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



UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA

Faculté de Technologie

Mémoire de fin d'études de Master

Filière : Génie des procédés - Spécialité : Génie chimique

Synthèse de Biodiesel à partir d'une huile usagée

Présenté
ABIDAT Mohamed Karim
AMMI Imed

Proposé et dirigé par :
Dr. TASSIST Amina

Promotion 2023

Remerciements :

Avant tout, nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à Dieu tout puissant pour nous avoir accordé la force, le courage et la persévérance nécessaires pour mener à bien ce modeste travail. Nous Le remercions de nous avoir éclairé le chemin vers la réussite.

Nous tenons tout d'abord à exprimer nos sincères remerciements à notre Promotrice, Madame TASSIST AMINA, pour sa guidance tout au long de ce travail. Nous sommes reconnaissants de la confiance et de la liberté qu'elle nous a accordées, ainsi que de sa disponibilité et de l'aide précieuse qu'elle nous a apportée, tant sur le plan scientifique que moral. Nous apprécions également le temps qu'elle a consacré à relire attentivement ce manuscrit et à lui apporter rigueur et précision.

Nous souhaitons également exprimer notre gratitude envers le Professeur ABOUSEOUD Mahmoud pour son assistance et son soutien tout au long de cette étude. Ses conseils éclairés et son expertise ont grandement contribué à la réussite de ce travail.

Enfin, nous voudrions remercier chaleureusement tous les professeurs qui nous ont enseigné tout au long de ces cinq années d'études. Leurs connaissances, leur dévouement et leur passion pour l'enseignement ont été une source d'inspiration constante pour nous.

Nos remerciements vont également à tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué au succès de ce travail.

Dédicace :

Avant tout, je tiens à exprimer ma gratitude envers Allah, le Tout-Puissant, de m'avoir accordé la foi et de m'avoir permis d'atteindre ce point. Je lui suis reconnaissant pour m'avoir donné la force et le courage de terminer ce travail.

Je dédie ce travail à :

- Mon cher père et ma tendre mère, qui ont toujours été présents pour moi et qui m'ont offert un modèle exemplaire de travail acharné et de persévérance. J'espère qu'ils trouveront toute ma reconnaissance et tout mon amour dans ce mémoire.

- Mes oncles, mes tantes et le reste de ma famille, qui ont toujours encouragé et soutenu mes efforts. Leur présence et leur soutien ont été inestimables.

- À mon binôme Imad et à toute sa famille, pour leur collaboration et leur soutien tout au long de ce travail. Leur contribution a été précieuse et je leur suis reconnaissant.

- Mes amis : Yacine, Marouane, Taha, Bâchire, Fayçal... qui ont été présents à mes côtés, me soutenant et me motivant tout au long de ce parcours. Leur amitié a été un véritable soutien et je les remercie chaleureusement.

Enfin, je tiens à exprimer ma reconnaissance envers tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail. Leur aide, leurs conseils et leur soutien ont été d'une grande valeur et ont contribué à son accomplissement.

Dédicace :

Je commence par exprimer ma profonde gratitude envers Allah, le Tout-Puissant, qui m'a accordé la foi et m'a guidé jusqu'à cette étape. Je le remercie également de m'avoir donné la force et le courage nécessaires pour mener ce travail à terme.

Ce travail est dédié à :

- Mes chers parents, dont la présence et le soutien inconditionnels ont été une source inestimable d'inspiration et d'encouragement. Leur modèle de travail acharné et de persévérance a façonné ma propre détermination. J'espère qu'ils ressentiront toute ma reconnaissance et tout mon amour à travers ces pages.

-Mes tantes et le reste de ma famille, qui ont soutenu mes aspirations et m'ont encouragé à poursuivre mes objectifs. Leur soutien indéfectible et leurs paroles d'encouragement ont été des piliers dans ma quête de réussite.

- Mes amis proches : Fayçal, Younes, lounice, Leur amitié et leur soutien indéfectibles ont été une bouée de sauvetage durant les périodes de doute et de découragement. Je leur suis reconnaissant pour leur présence constante à mes côtés.

Enfin, je tiens à exprimer ma sincère reconnaissance envers toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail. Leurs conseils, leur expertise et leur encouragement ont été essentiels tout au long du processus. Je leur suis infiniment reconnaissant pour leur contribution précieuse.

الملخص:

البحث عن طاقات جديدة لا تنضب يرافقه ظهور تقنيات مختلفة عن تكرير البترول ووقود الديزل الحيوي، مثل الديزل الحيوي المنتج من تحويل زيوت الطهي المستعملة. يهدف هذا العمل إلى دراسة عملية التحويل الدهني لزيوت الطهي الناتجة عن التخلص منها. يتم تحليل وتقييم استخدام وتأثير مجموعة من العوامل التي تؤثر في تخليق الديزل الحيوي، مثل نسبة الكحول إلى الزيت، تركيز المحفز، ودرجة الحرارة والزمن. يتبين أن زيادة نسبة الكحول إلى الزيت بنسبة 4:1 يؤدي إلى زيادة في نسبة الحصول (R) 93 عند عملية التحويل الدهني بنسبة%.

كلمات مفتاحية: طاقات جديدة لا تنضب، الديزل الحيوي، التحويل الدهني، زيوت الطهي المستعملة، تحسين، نسبة الكحول إلى الزيت، تركيز المحفز، درجة الحرارة، الحصول.

Résumé :

La recherche de nouvelles énergies naturelles inépuisables s'accompagne de l'émergence de technologies alternatives, telles que la production de biodiesel à partir d'huile usagée par transestérification. Cette étude explore l'optimisation de la synthèse du biodiesel en examinant l'influence de facteurs clés tels que le rapport alcool/huile, la concentration du catalyseur et la température de réaction et la durée. En ajustant systématiquement ces paramètres, l'objectif est d'améliorer l'efficacité de la production de biodiesel. Les résultats révèlent qu'en augmentant le rapport alcool/huile à 4:1, on obtient un rendement élevé de 93%. Cette recherche contribue à l'utilisation des huiles de cuisson usagées comme matière première durable pour la production de biodiesel et encourage le développement de sources d'énergie renouvelable, réduisant ainsi la dépendance aux combustibles fossiles.

Mots-clés: énergies naturelles inépuisables, biodiesel, transestérification, huile usagée, optimisation, rapport alcool/huile, concentration du catalyseur, température de réaction, rendement.

Abstract :

The quest for new inexhaustible natural energies is accompanied by the emergence of alternative technologies, such as biodiesel production. from used cooking oil through transesterification. This study aims to investigate the transesterification process of waste cooking oil and optimize the synthesis of biodiesel by exploring the influence of key factors, including the alcohol-to-oil ratio, catalyst concentration, and reaction temperature, and time of reaction. Through systematic adjustment of these parameters, the goal is to enhance the

efficiency of biodiesel production. The findings demonstrate that increasing the alcohol-to-oil ratio to 4:1 results in a high yield of 93% during the transesterification process.

Keywords: inexhaustible natural energies, biodiesel, transesterification, waste cooking oil, optimization, alcohol-to-oil ratio, catalyst concentration, reaction temperature, yield.

Sommaire :

Remerciements :

Dédicace :

Résumé :

Sommaire :

Liste des figures :

Liste des tableaux :

Liste des abréviations :

Introduction générale 1

I.Recherche Bibliographique 3

I.1.Sources d'energie renouvelables : 3

I.2.Biocarburants : 3

I.2.1.Biocarburants de première génération : 4

I.2.2.Biocarburants de seconde génération : 4

I.2.3.Biocarburants de troisième génération : 5

I.3.Biodiesel : 5

I.3.1.Historique : 5

I.3.2.Méthodes de production de biodiesel : 6

I.3.2.1.Utilisation directe et mélange d'huiles : 6

I.3.2.2.Microémulsion d'huiles : 7

I.3.2.3.Pyrolyse des huiles : 7

I.3.2.4.Transestérification des huiles : 8

I.3.3.Réaction de transestérification des huiles : 8

I.3.3.1.Mécanisme de la réaction : 8

I.3.3.2.La transestérification catalytique : 9

I.3.3.2.1.Les catalyseurs basiques : 10

I.3.3.2.2.LES Catalyseurs acides : 11

I.3.3.2.3.Les enzymes : 12

I.3.3.3.La transestérification non catalytique 12

I.3.3.4.Caractéristiques cinétiques de la réaction : 12

I.3.3.4.1.Le rapport molaire : 13

I.3.3.4.2.Le catalyseur : 13

I.3.3.4.3.Le temps de réaction : 14

I.3.3.4.4.La température : 14

I.3.3.5.L'obtention du produit final : 15

I.3.3.6.Sous-produits de la réaction de transestérification :.....15
I.3.3.6.1.Applications de glycérol : 15
I.3.3.6.2.Applications d'eau de lavage au biodiesel : 15
I.3.3.6.3.Applications du méthanol : 16
I.3.4.Propriétés des biodiesels : 16
I.3.4.1.La viscosité dynamique : 18
I.3.4.2.indice de cétane : 18
I.3.4.3.point de trouble et point d'écoulement : 19
I.3.4.4.Meilleure efficacité de combustion du biodiesel : 19
I.4.Les biosources de biodiesel : 19
I.4.1.Huile vegetale : 20
I.4.1.1.Définition : 21
I.4.1.2.Propriétés physiques et chimiques des huiles végétales : 21
I.4.1.2.1.Viscosité dynamique : 22
I.4.1.2.2.Densité : 22
I.4.1.2.3.Point de trouble et d'écoulement : 23
I.4.1.2.4.Teneur en eau : 23
I.4.1.2.5.Indice d'acide : 23
I.4.1.2.6.Indice d'iode : 24
I.4.1.2.7.Indice de peroxyde : 24
I.4.2.Huiles vegetales usagees : 24
I.4.1.3.1.Processus de friture : 25
I.4.1.3.1.1.Changements physiques : 25
I.4.1.3.1.2.Changements chimiques : 26
I.4.1.3.1.2.1.Hydrolyse : 27
I.4.1.3.1.2.2.Oxydation : 27
I.4.1.3.1.2.3.Polymérisation : 28
I.4.1.3.1.3.Facteurs influant sur la décomposition d'huile : 29
I.4.3.Graisses et huiles animales : 30
I.4.4.Les algues : 30
I.4.2.Utilisations de Biodiesel : 31
I.5.Avantages du biodiesel comme carburant diesel 31
I.5.1.Disponibilité et caractère renouvelable du biodiesel : 32
I.5.2.Réduire les émissions grâce au biodiesel : 32
I.5.3.Biodégradabilité du biodiesel :.....32

I.6.Inconvénients du biodiesel comme carburant diesel :.....33
I.7.État actuel et futur de l'offre et de la demande de biodiesel :.....34
II.Partie Experimental 37
II.1.Matériel et produits utilisés : 38
II.2.Introduction : 39
II.3.Echantillonnage : 39
II.4.Traitement préalable de l'huile usagée :.....40
II.4.1.Filtration : 40
II.4.2.Chauffage : 40
II.4.3.Adsorption : 41
II.5.Caractérisation physico-chimique : 42
II.5.1.Paramètres physiques :.....42
II.5.1.1.Densité : 42
II.5.1.1.1.Dispositif :.....42
II.5.1.1.2.Mode opératoire :.....44
II.5.1.2.Viscosité dynamique :.....47
II.5.1.2.1.Appareil : 47
II.5.1.2.2.Procédure : 48
II.5.1.2.3.Expression des résultats :.....48
II.5.1.3.Indice de réfraction :.....49
II.5.1.3.1.Réactifs : 49
II.5.1.3.2.Appareil : 50
II.5.1.3.3.Calibrage de l'instrument : 51
II.5.1.3.4.Mode opératoire :.....51
II.5.1.3.5.Calcul : 51
II.5.1.4.Point de trouble, point d'écoulement :.....52
II.5.1.4.1.Point de trouble :.....52
II.5.1.4.2.Point d'écoulement : 52
II.5.1.4.3.Matériel :.....52
II.5.1.4.4.Procédure : 53
II.5.2.Paramètres chimiques : 54
II.5.2.1.Indice d'acide :.....54
II.5.2.1.1.Réactifs : 54
II.5.2.1.2.Appareil : 56
II.5.2.1.3.Mode opératoire :.....56

II.5.2.1.4.Calcul : 57
II.5.2.2.Indice de saponification : 58
II.5.2.2.1.Réactifs : 58
II.5.2.2.2.Appareil : 58
II.5.2.2.3.Mode opératoire : 59
II.5.2.2.4.Expression des résultats : 60
II.5.2.3.Indice de peroxyde : 60
II.5.2.3.1.Réactifs : 60
II.5.2.3.2.Appareil : 61
II.5.2.3.3.Détermination du facteur F : 62
II.5.2.3.4.Mode opératoire : 62
II.5.2.3.5.Calcul et expression des résultats : 63
II.5.2.4.Indice d'iode : 64
II.5.2.4.1.Réactifs : 64
II.5.2.4.2.Appareil : 64
II.5.2.4.3.Mode opératoire : 65
II.5.3.Spectroscopie infrarouge (FTIR) : 66
II.5.3.1.Principe de la spectroscopie FTIR : 66
II.5.3.2.Analyse spectrale et paramètres : 66
II.5.3.3.Echantillon liquide pour Analyse FTIR : 66
II.6.Méthodologie expérimentale de la synthèse du biodiesel : 67
II.6.1.Procédure : 67
II.6.2.Décantation : 69
II.6.3.Lavage : 70
II.6.4.Séchage : 71
II.7.Caractérisation du biodiesel : 72
II.8.Tests spécifiques : 73
II.8.1.Test de 3/27 : 73
II.8.1.1.Matériel : 73
II.8.1.2.Mode opératoire : 73
II.8.2.Test de flamme : 74
II.8.2.1.Matériel : 74
II.8.2.2.Procédure : 74
III.Resultats et discussion 76
III.1.Caractérisation physico-chimique des huiles : 76

III.1.1.Densité : 77
III.1.2.Indice d'acide : 78
III.2.Optimisation de la production de biodiesel : 79
III.3.Caractérisation physico-chimique du biodiesel : 86
III.3.1.Densité : 88
III.3.5.Tests spécifiques : 92
III.3.5.1.Test de 3/27 : 92
III.3.5.2.Test de flamme : 93

Liste des figures :

Figure I-1. Consommation mondiale annuelle d'énergie, par type de combustible : 1990 à 2035. 3

Figure I-2. schéma simplifié de la synthèse du biodiesel. 8

Figure I-3. Mécanisme de la transestérification. 9

Figure I-4. Mécanisme de transestérification catalysée de base 11

Figure I-5. Production de biodiesel à partir de différentes matières premières. 20

Figure I-6. Composition panoramique des corps gras et importance relative des principales classes de composés. 21

Figure I-7. Structure chimique générale d'un triglycéride 22

Figure I-8. Réactions chimiques et physiques qui se produisent pendant la friture. 25

Figure I-9. Réactions d'hydrolyse dans les huiles de friture 27

Figure I-10. Réaction oxydative dans les huiles de friture 28

Figure I-11. Réactions de polymérisation dans les huiles de friture 29

Figure I-12. Principaux pays producteurs de biodiesel en 2016 35

Figure I-13. Production, consommation et exportations mondiales de biodiesel au cours de la dernière décennie. 36

Figure II-1. Échantillons d'huile usagée. 39

Figure II-2. Dispositif de filtration et l'étuve pour le chauffage. 40

Figure II-3. Adsorption par marc de café 41

Figure II-4. Matériels utilisés pour mesurer la densité. 43

Figure II-5. Mesure de densité avec densimètre. 45

Figure II-6. Lecture des liquides transparents et opaques 46

Figure II-7. Viscosimètre Brookfield. 47

Figure II-8. Refractomètre Abbe. 50

Figure II-9. Tube à essai et solution d'échantillon. 52

Figure II-10. Mesure de point d'écoulement et point de trouble. 54

Figure II-11. Produits utilisés pour l'indice d'acide. 55

Figure II-12. Montage de la réaction de transestérification. 69

Figure II-13. Séparation des phases glycérol et biodiesel. 70

Figure II-14. Lavage de biodiesel. 71

Figure II-15. Dispositif de filtration. 72

Figure II-16. Test de 3/27. 74

Figure III-1. Densité d'huile après et avant adsorption. 77

Figure III-2. Indice d'acide d'huile après et avant adsorption. 78

Figure III-3. Indice de saponification d'huile après et avant adsorption. 79

Figure III-4.Relation entre le rapport de masse et le rendement en biodiesel. 80

Figure III-5.Relation entre la masse du catalyseur et le rendement en biodiesel. 82

Figure III-6. Relation entre la température et le rendement en biodiesel. 83

Figure III-7.Relation entre le temps de réaction et le rendement en biodiesel. 85

Figure III-8. Variation de densité entre l'huile végétale et son biodiesel. 88

Figure III-9. Variation de la viscosité entre l'huile végétale usagée et son biodiesel. 89

Figure III-10. Spectres FTIR d'huile usée et de son ester méthylique. 90

Figure III-11.Test de 3/27 92

Figure III-12. Test de flamme. 93

Liste des tableaux :

Tableau I-1. Spécifications du biodiesel des États-Unis et de l'UE. 17

Tableau I-2. Effets des réactions physiques et chimiques lors de la friture. 26

Tableau I-3. Facteurs de décomposition de l'huile de friture. 30

Tableau II-1. Le matériel utilisé. 38

Tableau II-2. Produits utilisés. 38

Tableau II-3. Exigences relatives à l'hydromètre. 42

Tableau II-4. Exigences relatives aux thermomètres. 43

Tableau II-5. Viscosimètre série LV. 49

Tableau II-6. Les masses des échantillons et les concentrations des alcalins. 56

Tableau II-7. Masse d'échantillon. 59

Tableau II-8. Prise d'essai. 65

Tableau II-9. Points expérimental des paramètres pour l'optimisation de la réaction de transestérification. 68

Tableau III-1. Caractéristiques physico-chimiques des huiles avant et après traitement. 76

Tableau III-2. Influence des différents rapports de masse sur le rendement en biodiesel. 80

Tableau III-3.Évaluation de différentes masses de catalyseur sur le rendement en biodiesel. 81

Tableau III-4. Analyse des différentes températures sur le rendement en biodiesel. 83

Tableau III-5.Impact des temps de réaction variables sur le rendement en biodiesel. 84

Tableau III-6. Conditions optimales pour la production du biodiesel à partir d'une huile végétale usagée. 86

Tableau III-7. Propriétés physicochimiques du biodiesel. 87

Tableau III-8. Régions des spectres d'huile usagée et de biodiesel. 90

Tableau III-9. Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux. 94

Liste des abréviations :

ASTM : American Standards of Technical Material
CO : Monoxyde de carbone
CO2 : Dioxyde de carbone
DG : diglycérides
DOE : Département de l'Énergie
EN : Normes européennes
EPA : Agence de protection de l'environnement
FAME : fatty acide méthyle ester
FFA : free fatty acid
GES : Gaz à Effet de Serre
GL : Glycérol
GMO : Organisme génétiquement modifié
H2SO4 : Acide sulfurique
H2 : Hydrogène
HCL : Chlorure d'hydrogène
HU : Huiles usagées
IA : L'indice d'acidité
II : L'indice d'iode
IR : Infrarouge
IS : L'indice de saponification
ISO : International Organization for Standardization
KOH : Hydroxyde de potassium
L'ETBE : Ethyle tert-butyl éther
LV : Light series
MG : Monoglycérides
MgSO4 : Sulfate de Magnésium
NaOH : Hydroxyde de sodium
PE : Le point d'écoulement
PT : Point de trouble
SER : source d'énergie renouvelable
TG : Triglycérides

Introduction générale

L'environnement est un aspect fondamental de notre monde, et sa conservation est essentielle à l'existence de toutes les espèces vivantes. Ces dernières années, les inquiétudes concernant les conséquences néfastes des activités humaines sur l'environnement se sont intensifiées. L'un des risques les plus graves pour l'environnement est le rejet excessif de gaz à effet de serre. Ces gaz emprisonnent la chaleur dans l'atmosphère, créant une augmentation de la température et entraînant de nombreuses répercussions, y compris la fonte des calottes glaciaires, l'augmentation du niveau de la mer, des phénomènes météorologiques plus fréquents et violents et un changement dans les écosystèmes.

Pour atténuer les effets néfastes des gaz à effet de serre, nous devons réduire notre dépendance aux combustibles fossiles, qui sont la principale source de ces gaz. Le passage à l'énergie renouvelable est une façon de réduire notre dépendance aux combustibles fossiles et de protéger l'environnement. Les biocarburants sont produits à partir de ressources renouvelables, comme le soleil, le vent et la biomasse, et ils constituent une solution de rechange durable et écologique aux carburants classiques.

Le biodiesel est une sorte de carburant renouvelable qui a attiré beaucoup d'attention ces dernières années. Il est dérivé de ressources renouvelables telles que les huiles végétales et les graisses animales réagissant avec des alcools primaires à travers un processus de transestérification, Il présente divers avantages environnementaux par rapport au carburant diesel standard. Le biodiesel émet moins de carbone et produit moins de polluants dangereux, ce qui en fait une alternative attrayante aux combustibles fossiles.

De plus, le biodiesel peut être fabriqué à partir d'huiles de cuisson usagées, qui autrement seraient jetées à la poubelle. La production de biodiesel à partir d'huiles de cuisson usagées offre une solution à long terme au problème de la gestion des déchets et à l'augmentation des besoins énergétiques. Il minimise la dépendance aux combustibles fossiles tout en atténuant les effets environnementaux négatifs de leur combustion.

L'objectif de ce travail est de produire un biocarburant à partir d'huile usagées comme matière première et de déterminer les conditions optimales pour la réaction de transestérification qui donne le meilleur rendement de conversion. Pour atteindre cet objectif, nous explorerons l'influence de facteurs clés, y compris la température, le temps, la masse de catalyseur et le rapport de massique (méthanol /huile), sur le rendement de la réaction de transestérification. Par conséquent, la compréhension de l'impact de ces facteurs

et de leurs conditions optimales fournira des informations précieuses sur l'optimisation du processus de production et nous permettra de produire du biocarburant à partir d'huiles usages avec la plus grande efficacité possible. Cette étude contribuera à l'avancement de la production d'énergie durable et respectueuse de l'environnement et ouvrira la voie à l'utilisation des huiles usagées comme ressource précieuse pour la production de biocarburants. D'autre part, ce genre de procédés de valorisation permettra l'élimination de déchets huileux néfastes à l'environnement, issus de l'industrie agroalimentaire ou de la restauration.

