se produit entre un ester et un alcool, habituellement du méthanol ou de l'éthanol, pour former un ester (biodiesel) et de la glycérine comme coproduit de la réaction. Ce procédé a été largement utilisé pour éviter la viscosité élevée des triacylglycérides. Dans la réaction de transestérification des huiles végétales, un triglycéride réagit avec un alcool en présence d'un catalyseur (enzymatique, acide fort ou base), produisant un mélange d'esters et de glycérol. La réaction stœchiométrique nécessite 1 mole de triglycéride et 3 moles d'alcool, ce qui donne 3 moles d'esters et 1 mole de glycérol, comme le montre la figure II-9. Cependant, un excès d'alcool est utilisé pour augmenter les rendements des esters [114].

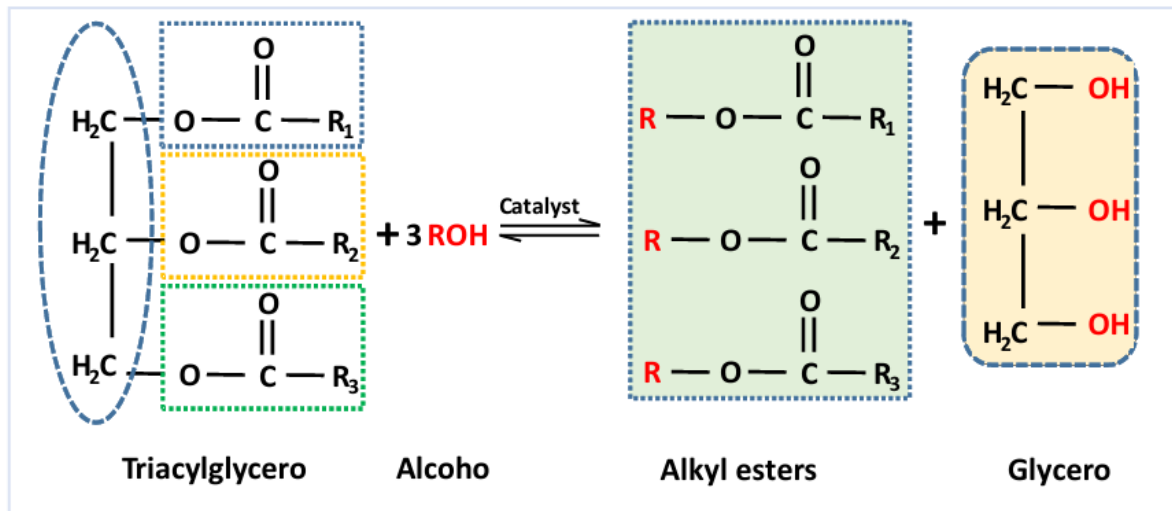


Figure II-8 : Représentation de la réaction d'alcoolyse des triglycérides [114].

Une fois que le mélange d'huile et d'alcool est introduit dans le réacteur, la réaction de transestérification commence et se poursuit pendant une période déterminée. Les conditions de température et le type de catalyseur varient selon le paramètre examiné. L'agitation est essentielle pour la réaction. À l'issue de la réaction, l'huile se transforme en ester.

II.4. 4. Dispositif expérimental

L'appareil utilisé durant nos expériences, consiste en un réacteur en verre de 250 mL de capacité, muni d'un réfrigérant, et d'un thermomètre. Le réacteur est immergé dans un bain marie qui est chauffé à l'aide d'une plaque chauffante avec agitation magnétique. Le dispositif expérimental est représenté sur la figure II-8.

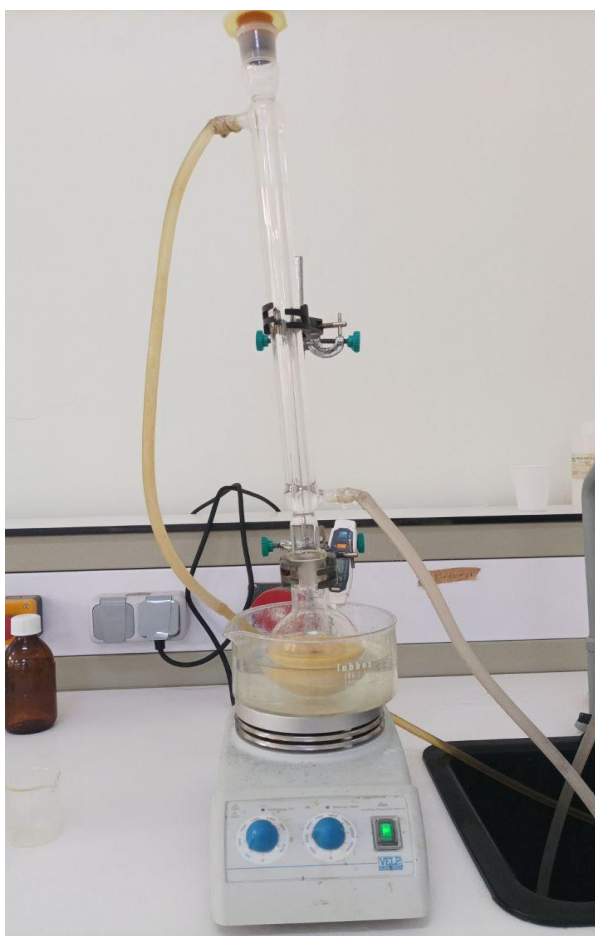


Figure II-9 : Montage de transestérification.

• **Mode opératoire**

- Mettre à chauffer un bain marie sur une plaque chauffante.
- Immerger le réacteur dans le bain marie.
- Introduire 100 mL de l'huile de friture usagée et mettre en route le chauffage.
- Dissoudre le catalyseur dans un peu d'alcool jusqu'à dissolution totale pour obtenir un mélange alcoxyde.
- Le mélange alcoxyde obtenu sera versé dans le ballon contenant l'huile de friture chaude.
- Le mélange est agité à l'aide du barreau magnétique préalablement introduit dans le ballon (300 tr/min) tout en chauffant jusqu'à la température de consigne.
- Maintenir la température consigne pendant 60 minutes puis arrêter la réaction.