Ce travail comportera les chapitres suivants :

Le chapitre I présente une étude bibliographique qui fournit un aperçu sur les carburants avec un accent sur le biodiesel. Il couvre le processus de transestérification et discute à la fois de la catalyse hétérogène et homogène. De plus, il comprend des informations générales sur les huiles.

Le chapitre II comprend la section expérimentale, qui détaille les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des huiles usées et du biodiesel obtenu . Par la suite, Une étude sera menée pour l'identification et l'optimisation des paramètres influençant la réaction de transestérification dans le but d'obtenir le meilleur rendement en biodiesel.

Dans le chapitre III de cette étude sont présentés et discutés les principaux résultats de l'obtenus.

I . Recherche Bibliographique

I.1. Sources d'énergie renouvelables :

Les sources d'énergie renouvelables (SER), également appelées sources d'énergie alternatives, ont le potentiel de fournir des services énergétiques avec zéro ou presque zéro émission de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre [1. Ces technologies convertissent des matériaux naturels en formes utiles d'énergie. La part des SER devrait augmenter considérablement à l'avenir, atteignant 30-80% d'ici 2100 [1]. La biomasse, l'énergie éolienne et géothermique sont compétitives sur le plan commercial et progressent rapidement [2]. En 2005, la biomasse représentait 46% de la consommation d'énergie renouvelable dans le monde, suivie par l'hydroélectricité à 45%, la géothermie à 6%, l'éolien à 2% et le solaire à 1% [3]. La biomasse se classe au quatrième rang en tant que source d'énergie dans le monde entier, fournissant environ 14% des besoins énergétiques mondiaux [4]. Cependant, dans les pays industrialisés, la biomasse ne représente que 3% de la consommation d'énergie primaire [1].

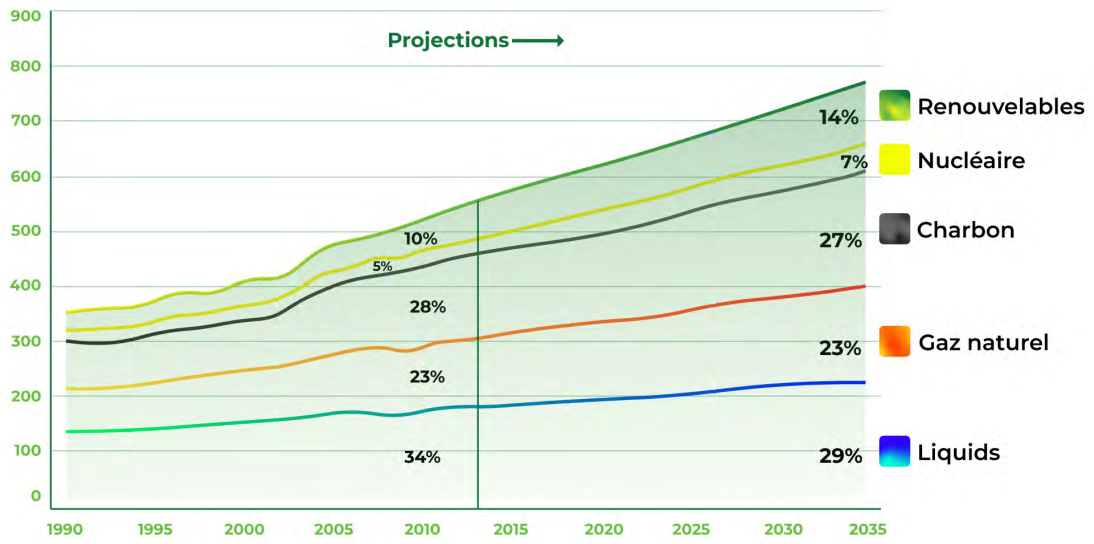


Figure I-1. Consommation mondiale annuelle d'énergie, par type de combustible : 1990 à 2035 [3].

I.2. Biocarburants :

Les carburants renouvelables issus de la biomasse peuvent généralement être classés en trois grandes catégories : les biocarburants de première, deuxièmes et troisièmes générations [5].

I.2.1. Biocarburants de première génération :

Les biocarburants de première génération comprennent l'éthanol et le biodiesel et sont directement liés à une biomasse qui est le plus souvent comestible. L'éthanol est généralement produit à partir de la fermentation des sucres C6 (principalement du glucose) en utilisant des souches de levure classique ou GMO tels que Saccharomyces cerevisiae. Seules quelques matières premières différentes, principalement la canne à sucre ou le maïs, sont utilisées pour la production de bioéthanol de première génération. D'autres matières premières plus marginales qui sont utilisées ou considérées comme produisant du bioéthanol de première génération comprennent, sans toutefois s'y limiter, le lactosérum, l'orge, les déchets de pommes de terre et les betteraves à sucre. La canne à sucre est une matière première commune pour la production de biocarburants, le Brésil étant l'un des principaux pays pour son utilisation [6].

Le biodiesel est le seul autre biocarburant produit sur une base industrielle. Le procédé de production de ce biocarburant est très différent de celui de l'éthanol, car il pourrait être classé comme un procédé chimique. Bien sûr, elle a besoin de biomasse (plantes huileuses et graines), mais le processus lui-même repose sur l'extraction des huiles et leur conversion en biodiesel en brisant les liens reliant les acides gras à longue chaîne au glycérol et en le remplaçant par du méthanol dans un processus appelé transestérification [6].

Les biocarburants de première génération ont mauvaise presse en raison de leur consommation élevée d'eau et d'énergie (une quantité très importante d'énergie est utilisée dans la production des engrais nécessaires à l'agriculture) et de la controverse entre le carburant et l'alimentation. L'utilisation accrue des biocarburants nécessite d'autres sources de biomasse qui réduisent la consommation d'eau et d'énergie et ne concurrencent pas les approvisionnements alimentaires [7].

I.2.2. Biocarburants de seconde génération :

Les biocarburants de deuxième génération sont des carburants produits à partir d'un large éventail de matières premières diverses, en particulier, mais sans s'y limiter, de la biomasse lignocellulosique non comestible. La biomasse utilisée pour la production de biocarburants de deuxième génération est habituellement divisée en trois grandes catégories : homogène, comme les copeaux de bois blanc d'une valeur de 100 $ à 120 $ US/t ; quasi-homogène, comme les résidus agricoles et forestiers d'une valeur comprise

entre 60 $ US et 80 $ US/t; et non homogènes, y compris les matières premières de faible valeur en tant que déchets solides municipaux (entre 0 $ US et 60 $ US/tonne) [7].

I.2.3. Biocarburants de troisième génération :

La définition la plus acceptée pour les biocarburants de troisième génération est celle des carburants qui seraient produits à partir de la biomasse algale, qui a un rendement de croissance très distinctif par rapport à la biomasse lignocellulosique classique [8]. La production de biocarburants à partir d'algues dépend généralement de la teneur en lipides des micro-organismes. Habituellement, des espèces comme la Chlorelle sont ciblées en raison de leur teneur élevée en lipides (environ 60 à 70 %) et leur productivité élevée (7,4 g/L/j pour les protothécoïdes de chlorophylle) [9].

I.3. Biodiesel :

Le biodiesel désigne les esters d'alkyle d'acides gras produits par la réaction de transestérification entre les triglycérides et un alcool alkylé. Il est largement reconnu et accepté dans l'industrie des carburants alternatifs, ainsi que par des organismes réputés tels que le Département de l'Énergie (DOE), la Société américaine des essais et matériaux (ASTM) et l'Agence de protection de l'environnement (EPA) [10]. Le biodiesel peut être produit à partir de diverses sources, notamment des huiles vierges telles que le colza ou le soja, des huiles/gras animaux, du suif et des huiles de cuisson usagées. Le Conseil national du soja diesel, maintenant connu sous le nom de Conseil national du biodiesel, est un pionnier de la commercialisation du biodiesel aux États-Unis depuis 1992 [11].

La transestérification est un procédé chimique par laquelle de l'huile végétale est mélangée à de l'alcool en présence d'un catalyseur pour obtenir des esters méthyliques d'acides gras (FAME), communément appelés biodiesel.

I.3.1. Historique :

La première transestérification connue d'une huile végétale a été réalisée par E. Duffy et J. Patrick en 1853. C'était quatre décennies avant que le moteur de Rudolf Diesel fonctionne indépendamment à Augsbourg en Allemagne le 10 août 1893 [12].

Depuis ses débuts, le moteur diesel a été en mesure de fonctionner sur une gamme de carburants, y compris les huiles végétales. Lors de l'Exposition de Paris de 1900, la société

française Otto a fait tourner un petit moteur diesel à l'huile d'arachide, qui fut l'une des premières utilisations publiques du biodiesel dans un moteur diesel. En plus de la recherche française sur l'huile d'arachide, des essais ont été entrepris à Saint-Pétersbourg en utilisant l'huile de ricin et de train-huile (huile produite à partir de la graisse de mammifères marins) avec de bons résultats, selon les études de Rudolf Diesel publiées en 1912 et 1913 [13]. Au cours de la première moitié du XXe siècle, la France, la Belgique, l'Allemagne, l'Italie et le Royaume-Uni avaient des intérêts différents dans les carburants à base d'huiles végétales [14].

Les triglycérides provenant de matières premières riches en huile facilement disponibles étaient des prétendants à la principale source de carburant pour le moteur diesel dans ses premières années. Cependant, les huiles naturelles sont viscoses avec des nombres relativement faibles de cétane par rapport au petro-diesel, ce qui a conduit à les remplacer progressivement par du pétrole [15]. Le craquage thermique, la pyrolyse, la transestérification, la génération de microémulsion et la dilution au solvant des huiles ont donc été testés pour tenir compte des contraintes de viscosité des huiles végétales. La transestérification avec des alcools à chaîne courte, tels que le méthanol et l'éthanol, est devenue le procédé préféré et le plus souvent utilisé pour convertir les bio-huiles en biodiesel avec le développement de catalyseurs appropriés [15].

I.3.2. Méthodes de production de biodiesel :

Il existe plusieurs technologies généralement reconnues qui sont bien établies pour la production de biodiesel. Il convient de modifier les huiles végétales et les graisses animales afin de réduire leur viscosité de manière que le produit obtenu ait des propriétés appropriées pour être utilisé comme carburant diesel. Il existe de nombreuses procédures pour que cette modification produise un biodiesel de meilleure qualité, comme l'utilisation directe et le mélange, les microémulsions, la pyrolyse de l'huile végétale et la transestérification [16,17,18].

I.3.2.1. Utilisation directe et mélange d'huiles :

L'utilisation directe d'huiles végétales dans les moteurs diesel est problématique et comporte de nombreux défauts inhérents. Il a fait l'objet de recherches approfondies au cours des deux dernières décennies, mais il a fait l'objet d'expériences pendant près de 100 ans. Les huiles végétales brutes peuvent être mélangées directement ou diluées avec du

carburant diesel pour améliorer la viscosité afin de résoudre les problèmes associés à l'utilisation d'huiles végétales pures à haute viscosité dans les moteurs à allumage par compression [19]. La consommation d'énergie, avec l'utilisation d'huiles végétales pures, s'est avérée similaire à celle du carburant diesel [20]. Toutefois, l'utilisation directe d'huiles végétales et/ou l'utilisation de mélanges d'huiles végétales ont généralement été jugées insatisfaisantes et peu pratiques pour les moteurs diesel directs et indirects.

I.3.2.2. Microémulsion d'huiles :

La micro-émulsification est la formation de microémulsions (Co-solvabilité) qui est une solution potentielle pour résoudre le problème de la viscosité élevée des huiles végétales. Une microémulsion est définie comme une dispersion à l'équilibre colloïdal de microstructures de fluides optiquement isotropes dont les dimensions se situent généralement entre 1 et 150 nm, formées spontanément à partir de deux liquides normalement non miscibles et d'un ou plusieurs amphiphiles ioniques ou non ioniques [19,20,21]. Les microémulsions sont des fluides isotropes clairs et stables à trois composants : une phase huileuse, une phase aqueuse et un surfactant [22].

I.3.2.3. Pyrolyse des huiles :

La pyrolyse est la conversion d'une substance organique en une autre par la chaleur ou à l'aide d'un catalyseur [23]. Le matériau pyrolysé peut être de l'huile végétale, des graisses animales, des acides gras naturels ou des esters méthyliques d'acides gras [24]. La conversion d'huiles végétales et de graisses animales composées principalement de triglycérides par réaction de craquage thermique représente une technologie prometteuse pour la production de biodiesel [25]. De nombreux chercheurs ont signalé la pyrolyse des triglycérides pour obtenir des produits adaptés aux moteurs diesel [26].

L'équipement de craquage thermique et de pyrolyse est coûteux pour des débits modestes. De plus, bien que les produits soient chimiquement semblables à l'essence et au carburant diesel dérivés du pétrole, l'élimination de l'oxygène pendant le traitement thermique élimine également les avantages environnementaux de l'utilisation d'un carburant oxygéné. Il produit certains matériaux de faible valeur et, parfois, plus d'essence que le carburant diesel [20].

I.3.2.4. Transestérification des huiles :

La technologie la plus courante de production de biodiesel est la transestérification des huiles (triglycérides) avec de l'alcool qui donne du biodiesel (esters alkylés d'acides gras, FAAE) comme produit principal et de la glycérine comme par produit. La transestérification, aussi appelée alcoolyse, consiste à échanger de l'alcool d'un ester par un autre alcool dans un processus semblable à l'hydrolyse, mais un alcool est utilisé à la place de l'eau.[27] Le rendement en biodiesel, car il est capable de résoudre les problèmes de nature biphasique entre les triglycérides et l'alcool. Cependant, sans la présence de catalyseurs, la vitesse de réaction est trop lente pour produire un rendement considérable de biodiesel [22].

I.3.3. Réaction de transestérification des huiles :

Les réactions de transestérification sont la méthode la plus courante de conversion des triglycérides (TAG) des huiles en esters méthyliques (biodiesel) [28,29]. La transestérification est l'une des réactions organiques classiques c'est la réaction progressive réversible d'un triglycéride (graisse/huile) avec un alcool pour former des esters et du glycérol.

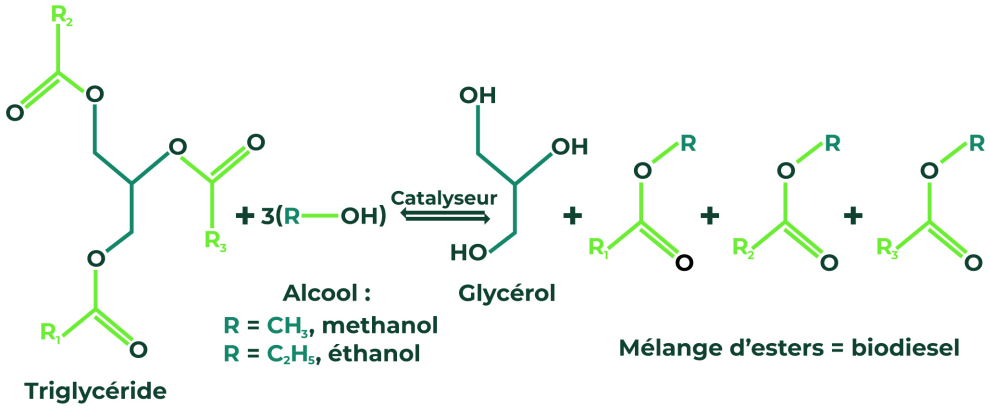


Figure I-2. schéma simplifié de la synthèse du biodiesel [28].

I.3.3.1. Mécanisme de la réaction :

La transestérification à l'alcool est une séquence de trois étapes consécutives réversibles [30].

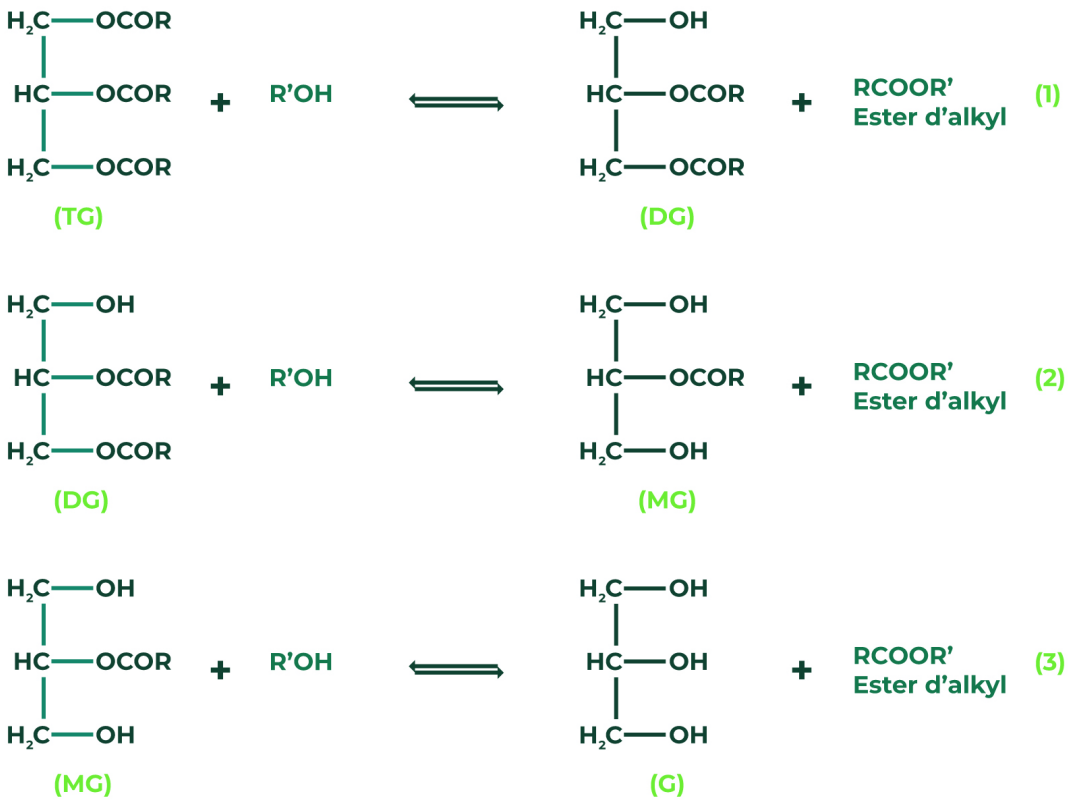


Figure I-3. Mécanisme de la transestérification [33].

Dans la première étape, les triglycérides sont convertis en diglycérides. Dans la deuxième étape, les diglycérides sont convertis en monoglycérides. Dans la troisième étape, les monoglycérides sont convertis en molécules de glycérine [31,32,33].

Les deux premières étapes sont rapides parce que les fonctions primaires d'ester sont transestérifiées en premier, tandis que la troisième étape est plus lente [31,34].

I.3.3.2. La transestérification catalytique :

Des réactions de transestérification peuvent se produire en l'absence de catalyseurs, mais elles nécessitent des températures, des pressions et des durées de réaction prolongées. Si tous ces paramètres sont respectés, le coût du processus est plutôt élevé. Ce procédé fournit des esters de pureté raisonnablement élevée et du glycérol sans savon, mais comme il n'est pas économique, il n'est normalement pas envisagé pour la synthèse commerciale du biodiesel. Trois types de catalyseurs sont généralement utilisés pour la production de biodiesel : les catalyseurs alcalins, les catalyseurs acides et les enzymes [35].

I.3.3.2.1. Les catalyseurs basiques :

La catalyse alcaline est le procédé le plus couramment utilisé pour la production de biodiesel. Son principal avantage est qu'un rendement ester élever est obtenu en de courts temps de réaction dans des conditions de réaction légère [36]. hydroxyde de potassium (KOH) entre autres catalyseurs ont été utilisés avec succès dans l'étholyse et la méthanyse des huiles de palme et de noix de coco avec des rendements allant jusqu'à 90% [37,38]. Il a également été signalé que les esters méthyliques et éthyliques ayant un rendement de 90 % peuvent être obtenus à partir de l'huile de palme et de noix de coco du tourteau de presse et des déchets d'huilerie et de raffinerie avec les cendres des déchets (fibres, coquilles et enveloppes) de ces deux graines d'huile, et avec de la chaux, de l'argile, des zéolithes [39,40].

En général, le mécanisme de la transestérification des huiles végétales à catalyse de base comporte quatre étapes. La première étape est la réaction de la base avec l'alcool, produisant un alkoxide et le catalyseur protoné. La deuxième étape est l'attaque nucléophile de l'alkoxide au groupe carbonyle du triglycéride générant un intermédiaire tétraédrique [41,42]. La troisième étape comprend la formation de l'ester alkyle et de l'anion correspondant du diglycéride. La dernière étape consiste à déprotoner le catalyseur, régénérant ainsi l'espèce active, qui est maintenant capable de réagir avec une deuxième molécule de l'alcool, en commençant un autre cycle catalytique. Les diglycérides et les monoglycérides sont convertis par le même mécanisme en un mélange d'esters alkylés et de glycérol.

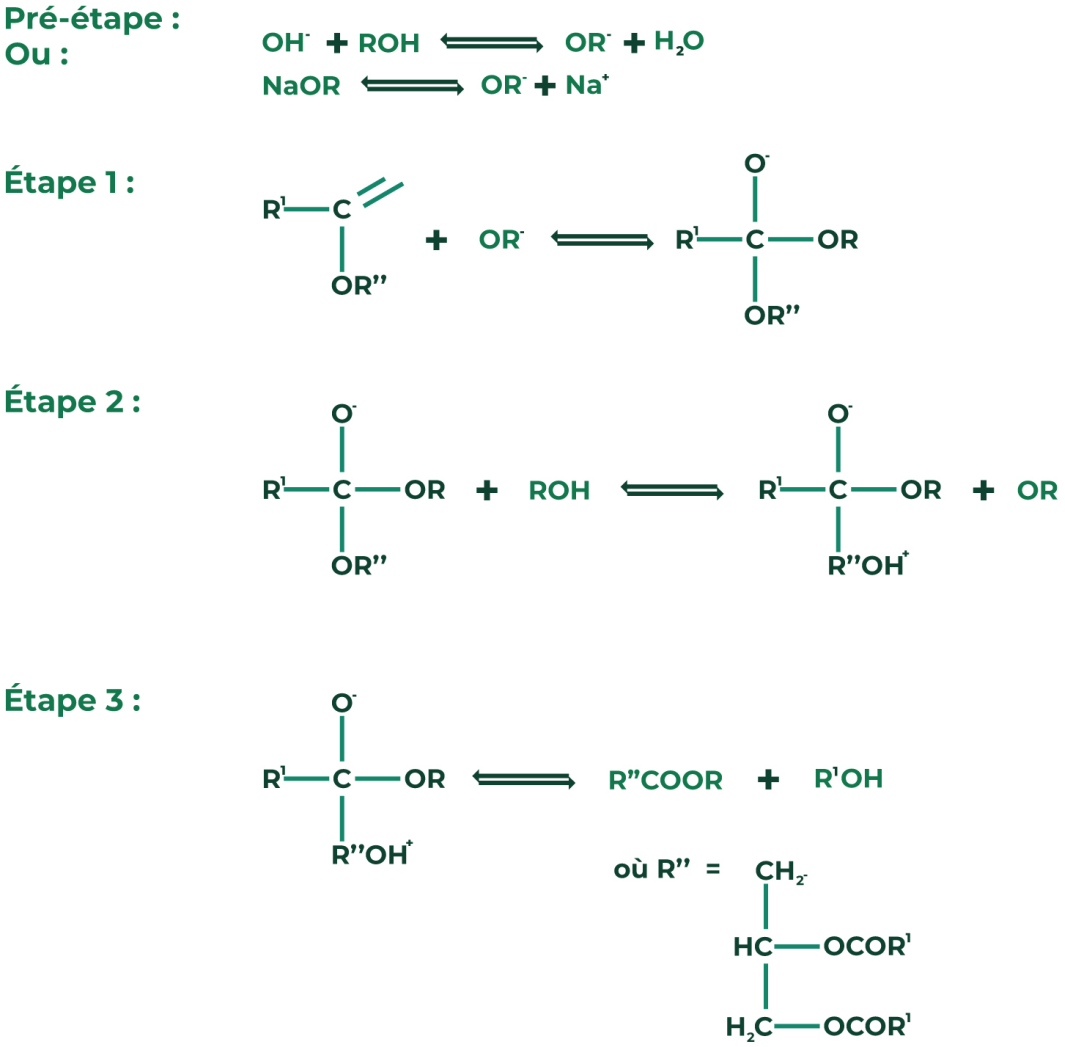


Figure I-4. Mécanisme de transestérification catalysée de base [41].

I.3.3.2.2. LES Catalyseurs acides :

La transestérification catalysée par l'acide nécessite une température relativement élevée (~100 °C), une pression (~5 bars) et de grandes quantités d'alcool. Il est également plus lent par rapport à la catalyse alcaline. Le seul avantage de ce type de conversion catalytique est qu'il permet d'estérifier efficacement les acides gras libres dans les huiles végétales et qu'il est donc utilisé pour transestérifier les matières premières à forte teneur en acide libre, telles que les huiles alimentaires usagées [43].

I.3.3.2.3. Les enzymes :

Des enzymes ou des lipases extraites de micro-organismes peuvent également servir de catalyseurs pour la réaction de transestérification. [43] Bien que les processus de transestérification catalysés par enzyme ne soient pas encore développés commercialement [36].

Les avantages de ces biocatalyseurs sont :

- Conversion du biodiesel dans des conditions de température, de pression et de pH doux.
- Pas de résidus de catalyseur ou de savon dans le produit final.
- Glycérol de haute qualité est produite.
- Ces catalyseurs estérifient efficacement les acides gras libres et peuvent donc être utilisés pour la transestérification d'huiles ou de graisses contenant des acides gras libres à haute teneur.

Les inconvénients de ces catalyseurs comprennent :

- De longs temps de réaction et des concentrations plus élevées de catalyseur sont nécessaires.
- Ces catalyseurs sont coûteux et non économiques pour une utilisation commerciale.

I.3.3.3. La transestérification non catalytique

La transestérification non catalytique est un processus thermochimique qui se déroule à des températures élevées (250-500 °C) dans les réacteurs tubulaires ou à colonne à bulles. La transestérification non catalytique du biodiesel peut atteindre des rendements allant jusqu'à 99 %. Néanmoins, elle présente certains inconvénients, comme une détérioration du biodiesel de plus de 270 °C et des coûts de production élevés en raison des températures élevées requises [44].

I.3.3.4. Caractéristiques cinétiques de la réaction :

Un certain nombre de paramètres influent sur la cinétique de la réaction de transestérification. Il s'agit entre autres du ratio molaire alcool : huile ou alcool : graisse, du type et de la quantité de catalyseur, de la température et du temps de réaction ainsi que

de l'intensité d'agitation. La qualité de l'huile (entre autres, son degré de raffinement) ou de la graisse ainsi que leur pourcentage en eau et en acides gras libres peuvent aussi influer sur la vitesse de la réaction en favorisant, dans certains cas, des réactions parasites [45]. Tous ces paramètres doivent être optimisés en fonction de chaque huile ou graisse, car leurs caractéristiques sont souvent très différentes. Il faut noter que la qualité du produit final dépend des paramètres de réaction [46].

I.3.3.4.1. Le rapport molaire :

Une des variables les plus importantes qui affectent la formation d'esters est le ratio molaire de l'alcool à l'huile végétale. La stœchiométrie de la réaction nécessite 3 moles d'alcool pour 1 mole d'huile [rapport molaire 3 : 1] pour obtenir 3 moles d'esters d'acides gras et 1 mole de glycérol. Pour obtenir une conversion en ester de 90 et 97%. Pour un ratio théorique de 3 : 1 et moins. Le pourcentage d'ester décroît rapidement avec une croissance correspondante en mono, di et triglycérides. Ce qui signifie que la conversion n'est pas complète. Augmenter le ratio molaire d'alcool à l'huile végétale au-delà d'un excès de 100% ne permet pas d'améliorer le rendement, qui est déjà proche de 98-99%, et complique la récupération de glycérol. De plus, cela entraîne des coûts supplémentaires pour la récupération d'alcool [46,47].

I.3.3.4.2. Le catalyseur :

La concentration du catalyseur représente le facteur le plus important, comparé à la température ou au ratio alcool : huile [48]. En général, une transestérification de base est préférable à une transestérification acide. Pour la catalyse de base, on trouve différents catalyseurs homogènes, industriels ou naturels. Les plus communs sont l'hydroxyde de sodium NaOH et le KOH, qui, en présence d'alcool, forment l'alkoxides [45]. le mélange du catalyseur de base et de l'alcool (qui produit des alkoxides) avant leur introduction dans le réacteur de transestérification permet une meilleure conversion [49]. la concentration en catalyseur, exprimée comme suit en pourcentage massique :

$$\%\frac{\mathbf{mC}}{\mathbf{mH}} = \frac{\textbf{masse du catalyseur}}{\textbf{masse de graisee ou d'huile}} \times \mathbf{100} \qquad (1)$$

La concentration optimale de NaOH recommandée est de 1,0 % mC/mH pour plusieurs huiles. Par contre, pour le KOH, qui se révèle parfois un meilleur catalyseur, la concentration optimale peut être légèrement plus élevé, c'est-à-dire entre 1,0 et 1,2 % mC/mH dans les mêmes conditions [47]. Pour les huiles caractérisées par une acidité élevée, il faut augmenter la concentration du catalyseur de base. Il est toutefois à noter que l'ajout de grandes quantités de base au mélange réactionnel contribue à une réaction secondaire parasite, la saponification [46].

I.3.3.4.3. Le temps de réaction :

Lors de la transestérification en catalyse basique de plusieurs huiles végétales, une conversion de 50 à 80 % peut être obtenue après un temps de réaction de moins de 10 min pour un ratio molaire méthanol : huile de 6 : 1 et une température réactionnelle comprise entre 30 et 60 °C [20,50]. En général, en présence du méthanol, un temps de réaction de 1 h permet d'atteindre des conversions supérieures à 90 %, à condition que les autres paramètres, et surtout la température, soient optimisés [47,48].

I.3.3.4.4. La température :

La température et le temps de réaction sont des paramètres interdépendants. Dans le cas d'une catalyse de base en phase homogène, la transestérification doit avoir lieu à une température inférieure mais proche de la température d'ébullition normale de l'alcool utilisé [51]. Toutefois, plusieurs auteurs ont rapporté des tests de transestérification à température ambiante ne nécessitant aucun apport d'énergie supplémentaire. Dans ce cas, la réaction étant exothermique, la température augmente jusqu'à 5°C entre le début et la fin de la réaction [50].

L'augmentation de la température entre 25 et 65 ºC donne un produit final riche en esters méthyliques. En présence d'éthanol, la température doit se situer au minimum à 60 °C [46].

I.3.3.5. L'obtention du produit final :

Une fois la réaction de transestérification terminée, les produits doivent être décantés ou centrifugés à partir du mélange de réaction, et le catalyseur hétérogène peut devoir être récupéré. Les esters méthyliques produits par catalyse homogène de base ne sont pas aussi difficiles à séparer du glycérol et de l'huile que les esters éthyliques, qui nécessitent une neutralisation. Le catalyseur homogène, qui dissout l'excès d'alcool présent avec les esters, est ensuite retiré par lavage à l'eau. Un maximum de 20% de la masse de l'huile avant estérification est représenté par la masse d'eau utilisée à cet effet [52].

I.3.3.6. Sous-produits de la réaction de transestérification :

Le processus de production de biodiesel est principalement effectué par transestérification des triglycérides avec du méthanol. Outre les esters méthyliques souhaitables, ce processus fournit d'autres produits, notamment du glycérol brut, du méthanol et de l'eau de lavage de biodiesel. Le sous-produit de l'étape de transestérification est du glycérol brut. Pour enlever les impuretés, les esters méthyliques bruts sont lavés, ce qui donne l'eau de lavage de biodiesel qui est un autre sous-produit potentiel. De nombreuses applications sont connues pour les sous-produits susmentionnés ainsi que pour le méthanol non réactif [13].

I.3.3.6.1. Applications de glycérol :

Pendant la production de biodiesel, le glycérol est généré en tant que principal sous-produit à environ 10% du poids. Le glycérol est un triol qui existe sous forme de ses esters (triglycérides) dans les matières premières d'huile. La poursuite de l'augmentation de la production de biodiesel entraîne une quantité excessive de glycérol, ce qui a encouragé la recherche pour développer de nouvelles applications pour cette substance. À l'état pur, le glycérol a des applications diverses dans différents domaines, en particulier dans les industries pharmaceutiques, alimentaire et cosmétique [53].

I.3.3.6.2. Applications d'eau de lavage au biodiesel :

Le biodiesel doit être purifié avant d'être utilisé comme carburant diesel afin de répondre aux exigences des normes de qualité internationales telles que EN 14214. Le processus de lavage est couramment utilisé pour la purification afin d'améliorer la qualité

du biodiesel [54]. Plusieurs processus de traitement ont été développés pour traiter les eaux de lavage du biodiesel, tels que les traitements physico-chimiques, les traitements électrochimiques, les traitements chimiques et électrochimiques couplés, les technologies d'oxydation avancées, les traitements biologiques et les processus de traitement intégrés [55]. L'eau de lavage du biodiesel a été explorée comme source potentielle de carbone pour produire des produits à valeur ajoutée, notamment du biogaz, du bio hydrogène et du bioéthanol, ou comme source de carbone pour les bioréacteurs qui traitent le drainage acide des mines [56]. Le biométhane a également été produit par la codigestion anaérobie d'un mélange de glycérol et d'eau de lavage de biodiesel. En fait, l'eau de lavage de biodiesel est utilisée en remplacement de l'eau propre nécessaire pour diluer le glycérol de biodiesel et pour répondre à certains besoins nutritionnels [57].

I.3.3.6.3. Applications du méthanol :

L'un des principaux obstacles au développement d'un processus de production de biodiesel est la réversibilité de la réaction de transestérification lorsque la conversion complète est souhaitée. Par conséquent, la plupart des processus commerciaux sont menés en utilisant un excès de méthanol. Pour réduire la consommation globale de méthanol dans le processus, le recyclage du méthanol serait nécessaire. Ainsi, l'excès de méthanol est généralement séparé de la phase polaire (glycérol brut) par distillation. Il peut ensuite être réutilisé dans les cycles suivants du processus de production de biodiesel [58].

I.3.4. Propriétés des biodiesels :

Les biodiesels se caractérisent par leur viscosité, leur densité, leur nombre de cétanes, leurs Point d'écoulement et point de trouble, leur intervalle de distillation, leur point d'éclair, leur teneur en cendres, leur teneur en soufre, leurs résidus de carbone, leur valeur acide, leur corrosion par le cuivre et leur pouvoir calorifiques supérieurs. Les valeurs de viscosité des esters méthyliques d'huile végétale diminuent fortement après transestérification. Par rapport au carburant D2, tous les méthyl esters d'huile végétale sont légèrement visqueux. Les valeurs du point d'éclair des esters méthyliques d'huile végétale sont nettement inférieures à celles des huiles végétales. Il y a une régression importante dans les valeurs de densité et de viscosité des esters méthyliques d'huile végétale. Les relations entre la viscosité et le point d'éclair des esters méthyliques d'huile végétale sont très réguliers [1].

Les spécifications relatives au biodiesel aux États-Unis (É.-U.) et dans l'Union européenne (UE) décrivent les normes et les critères de qualité auxquels le biodiesel doit satisfaire pour assurer une performance cohérente et la durabilité environnementale. Alors que les États-Unis suivent la norme ASTM D6751, l'UE adhère à la norme EN 14214.

Pour donner un aperçu complet des valeurs et limites spécifiques fixées par chaque norme, le tableau ci-dessous présente les propriétés et leurs valeurs correspondantes selon les spécifications des États-Unis et de l'UE en matière de biodiesel :

Tableau I-1. Spécifications du biodiesel des États-Unis et de l'UE.

Propriété	ASTM D975-08a		ASTM D6751-12			EN 590:2004		EN 14214:2012	
			2-B	1-B	Test				
Point d'éclair, min	No 1D 38°C No 2D 52°C	D93	93°C		D93	55°C	EN 22719	101°C	EN ISO 2719
Eau et sédiments, max	0.05% vol	D2709	0.050% vol		D2709				
Eau, maximum						200 mg/kg	EN ISO 12937	500 mg/kg	EN ISO 12937
Contamination totale, max						24 mg/kg	EN 12662	24 mg/kg	EN 12662
Distillation temperature (% vol recovered)	90%: 1D 288°C max 2D 282-338°C	D86	90%: 360°C max		D1160	65%: 250°C min 85%: 350°C max	EN ISO 3405		
Viscosité cinématique	1D 1.3-2.4 mm2/s 2D 1.9-4.1 mm2/s	D445	1.9-6.0 mm2/s		D445	2.0-4.5 mm2/s	EN ISO 3104	3.5-5.0 mm2/s	EN ISO 3104
Densité						820-845 kg/m3	EN ISO 3675 EN ISO 12185	860-900 kg/m3	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Cendres sulfatées, max			0.020% mass		D874			0.02% mass	ISO 3987
Indice de cétanes, min	40	D613	47		D613	51.0	EN ISO 5165	51.0	EN ISO 5165
Point de trouble			rapport		D2500	Location & season dependent	EN 23015	Location & season dependent	EN 23015
Indice d'acides, max			0.50 mg KOH/g		D664			0.50 mg KOH/g	EN 14104
Monoglycérides, diglycérides et triglycérides, max			MG 0.40% wt		D6584			MG 0.70% wt DG 0.20% wt TG 0.20% wt	EN 14105
Indice d'iode, max								120.1 g Iod/100g	EN 14111 EN 16300

Glycérine totale, max			0.240% wt	D6584			0.25% wt	EN 14105
Glycérine gratuite, max			0.001% wt	D4951			4.0 mg/kg	EN 14107 prEN 16294
Résidu de carbone sur résidu de distillation à 10 %, max	1D: 0.15% wt 2D: 0.35% wt	D524	0.050% wt[5]	D4530	0.30% wt	EN ISO 10370		
Contrôle de l'alcool			0.2% wt methanol max, or 130°C flash point min	EN14110 D93			0.20% wt methanol max	EN 14110
Métaux alcalins (Na, K), max			5 mg/kg	EN 14538			5 mg/kg	EN 14108 EN 14109 EN 14538

I.3.4.1. La viscosité dynamique :

La viscosité dynamique est la propriété la plus importante des biodiesels car elle affecte le fonctionnement de l'équipement d'injection de carburant, notamment à basses températures. Une augmentation de la viscosité affecte la fluidité du carburant, ce qui conduit à une atomisation plus faible du jet de carburant et à un fonctionnement moins précis des injecteurs de carburant. Plus la viscosité du biodiesel est faible, plus il est facile de pomper et d'atomiser, et d'obtenir des gouttelettes plus fines, ce qui améliore les performances [59]. La conversion des triglycérides en esters de méthyle ou d'éthyle par le processus de transestérification réduit le poids moléculaire à un tiers de celui des triglycérides et réduit la viscosité d'un facteur d'environ huit [1].

I.3.4.2. indice de cétane :

Le nombre de cétane (CN) mesure la qualité d'allumage des carburants diesel, avec l'hexadécane (CN 100) et l'heptaméthylnonane (CN 15) comme composés de référence. Un CN élevé indique un court délai d'allumage. Les CN mesurés des échantillons de CSO étaient compris entre 41 et 44,0. Comparé au diesel conventionnel, le biodiesel présente généralement un nombre de cétane (CN) plus élevé. Cela est dû à une augmentation du CN avec la longueur des chaînes de carbone des acides gras et une saturation moléculaire plus élevée. Le biodiesel dérivé de graisses animales a généralement un CN plus élevé que celui des huiles végétales [60].

I.3.4.3. point de trouble et point d'écoulement :

Deux paramètres importants pour les applications à basse température d'un carburant sont le point de trouble (PT) et le point d'écoulement (PE). Le PT est la température à laquelle les premiers cristaux de cire deviennent visibles lors du refroidissement du carburant. Le PE est la température la plus basse à laquelle le carburant peut encore s'écouler, mesurant ainsi la température à laquelle le carburant gèle en raison de la présence de cire. Le biodiesel présente généralement des valeurs de PT et de PE plus élevées que le diesel conventionnel [61].

I.3.4.4. Meilleure efficacité de combustion du biodiesel :

Le biodiesel a une efficacité de combustion supérieure à celle du diesel fossile en raison de sa teneur en oxygène, qui améliore le processus de combustion et réduit son potentiel d'oxydation. La teneur en oxygène structurel du biodiesel contribue également à une efficacité de combustion accrue en favorisant une plus grande homogénéité de l'oxygène avec le carburant pendant la combustion. De même, le méthanol / éthanol a une efficacité de combustion supérieure à celle de l'essence en raison de sa teneur en oxygène. Il n'y a pas de différence apparente dans les types d'injecteurs entre les carburants biodiesel et diesel fossile, et la cokéfaction des injecteurs est significativement plus faible pour les deux. Le biodiesel contient 11% d'oxygène en poids et pas de soufre. Grâce à ses propriétés de lubrification supérieures au diesel fossile, l'utilisation de biodiesel peut prolonger la durée de vie des moteurs diesel. De plus, le biodiesel a de meilleures propriétés lubrifiantes que le diesel fossile [1].

I.4. Les biosources de biodiesel :

Une variété d'huile peut être utilisée pour produire du biodiesel. Ceci comprend, Huile végétale usée (WVO), huile de soja, huile de jatropha, huile de tournesol, graisse animale, suif chinois, huile de noix de coco, huile de colza, huile de lin, huile de palme, huile de canola, huile d'algues, etc. Pourtant, tout en choisissant la matière première, Des considérations comme le coût et la disponibilité sont d'une importance cruciale [62].

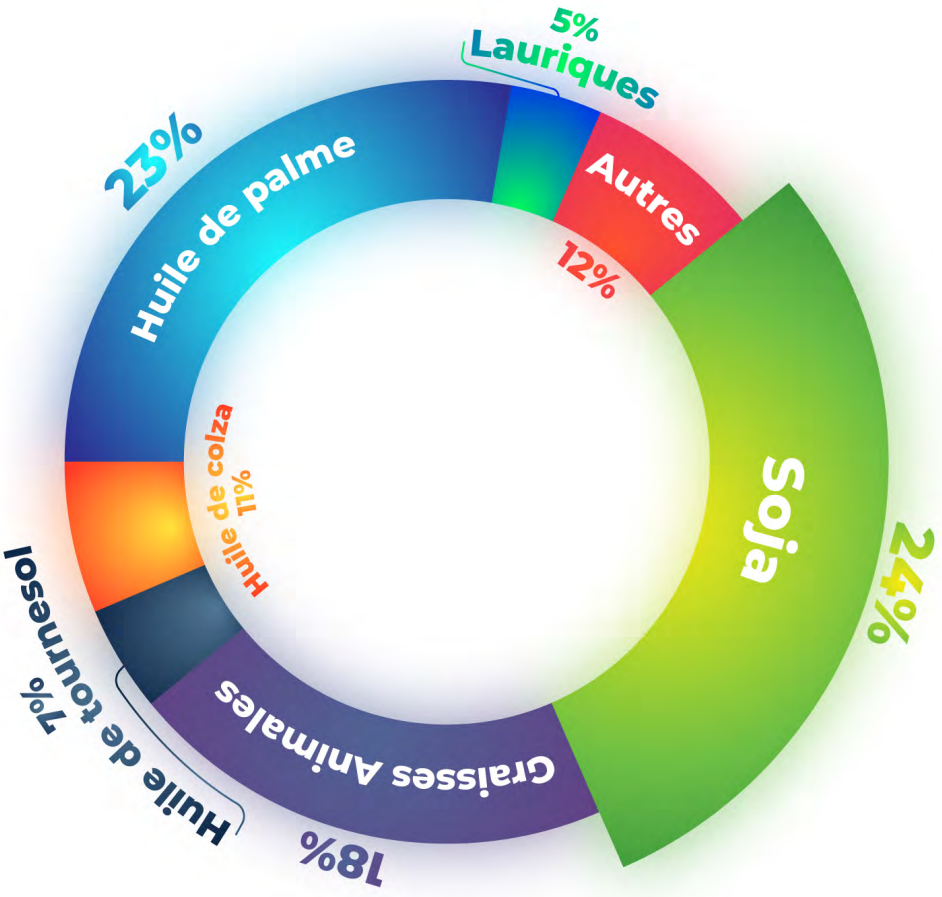


Figure I-5. Production de biodiesel à partir de différentes matières premières [63].

I.4.1. Huile végétale :

Les huiles végétales largement utilisées pour la synthèse mondiale du biodiesel comprennent le colza (principalement dans les pays de l'Union européenne), le soja (Argentine et États-Unis d'Amérique), le palmier (pays d'Asie et d'Amérique centrale) et le tournesol [1]. Les huiles supplémentaires utilisées comprennent l'arachide, le lin, le carthame, les huiles végétales usagées et parfois la graisse animale. Le choix de l'huile utilisée pour la synthèse du biodiesel dépend de plusieurs facteurs comme la disponibilité, le coût et la durabilité. Cependant, l'utilisation d'huiles vierges pour la production de biodiesel a soulevé des préoccupations quant à l'impact sur la sécurité alimentaire et la déforestation [1]. L'avantage d'utiliser l'huile végétale (huile comestible) comme matière première pour la production de biodiesel est sa faible teneur en acides gras libres [5].