II.4. 5. Séparation des phases par centrifugation

Après la formation des esters durant la transestérification, une phase de décantation du produit est requise pour isoler le biodiesel du glycérol. Le catalyseur solide est séparé du milieu liquide

par un processus de centrifugation. Le mélange réactionnel obtenu après transestérification est centrifugé à 4000 tr/mn pendant 10 minutes.

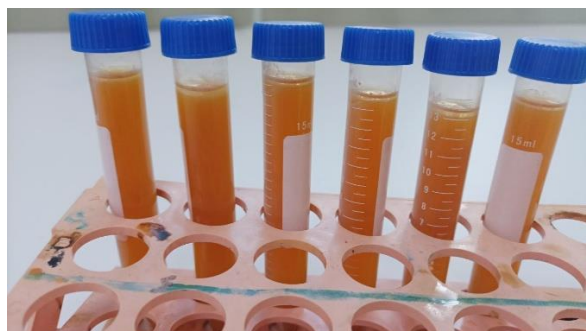


Figure II-10: les tubes de centrifugation.

II.4.6. Lavage

Une phase de purification de l'ester implique l'élimination des contaminants tels que la glycérine restante, l'excès d'éthanol, les résidus de catalyseurs, ainsi que les sels issus de la catalyse hétérogène. Cette procédure se réalise par le lavage du biodiesel avec 50 ml de l'eau distillée et laissez les éléments de se mélanger repose pendant une journée.



Figure II-11 : Lavage du biodiesel.

II.4.7. Séchage

Après lavage du biodiesel, il a été séché avec du chlorure de calcium anhydre (CaCl_2) afin d'éliminer toute trace d'eau.



Figure II-12 : biodiesel après séchage.

II.5. Caractéristiques physico-chimiques du biodiesel

I.5.1. La densité relative

- **Définition**

La densité est le rapport de la masse volumique d'un liquide à celle de l'eau [115]. Dans notre étude nous avons utilisé une huile de marque Elio et nous avons utilisé cette huile usagée.

- **Principe**

Le principe est basé sur le pesage à la même température de même volume d'huile et d'eau, l'unité est exprimée en gramme par ml (g/ml) ou en kilogramme par litre (kg/L).

- **Mode opératoire**

- Nettoyer et sécher le pycnomètre.
- Mesurer la masse du pycnomètre vide.
- Remplir le pycnomètre avec un volume V (15 ml) d'eau distillé, et mesurer la masse du pycnomètre remplie d'eau distillé.
- Nettoyer et sécher le pycnomètre.
- Remplir le pycnomètre avec le même volume V (15 ml) d'huile, et mesurer la masse du pycnomètre remplie d'huile [25].

- **Expression des résultats**

La densité relative est donnée par la formule si-dessous :

$$d = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0}$$

m_0 : la masse du pycnomètre vide.

m_1 : la masse du pycnomètre remplie d'eau distillée.

m_2 : la masse du pycnomètre remplie d'huile.

II.5.2. viscosité cinématique

- **Définition**

Comme indicateur de cétane, la viscosité s'accroît avec l'augmentation du nombre de carbones et se réduit avec le niveau d'insaturation. Une viscosité cinématique plus élevée pourrait engendrer des complications telles que l'accumulation de dépôts dans le moteur. La transestérification a donc pour effet de réduire la viscosité de l'huile à des valeurs habituellement comprises entre 4 et 6 mm²/s.

Elle consiste à mesurer le temps mis par un volume déterminé de liquide pour s'écouler dans les conditions normalisées, par un capillaire calibré à température fixée [34].

- **Expression des résultats**

La viscosité cinématique est calculée à partir du temps d'écoulement par la formule :

$$\text{Viscosité cinématique} = C \cdot t$$

C = constante du viscosimètre qui dépend de la taille du capillaire du viscosimètre utilisé.

t = temps d'écoulement en secondes.

II.5.3. Indice de cétane

Cette caractéristique est très importante qui reflète la qualité du carburant ou de l'huile et leurs performances énergétiques. Il exprime l'aptitude d'un combustible Diesel à l'auto inflammation sur une échelle de 0 à 100 et à la combustion dans un moteur Diesel. Plus l'indice de cétane est élevé, plus le retard est grand et sa combustibilité est courte [116].

L'indice de cétane exprime la possibilité d'un carburant à présenter une structure favorable à l'auto-inflammation dans le moteur d'un véhicule. Ce paramètre a des incidences directes sur l'aptitude et la manière de démarrage à froid, le calage du cycle de combustion, le gradient de pression, la pression maximale [116].

L'indice de cétane ne joue pas le même rôle essentiel que les indices d'octane dans l'optimisation moteur-carburant ; en particulier, il exerce une influence plus faible sur le rendement du moteur. Cependant, un indice de cétane élevé contribue à améliorer de nombreuses qualités d'utilisation : démarrage aisé, bruit moins intense, émissions moins élevées de fumées blanches et noires, rejets moindres de polluants gazeux (monoxyde de carbone, hydrocarbures) [25].

L'indice de cétane est un indicateur de qualité de rallumage d'un carburant qui augmente avec le nombre de carbone et diminue avec le nombre de liaisons de carbone insaturées [117].

Un carburant à haut indice de cétane est caractérisé par sa facilité à s'auto-allumer [25].

En réalité l'indice de cétane n'est pas exprimé en degrés, mais comparé à un mélange de deux carburants- étalons donnant le même délai. Conventionnellement on a choisi :

- Le normale-cétane, hydrocarbure possédant seize carbones en chaîne droite, donnant une excellente combustion dans le moteur Diesel et affecté d'une valeur d'indice de cétane égale à 100.
- L'alpha-méthyl naphthalène, hydrocarbure aromatique bi-cyclique, ayant un délai d'allumage très élevé et affecté d'une valeur d'indice de cétane égale à 0 [25].