I.4.1.1. Définition :

Une huile végétale est composée d'une grande variété de constituants que la figure présente de façon panoramique ; les triglycérides sont très largement majoritaires (95-99 %) : ils sont composés de glycérol (3-5 %) et d'acides gras (90-95 %). D'autres constituants sont naturellement présents en plus faible quantité : des lipides à caractère polaire tel que les phospholipides (0,1-0,2 %) et des composées dites insaponifiables appartenant à une fraction non glycérique (0,1 à 3 %) principalement représentés par les stérols et les tocophérols et tocotriénols mais contenant également des caroténoïdes, des alcools terpéniques, du squalène, des composés phénoliques, etc [64].

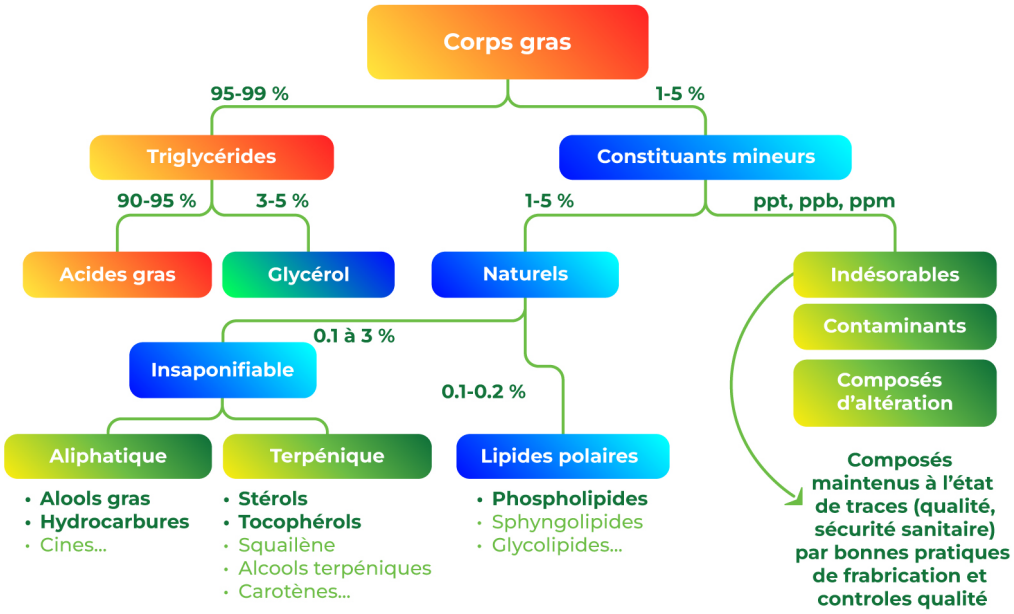


Figure I-6. Composition panoramique des corps gras et importance relative des principales classes de composés.

I.4.1.2. Propriétés physiques et chimiques des huiles végétales :

Les propriétés physiques d'une variété presque illimitée d'huiles végétales sont généralement liées à leur composition chimique. Certaines de ces propriétés clés permettent de déterminer le destin et le comportement des huiles végétales [65].

Les huiles et graisses végétales sont des substances dérivées de plantes composées de triglycérides. L'intérêt de connaître la composition d'une huile est évident puisque celle-ci va avoir une influence sur les caractéristiques physiques essentielles pour évaluer la qualité du biodiesel qui en résulte comme la viscosité, le point de fusion et la stabilité thermique.

Les huiles extraites des plantes ont été utilisées dans de nombreuses cultures depuis les temps anciens [1].

Les triglycérides sont de longues molécules dont l'hydrolyse mène à la glycérine et à trois acides gras. Le schéma général des triglycérides est le suivant :



Figure I-7. Structure chimique générale d'un triglycéride

Palmitique (16:0) et stéarique (18:0) sont les deux acides gras saturés les plus courants, chaque huile végétale contenant au moins une petite quantité de chacun. De même, l'acide oléique (18:1) et le linoléique (18:2) étaient les acides gras insaturés les plus courants. De nombreuses huiles contenaient également de l'acide linolénique (18:3) [1].

I.4.1.2.1. Viscosité dynamique :

La viscosité dynamique est une mesure de la friction interne du fluide ou de la résistance de l'huile à l'écoulement, qui tend à s'opposer à tout changement dynamique du mouvement du fluide [66]. Au fur et à mesure que la température d'huile augmente, sa viscosité diminue, et il est donc capable de s'écouler plus facilement. Il est également important pour l'écoulement d'huile dans les pipelines, les injecteurs et les orifices [67]. Plus la viscosité de l'huile est faible, plus il est facile de la pomper, de l'atomiser et d'obtenir des gouttelettes plus fines [59].

Les huiles végétales sont extraordinairement visqueuses avec des viscosités 10 à 20 fois supérieures à celles du combustible D2. L'huile de ricin est en elle-même d'une viscosité supérieure à 100 fois celle du combustible D2 [68].

I.4.1.2.2. Densité :

La densité est une propriété physique fondamentale et significative qui joue un rôle crucial dans la compréhension et la caractérisation des substances. Elle représente la

relation entre la masse et le volume, fournissant des indications sur la compacité et l'arrangement des particules au sein d'un matériau donné [69].

I.4.1.2.3. Point de trouble et d'écoulement :

Le point d'écoulement est défini comme la température minimale à laquelle un fluide d'essai peut être versé dans des conditions d'essai spécifiques. Il s'agit d'une propriété importante qui détermine la fluidité à basse température d'une huile lubrifiante[70]. D'autre part, le point de trouble est la température à laquelle l'huile commence à présenter un aspect trouble ou réduit la transmission de la lumière [71]. Il indique la température à laquelle l'huile subit un changement de phase et forme des particules solides ou des cires. Le point d'écoulement et le point de trouble sont tous deux des paramètres critiques pour évaluer les caractéristiques d'écoulement et les performances des huiles végétales[72].

I.4.1.2.4. Teneur en eau :

La teneur en eau dans l'huile végétale désigne la quantité d'eau présente dans l'huile, et elle a un impact significatif sur la production de biodiesel. L'eau peut causer des problèmes lors de la réaction de transestérification, entraînant une baisse de l'efficacité et de la qualité du biodiesel produit. Il est donc essentiel de mesurer et de contrôler la teneur en eau de l'huile végétale utilisée dans le processus de production de biodiesel. La méthode courante pour calculer la teneur en eau est la distillation à l'eau, où l'eau est évaporée de l'échantillon d'huile et mesurée à l'aide d'un dispositif approprié [71,73].

I.4.1.2.5. Indice d’acide :

Ce test détermine la quantité d'acides gras libres dans une huile ainsi que son altération. Il s'agit de la quantité de milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaire pour neutraliser l'acidité d'un gramme de matière grasse. La teneur en acides gras libres d'un corps gras est souvent exprimée par son acidité. En plus des acides gras libres naturellement présents dans les huiles (qui sont généralement éliminés lors du raffinage), les corps gras se détériorent naturellement par hydrolyse, ce qui entraîne la production d'acides gras libres et de glycérol. Certaines études ont rapporté une influence positive de l'acidité de l'huile sur le délai d'allumage. Plus l'acidité de l'huile est élevée, plus son délai d'allumage tend vers celui du diesel. Cependant, la nature corrosive des acides doit être prise en compte [74].

I.4.1.2.6. Indice d'iode :

La valeur d'iodine est le nombre de grammes d'iode absorbé par 100 grammes de graisse. Elle indique le degré d'insaturation de l'huile (nombre de liaisons doubles et triples). Plus l'huile est insaturée, plus sa valeur d'iodine est élevée. Une faible valeur d'iodine (huile saturée) est favorable à une bonne combustion. Cependant, une valeur d'iodine trop basse peut entraîner des caractéristiques défavorables à froid pour une utilisation en tant que carburant.

I.4.1.2.7. Indice de peroxyde :

La valeur en peroxyde est une mesure du degré d'oxydation d'une huile. Les huiles ayant des niveaux d'insaturation plus élevés sont plus susceptibles à l'oxydation et ont donc des valeurs en peroxyde plus élevées. Certaines études ont montré que pour certaines huiles, il existe une plage de valeurs en peroxyde où l'indice de cétane augmente avec la valeur en peroxyde [75].

I.4.2. Huiles végétales usagées :

L'huile végétale usagée est le produit final de la friture d'aliments à l'aide d'huile de cuisson qui contient des graisses végétales ou animales qui ont été transformées. L'huile de cuisson est un ester glycérique composé de différents types d'acides gras essentiels et n'est soluble que dans des solvants organiques. La source originale d'huile de cuisson est constituée de lipides végétaux comme l'huile de coco, l'huile de palme, l'huile d'olive et l'huile de canola, ou d'animaux à base de lipides comme le beurre et le ghee [76].

L'une des matières premières les moins chères que vous pouvez utiliser est l'huile de cuisson usée, également appelée huile végétale usée (WVO), graisse, etc. Vous trouverez cela dans chaque cuisine à travers le monde. Les restaurants et les établissements de restauration rapide consomment de grandes quantités d'huile de cuisson chaque jour. L'utilisation des huiles végétales usées pour la synthèse du biodiesel présente une difficulté importante en raison de l'existence d'eau et d'acides gras libres (FFA) [77].

La présence de FAA et d'eau produit du savon, consomme du catalyseur et réduit son efficacité. Il interfère également avec la séparation des esters méthyliques gras libres et du

glycérol. Ces questions sont traitées par le traitement préalable d'huile usagées et la composition correcte d'un catalyseur solide soutenu [78].

I.4.2.1.1. Processus de friture :

Au cours des 30 dernières années, les scientifiques ont longuement discuté des changements physiques et chimiques qui se produisent pendant la friture, ainsi que de la vaste gamme de produits de décomposition formés dans les huiles de friture.

I.4.2.1.1.1. Changements physiques :

La friture est un processus de cuisson et de séchage dans l'huile chaude qui implique le transfert simultané de chaleur et de masse. Comme la chaleur est transférée de l'huile à l'aliment, l'eau est évaporée de l'aliment et l'huile est absorbée par l'aliment.[79] De nombreux facteurs influent sur le transfert de chaleur et de masse, y compris les propriétés thermiques et physiques de l'aliment et de l'huile, la forme et la taille de l'aliment, et la température de l'huile [80].

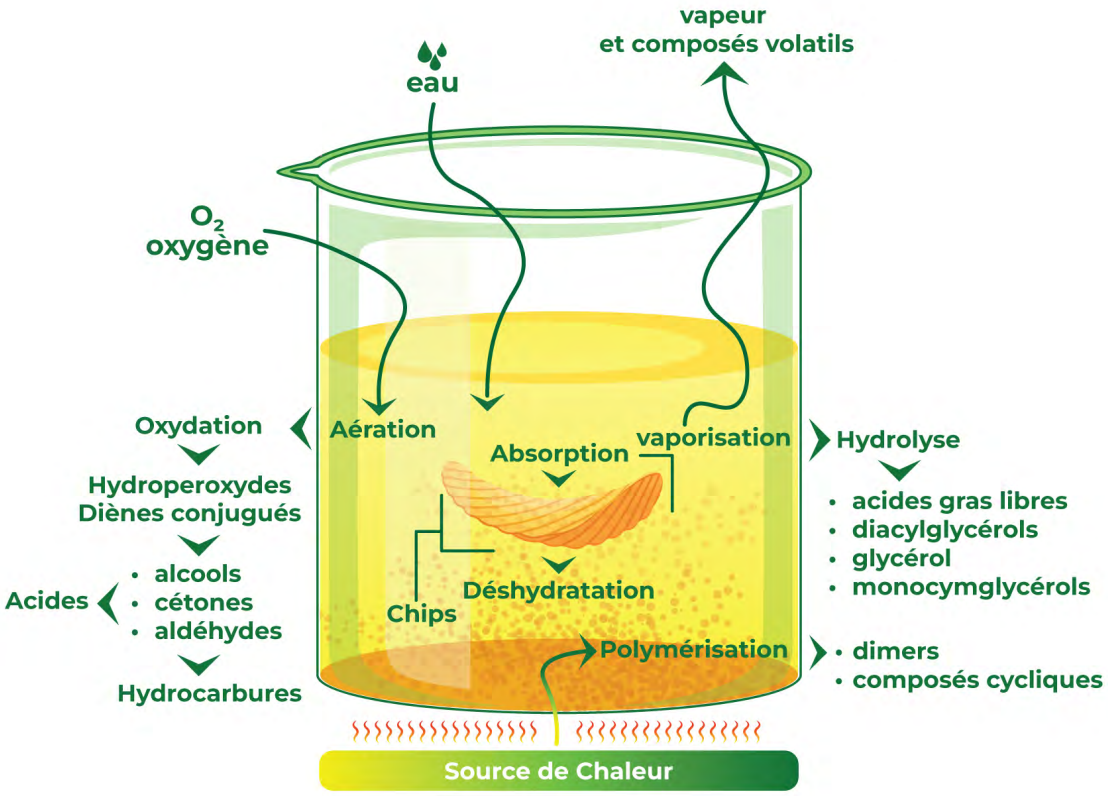


Figure I-8. Réactions chimiques et physiques qui se produisent pendant la friture.

Bien qu'il existe des procédures spécifiques pour l'évaluation quantitative des processus et produits de dégradation, certains changements qualitatifs peuvent également être reconnus de manière subjective par un examen visuel. Bien que ces pratiques ne soient pas suggérées, de nombreux petits utilisateurs d'huile, comme les restaurants, jettent les huiles de friture lorsque la friture crée une mousse excessive d'huile, ou lorsque l'huile commence à fumer excessivement, ou lorsque la couleur de l'huile s'assombrit. D'autres caractéristiques de l'huile usée comprennent l'augmentation de la viscosité, les odeurs comme les acides et les brûlures, et le développement de hors-saveurs dans les aliments frits. Bien sûr, les études instrumentales ou chimiques sont préférées à l'examen visuel pour évaluer la dégradation des huiles de friture, surtout dans les applications de recherche. La relation entre les changements physiques et chimiques dans l'huile est généralement prévisible que les nombreuses variables dans le processus de friture influencent l'apparition et l'ampleur de ces changements [81].

Tableau I-2. Effets des réactions physiques et chimiques lors de la friture.

Changements physiques	Changements chimiques
Viscosité, couleur et mousse accrues	Augmentation des acides gras libres, des composés carbonylés et des produits de poids moléculaire élevé
Diminution du point de fumée	Diminution de l'insaturation, de la qualité de la saveur, de la valeur nutritive (acides gras essentiels)

I.4.2.1.1.2. Changements chimiques :

Les huiles de friture non seulement transfèrent la chaleur pour faire cuire les aliments, mais aident également à produire la saveur distinctive des aliments frits et, malheureusement, indésirables hors-saveurs si l'huile détériorée est utilisée. Au cours de la friture des graisses, divers processus chimiques de détérioration (p. ex., hydrolyse, oxydation et polymérisation) ont lieu, et les huiles se décomposent pour former des produits volatils et des composés monomériques et polymériques non volatils [82]. Les quantités de ces composés qui se forment et leurs structures chimiques dépendent de nombreux facteurs, y compris les types d'huile et d'aliments, les conditions de friture et la disponibilité d'oxygène [83].

I.4.2.1.1.2.1. Hydrolyse :

Comme l'aliment est placé dans l'huile à des températures de friture, l'air et l'eau initient une série de réactions interdépendantes. L'eau et la vapeur hydrolysent les triglycérides, qui produisent des mono- et diglycérides, puis libèrent les acides gras et le glycérol. Le glycérol s'évapore partiellement parce qu'il se volatilise au-dessus de 150°C, et l'équilibre de réaction est déplacé au profit d'autres produits d'hydrolyse. L'étendue de l'hydrolyse est fonction de divers facteurs, comme la température du pétrole, la zone d'interface entre le pétrole et les phases aqueuses, et la quantité d'eau et de vapeur parce que l'eau hydrolyse le pétrole plus rapidement que la vapeur. Les produits d'hydrolyse diminuent la stabilité des huiles de friture et peuvent être utilisés pour mesurer la durée de vie des huiles, par exemple, les acides gras libres (FFA) [84].

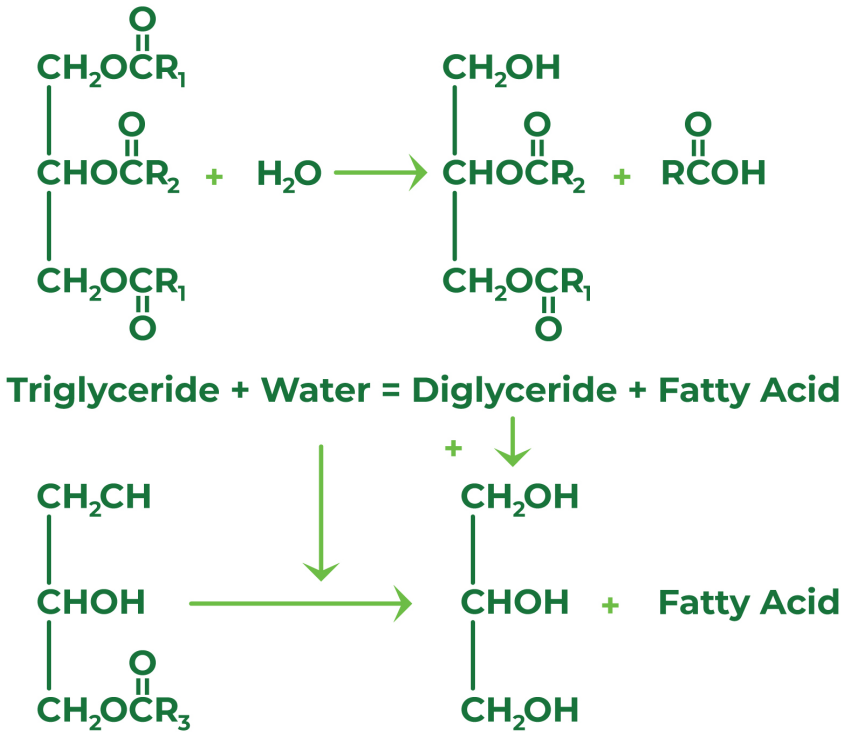


Figure I-9. Réactions d'hydrolyse dans les huiles de friture

I.4.2.1.1.2.2. Oxydation :

L'oxygène, présent dans l'huile fraîche et introduit dans l'huile de friture à la surface de l'huile et par addition d'aliment, active une série de réactions impliquant la formation de radicaux libres, d'hydro peroxydes et d'acides diénoïques conjugués. Les réactions chimiques qui se produisent pendant le processus d'oxydation contribuent à la formation

de produits de décomposition volatils et non volatils. Par exemple, l'oxydation du linoléate d'éthyle entraîne la formation d'hydro peroxydes conjugués qui peuvent former des produits à longue chaîne non cycliques ou qui peuvent cycliser et former du polymère péroxydique [81]. Le mécanisme d'oxydation des huiles de friture est semblable à l'autoxydation à 25 °C ; toutefois, les produits d'oxydation primaire instables hydro peroxydes se décomposent rapidement à 190 °C en produits d'oxydation secondaires comme les aldéhydes et les cétones. Les produits d'oxydation secondaire qui sont volatiles contribuent de façon significative à l'odeur de l'huile et la saveur des aliments frits [85,86].

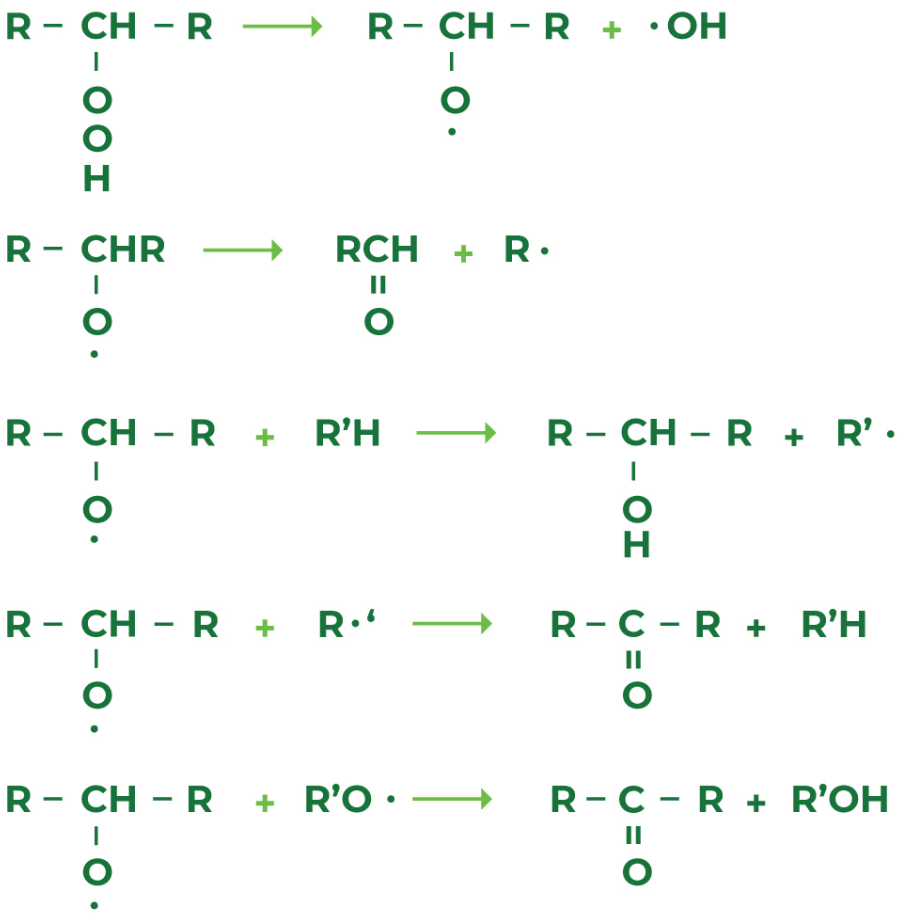


Figure I-10. Réaction oxydative dans les huiles de friture

I.4.2.1.1.2.3. Polymérisation :

La polymérisation se produit pendant la friture, produisant une grande variété de réactions chimiques qui entraînent la formation de composés ayant un poids moléculaire et une polarité élevée. Les polymères peuvent être formés à partir de radicaux libres ou de triglycérides par la réaction Diels-Alder. Les acides gras cycliques peuvent se former à

l'intérieur d'un seul acide gras ; les acides gras dimériques peuvent se former entre deux acides gras, soit à l'intérieur ou entre les triglycérides ; et les polymères ayant un poids moléculaire élevé sont obtenus à mesure que ces molécules continuent de se croiser. Comme les produits polymérisés augmentent dans l'huile de friture, la viscosité de l'huile augmente également [82].