On dit qu'un carburant a un indice de cétane de x , lorsque celui-ci a le même pouvoir d'auto-inflammation qu'un mélange constitué de $x\%$ en volume de n-cétane et $(100-x)\%$ d'alpha méthyl naphthalène [25].

II.5.4. Point de trouble et point d'écoulement

Les propriétés d'écoulement à froid sont des paramètres importants lors de la production de biodiesel pour les pays nordiques et pourraient être évaluées par le point d'écoulement et le point trouble. La diminution de la température pourrait conduire à la formation de cristaux visibles ($d > 0,5 \mu\text{m}$) dans le biodiesel à une limite de température appelée point trouble. La température du point trouble diminue avec la fraction molaire de composés non saturés et

augmente légèrement avec la longueur de la chaîne carbonée. Le point d'écoulement est défini comme la température à laquelle le biodiesel ne coule plus. Habituellement, les points de trouble et l'écoulement augmentent en fonction du rapport volumique de biodiesel dans le carburant pétro-diesel [118].

- Le point d'écoulement a été déterminé par la méthode ASTM D97.
- Le point trouble a été déterminé par la méthode ASTM D2500.



Figure II-12 : appareil de mesure point de trouble et point d'écoulement.

II.5.5. Pouvoir calorifique supérieur PCS

Le pouvoir calorifique supérieur (PCS) est une propriété importante définissant la teneur en énergie du carburant et de ce fait son efficacité. Il représente la quantité de chaleur latente d'humidité dégagée par la combustion complète d'une unité de masse du combustible dans un récipient appelé bombe calorimétrique dans des conditions soigneusement définies. Le PCS n'est pas spécifié dans les normes ASTM D 6751, il est uniquement prescrit par la norme EN avec un minimum de 35 MJ/Kg. Egalement, il est à noter que le PCS des esters méthyliques de la majorité des huiles végétales est compris entre 40 et 42 MJ/Kg [119].

II.6. Analyse par spectroscopie Infrarouge

L'absorption d'un rayonnement infrarouge par une molécule résulte de l'interaction de la composante électrique des ondes électromagnétiques incidentes avec les dipôles électriques des liaisons asymétriques. Cela nécessite que les mouvements vibratoires et rotatifs de la molécule entraînent une variation de son moment dipolaire. Ce n'est que dans ces circonstances

que le champ électrique alternatif peut interagir avec la molécule et provoquer un changement dans l'amplitude de l'un de ces mouvements [120].

- **Spectre infrarouge**

Le spectre d'adsorption se présente sous la forme d'un graphique illustrant la transmission T en fonction de la longueur d'onde λ , mesurée en μm , ou du nombre d'onde $1/\lambda$, noté γ et exprimé en cm^{-1} . La transmission, souvent exprimée en pourcentage, est déterminée par le rapport : $T = I/I_0$.

Cette dernière est associée à l'absorbance A (densité optique) par la relation suivante :

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon \cdot l \cdot c$$

I_0 : intensité de la radiation incidente.

I : intensité de la radiation après absorption.

ϵ : coefficient d'absorbance (coefficient d'extinction molaire)

l : longueur du trajet optique au travers du milieu absorbant, exprimé en cm .

c : concentration de la substance analysée en $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Il s'agit sans doute de l'une des techniques spectroscopiques les plus utilisées, les bandes d'absorption dans le spectre IR sont caractéristiques des vibrations internes de la molécule.

II.7. Conclusion

Ainsi, cette étude avait pour objectif de générer du biodiesel à partir d'huile de friture usagée en présence d'un catalyseur hétérogène, via le processus de transestérification, et de le comparer au diesel pétrolier conforme aux normes de qualité internationales.

A decorative graphic of a scroll, rendered in a light gray color. It features a vertical bar on the left side that curves at the top and bottom, and a horizontal bar on the right side that also curves at the top and bottom. The central area of the scroll is a rounded rectangle containing the chapter title.

Chapitre III :

Résultats et discussion

III.1. Facteurs affectant la synthèse du biodiesel :

L'efficacité de la production de biodiesel par transestérification est régie par plusieurs paramètres critiques. Une compréhension approfondie de ces facteurs est essentielle pour optimiser le rendement du biodiesel, réduire la consommation d'énergie et améliorer la faisabilité économique. Les principaux paramètres influençant le processus comprennent le rapport molaire alcool-huile, le type et la concentration du catalyseur, la température de réaction et le temps de réaction [121].

III.1. Influence du rapport molaire alcool / huile :

Rapport molaire alcool-huile est un facteur crucial dans la production de biodiesel, influençant significativement l'efficacité des réactions de transestérification ainsi que le rendement final du biodiesel. Alors que l'exigence stœchiométrique pour la transestérification des triglycérides est de trois moles d'alcool par mole d'huile, l'excès d'alcool est couramment utilisé pour pousser l'équilibre réactionnel vers la formation de biodiesel et obtenir une conversion presque complète.

La figure III-1 illustre l'influence du rapport méthanol/huile sur la formation d'ester méthylique. Les rendements de biodiesel les plus élevés ont été obtenus (96 %) pour 6:1 en utilisant du ZnO (1 % en poids), mais un rendement de 94 % a été obtenu en utilisant du ZnO (1 % en poids) de un rapport de méthanol à l'huile de 9:1 en une heure. Cependant, le rendement de biodiesel était inférieur pour le 12:1 méthanol à l'huile. Ceux-ci indiquent que le rapport optimal entre le méthanol et l'huile était de 6:1. Les résultats contredisent ceux rapportés par [122], le rapport optimal entre le méthanol et l'huile pour la production de biodiesel est de 9:1. Ce désaccord peut être dû à la différence dans le catalyseur, la qualité de l'huile et les conditions de réaction.

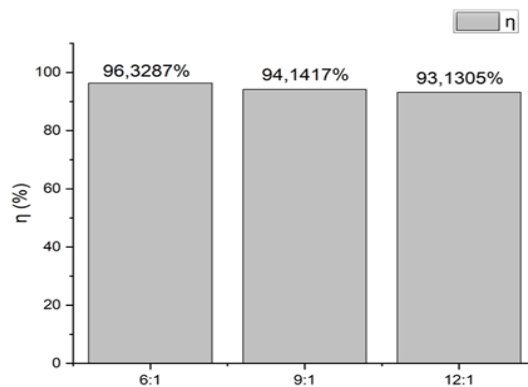


Figure III-1 : Évolution du rendement en biodiesel en fonction du ratio massique MeOH / HFU (ZnO: 1% massique, 1heure, 60°C).

2. Influence des Différents types catalyseurs:

Le choix du matériau comme catalyseur hétérogène pour la transestérification de l'huile végétale est généralement sur la base de son activité catalytique et de sa capacité à être réutilisé pour des essais expérimentaux ultérieurs et possède également la capacité potentielle de répondre à des matières premières de faible qualité [123].

La lixiviation des ingrédients actifs du catalyseur pendant la transestérification est toujours la plus grande préoccupation. Cependant, la réutilisabilité du catalyseur doit être testée afin de vérifier sa stabilité et son comportement à la lixiviation. L'effet du catalyseur sur la production de biodiesel a été évalué pour les catalyseurs ZnO, CuO et PbO₂ avec un rapport de 6:1 méthanol à huile en 1 h de temps de réaction par la dose de 1 % en poids, maintenir la température à 60 °C. La figure III-2 Le résultat indique qu'un catalyseur au ZnO à 1 % était suffisant pour convertir 96 % d'huile en biodiesel avec un rapport de méthanol à huile de 6:1 en une heure. Par conséquent, ZnO était le catalyseur optimal avec un rendement en biodiesel de 96%.

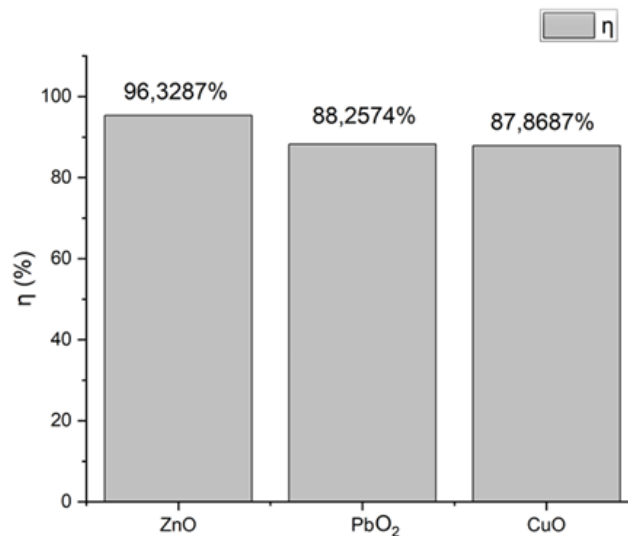


Figure III-5 : Évolution du rendement en biodiesel en fonction des différent catalyser de réaction (ratio massique MeOH / HFU : 6/1 ZnO : 1% massique, 60°C).



Conclusion générale

Conclusion générale

Le biodiesel représente l'une des principales sources d'énergie renouvelables. Non seulement il est non toxique et biodégradable, mais il possède aussi un pouvoir calorifique élevé, ce qui contribue à la réduction des émissions de gaz à effet de serre.

Une large gamme de matières premières pour la fabrication de biodiesel a été explorée à l'échelle mondiale, et il est à noter que le catalyseur hétérogène pour la production de biodiesel apparaît comme une option durable prometteuse, attirant de plus en plus l'attention des chercheurs internationaux.

Les résultats obtenus ont montré que le meilleur rendement était ($R= 96\%$) dans les conditions opératoires optimales suivantes : ratio massique 6 :1, 1g de catalyseur ZnO (1%) utilisée comme catalyseur à cette température 60°C et pour temps de réaction 60 min.

L'analyse révèle que le biodiesel élaboré répondait aux normes établies par les normes américaine et européenne (ASTM D6751 et EN 14214).

En d'autres termes, le biodiesel obtenu dans le cadre de cette recherche pourrait se substituer au gazole classique dans les secteurs industriels et pour un usage commercial.



Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Abboud, J. (2018). *Impact des suies issues de biocarburants sur le filtre à particules* (Doctoral dissertation, Sorbonne Université).
- [2] AMOURI, M. (2012). *Evaluation du potentiel des espèces végétales régionales pour la production du biodiesel* (Doctoral dissertation, Ecole Nationale Polytechnique).
- [3] L'évolution de la consommation mondiale de pétrole, <http://samuel.benoit.online.fr/fr/petrole-consommation-mondiale-evolution-pic-petrolier-hubbert-peak-oil-chine-inde-npi> n.d.
- [4] Drapcho, C. M., Nhuan, N. P., & Walker, T. H. (2008). *Biofuels engineering process technology* (pp. 334-335). New York: McGraw-Hill.
- [5] Hamad, B. (2009). *Transestérification des huiles végétales par l'éthanol en conditions douces par catalyses hétérogènes acide et basique* (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I).
- [6] Li, Y., & Jiang, Y. (2018). Preparation of a palygorskite supported KF/CaO catalyst and its application for biodiesel production via transesterification. *RSC advances*, 8(29), 16013-16018.
- [7] HADJ ALI, H., KHECHEKHOUCHE, A., & ABOUSEOUD, M. (2021). Synthèse de Biodiesel à partir d'une huile végétale.
- [8] Poitrat, E. (1999). Biocarburants. *Techniques de l'ingénieur. Génie énergétique*, 3(BE8550), BE8550-1.
- [9] Jegannathan, K. R., Chan, E. S., & Ravindra, P. (2009). Harnessing biofuels: a global Renaissance in energy production?. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(8), 2163-2168.
- [10] Hoekman, S. K., Broch, A., Robbins, C., Cenicerros, E., & Natarajan, M. (2012). Review of biodiesel composition, properties, and specifications. *Renewable and sustainable energy reviews*, 16(1), 143-169.
- [11] Knothe, G. (2010). History of vegetable oil-based diesel fuels. In *The biodiesel handbook* (pp. 5-19). AOCS Press.