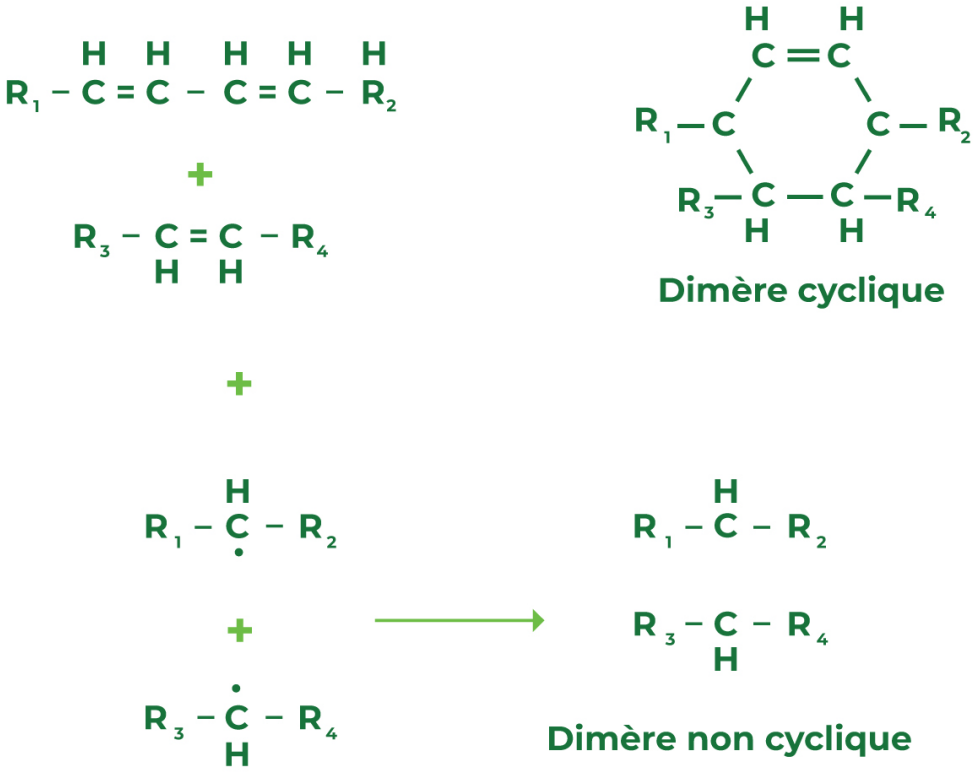


Figure I-11. Réactions de polymérisation dans les huiles de friture

I.4.2.1.1.3. Facteurs influant sur la décomposition d'huile :

Il est difficile de comprendre le mécanisme de dégradation thermique d'une huile de friture parce qu'il est affecté par de nombreuses variables, comme l'insaturation des acides gras, la température de l'huile, l'absorption d'oxygène, les métaux dans les substrats et dans l'huile, et la nature de l'aliment [87]. Le tableau présente une liste des facteurs qui influent sur les processus d'hydrolyse, d'oxydation et de polymérisation et, finalement, de détérioration de l'huile de friture [82].

Tableau I-3. Facteurs de décomposition de l'huile de friture.

Huile/aliments/additifs	Processus
Insaturation des acides gras	température d'huile
type d'huile	temps de friture
type d'aliment	Aération / absorption d'oxygène
Métaux dans l'huile et les aliments	Matériel de friture
Qualité initiale de l'huile	Chauffage ou friture continu ou intermittent
Produits de dégradation dans l'huile	Taux de friture
Antioxydants	transfert de chaleur
Additifs anti-mousse	taux de roulement
	Filtration de l'huile/nettoyage de friteuse

I.4.3. Graisses et huiles animales :

Les graisses animales ont également été utilisées comme matières premières pour la synthèse du biodiesel. Le suif de canard a été utilisé comme matière première, et l'expérience a réussi à convertir 97 % d'esters méthyliques d'acides gras (FAME). Néanmoins, les graisses animales présentent divers inconvénients, notamment en termes de qualité. Le biodiesel fait à partir de graisses animales a une plus grande quantité d'acide gras saturé, et ainsi, en raison de ses faibles qualités de température, il pose des problèmes dans l'exploitation d'hiver [88]. Le degré de saturation limite également les grandes qualités du biodiesel, notamment au niveau du nombre de cétanes et de la valeur calorifique [43].

la production de biodiesel à partir de l'huile de saumon et a conclu que le procédé était irréalisable, car le coût de production était presque deux fois plus élevé que celui du biodiesel produit à partir de l'huile de soya [89].

I.4.4. Les algues :

Quelques études ont également révélé que les algues pourraient être une matière première appropriée pour la production de biodiesel. Les algues, en présence de la lumière du soleil, convertissent le dioxyde de carbone en sucres et en protéines, mais quand elles manquent d'azote, elles produisent principalement du pétrole [90,91]. Les microalgues

auraient une plus grande efficacité photosynthétique, une production de biomasse plus élevée et une croissance plus rapide que les autres cultures énergétiques [92,93,94].

Pourtant, malgré un intérêt important pour les matières premières algales pour la synthèse du biodiesel, seules quelques recherches ont été entreprises dans ce domaine. Plusieurs chercheurs n'ont pas été en mesure de comparer la matière première algale à la matière première végétale en raison de l'absence de profils de composition des fractions de triglycérides dans les lipides algaux. La teneur en acides gras de chaque souche d'algue est distincte, car elle est fortement influencée par les circonstances de croissance individuelles telles que les niveaux nutritionnels, la température et l'intensité lumineuse [95].

I.4.5. Utilisations de Biodiesel :

Le biodiesel trouve des applications dans divers secteurs, notamment dans les véhicules routiers tels que les flottes de véhicules, les poids lourds, les bus scolaires et les bus urbains. Il est également utilisé dans des contextes hors route pour alimenter des équipements agricoles, des équipements de construction, des équipements forestiers, des locomotives, des navires de marine et des équipements miniers. De plus, le biodiesel est utilisé dans des équipements stationnaires tels que les générateurs d'électricité et les fours. En tant qu'alternative énergétique verte aux combustibles fossiles, le biodiesel présente plusieurs avantages environnementaux. En réduisant les émissions de CO2, SO2, CO et HC, il contribue à la prévention de la pollution de l'air. De plus, le biodiesel participe au cycle du carbone en absorbant davantage de CO2 grâce à des ressources durables que ce qu'il émet lors de la combustion. Cette caractéristique permet au biodiesel de réduire efficacement les émissions de CO2, de préserver l'environnement naturel et de maintenir l'équilibre écologique, ce qui en fait un choix favorable par rapport aux combustibles fossiles traditionnels [96,97].

I.5. Avantages du biodiesel comme carburant diesel

Le biodiesel offre plusieurs avantages en tant que carburant diesel, tels que sa facilité de transport, sa disponibilité généralisée, sa nature renouvelable, son efficacité de combustion améliorée et des niveaux inférieurs de soufre et d'aromatiques, un indice de cétane plus élevé et une biodégradabilité plus élevée.[20,51,98,99] Les principaux avantages du biodiesel mentionnés dans la littérature comprennent son potentiel de réduction de la dépendance d'une économie donnée vis-à-vis du pétrole importé, sa

biodégradabilité, son point d'éclair élevé et sa lubrification inhérente sous forme pure [43,98].

I.5.1. Disponibilité et caractère renouvelable du biodiesel :

Biodiesel est le seul carburant alternatif dans lequel des mélanges biodiesel-diesel à faible concentration peuvent être utilisés avec des moteurs conventionnels non modifiés. Il peut être stocké partout où le carburant diesel conventionnel est stocké. Le biodiesel peut être fabriqué à partir de cultures oléagineuses renouvelables produites localement telles que le soja, le colza et le tournesol. Les risques de manipulation, de transport et de stockage du biodiesel sont beaucoup plus faibles que ceux associés au pétro diésel. Le biodiesel est sûr à manipuler et à transporter car il est aussi biodégradable que le sucre et a un point d'éclair élevé par rapport au carburant diesel à base de pétrole [1].

I.5.2. Réduire les émissions grâce au biodiesel :

La combustion de biodiesel seul fournit une réduction de plus de 90% des hydrocarbures imbrûlés totaux et une réduction de 75 à 90% des hydrocarbures aromatiques polycycliques. Le biodiesel offre en outre des réductions significatives des particules et du monoxyde de carbone par rapport au carburant diesel de pétrole. Le biodiesel procure une légère augmentation ou une diminution des oxydes d'azote selon la famille de moteurs et les procédures d'essai. L'utilisation de biodiesel pour réduire le N2O est attrayante pour plusieurs raisons. Le biodiesel contient peu d'azote, comparé au diesel de pétrole, qui est également utilisé comme combustible de réinjection. La réduction de N2O dépend fortement des concentrations initiales de N2O et seulement légèrement de la température, où l'augmentation de la température augmente la réduction de N2O. Cela entraîne une production de N2O plus faible à partir des espèces d'azote de carburant pour le biodiesel. De plus, le biodiesel contient des quantités minimes de soufre, donc les émissions de SO2 sont réduites en proportion directe du remplacement du diesel de pétrole [1,100].

I.5.3. Biodégradabilité du biodiesel :

Ces dernières années, le biodiesel est devenu plus attractif en raison de ses avantages environnementaux et du fait qu'il est fabriqué à partir de ressources renouvelables. La biodégradation est la dégradation causée par l'activité biologique, en particulier par l'action d'enzymes, conduisant à des changements significatifs dans la structure chimique d'un

matériau. Il existe de nombreuses méthodes de biodégradation. Parmi elles, la méthode d'évolution du dioxyde de carbone (CO2) est relativement simple, économique et écologiquement sûre. Une autre méthode consiste à mesurer la demande biochimique en oxygène (DBO) à l'aide d'un re spiromètre. Le biodiesel est non toxique et se dégrade environ quatre fois plus rapidement que le diesel fossile. Sa teneur en oxygène améliore le processus de biodégradation, ce qui entraîne un niveau plus faible de biodégradation rapide. En comparaison avec le diesel fossile, le biodiesel montre de meilleurs paramètres d'émission. Il améliore les performances environnementales du transport routier et réduit les émissions de gaz à effet de serre (principalement de dioxyde de carbone) [1,20,101].

I.6. Inconvénients du biodiesel comme carburant diesel :

Le biodiesel présente plusieurs inconvénients significatifs, notamment une viscosité plus élevée, une teneur énergétique plus faible, un point de trouble et un point d'écoulement plus élevés, des émissions plus élevées d'oxyde d'azote (NOx), une vitesse et une puissance du moteur plus faibles, des problèmes d'encrassement des injecteurs, des problèmes de compatibilité du moteur, un coût élevé et une usure du moteur plus importante. Comparativement au petro diésel, le biodiesel présente également des inconvénients opérationnels tels que des problèmes de démarrage à froid, une teneur énergétique plus faible, une corrosion plus élevée des bandes de cuivre et des difficultés de pompage du carburant résultant d'une viscosité plus élevée. Cette augmentation de la consommation de carburant lors de l'utilisation de biodiesel plutôt que de petro diésel pur, proportionnelle à la teneur en biodiesel, augmente le coût global de l'utilisation du biodiesel en tant qu'alternative au petro diésel, compte tenu du coût de production plus élevé du biodiesel par rapport au petro diésel. Le biodiesel a également un point de trouble et un point d'écoulement plus élevés par rapport au diesel conventionnel. L'utilisation de biodiesel pur ou de mélanges de biodiesel augmente les émissions d'oxyde d'azote (NOx) par rapport au carburant diesel à base de pétrole dans un moteur diesel non modifié. Le couple maximal est plus faible pour le biodiesel que pour le diesel de pétrole, mais se produit à une vitesse de moteur plus basse, et en général, les courbes de couple sont plus plates. Le biodiesel diminue en moyenne la puissance de 5 % par rapport au diesel à pleine charge [61,78].

I.7. État actuel et futur de l'offre et de la demande de biodiesel :

La part du marché mondial du diesel dans les carburants de transport a augmenté par rapport à l'essence, et cette part devrait continuer de croître à l'échelle internationale à des taux variables, principalement en raison des pays non-OCDE. La croissance de la production de biodiesel suit cette tendance et augmente plus rapidement que celle de l'éthanol. Entre 2005 et 2015, la production mondiale de biodiesel a augmenté de plus de 20 % par an, ce qui s'est traduit par une multiplication par sept en une seule décennie [13].

La production et la demande de biocarburants ont continué d'augmenter en 2016, et l'éthanol et le biodiesel représentaient toujours la majorité de la part renouvelable de la demande mondiale d'énergie pour le transport, avec environ 4 % du carburant pour le transport routier mondial [102,103]. L'utilisation mondiale du biodiesel devrait augmenter progressivement au cours de la prochaine décennie, selon les Perspectives agricoles 2016 de l'Organisation de coopération et de développement économiques et de l'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture. Le monde en développement connaîtra la plus forte croissance de la demande, principalement en Indonésie, au Brésil et en Argentine, avec une augmentation prévue de 68 % en 2025 par rapport à 2015 [104]. L'offre mondiale de biodiesel est passée de 3,9 milliards de litres en 2005 à 30,8 milliards de litres en 2016 et devrait atteindre 41,4 milliards de litres d'ici 2025, soit une augmentation de 34 % par rapport à 2016 [102,104].

En termes d'énergie, l'éthanol-carburant représentait 72 % de la production de biocarburants, le biodiesel 23 % et l'huile végétale hydrotraitée 4 % [102]. Plus de 80 % de la production mondiale de biodiesel provient d'huiles végétales, le canola et le soya européens provenant des États-Unis, du Brésil et de l'Argentine représentant la majeure partie de la production. Une petite partie du biodiesel d'origine végétale est composée d'huile de palme indonésienne et d'autres sources telles que le jatropha et la noix de coco. En 2015, le biodiesel à base de déchets représentait 8 % de l'approvisionnement mondial [102,104].

Seules quelques entreprises dominent la fabrication du biodiesel. En 2016, l'UE était le premier producteur (avec une part de 26 % de la production mondiale), et l'UE, les États-Unis, le Brésil, l'Argentine et l'Indonésie ont produit 76 % du biodiesel d'ester méthylique

d'acides gras (FAME) dans le monde. En dehors de ce groupe, aucun autre pays n'avait une proportion supérieure à 5 % [102]. (Fig.1.9).

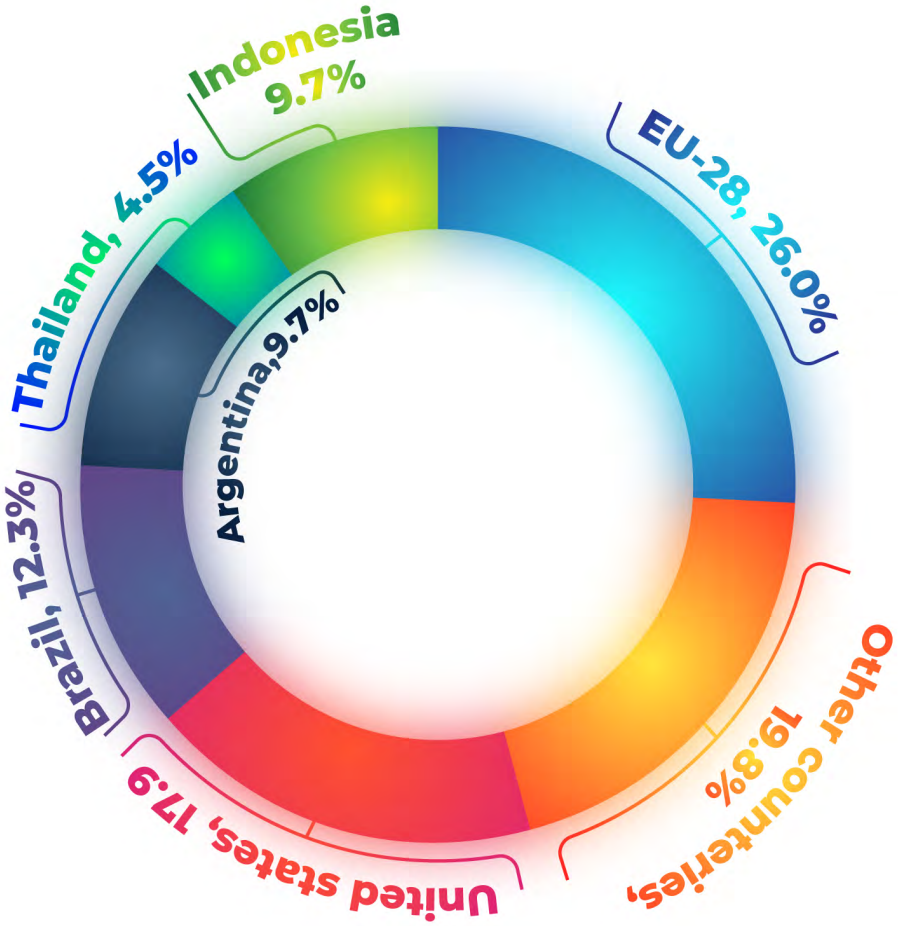


Figure I-12. Principaux pays producteurs de biodiesel en 2016 [104]**.**

Le prix du biodiesel est contrôlé par le type de matière première, le volume de production, la méthode de fabrication, les incitatifs gouvernementaux, les prix des aliments et les dépenses en R-D. Les prix du biodiesel suivent de près les prix des huiles végétales puisque les huiles alimentaires représentent plus de 80 % de la matière première mondiale du biodiesel. Les mesures qui favorisent le prix des huiles végétales ont une incidence sur la demande de biodiesel [104].

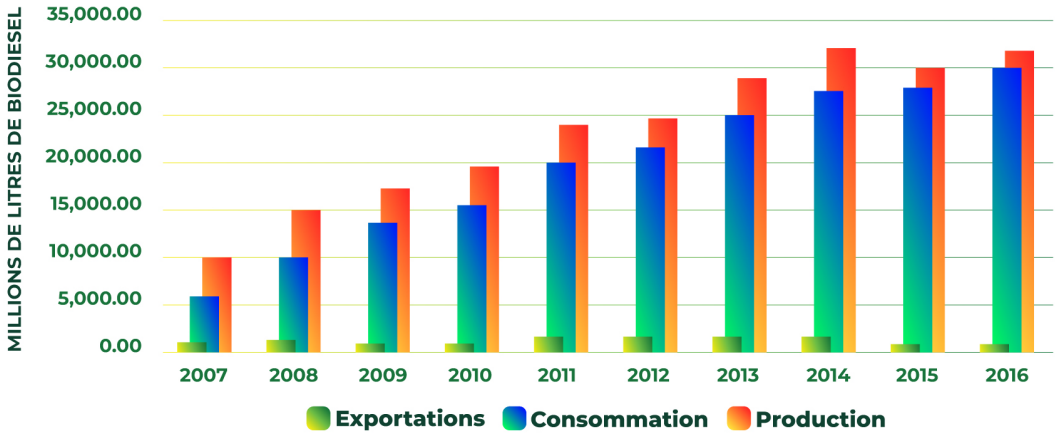


Figure I-13. Production, consommation et exportations mondiales de biodiesel au cours de la dernière décennie [104].

II . Partie Expérimental

II.1. Matériel et produits utilisés :

Les tableaux II-1 et II-2 suivants présent divers matériau et produits utilisés.

Tableau II-1. Le matériel utilisé.

Matériels	
Système de chauffage au bain-marie	Ballon à deux cols de 250 ml
Thermomètres	Condenseur (Réfrigérant)
Burette + support	Des ampoules à décanter 250 ml
Béchers	Eprouvette graduée
Pissette	Une balance analytique
Spatule	Une burette
Micro pipette	Agitateur magnétique
Entonnoir et Papier filtre	barreau magnétique
Erlenmeyer	

Tableau II-2. Produits utilisés.

Produits	Formule Brut	Masse (g/mol) Molaire	Densité (g/cm3)	Pureté (%)	Firme
Méthanol	CH_4OH	32	0.792	99.9	Fisher Chemical
Ethanol	C_2H_6O	46.07	0.789	96	Chem-lab
Hydoxide de potassium	KOH	56.11	2.12	56.105	Biochem Chemopharma
Acide chlorohydrique	HCL	36.45	1.49	36.45	Honeywell
Phénolphtaléiné	$C_{20}H_{14}O_4$	318.32	1.3	318.32	Carlo Erba
Chloroform	$CHCl_3$	318.32	1.49	318.32	Honeywell
Acid acetic glacial	CH_3COOH	60.052	1.05	60.052	Carlo Erba
Sulfate de magnesium	$MgSO_4$	120.36	2.66	120.36	Chem-lab
Ether éthylique	$(C_2H_5)_2O$	74.12	0.713	74.12	Chem-lab
Amidon	$(C_6H_{10}O_5)_n$	Variable	1,5	Variable	Carlo Erba
Iodure de Brome	IBR	206.81	4.416	206.81	Chem-lab
Thiosulfate de sodium	$Na_2S_2O_3$	248.17	1.67	158.11	Biochem Chemopharma
Iodure de potassium	KI	166.002	3.12	99.5	Chem-lab
Acetone	C3H6O	58.08	0.785	99.5	Honeywell

II.2. Introduction :

Ce chapitre est consacré à la présentation des outils et techniques utilisés dans les aspects expérimentaux et méthodologiques de cette étude. Le présent chapitre vise à donner un aperçu des diverses opérations de prétraitement effectuées sur la matière première, y compris la décantation, la filtration et l'adsorption. En outre, le protocole expérimental pour la synthèse de transestérification est discuté en détail, avec une analyse complète du biodiesel résultant, y compris diverses caractérisations physicochimiques. Dans l'ensemble, le présent chapitre donne un aperçu complet des méthodes utilisées pour produire et évaluer le biodiesel.

II.3. Echantillonnage :

La matière première utilisée pour la synthèse du biodiesel dans cette étude a été obtenue de divers restaurants situés à Médéa, en Algérie. Plus précisément, l'échantillon d'huile usagée a été recueilli après avoir été utilisé à plusieurs reprises pour la cuisson de divers plats. Cette huile usagée a ensuite été emballé dans des bouteilles en verre et entreposé dans une armoire de laboratoire à température ambiante jusqu'à ce qu'il soit prêt à l'emploi (figure II-1).