- [12] Didi, O., Dhabbi, A., & Bakache, Y. (2021). *Production du biodiesel à partir des huiles végétales usagées* (Doctoral dissertation, UNIVERSITE AHMED DRAIA-ADRAR).
- [13] ABADA, S. (2017). Maitre de Recherche B. *Division Bioénergie et Environnement-GDER*.
- [14] DJERIFILI, A., GSASSI, A., & BAKACHE, Y. (2020). *Production le biodiesel: modélisation et optimisation* (Doctoral dissertation, UNIVERSITE AHMED DRAIA-ADRAR).
- [15] Ballerini, D. (2006). *Biocarburants (Les)*. Editions OPHRYS.
- [16] Spolaore, P., Joannis-Cassan, C., Duran, E., & Isambert, A. (2006). Commercial applications of microalgae. *Journal of bioscience and bioengineering*, 101(2), 87-96.
- [17] Roessler, P. G., Brown, L. M., Dunahay, T. G., Heacox, D. A., Jarvis, E. E., Schneider, J. C., ... & Zeiler, K. G. (1994). Genetic engineering approaches for enhanced production of biodiesel fuel from microalgae. In *ACS symposium series* (Vol. 566, pp. 255-270). Washington, DC: American Chemical Society,[1974]-.
- [18] Gavrilescu, M., & Chisti, Y. (2005). Biotechnology—a sustainable alternative for chemical industry. *Biotechnology advances*, 23(7-8), 471-499.
- [19] Ghirardi, M. L., Zhang, L., Lee, J. W., Flynn, T., Seibert, M., Greenbaum, E., & Melis, A. (2000). Microalgae: a green source of renewable H₂. *Trends in biotechnology*, 18(12), 506-511.
- [20] Kapdan, I. K., & Kargi, F. (2006). Bio-hydrogen production from waste materials. *Enzyme and microbial technology*, 38(5), 569-582.
- [21] Chisti, Y. (1980). An unusual hydrocarbon. *J. Ramsay Society*, 27, 24-26.
- [22] Nagle, N., & Lemke, P. (1990). Production of methyl ester fuel from microalgae. *Applied biochemistry and biotechnology*, 24, 355-361.
- [23] Van, C. N. V. N. (2010). *Maîtrise de l'aptitude technologique des oléagineux par modification structurelle: applications aux opérations d'extraction et de transestérification in-situ* (Doctoral dissertation, Université de La Rochelle).
- [24] MEZOUAGH Z., 'Contribution à L'étude physico-chimique des échantillons d'huile de Tournesol et leur mélange', Tlemcen, Algérie, pages 12-17, juin 2016.

- [25] bezzazi, c. (2019). Influence des parametres affectant la synthese de biodiesel obtenu a partir des huiles vegetales usagees.
- [26] zelmat, m. *The influence of catalysts on the transesterification reaction of waste oils for the production of biofuel* (doctoral dissertation, université kasdi merbah ouargla).
- [27] Radjaa, E. A. (2021). *Transestérification hétérogène d’huiles végétales sur bentonite modifiée* (Doctoral dissertation).
- [28] Alimentarius, C. (2015). Norme pour les huiles végétales portant un nom spécifique. CODEX STAN 210-1999. Adoptée en 1999. Amendement: 2005, 2011, 2013, 2015. Révision: 2001, 2003, 2009.
- [29] Boyer, A. (2010). *Design de nouveaux synthons dérivés de l'acide oléique: application à la synthèse de polyuréthanes* (Doctoral dissertation, Bordeaux 1).
- [30] Vaitilingom, G. (2007). Extraction, conditionnement et utilisation des huiles végétales pures carburant. *Enjeux et Perspectives des Biocarburants pour l’Afrique, Ouagadougou*, 28(2), 239-248.
- [31] Vaitilingom, G. (1992). *Huiles végétales-Biocombustible diesel. Influence de la nature des huiles et en particulier de leur composition en acides gras sur la qualité-carburant* (Doctoral dissertation, Université d'Orléans).
- [32] CHAIB, F., & KHENFER, A. (2013). *Synthèse de biodiesel par la transestérification des huiles commercialisées* (Doctoral dissertation).
- [33] Bourachouche, K., & Boudei, A. (2017). Caractérisation physico-chimique des huiles végétales alimentaires. *Mémoire de master, Université Abderrahmane Mira–Bejaia, Algérie*.
- [34] Fitta, F., & Ghe Deir Amar, F. *Synthèse du biodiesel par transestérification des huiles de friture usées (HFU)* (Doctoral dissertation).
- [35] Dobarganes, M. C. (1998). Formation and analysis of high molecular-weight compounds in frying fats and oils.
- [36] Melton, S. L., Jafar, S., Sykes, D., & Trigiano, M. K. (1994). Review of stability measurements for frying oils and fried food flavor. *Journal of the American Oil Chemists’ Society*, 71, 1301-1308.

- [37] Perkins E.G. The analysis of frying oils and fats and oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 65, p. 520-525 (1988).
- [38] Stevenson, S. G., Vaisey-Genser, M., & Eskin, N. A. M. (1984). Quality control in the use of deep frying oils. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 61, 1102-1108.
- [39] Stansell, G. R., Gray, V. M., & Sym, S. D. (2012). Microalgal fatty acid composition: implications for biodiesel quality. *Journal of Applied Phycology*, 24, 791-801.
- [40] AROUDJ H., BESSAOU S., ‘ Biocarburants : avantages et inconvénients’ Bejaia, page 3, 2012.
- [41] Bezergianni, S., & Dimitriadis, A. (2013). Comparison between different types of renewable diesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 21, 110-116.
- [42] Galadima, A., & Muraza, O. (2014). Biodiesel production from algae by using heterogeneous catalysts: A critical review. *Energy*, 78, 72-83.
- [43] S. FARHI, Optimisation d’un pilote de production du biodiesel, Mémoire du projet de fin d’études, Faculté des sciences rabat Maroc, 2013.
- [44] Shang, Q., Jiang, W., Lu, H., & Liang, B. (2010). Properties of Tung oil biodiesel and its blends with 0# diesel. *Bioresource technology*, 101(2), 826-828.
- [45] Atadashi, I. M., Aroua, M. K., & Aziz, A. A. (2010). High quality biodiesel and its diesel engine application: a review. *Renewable and sustainable energy reviews*, 14(7), 1999-2008.
- [46] Farobie, O. (2015). Biodiesel Production Using Supercritical Tert-Butyl Methyl Ether (MTBE) and Alcohols.
- [47] Papanikolaou, S., Muniglia, L., Chevalot, I., Aggelis, G., & Marc, I. (2002). *Yarrowia lipolytica* as a potential producer of citric acid from raw glycerol. *Journal of applied microbiology*, 92(4), 737-744.
- [48] Gharby, S., Harhar, H., Kartah, B., Chafchauni, I., Sibawayh, Z., & Charrouf, Z. (2013). Chemical Characterization and oxidative stability of two monovarietal virgin olive oils (Moroccan Picholine and Arbequina) grown in Morocco. *J Mater Environ Sci*, 4(6), 935-942.

- [49] Sharma, Y. C., & Singh, B. (2009). Development of biodiesel: current scenario. *Renewable and sustainable energy reviews*, 13(6-7), 1646-1651.
- [50] Putrasari, Y., Praptijanto, A., Santoso, W. B., & Lim, O. (2016). Resources, policy, and research activities of biofuel in Indonesia: A review. *Energy Reports*, 2, 237-245.
- [51] Bomb, C., McCormick, K., Deurwaarder, E., & Kåberger, T. (2007). Biofuels for transport in Europe: Lessons from Germany and the UK. *Energy Policy*, 35(4), 2256-2267.
- [52] Atabani, A. E., Mofijur, M., Masjuki, H. H., Badruddin, I. A., Chong, W. T., Cheng, S. F., & Gouk, S. W. (2014). A study of production and characterization of Manketti (*Ricinodendron rautonemii*) methyl ester and its blends as a potential biodiesel feedstock. *Biofuel Research Journal*, 1(4), 139-146.
- [53] Kondili, E. M., & Kaldellis, J. K. (2007). Biofuel implementation in East Europe: Current status and future prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(9), 2137-2151.
- [54] Panoutsou, C., Namatov, I., Lychnaras, V., & Nikolaou, A. (2008). Biodiesel options in Greece. *Biomass and bioenergy*, 32(6), 473-481.
- [55] Chisti, Y. (2007). Biodiesel from microalgae. *Biotechnology advances*, 25(3), 294-306.
- [56] Guibet, J. C. (1997). *Carburants et moteurs: technologies, énergie, environnement*. Technip.
- [57] Chen, Z., Wu, Y., Huang, J., & Liu, D. (2015). Metabolic engineering of *Klebsiella pneumoniae* for the de novo production of 2-butanol as a potential biofuel. *Bioresource technology*, 197, 260-265.
- [58] Kartika, I. A., Yani, M., Ariono, D., Evon, P., & Rigal, L. (2013). Biodiesel production from jatropha seeds: Solvent extraction and in situ transesterification in a single step. *Fuel*, 106, 111-117.
- [59] Demirbas, A. (2009). Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification. *Energy conversion and management*, 50(4), 923-927.
- [60] Nationmaster. (2009). Oil Consumption. Million tonnes (most recent) by country. Energy Statistic.

- [61] Exxonmobil (2010). Annual report 2010, Taking on the world's toughest energy challenges Exxon mobil.
- [62] del Pilar Rodriguez, M., Brzezinski, R., Faucheux, N., & Heitz, M. (2016). Enzymatic transesterification of lipids from microalgae into biodiesel: a review. *AIMS Energy*, 4(6), 817-855.
- [63] Congress, A. (2006). *Regulation and promotion scheme for production and sustainable use of biofuels.[Original in Spanish: Régimen de Regulación y Promoción para la Producción y Uso Sustentables de Biocombustibles.]*
- [64] Biodiesel Magazine. (2010). Global biodiesel production and market report September 01,2010. Biodiesel Magazine.
- [65] Ng, J. H., Ng, H. K., & Gan, S. (2010). Recent trends in policies, socioeconomy and future directions of the biodiesel industry. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 12, 213-238.
- [66] Lin, L., Cunshan, Z., Vittayapadung, S., Xiangqian, S., & Mingdong, D. (2011). Opportunities and challenges for biodiesel fuel. *Applied energy*, 88(4), 1020-1031.
- [67] Biodiesel Magazine. (2011). US, Argentina surge in world biodiesel production rankings. Biodiesel Magazine.
- [68] Tomei, J., & Upham, P. (2011). Argentine clustering of soy biodiesel production: the role of international networks and the global soy oil and meal markets. *Open Geography Journal*, 4, 45-54.
- [69] Ballerini, D. (2006). *Les biocarburants: État des lieux, perspectives et enjeux du développement* (Éditions Technip, 1e éd.).
- [70] Jacobson, K., Gopinath, R., Meher, L. C., & Dalai, A. K. (2008). Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil. *Applied Catalysis B: Environmental*, 85(1-2), 86-91.
- [71] Goff, M. J., Bauer, N. S., Lopes, S., Sutterlin, W. R., & Suppes, G. J. (2004). Acid-catalyzed alcoholysis of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 81(4), 415-420.
- [72] Amouri, M., & Aziza, M. (2021). Ressources oléagineuses alternatives pour la production du biodiesel en Algérie. *Journal of Renewable Energies*, 24(2), 230-243.