Figure II-1. Échantillons d'huile usagée.

II.4. Traitement préalable de l'huile usagée :

L'étape de prétraitement comprenait trois processus pour la matière première, les huiles usagées.

II.4.1. Filtration :

Tout d'abord, l'huile a été filtrée à l'aide d'un filtre pour éliminer les grosses particules solides et impuretés présentes dans l'huile lors de la cuisson. Cette étape est importante pour assurer l'homogénéité du milieu réactionnel dans le processus de production de biodiesel et minimiser la présence de substances pouvant causer des réactions secondaires.

II.4.2. Chauffage :

La deuxième étape du prétraitement consistait à réduire l'humidité ou la teneur en eau de l'huile. Pour ce faire, l'huile a été chauffée dans une étuve à 60 °C pendant 1 heure. Chauffer l'huile à cette température aide à éliminer toute teneur en eau qui aurait pu être présente dans l'huile. Cela est important parce que l'eau peut nuire au processus de transestérification utilisé pour produire du biodiesel, ce qui se traduit par des rendements inférieurs et du biodiesel de moindre qualité. Ne pas laisser l'échantillon dans l'étuve plus longtemps que nécessaire, afin d'éviter toute modification de la matière grasse par oxydation ou polymérisation (figure II-3).



Figure II-2. Dispositif de filtration et l'étuve pour le chauffage.

II.4.3. Adsorption :

Dans la troisième étape, 5 grammes de marc de café ont été ajoutés à 300 ml d'huile usagée à température ambiante. Le mélange a été agité pendant 2 heures pour permettre un contact suffisant entre le marc de café et l'huile (figure II-3). Après cela, on a laissé le mélange reposer pendant 1 heure, pendant laquelle le marc de café s'est déposé au fond du récipient. La couche d'huile a ensuite été soigneusement décantée, sans perturber le marc de café, et transférée dans un autre récipient propre. L'huile a ensuite été filtrée de nouveau.



Figure II-3. Adsorption par marc de café

II.5. Caractérisation physico-chimique :

Plusieurs tests caractéristiques sont menés sur les échantillons de l'huile usagée, en tant que matière première, et sur le biodiesel produit. Cette série d'analyses a pour but de comparer les propriétés des substances de départ (huile) à ceux du biodiesel. Par ailleurs, les tests sur le biodiesel seront utilisés à des fins de contrôle de qualité par comparaison aux normes internationales sur les biocarburants.

II.5.1. Paramètres physiques :

II.5.1.1. Densité :

La densité est une propriété physique définie comme la masse d'une substance par unité de volume. Dans le contexte de la production de biodiesel, la densité est un paramètre important qui peut être mesuré à l'aide d'un hydromètre. Selon la norme ISO 3675 :1998, la densité est le quotient de la masse de la substance et du volume qu'elle occupe, tous deux mesurés à la même température. La densité du biodiesel est généralement exprimée en kg/m³ [105].

II.5.1.1.1. Dispositif :

- **Le cylindre d'hydromètre** utilisé dans ce processus doit être en verre transparent, en matériau plastique ou en métal, et il doit avoir un diamètre intérieur d'au moins 25 mm supérieur au diamètre extérieur de l'hydromètre. De plus, la hauteur du cylindre doit être telle que l'hydromètre puisse flotter dans la portion de test avec au moins 25 mm d'espace entre le fond de l'hydromètre et le fond du cylindre.
- **Hydromètre**, en verre, gradués en unités de densité, conformes à l'ISO 649-1 et aux exigences figurant dans le tableau II-3.

Tableau II-3. Exigences relatives à l'hydromètre.

Unité	Plage de densité	Chaque unité	Échelon	Erreur d'échelle maximale	Correction du ménisque
Kg/m à 15 °C	600 à 1100 600 à 1100 600 à 1100	20 50 50	0,2 0,5 1,0	± 0,2 ± 0,3 ± 0,6	± 0,3 ± 0,7 ± 1,4
g/ml à 15 °C	0,600 à 1,100 0,600 à 1,100 0,600 à 1,100	0,02 0,05 0,05	0,000 2 0,000 5 0,001 0	± 0,000 2 ± 0,000 3 ± 0,000 6	± 0,000 3 ± 0,000 7 ± 0,001 4

- Bain marie, si nécessaire, de dimensions telles qu'il peut accueillir le cylindre d'hydromètre avec la partie de test entièrement immergée sous la surface du liquide de bain et un système de contrôle de température capable de maintenir le bain à la température de test ± 0,25 °C, pendant toute la durée du test.
- **Thermomètre**, ayant une plage, des intervalles de graduation et une erreur maximale de l'échelle autorisée comme indiqué dans le tableau II-4.

Tableau II-4. Exigences relatives aux thermomètres.

Plage °C	Intervalle de graduation	erreur d'échelle maximale
-1 à 38	0,1	± 0,1
-20 à 102	0,2	± 0,15

- **Tige de mélange en verre ou en plastique**, facultative, d'une longueur d'environ 450mm.



Figure II-4. Matériels utilisés pour mesurer la densité.

II.5.1.1.2. Mode opératoire :

- Transférez soigneusement un échantillon du matériau à tester, qui a atteint la température de test souhaitée, dans un cylindre d'hydromètre propre à une température stabilisée. Faites attention à ne pas éclabousser le liquide ou à introduire des bulles d'air.
- Retirez toutes les bulles qui se sont accumulées à la surface de l'échantillon en les touchant avec un morceau de papier filtre propre.
- Placer le cylindre contenant l'échantillon en position verticale dans un endroit sans courant d'air et où la température du milieu environnant ne changera pas de plus de 2 °C pendant la durée du test. Lors des tests à des températures différant de plus de ± 2 °C de la température ambiante, un bain à température constante doit être utilisé pour éviter les changements de température excessifs.
- En utilisant le thermomètre approprié tel que spécifié dans le tableau, ou un thermomètre à résistance avec une tige de mélange, mélanger la portion d'essai avec des mouvements verticaux et rotationnels pour assurer une température et une densité uniformes dans tout le cylindre. Enregistrer la température avec précision au dixième de degré Celsius près. Retirer le thermomètre, la tige de mélange du cylindre du densimètre.
- Abaissez l'hydromètre approprié dans le liquide et relâchez-le lorsqu'il est en position d'équilibre, en veillant à éviter de mouiller la tige au-dessus du niveau où elle flotte librement. Observez la forme du ménisque lorsque l'hydromètre est poussé sous le point d'équilibre de 1 mm ou 2 mm et autorisé à retourner à l'équilibre. Si la forme du ménisque change, nettoyez la tige de l'hydromètre. Répétez cette procédure jusqu'à ce que la forme du ménisque reste constante.
- Après avoir relâché l'hydromètre, lui donner une légère impulsion pour faciliter sa flottaison libre loin des parois du cylindre. Laisser suffisamment de temps pour que l'hydromètre s'arrête complètement et pour que toutes les bulles remontent à la surface. Éliminer toutes les bulles de l'hydromètre avant de prendre une lecture.
- Lorsque l'hydromètre s'est immobilisé, flottant librement loin des parois du cylindre, lisez l'échelle de l'hydromètre avec une précision d’un cinquième de division d'échelle (figure II-5).
- Si le liquide est transparent, la lecture de l'hydromètre doit être enregistrée au point de la graduation de l'hydromètre où la surface du liquide coupe la graduation. Cela

peut être fait en plaçant l'œil juste en dessous du niveau du liquide et en le soulevant progressivement jusqu'à ce que la surface apparaisse comme une ligne droite coupant la graduation de l'hydromètre, après avoir initialement apparu comme une ellipse déformée (figure II-6).

- Pour les liquides opaques, la lecture de l'hydromètre doit être enregistrée au point de la graduation de l'hydromètre où le niveau de l'échantillon est observé avec l'œil juste au-dessus de la surface du liquide (figure II-6).

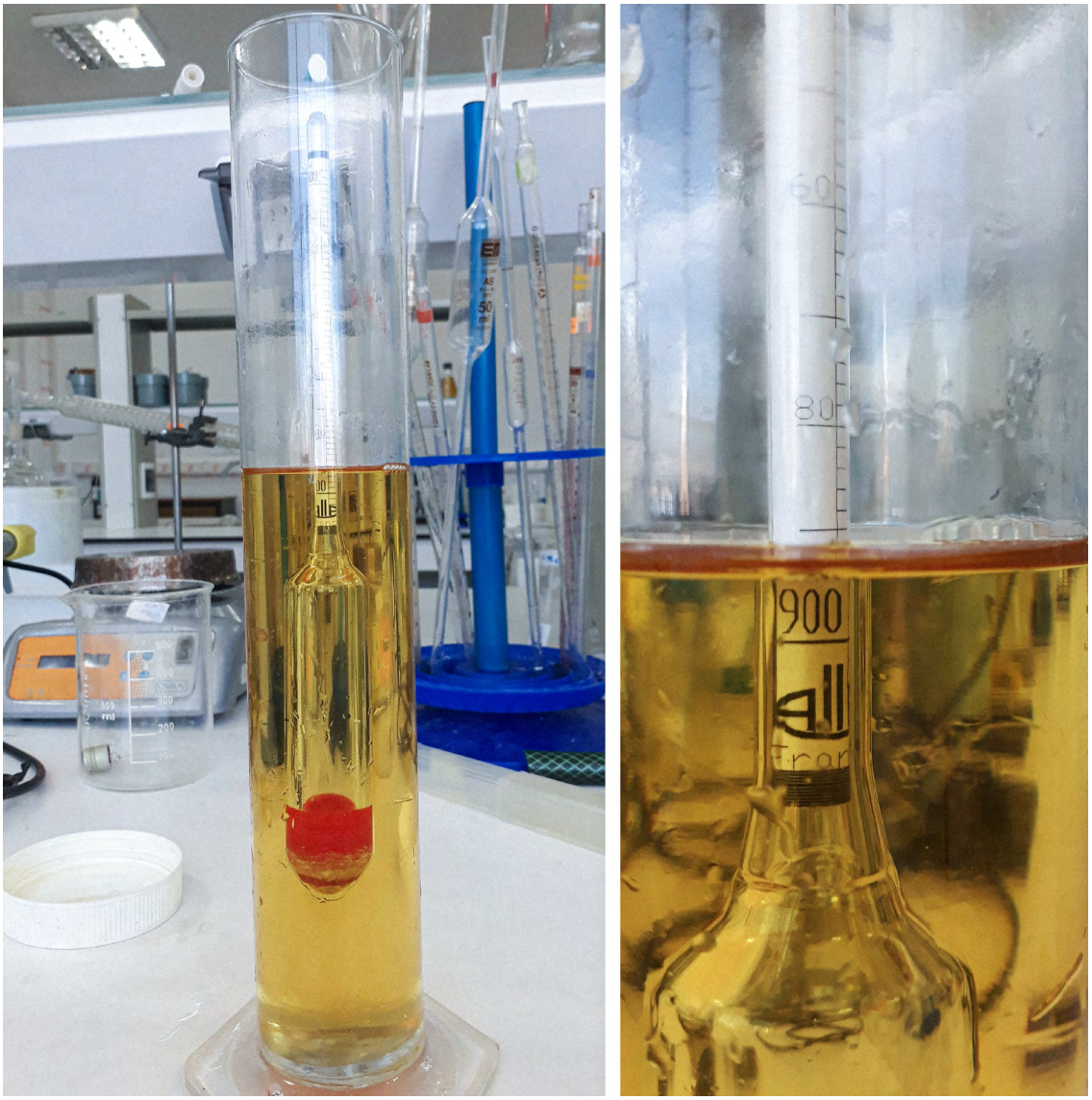


Figure II-5. Mesure de densité avec densimètre.

- Après avoir enregistré la lecture de l'échelle de l'hydromètre, retirez immédiatement l'hydromètre du liquide et remuez verticalement l'échantillon à l'aide du thermomètre. Enregistrez la température de la partie test avec une précision de 0,1°C. Si cette température diffère de la lecture prise au début du

test de plus de 0,5°C, répétez les observations de l'hydromètre et du thermomètre jusqu'à ce que la température se stabilise dans une plage de ± 0,5°C. Si une température stable ne peut pas être obtenue, placez le cylindre d'hydromètre et son contenu dans un bain à température constante et répétez la procédure.

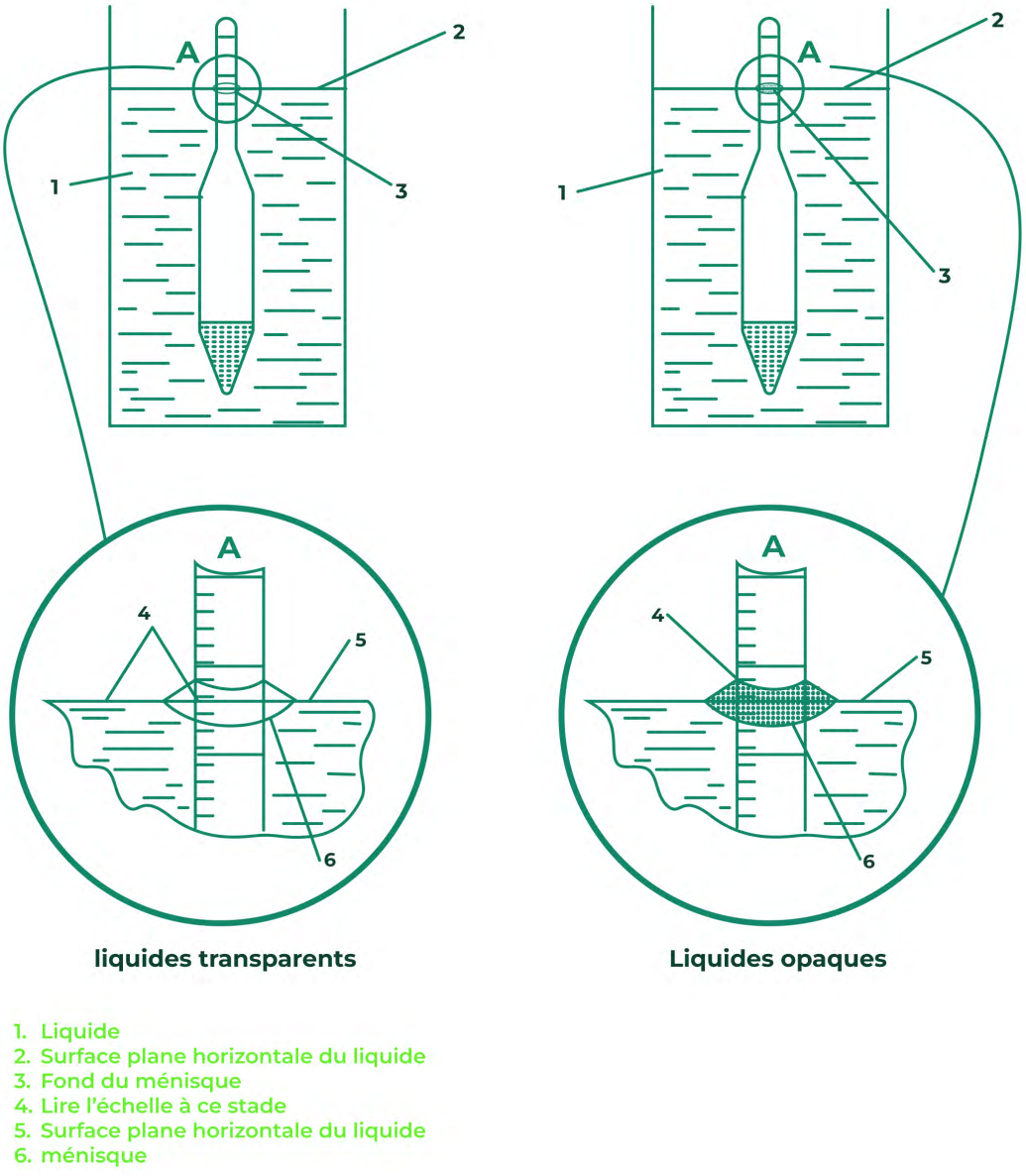


Figure II-6. Lecture des liquides transparents et opaques

II.5.1.2. Viscosité dynamique :

Selon la norme ISO 2555, la viscosité dynamique est définie comme la mesure de la résistance d'un fluide à s'écouler sous l'effet d'une force appliquée. Elle représente la friction interne entre les molécules du fluide, déterminant sa capacité à s'écouler de manière fluide. La viscosité est généralement exprimée en unités de viscosité dynamique (telles que le pascal-seconde ou le poise) ou de viscosité cinématique (telles que le centimètre carré par seconde ou le stokes). Elle joue un rôle essentiel dans divers processus industriels et constitue un paramètre important pour déterminer les performances et le comportement des fluides dans des applications telles que la lubrification, le transport et la fabrication.[106]

II.5.1.2.1. Appareil :

- **Viscosimètre de type Brookfield**, (figure II-7).
- **Bain marie thermostatique**, pour maintenir le produit testé à la température d'essai avec une précision de + 0,2 °C.
- **Support**, qui maintient le viscosimètre et le déplace dans un plan vertical.
- **Bécher** de 90 mm à 92 mm de diamètre et de 115 mm à 160 mm de hauteur.
- Thermomètre gradué à 0,1 °C pour mesurer la température du produit à l'essai.



Figure II-7. Viscosimètre Brookfield.

II.5.1.2.2. Procédure :

- Remplir le bécher avec le produit à tester, en prenant soin de ne pas introduire de bulles d'air, puis le placer dans le bain pendant un temps suffisant pour reprendre la température désirée.
- Le bécher étant toujours dans le bain, maintenir l'axe à un angle d'environ 45 pi par rapport à la surface du produit et l'immerger dans le produit. Orienter la broche verticalement et la relier à l'arbre de l'appareil.
- Vérifier que la broche est verticale, en utilisant le niveau à bulle, que l'extrémité inférieure de la broche est à plus de 10 mm du bas du bécher et que la broche est immergée sous la marque sur son arbre. Immerger le thermomètre dans le produit.
- Attendre que la température du produit se situe entre les limites prescrites. Démarrer le moteur et fonctionner à la fréquence de rotation souhaitée, en tenant compte des recommandations du fabricant.
- Laisser l'instrument fonctionner et lire le dynamomètre à 0,25 % près de l'indication de valeur maximale, conformément aux recommandations du fabricant, lorsqu'une valeur stable a été atteinte sur le dynamomètre. Verrouiller l'aiguille et arrêter le moteur pour effectuer la lecture.
- Redémarrer le moteur et effectuer une autre mesure. Continuer à prendre des mesures jusqu'à l'obtention de deux valeurs consécutives qui ne diffèrent pas de plus de 3 % l'une de l'autre. Prenez la moyenne de ces deux valeurs.
-

II.5.1.2.3. Expression des résultats :

Calculer la viscosité apparente, en secondes pascal, du produit testé, en utilisant la formule :

Lecture du cadran x Facteur = Viscosité en cP (mPa*s)

Facteur = numéro relative aux vitesses de rotation et son axe (donné dans le tableau II -5)

Tableau II-5. Viscosimètre série LV.

Numéro d'axe							
1 & 61		2 & 62		2 & 63		4 & 64	
0.3	200	0.3	1K	0.3	4K	0.3	20K
0.6	100	0.6	500	0.6	2K	0.6	10K
1.5	40	1.5	200	1.5	800	1.5	4K
3	20	3	100	3	400	3	2K
6	10	6	50	6	200	6	1K
12	5	12	25	12	100	12	500
30	2	30	10	30	40	30	200
60	1	60	5	60	20	60	100

axe | vitesse de rotation | facteur | K = 1000

II.5.1.3. Indice de réfraction :

L'indice de réfraction est une mesure de la flexion d'un rayon de lumière en passant d'un milieu à un autre. Il est défini comme le rapport du sinus de l'angle d'incidence au sinus de l'angle de réfraction. L'indice de réfraction est également égal à la vitesse de la lumière dans un vide divisé par sa vitesse dans une substance. L'indice de réfraction est une variable importante dans le calcul de l'ouverture numérique, qui est une mesure du pouvoir de collecte et de résolution de la lumière d'un objectif en microscopie optique [107,108].

II.5.1.3.1. Réactifs :

- Laurate d'éthyle, de qualité adaptée à la réfractométrie, et d'indice de réfraction connu.

- Hexane ou autres solvants appropriés, tels que le pétrole léger, l'acétone ou le toluène, pour le nettoyage prisme du réfractomètre.

II.5.1.3.2. Appareil :

- **Réfractomètre**, par exemple du type Abbé, adapté aux mesures de l'indice de réfraction à 0.000 1 dans la plage n_D=1.300 à n_D=1.700 (figure II-8).
- **Source de lumière** : lampe à vapeur de sodium, lumière blanche peut également être utilisée si le réfractomètre est équipé d'un système de compensation achromatique.
- **Plaques de verre**, à indice de réfraction connu.
- **Bain-marie**, pouvant être maintenu à la température à laquelle les mesures doivent être effectuées.

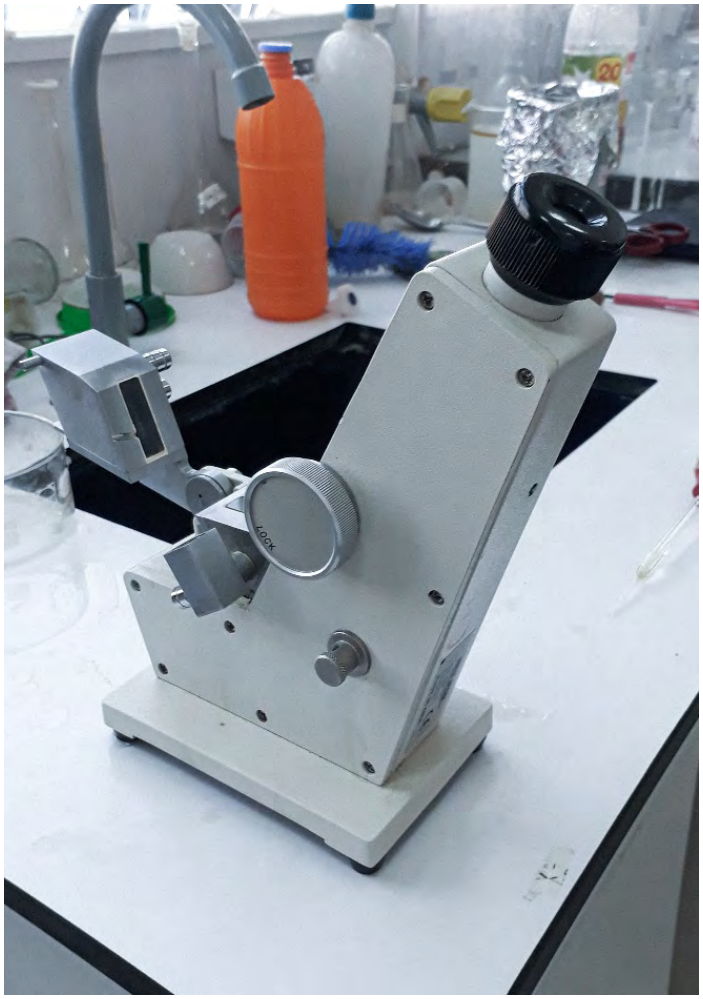


Figure II-8. Refractomètre Abbe.