- [73] Bakhouch, F., Madani, L., & Houhou, O. (2023). Algerian Potential of Biodiesel Production from Vegetable Oils: *Jatropha Curcas* and Olive Pomace Feedstocks. *2023 2nd International Conference on Electronics, Energy and Measurement (IC2EM), 1*, 1-5.
- [74] Bessah, R., Danane, F., Alloune, R., & Abada, S. (2023). Biodiesel production feedstocks: current state in Algeria. *Journal of Renewable Energies, 26(2)*, 161-177.
- [75] Boulal, A., Benmehdi, E., Mebarki, R., Hadri, K., & Aroussi, A. (2022). Conversion of fruit kernels of Algerian date palm (*Phoenix dactylifera* L.) into biodiesel. *Journal of Renewable Energies, 59-64*.
- [76] Cerveró, J. M., Coca, J., & Luque, S. (2008). Production of biodiesel from vegetable oils. *Grasas y aceites, 59(1)*, 76-83.
- [77] Daudin, A., Maury, S., & Vallée, C. (2012). Production de biocarburants à partir de la ressource oléagineuse. *Oléagineux, Corps gras, Lipides, 19(1)*, 29-38.
- [78] Demirbas, A., & Karlioglu, S. (2007). Biodiesel production facilities from vegetable oils and animal fats. *Energy Sources, Part A, 29(2)*, 133-141.
- [79] Gebremariam, S. N., & Marchetti, J. M. (2017). Biodiesel production technologies. *Aims Energy, 5(3)*, 425-457.
- [80] Neto, A. D., Fernandes, M. R., Neto, E. B., Dantas, T. C., & Moura, M. C. P. D. A. (2014). Effect of biodiesel/diesel-based microemulsions on the exhaust emissions of a diesel engine. *Brazilian journal of petroleum and gas, 7(4)*.
- [81] Leng, L., Wei, L., Li, W., Xu, X., Leng, S., Li, J., & Zhou, W. (2022). Determination and comparison of the activation energies of biodiesel microemulsion and biodiesel blends. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 44(1)*, 116-125.
- [82] Ashikhmin, A. E., Khomutov, N. A., Piskunov, M. V., & Yanovsky, V. A. (2020). Secondary atomization of a biodiesel micro-emulsion fuel droplet colliding with a heated wall. *Applied Sciences, 10(2)*, 685.
- [83] Fernando, S., & Hanna, M. (2005). Phase behavior of the ethanol-biodiesel-diesel micro-emulsion system. *Transactions of the ASAE, 48(3)*, 903-908.

-
- [84] Tilli, A., Hulkkonen, T., Kaario, O., Larmi, M., Sarjovaara, T., & Lehto, K. (2018). Biofuel blend late post-injection effects on oil dilution and diesel oxidation catalyst performance. *International Journal of Engine Research*, 19(9), 941-951.
- [85] Chybowski, L., Kowalak, P., & Dąbrowski, P. (2023). Assessment of the Impact of Lubricating Oil Contamination by Biodiesel on Trunk Piston Engine Reliability. *Energies*, 16(13), 5056.
- [86] Chang, D. Y., & Van Gerpen, J. H. (1998). *Determination of particulate and unburned hydrocarbon emissions from diesel engines fueled with biodiesel* (No. 982527). SAE Technical Paper.
- [87] Thornton, M. J., Alleman, T. L., Luecke, J., & McCormick, R. L. (2009). Impacts of biodiesel fuel blends oil dilution on light-duty diesel engine operation. *SAE International Journal of Fuels and Lubricants*, 2(1), 781-788.
- [88] Baumlin, S. (2006). Craquage thermique des vapeurs de pyrolyse-gazéification de la biomasse en réacteur parfaitement auto-agité par jets gazeux. *Vandoeuvre-les-Nancy, INPL*.
- [89] Zhenyi, C., Xing, J. I., Shuyuan, L. I., & Li, L. I. (2004). Thermodynamics calculation of the pyrolysis of vegetable oils. *Energy Sources*, 26(9), 849-856.
- [90] Chien, Y. C., Lu, M., Chai, M., & Boreo, F. J. (2009). Characterization of biodiesel and biodiesel particulate matter by TG, TG-MS, and FTIR. *Energy & Fuels*, 23(1), 202-206.
- [91] Wang, Y., Cannon, F. S., Salama, M., Fonseca, D. A., & Giese, S. (2009). Characterization of pyrolysis products from a biodiesel phenolic urethane binder. *Environmental science & technology*, 43(5), 1559-1564.
- [92] Radjaa, E. A. (2021). *Transestérification hétérogène d'huiles végétales sur bentonite modifiée* (Doctoral dissertation).
- [93] Foon, C. S., May, C. Y., Ngan, M. A., & Hock, C. C. (2004). Kinetics study on transesterification of palm oil. *Journal of oil palm research*, 16(2), 19-29.

- [94] Ballerini, D., & Alazard-Toux, N. (2006). The biofuels. State of the art, perspectives and challenges of the development; Les biocarburants. Etat des lieux, perspectives et enjeux du développement.
- [95] Encinar, J. M., Gonzalez, J. F., Rodriguez, J. J., & Tejedor, A. (2002). Biodiesel fuels from vegetable oils: transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol. *Energy & fuels*, 16(2), 443-450.
- [96] Freedman, B. E. H. P., Pryde, E. H., & Mounts, T. L. (1984). Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 61, 1638-1643.
- [97] Ma, F., Clements, L. D., & Hanna, M. A. (1998). Biodiesel fuel from animal fat. Ancillary studies on transesterification of beef tallow. *Industrial & engineering chemistry research*, 37(9), 3768-3771.
- [98] Foon, C. S., May, C. Y., Ngan, M. A., & Hock, C. C. (2004). Kinetics study on transesterification of palm oil. *Journal of oil palm research*, 16(2), 19-29.
- [99] Zheng, S., Kates, M., Dube, M. A., & McLean, D. D. (2006). Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil. *Biomass and bioenergy*, 30(3), 267-272.
- [100] Bauduin, G., Pietrasanta, Y., & Pucci, B. (1977). Reactions de transcetalisation—I: Mise en évidence du caractère thermodynamique des réactions de transcetalisation et applications à la chimie de synthèse. *Tetrahedron*, 33(23), 3105-3110.
- [101] Sardin, M., & Villermaux, J. (1985). Synthèse de l'acétate de menthyle par chromatographie réactive. *The Chemical Engineering Journal*, 30(2), 91-101.
- [102] Pogaku, R., Raman, J. K., & Ravikumar, G. (2011). Evaluation of activation energy and thermodynamic properties of enzyme-catalysed transesterification reactions. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 2(1), 150-154.
- [103] Richard, R. (2011). *Transestérification éthanolique d'huile végétale dans des microréacteurs: transposition du batch au continu* (Doctoral dissertation, Institut National Polytechnique de Toulouse-INPT).

- [104] Meneghetti, S. P., Meneghetti, M. R., & Brito, Y. C. (2013). Transesterification, some applications and biodiesel production. *Revista Virtual de Quimica*, 5(1), 63-73.
- [105] Lenoble-Bart, A. (2010). Alain Kiyindou (dir.), Cultures, technologies et mondialisation. L'Harmattan, coll. Mouvements économiques et sociaux, 2010, 178 p. ISBN: 978-2-296-12267-3. *Communication et organisation. Revue scientifique francophone en Communication organisationnelle*, (37), 181-183.
- [106] Bart, J. C. J., Palmeri, N., & Cavallaro, S. (2010). Transesterification processes for biodiesel production from oils and fats. *Biodiesel Science and Technology*, 285-321.
- [107] Jitputti, J., Kitiyanan, B., Rangsunvigit, P., Bunyakiat, K., Attanatho, L., & Jenvanitpanjakul, P. (2006). Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 116(1), 61-66.
- [108] Patil, P. D., & Deng, S. (2009). Optimization of biodiesel production from edible and non-edible vegetable oils. *Fuel*, 88(7), 1302-1306.
- [109] Kim, H. J., Kang, B. S., Kim, M. J., Park, Y. M., Kim, D. K., Lee, J. S., & Lee, K. Y. (2004). Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. *Catalysis today*, 93, 315-320.
- [110] Afnor, N. (1984). NF 03-713. *Céréales et produits céréaliers*, Paris.
- [111] Barka, A. (2016). Evaluation des indices de nature physico-chimiques de quelques huiles alimentaires de friture et impact sur la santé du consommateur. *Pre-Doctoral report in Food Sciences, Faculty of Natural and Life Sciences and Earth and Universe Sciences, University of Tlemcen, Algeria*.
- [112] Bheemreddy, R. M., Chinnan, M. S., Pannu, K. S., & Reynolds, A. E. (2002). Filtration and filter system for treated frying oil. *Journal of food process engineering*, 25(1), 23-40.
- [113] Zhang, W. B., & Addis, P. B. (1992). Evaluation of frying oil filtration systems. *Journal of food science*, 57(3), 651-654.
- [114] do Nascimento, W. D. C. L., de Sousa Sousa, N., Júnior, C. A. L., dos Santos Martins, J., & Maciel, A. P. (2025). STUDY OF HETEROGENEOUS CATALYSTS IN

TRANSESTERIFICATION FOR BIOSIESEL PRODUCTION. *Revista Multidisciplinar do Nordeste Mineiro*, 2(01), 1-16.

[115] ABDELOUAHED, S., BOULGHITI, H., & KALLOUM, S. (2016). *Préparation du biodiesel à partir d'une huile végétale en utilisant un catalyseur hétérogène* (Doctoral dissertation, Université Ahmed Draïa-Adrar).

[116] Khiari, K. (2016). *Contribution à l'étude des propriétés thermo-physiques des biocarburants de seconde génération et leur influence sur le comportement des moteurs* (Doctoral dissertation, Ecole des Mines de Nantes).

[117] Chamoumi, M. (2013). *Optimisation de la production du biodiesel à partir d'huiles de microalgues et d'huiles usées* (Doctoral dissertation, producteur non identifié).

[118] Colonna, P. (2006). *La chimie verte*. Tec & doc.

[119] Ramzi AMARI, « Conversion d'une huile de friture usagée en biodiesel par une méthode enzymatique verte », p. 1- 96, 2011.

[120] Cookson, D. J., Lloyd, C. P., & Smith, B. E. (1988). Investigation of the chemical basis of diesel fuel properties. *Energy & Fuels*, 2(6), 854-860.

[121] Chozhavendhan, S., Singh, M. V. P., Fransila, B., Kumar, R. P., & Devi, G. K. (2020). A review on influencing parameters of biodiesel production and purification processes. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 1, 1-6.

[122] Meka, W., & Asere, T. G. (2022). Biodiesel production from waste frying oil using catalysts derived from waste materials. *Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry*, 9(3), 939-952.

[123] Yusuff, A. S., Adeniyi, O. D., Olutoye, M. A., & Akpan, U. G. (2017). A review on application of heterogeneous catalyst in the production of biodiesel from vegetable oils. *Journal of Applied Science & Process Engineering*, 4(2), 142-157.