II.5.1.3.3. Calibrage de l'instrument :

Vérifier le calibrage du réfractomètre en mesurant l'indice de réfraction de la plaque de verre conformément aux instructions du fabricant, ou en mesurant l'indice de réfraction du laurate d'éthyle.

II.5.1.3.4. Mode opératoire :

Mesurer l'indice de réfraction de l'échantillon de test à 20 °C pour les graisses et les huiles qui sont complètement liquides à cette température. Maintenir la température du prisme du réfractomètre à la valeur constante requise en faisant circuler de l'eau du bain à travers l'instrument. Immédiatement avant la mesure, abaisser la partie mobile du prisme en position horizontale. Essuyer la surface du prisme avec un chiffon doux, puis avec un morceau de coton imbibé de quelques gouttes de solvant. Laisser sécher. Effectuer la mesure selon les instructions d'utilisation de l'instrument utilisé. Lire l'indice de réfraction avec une précision de 0,000 1 en valeur absolue.

II.5.1.3.5. Calcul :

Si la différence entre la température de mesure, t1, et la température de référence, t, est inférieure à 3 °C, l'indice de réfraction, à la température de référence, t, est donné par la formule (2) :

$$\mathbf{n_D^t = n_D^{t_1} + (t_1 - t)F} \qquad (2)$$

Où :

t1 est la température de mesure, en degrés Celsius ;

t est la température de référence, en degrés Celsius ;

F est le facteur égal à :

- 0,000 35 à t = 20 °C,
- 0,000 36 à t = 40 °C, t = 50 °C et t = 60 °C,
- 0,000 37 à t = 80 °C ou plus.

II.5.1.4. Point de trouble, point d'écoulement :

II.5.1.4.1. Point de trouble :

Le point de trouble est la température à laquelle un liquide commence à former des cristaux de paraffines visibles lorsqu'il est refroidi.

II.5.1.4.2. Point d'écoulement :

Le point de versement est la température la plus basse à laquelle un liquide cesse de s'écouler de manière fluide.

II.5.1.4.3. Matériel :

- Solution d'échantillon
- Bain-marie (avec de la glace et du sel)
- Thermomètre
- Tube à essai

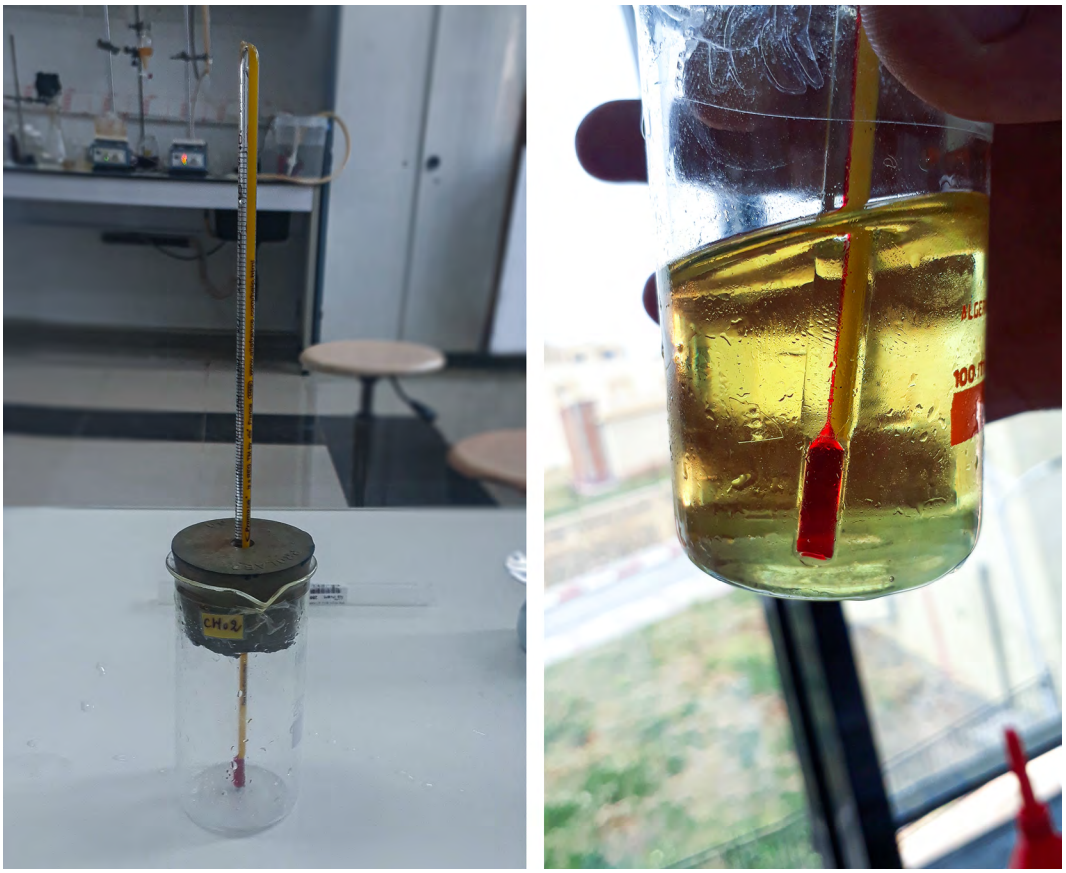


Figure II-9. Tube à essai et solution d'échantillon.

II.5.1.4.4. Procédure :

- Préparez la solution d'échantillon que vous souhaitez tester.
- Remplissez un tube à essai avec la solution d'échantillon préparée.
- Préparez un bain-marie en ajoutant un mélange de glace et de sel dans un récipient.
- Placez le tube à essai contenant la solution d'échantillon dans le bain-marie. Assurez-vous que le niveau du liquide à l'intérieur du tube à essai est au-dessus du niveau de l'eau dans le bain.
- Plongez le thermomètre dans la solution d'échantillon en vous assurant que le bulbe est complètement immergé.
- Faites tourner doucement ou agitez le tube à essai à l'aide du thermomètre pour mélanger la solution d'échantillon. Cela aidera à répartir les éventuels gradients de température dans la solution.
- Observez la solution d'échantillon et surveillez la température indiquée sur le thermomètre. Continuez à mélanger doucement jusqu'à ce que le point de trouble soit atteint. Le point de trouble est la température à laquelle les premiers signes de turbidité ou de trouble apparaissent dans la solution d'échantillon. Enregistrez cette température comme le point de trouble.
- Une fois le point de trouble atteint, continuez à refroidir la solution d'échantillon dans le bain-marie.
- Soulevez lentement le tube à essai hors du bain-marie et observez le comportement de la solution d'échantillon.
- Lorsque la solution d'échantillon ne s'écoule plus facilement lorsqu'on inverse le tube à essai, enregistrez cette température comme le point de versement.
- Répétez le test deux fois de plus en utilisant de nouveaux échantillons et enregistrez à chaque fois le point de trouble et le point de versement.
- Calculez la moyenne des trois mesures pour obtenir les valeurs finales du point de trouble et du point de versement.

Note : Il est important d'utiliser un thermomètre pour mélanger doucement la solution d'échantillon afin d'éviter tout mélange mécanique pouvant induire une turbidité. De plus, maintenez un gradient de température constant dans le bain-marie tout au long de la période de test pour garantir des résultats précis et reproductibles.

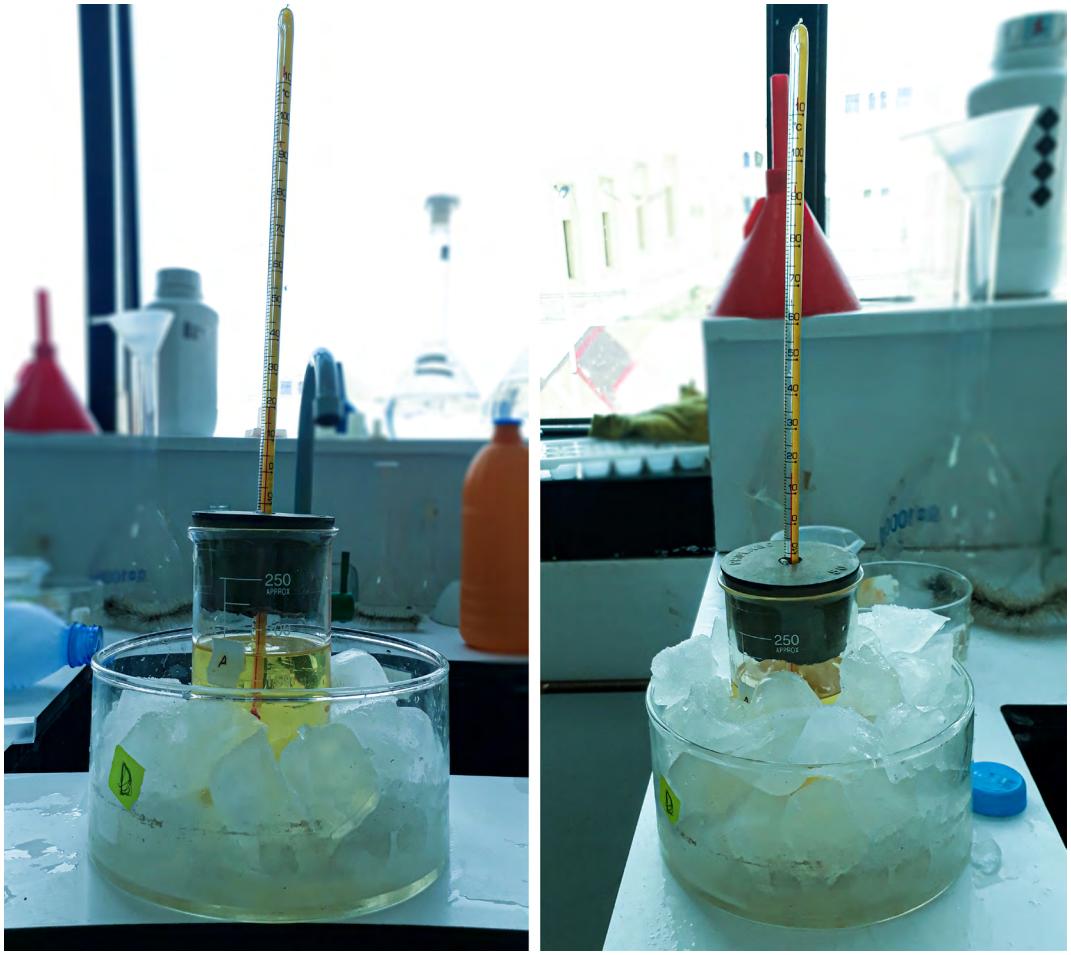


Figure II-10. Mesure de point d'écoulement et point de trouble.

II.5.2. Paramètres chimiques :

II.5.2.1. Indice d'acide :

Selon la norme ISO 660, la valeur d'acidité est définie comme la masse d'hydroxyde de potassium (KOH) en milligrammes nécessaire pour neutraliser les acides gras libres présents dans un gramme de matière grasse. Elle est déterminée par titrage d'un échantillon de matière grasse à l'aide d'une solution standard de KOH dans un solvant approprié. La valeur d'acidité est un indicateur de la quantité d'acides gras libres présents dans la matière grasse et est exprimée en milligrammes de KOH par gramme de matière grasse [109].

II.5.2.1.1. Réactifs :

- **Solvent A** pour le mélange de solvants est de l'éthanol, avec une fraction volumique de $\varphi \approx 96\%$. Comme alternative, le propan-2-ol avec une fraction volumique de $\varphi \approx 99\%$ peut être utilisé.

- **Le Solvant B** pour le mélange de solvants est de l'éther di éthylique, sans peroxyde. Comme alternative, le tert-butyl méthyl éther, le pétrole léger (plage d'ébullition de 40 °C à 60 °C) ou le toluène peuvent être utilisés.



Figure II-11. Produits utilisés pour l'indice d'acide.

ATTENTION - L'éther di éthylique est très inflammable et peut former des peroxydes explosifs. Utilisez-le avec beaucoup de précaution.

- **Mélange de solvants**, mélanger des volumes égaux de solvants A et B. Fraction volumique de A : φ = 50 ml/100 ml ; fraction volumique de B : φ = 50 ml/100 ml.
- **Éthanol ou méthanol**, de fraction volumique minimale, φ = 95 %.
- **Solution volumétrique standard de soude ou de potasse**, préparée dans de l'éthanol ou du méthanol. Concentration de la substance c(NaOH) ou c(KOH) : 0,1 mol/l et 0,5 mol/l, respectivement (figure II-11).
- **Solution de thymolphthaleine** (numéro CAS : 125-20-2) ou de **bleu d'alkali 6B** (numéro CAS : 1324-76-1) dans de l'éthanol, concentration massique, ρ = 2 g/100 ml ou, à défaut, **solution de phénolphtaléine** (numéro CAS : 77-09-8) dans de l'éthanol, concentration massique, ρ = 1 g/100 ml.

NOTE 1 La phénolphtaléine est classée comme une substance CMR (cancérogène, mutagène ou toxique pour la reproduction), alors que la thymolphthaleine et le bleu d'alkali ne le sont pas. La phénolphtaléine est un composé cancérogène connu et ne doit être utilisée que lorsqu'aucune alternative n'est disponible.

- Eau distillée.

II.5.2.1.2. Appareil :

- **Une burette** d'une capacité de 10 ml, graduée tous les 0,02 ml.
- **Une burette** d'une capacité de 25 ml, graduée tous les 0,05 ml.
- **Une balance analytique** capable d'être lue à la précision de 0,001 g.
- Des fioles jaugées graduées, d'un volume de 100 ml.

II.5.2.1.3. Mode opératoire :

- En fonction de la valeur attendue de l'indice d'acide, sélectionnez la masse de la portion d'essai et la concentration d'alcali à partir du tableau II-6.
- Selon le tableau, peser la portion d'essai dans un flacon conique de 250 ml.
- Ajouter de 50 ml à 100 ml du mélange de solvant neutralisé et dissoudre la portion d'essai, si nécessaire, en chauffant doucement.
- Après l'ajout d'un indicateur, titrer avec agitation constante en utilisant une solution de sodium hydroxyde ou de potassium hydroxyde. Le point final de la titration est atteint lorsque l'addition d'une seule goutte d'alcali produit un léger changement de couleur persistant pendant au moins 15 s.

Tableau II-6. Les masses des échantillons et les concentrations des alcalins.

Groupe de produits (exemples)	Indice d'acide approximative.	la masse (g) d'échantillon	concentration (mol/l) de KOH ou NaOH	Précision de la pesée de la partie d'essai (g)
• Huiles végétales raffinées • Graisses animales	0 to 1	20	0.1	0.05
• Huiles végétales brutes • Graisses animales de qualité technique	1 to 4 4 to 15	10 2.5	0.1 0.1	0.02 0.01
• Acides gras du savon	15 to 75	0.5 3.0	0.1 0.5	0.001
• Acides gras techniques	>75	0.2 1.0	0.1 0.5	0.001

II.5.2.1.4. Calcul :

La valeur d'acide, wAV, ou la teneur en acides gras libres, wFFA, est rapportée comme suit :

a) À deux décimales pour les valeurs comprises entre 0 et 1 inclus ;
b) À une décimale pour les valeurs comprises entre 1 et 100 inclus ;
c) Comme nombre entier pour les valeurs > 100.

En plus des calculs suivants, l'acidité approximative ou la teneur en acides gras libres est calculée à partir de la formule (3) :

$$\mathbf{w_{FFA} = 0,5 \times w_{AV}} \qquad (3)$$

La valeur d'acidité, wAV, exprimée en fraction de masse, est égale à la formule (4) suivante:

$$\mathbf{w_{AV} = \frac{56,1 \times c \times V}{m}} \qquad (4)$$

Où :

- c la concentration exacte, en moles par litre, de la solution standard volumétrique de sodium ou de potassium hydroxyde utilisée ;
- V est le volume, en millilitres, de la solution standard volumétrique de sodium ou de potassium hydroxyde utilisée ;
- m est la masse, en grammes, de la portion d'essai.

L'acidité ou la teneur en acides gras libres, wFFA, exprimée en pourcentage de la fraction massique, est égale à la formule (5) :

$$\mathbf{w_{FFA} = \frac{VcM \times 100}{1000 \times m}} \qquad (5)$$

Où

- V est le volume, en millilitres, de la solution standard volumétrique de sodium ou de potassium hydroxyde utilisée ;
- C'est la concentration, en moles par litre, de la solution standard volumétrique de sodium ou de potassium hydroxyde utilisée ;
- M est la masse molaire, en grammes par mole, de l'acide choisi pour l'expression du résultat ;
- m est la masse, en grammes, de l'échantillon testé.

II.5.2.2. Indice de saponification :

Selon la norme ISO 3657, la valeur de saponification est définie comme le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium (KOH) nécessaire pour saponifier complètement un gramme de substance dans les conditions spécifiées dans la norme. C'est une mesure de la masse moléculaire moyenne des acides gras présents dans la substance, et est utilisé pour évaluer la qualité des graisses et des huiles pour diverses applications industrielles et commerciales. La valeur de saponification est également connue sous le nom de "nombre de Koettstorfer" et est exprimée en milligrammes de KOH par gramme de substance [110].

II.5.2.2.1. Réactifs :

- Éthanol, fraction volumique φ = 95 %.
- Solution de potassium hydroxyde, c(KOH) = 0,5 mol/l dans l'éthanol.
- Solution volumétrique standard d'acide chlorhydrique, c(HCl) = 0,5 mol/l.
- Solution de phénolphtaléine, ρ = 0,1 g/100 ml dans l'éthanol.

II.5.2.2.2. Appareil :

- Flacon conique en verre résistant à l'alcali d'une capacité de 250 ml avec un col rodé.
- Condenseur à reflux avec un joint en verre rodé qui s'adapte au flacon conique.
- Dispositif de chauffage (par exemple, un bain-marie, une plaque chauffante électrique ou autre appareil approprié).
- Burette, capacité 50 ml, graduée en divisions de 0,1 ml.
- Pipette, capacité 25 ml.

- Balance analytique, lisibilité 0,0001 g, précision de pesée 0,001 g.

II.5.2.2.3. Mode opératoire :

- Peser, avec une précision de 5 mg, environ 2 g de l'échantillon à tester dans un flacon conique. La quantité d'échantillon de 2 g a été déterminée sur la base des valeurs de saponification de 170 à 200. Pour d'autres valeurs de saponification, la masse doit être modifiée en conséquence de manière à neutraliser environ la moitié de la solution d'hydroxyde de potassium éthanolique. Les recommandations pour la masse de l'échantillon à tester sont données dans le tableau II-7.

Tableau II-7. Masse d'échantillon.

Indice de saponification attendue	Masse d'échantillon
150 to 200	2.2 to 1.8 g
200 to 250	1.7 to 1.4 g
250 to 300	1.3 to 1.2 g
>300	1.1 to 1.0 g

- À l'aide d'une pipette, ajoutez 25,0 ml de la solution d'hydroxyde de potassium éthanolique et quelques aides à l'ébullition à la portion d'essai de 2 g. Connectez le condenseur à reflux au flacon, placez le flacon sur le dispositif de chauffage et faites bouillir doucement, en agitant de temps en temps, pendant 60 min ou pendant 2 h dans le cas des huiles et des graisses ayant un point de fusion élevé et difficiles à saponifier.
- Ajoutez à la solution chaude de 0,5 ml à 1 ml de la solution indicatrice de couleur et titrez avec la solution d'acide chlorhydrique volumétrique standard jusqu'à ce que la couleur de l'indicateur change au point d'équivalence. Si la solution est fortement colorée, la phénolphtaléine ne doit pas être utilisée comme indicateur.

- Effectuer un test blanc en suivant la procédure, en utilisant 25,0 ml supplémentaires de la solution d'hydroxyde de potassium éthanolique mais en omettant la portion d'essai.

II.5.2.2.4. Expression des résultats :

L'indice de saponification, Is, est donnée par la formule (6) :

$$\mathbf{I_s = \frac{(V_0 - V_1) \times c \times 56,1}{m}} \qquad (6)$$

Où :

- Is = valeur de saponification en mg KOH/g d'échantillon ;
- V1 = volume de HCl utilisé pour la titration de blanc, en ml ;
- V2 = volume de HCl utilisé pour la titration de l'échantillon, en ml ;
- c = concentration de la solution HCl, en mol/l ;
- m = masse d'échantillon, en g.

II.5.2.3. Indice de peroxyde :

Selon l'ISO 3960, la valeur de peroxyde (PV) est définie comme la quantité de peroxydes, exprimée en milliéquivalents d'oxygène actif par kilogramme d'huile (meqO2/kg), déterminée par titrage avec une solution aqueuse standardisée d'iodure de potassium en présence d'iodate de potassium après une période spécifiée de stockage dans des conditions définies. La PV est utilisée pour évaluer l'étendue de l'oxydation dans les graisses et les huiles [111].

II.5.2.3.1. Réactifs :

- **Eau déminéralisée**, bouillie et refroidie à 20 °C.
- **Acide acétique glacial**, fraction massique de 100 %.
- Isooctane.
- **Solution acide acétique glacial / isooctane**, préparée en mélangeant 60 ml d'acide acétique glacial et 40 ml d'isooctane (fraction volumique d'acide acétique glacial : φ = 60 ml/100 ml, et fraction volumique d'isooctane : φ = 40 ml/100 ml).

- **Iodure de potassium**, sans iode ni iodates.
- **Solution saturée d'iodure de potassium**, concentration massique ρ(KI) = 175 g/100 ml.
- **Solution standard de thiosulfate de sodium 0,1 N**, c(Na2S2O3) = 0,1 mol/l. Utiliser de l'eau fraîchement bouillie pour la préparation de cette solution.
- Solution standard de thiosulfate de sodium 0,01 N, c(Na2S2O3) = 0,01 mol/l.
- **Solution d'amidon**, concentration massique ρ = 1 g/100 ml. Mélanger 0,5 g d'amidon et une petite quantité d'eau froide. Ajouter ce mélange, en remuant, à 50 ml d'eau bouillante, la faire bouillir pendant quelques secondes et refroidir immédiatement.
- Standard volumétrique de chlorate de potassium (KIO3).
- **Acide chlorhydrique**, c(HCL) = 4 mol/l.

II.5.2.3.2. Appareil :

- Fiole Erlenmeyer, d'une capacité de 250 ml, avec un col et un bouchon en verre à joint plat.
- Burette, d'une capacité de 10 ml ou 25 ml, graduée avec au moins 0,05 ml, de préférence avec un ajustement automatique du zéro (burette à pastilles).
- Unité de dosage manuelle ou automatique, d'une capacité de 20 ml, avec une résolution d'au moins 10 µl et une précision de ±0,15 % (par exemple, une burette à piston).
- Pipettes, d'une capacité de 0,5 ml, 1 ml, 10 ml et 100 ml (ou pipettes automatiques).
- Éprouvette, d'une capacité de 50 ml et 100 ml.
- Balance analytique, lisible à 0,000 1 g.
- Agitateur magnétique, avec une tige d'agitation magnétique (de 2,5 cm) et une plaque chauffante.
- Fiole jaugée, d'une capacité de 1 000 ml.
- Fiole jaugée, d'une capacité de 250 ml.
- Fiole jaugée, d'une capacité de 500 ml.

II.5.2.3.3. Détermination du facteur F :

Peser, au plus près de 0,001 g, de 0,27 g à 0,33 g d'iodate de potassium (KIO3) dans un ballon volumétrique (250 ml ou 500 ml) (62 ou 6.10) et diluer jusqu'au trait de jauge avec de l'eau fraîchement bouillie (5.1), refroidie à température ambiante.

À l'aide d'une pipette (6.4), transférer 5 ml ou 10 ml de cette solution d'iodate de potassium dans un ballon Erlenmeyer de 250 ml (6.1). Ajouter 60 ml d'eau fraîchement bouillie, 5 ml d'acide chlorhydrique 4 mol/l et 25 mg à 50 mg d'iodure de potassium (5.5) ou 0,5 ml de la solution saturée d'iodure de potassium (5.6).

Calculer le facteur, F, de la solution de thiosulfate de sodium 0,01 N en utilisant la formule (7) :

$$\mathbf{F = \frac{m_{KIO_3} \times V_1 \times 6 \times 1000 \times w_{KIO_3}}{M_{KIO_3} \times V_2 \times V_3 \times c_{thio} \times 100}} \qquad (7)$$

- 6 est la masse équivalente pour le titre (1 mol KIO3 = 3 mol I2) ;
- V1 est le volume de la solution d'iodate de potassium utilisé pour la détermination du titre (5 ml ou 10 ml) ;
- V2 est le volume total de la solution d'iodate de potassium, en millilitres (250 ml ou 500 ml) ;
- V3 est le volume de la solution de thiosulfate de sodium 0,01 N utilisé pour la détermination, en millilitres ;
- $mKIO_3$ est la masse de l'iodate de potassium, en grammes ;
- $wKIO_3$ est la pureté de l'iodate de potassium, en g/100 g ;
- $MKIO_3$ est la masse moléculaire de l'iodate de potassium (214 g/mol) ;
- c_{thio} est la concentration de la solution standard de thiosulfate de sodium, en moles par litre (0,01 mol/L).

II.5.2.3.4. Mode opératoire :

Rincer l'erlenmeyer avec la solution acide acétique glacial/isooctane avant utilisation pour s'assurer qu'il ne contient pas de substances oxydantes ou réductrices.

Dissoudre l'échantillon de test dans 50 ml de la solution acide acétique glacial/isooctane en remuant délicatement.

- 5,0 g d'échantillon de test pour les valeurs attendues de peroxyde de >1 à 30 ;
- 10,0 g d'échantillon de test pour les valeurs attendues de peroxyde de 0 à 1.

Ajouter 0,5 ml de la solution saturée d'iodure de potassium. Fermer l'erlenmeyer et mélanger avec un agitateur magnétique sans créer de grand vortex, ou manuellement sans aération pendant exactement 60 s.

Ouvrir l'erlenmeyer, ajouter immédiatement 100 ml d'eau déminéralisée, rincer le bouchon en verre et remuer.

Titrer immédiatement l'iode libéré avec la solution standard de thiosulfate de sodium 0,01 N du jaune orangé au jaune pâle et, après ajout de 0,5 ml de solution d'amidon, du violet à l'incolore. Arrêter la titration dès que la solution est incolore pendant 30 s.

Dans un test blanc parallèle, pas plus de 0,5 ml de thiosulfate de solution de 0,01 N ne doivent être utilisés. Si le test blanc est plus élevé, alors remplacer la solution d'iodure de potassium saturée car elle peut être inadaptée.

II.5.2.3.5. Calcul et expression des résultats :

Calculez la valeur du peroxyde (connue dans l'industrie sous le nom de "PV"), en milliéquivalents (meq) d'oxygène actif par kilogramme d'un huile, en utilisant la formule (8) suivante:

$$\mathbf{PV} = \frac{(\mathbf{V} - \mathbf{V_0}) \times \mathbf{c_{thio}} \times \mathbf{F} \times \mathbf{1000}}{\mathbf{m}} \qquad (8)$$

Où :

- V est le volume de solution de thiosulfate de sodium utilisé pour la détermination, en millilitres ;
- V_0 est le volume de la solution standard de thiosulfate de sodium utilisé pour le test blanc, en millilitres ;
- C_{thio} est la concentration de la solution de thiosulfate de sodium, en moles par litre;
- m est la masse de l'échantillon à tester, en grammes ;

- F est le facteur de la solution de thiosulfate de sodium 0,01 N.

Le résultat de la détermination doit être rapporté à une décimale près.

II.5.2.4. Indice d'iode :

Selon la norme ISO 3961, l'indice d'iode est défini comme le nombre de grammes d'iode qui peuvent être absorbés par une substance. C'est une mesure de l'insaturation d'une substance, telle qu'une graisse ou une huile, et est exprimé en termes du nombre de doubles liaisons dans les acides gras de la substance. L'indice d'iode est utilisé pour déterminer le degré d'insaturation des graisses et des huiles, ce qui est important pour déterminer leur aptitude à être utilisées dans diverses applications industrielles, telles que la production de peintures, de vernis et de plastiques [112].

II.5.2.4.1. Réactifs :

- Eau distillée.
- Solution d'iodure de potassium, concentration massique, ρ(KI) = 100 g/l, ne contenant ni iodate ni iode libre.
- Solution d'amidon. Mélanger 5 g d'amidon soluble dans 30 ml d'eau (5.1) et ajouter à 1 000 ml d'eau bouillante. Faire bouillir 3 min et laisser refroidir.
- Thiosulfate de sodium, solution volumétrique standard, quantité de concentration de la substance c (Na2S2O3 5H2O) = 0,1 mol/l.
- Solvant de chloroforme.
- Acide acétique (glacial).
- Solution IBR dans l'acide acétique.

Remarque : Il est important de manipuler l'IBR avec soin et d'éviter le contact avec la peau ou l'inhalation de la poudre.

II.5.2.4.2. Appareil :

- Pipette, adaptés pour la partie d'essai et pour la pose dans les flacons.
- Erlenmeyer d'une capacité de 500 ml, munies de bouchons en verre moulu et ne présentant aucune trace d'humidité.
- Balance analytique, lisibilité 0,000 1 g et précision de pesage 0,001 g.

- Fiole jaugée, capacité 100 ml.
- Pipette, capacité 25 ml.
- Burette, capacité 25 ml et 50 ml, graduée en divisions de 0,1 ml.

II.5.2.4.3. Mode opératoire :

Sauf indication contraire, utilisez la prise d'essai correspondante indiquée dans le tableau II-8 :

Tableau II-8. Prise d'essai.

Indice présumé I_2	Prise d'essai (g)
inferieur à 20	1,0
20 - 60	0.5 - 0.25
60 - 100	0.25 - 0.15
supérieur à 100	0,15 - 0.10 g

Dans un récipient de 250 ml muni d'un bouchon rodé, sec ou rincé avec l'acide acétique glacial R, introduisez la prise d'essai (m g) et dissolvez-la dans 15 ml de chloroforme R sauf indication contraire. Ajoutez très lentement 25,0 ml de solution de bromure d'iode R. Bouchez le récipient et placez-le à l'obscurité pendant 30 min, sauf indication contraire, en agitant fréquemment. Après addition de 10 ml d'une solution d'iodure de potassium R à 100 g/L et de 100 ml d'eau R, titrez par le thiosulfate de sodium 0,1 M en agitant énergiquement jusqu'à ce que la coloration jaune ait presque disparu. Ajoutez 5 ml de solution d'amidon R et continuez le titrage en agitant énergiquement et en ajoutant, goutte à goutte, le thiosulfate de sodium 0,1 M jusqu'à disparition de la coloration (n, ml de thiosulfate de sodium 0,1 M). Effectuez un essai à blanc dans les mêmes conditions (n2 ml de thiosulfate de sodium 0,1 M).

$$I_2 = \frac{1,269 \times (n_2 - n_1)}{m} \quad (9)$$

II.5.3. Spectroscopie infrarouge (FTIR) :

FTIR (spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier) est une technique analytique utilisée pour identifier et analyser la composition chimique des matériaux en fonction de leur interaction avec la lumière infrarouge [113].

II.5.3.1. Principe de la spectroscopie FTIR :

En spectroscopie FTIR, un échantillon est exposé à la lumière infrarouge et le spectre résultant est obtenu en mesurant l'absorption, la transmission ou la réflexion de la lumière. Ce spectre fournit des informations précieuses sur les groupes fonctionnels et la structure moléculaire de l'échantillon [114].

II.5.3.2. Analyse spectrale et paramètres :

Le spectre FTIR obtenu est constitué de pics qui correspondent à des vibrations spécifiques des liaisons chimiques présentes dans l'échantillon. La position, l'intensité et la forme de ces pics peuvent être analysées pour identifier les groupes fonctionnels et déterminer des caractéristiques moléculaires telles que les types de liaisons et les structures. Des paramètres tels que la position des pics, leur hauteur et leur largeur sont importants pour interpréter le spectre et extraire des informations pertinentes sur l'échantillon.

II.5.3.3. Echantillon liquide pour Analyse FTIR :

Préparation de l'échantillon :

- Prendre une petite quantité de l'échantillon liquide à analyser.
- Placer l'échantillon sur un porte-échantillon ou préparer une pastille de KBr.
- Mélanger soigneusement l'échantillon liquide avec une quantité appropriée de poudre de KBr.
- Presser le mélange pour former une pastille à l'aide d'une presse hydraulique.

Configuration de l'instrument :

- S'assurer que le spectromètre FTIR est correctement calibré et prêt à être utilisé.
- Définir la plage spectrale et la résolution appropriées pour l'analyse.
- Installer le porte-échantillon ou la pastille de KBr dans le compartiment de l'échantillon du spectromètre

II.6. Méthodologie expérimentale de la synthèse du biodiesel :

Le processus de synthèse du biodiesel impliquait la transestérification de l'huile avec le méthanol comme réactif alcoolique, en utilisant l'hydroxyde de potassium (KOH) comme catalyseur. Afin d'optimiser le rendement de la réaction de transestérification, une approche d'optimisation classique a été utilisée. Cela consistait à varier systématiquement et à optimiser les conditions de quatre paramètres clés : le rapport de masse huile/méthanol, la masse de catalyseur, la température de réaction et la durée de réaction. En ajustant et en affinant chaque paramètre de manière systématique, nous cherchions à identifier les conditions optimales qui maximiseraient l'efficacité de conversion et le rendement de la production de biodiesel. Ce processus d'optimisation étape par étape, en faisant varier un facteur à la fois, nous a permis d'évaluer l'impact de chaque paramètre individuellement, garantissant que le protocole final de synthèse reposait sur un ensemble de conditions robustes et scientifiquement optimisées.

II.6.1. Procédure :

Pour commencer, préparez une quantité déterminée d'huile végétale dans un ballon tricol de 250 ml. Dans un autre récipient, préparez un mélange de méthanol et de KOH. Ensuite, chauffez le mélange d'huile végétale dans le ballon tricol de 250 ml placé dans un bain-marie équipé d'un réfrigérant (figure II-12). Veillez à maintenir la température de réaction souhaitée constante. Une fois que l'huile a atteint la température désirée, ajoutez lentement le mélange de méthanol et de KOH dans le ballon tricol de 250 ml. Assurez-vous de verser avec précaution pour éviter les projections. Ensuite, mettez en place le reflux en plaçant le réfrigérant sur le ballon tricol de 250 ml pour chauffer la réaction tout en évitant la perte de composés volatils. Maintenez le reflux pendant la durée spécifiée, en surveillant la température pour qu'elle reste constante. Une fois la réaction terminée, procédez aux étapes suivantes du processus de purification du biodiesel.

Les paramètres clés de la réaction de transestérification du biodiesel, ainsi que leurs plages de valeurs, sont présentés dans le tableau II-10 :

Tableau II-9. Points expérimental des paramètres pour l'optimisation de la réaction de transestérification.

Paramètre	Points Expérimental
Rapport massique	1/2 - 1/4 - 1/6 - 1/8
Masse du catalyseur	0.5 - 1 - 1.5 - 2 (g)
Température	40 - 50 - 60 - 70 °C
Temps de réaction	30 - 60 - 90 - 120 min

Le rendement de la réaction R (%) se calcule par la formule suivante, ayant les masses de la phase Biodiesel séparée et la masse d'huile utilisée :

$$\mathbf{R}(\%) = \frac{\mathbf{m_{Biodiesel}}}{\mathbf{m_{huile}}} \times \mathbf{100}$$

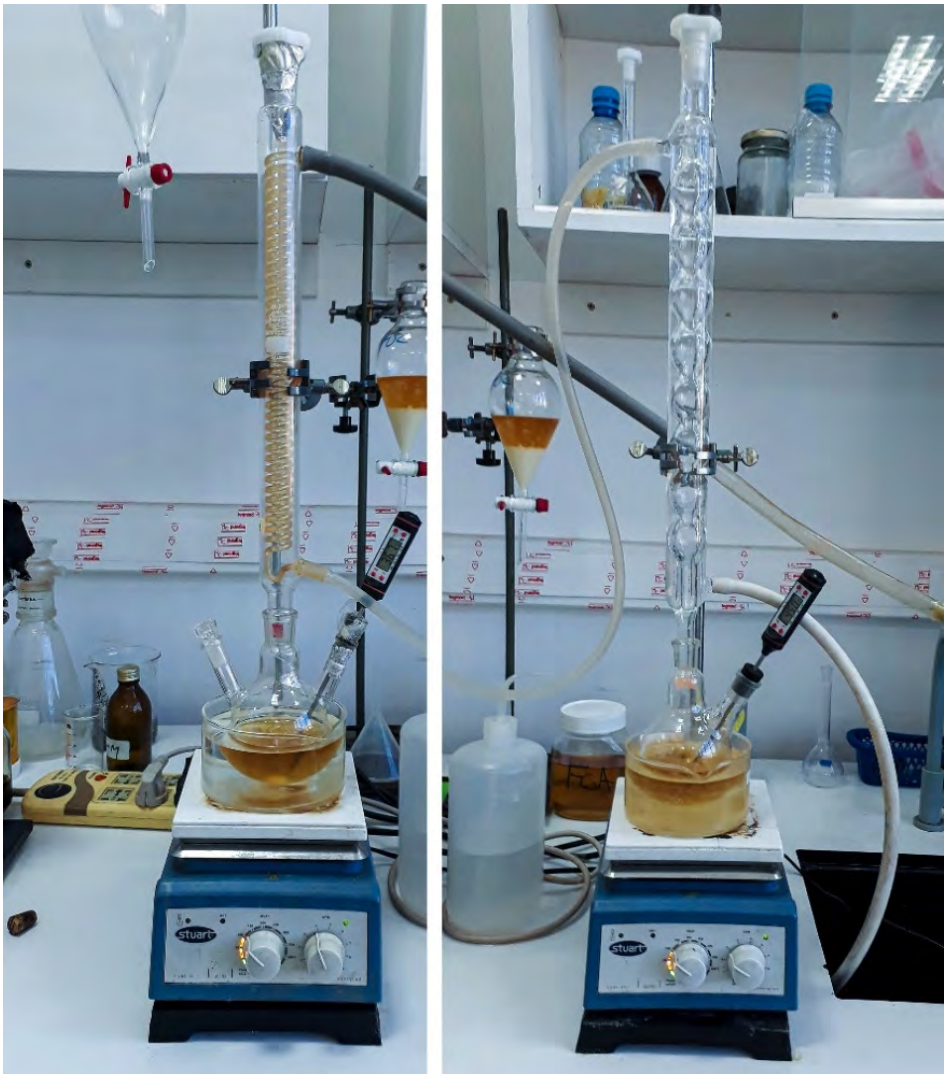


Figure II-12. Montage de la réaction de transestérification.

II.6.2. Décantation :

Après l'achèvement de la réaction de transestérification, l'étape suivante consiste à procéder à la décantation afin de séparer le biodiesel de la glycérine. Le mélange réactionnel est soigneusement transféré dans une ampoule à décanter (figure II-13), permettant ainsi la séparation naturelle des différents composants en fonction de leur densité. L'ampoule à décanter est ensuite laissé au repos pendant une période de 24 heures, assurant un temps suffisant pour une séparation complète. Pendant cette période, la gravité provoque l'accumulation de la glycérine plus dense au fond de l'ampoule, tandis que le biodiesel forme une couche distincte sur le dessus. Cette période de décantation permet d'éliminer efficacement les impuretés restantes et facilite la collecte de biodiesel pur en vue de son traitement ultérieur.



Figure II-13. Séparation des phases glycérol et biodiesel.

II.6.3. Lavage :

Dans l'étape suivante, une fois que la glycérine a été retirée, de l'eau est ajoutée pour laver le biodiesel. Ce processus de lavage aide à éliminer tout catalyseur homogène restant et tout excès d'alcool pouvant être présent avec les esters. La quantité d'eau utilisée pour le lavage ne doit pas dépasser 20% de la masse initiale de l'huile avant l'estérification.

Il est important de veiller à un mélange adéquat pendant le processus de lavage afin de faciliter l'élimination des impuretés. Un mélange minutieux aide à séparer la phase ester de la phase aqueuse, améliorant ainsi la purification du biodiesel. Il est essentiel d'obtenir une séparation claire entre le biodiesel et l'eau après le lavage afin d'obtenir un biodiesel de haute qualité. Pour cela, le mélange est laissé à reposer dans l'ampoule à décanter pendant 24 heures supplémentaires (figure II-14).

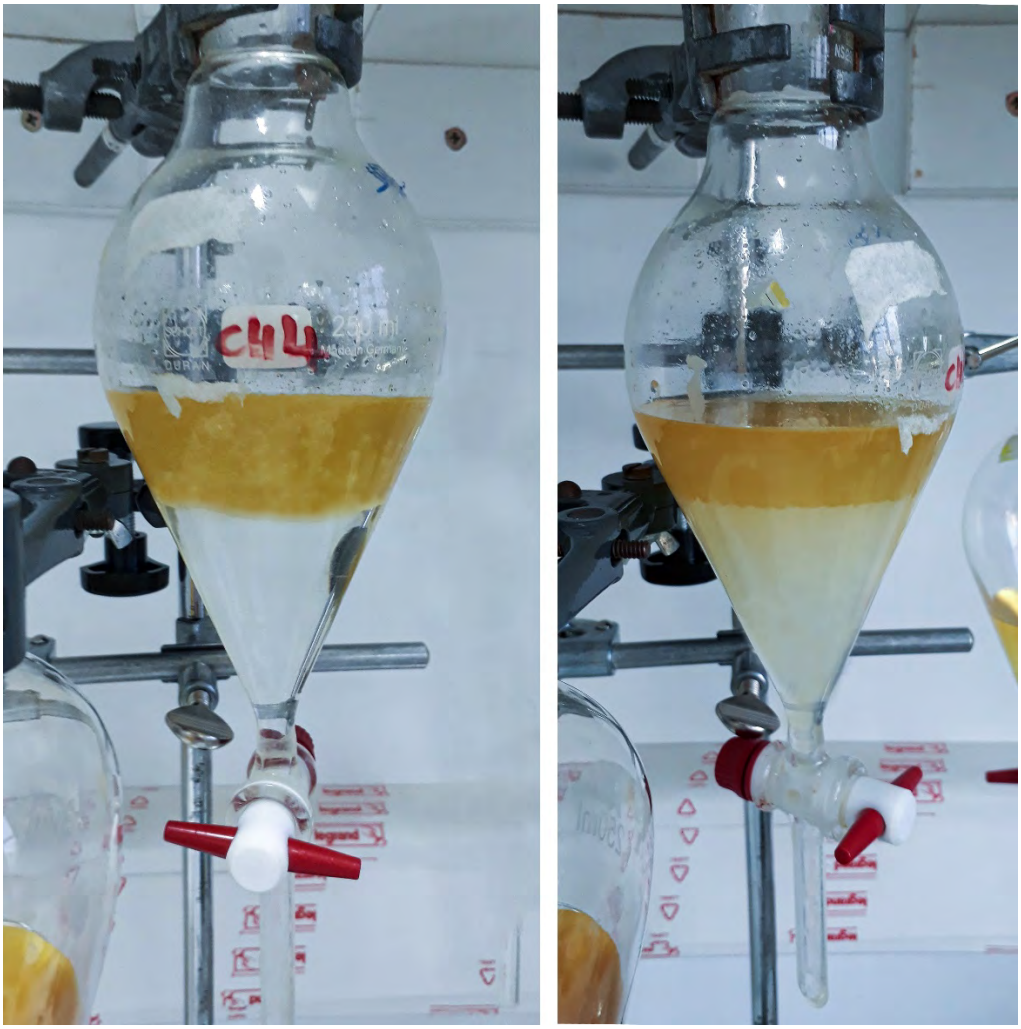


Figure II-14. Lavage de biodiesel.

II.6.4. Séchage :

Après l'étape de lavage, le biodiesel peut présenter une légère turbidité en raison de la présence résiduelle d'eau. Pour éliminer la teneur en eau et obtenir une clarification, un agent de séchage tel que le sulfate de magnésium (MgSO4) est ajouté. L'agent de séchage agit comme un dessiccant, absorbant efficacement l'eau du biodiesel. Le biodiesel est soigneusement mélangé avec l'agent de séchage afin d'assurer un contact maximal et une élimination efficace de l'eau. Le mélange est ensuite laissé en repos pendant une période spécifique pour permettre à l'agent de séchage d'absorber l'eau de manière efficace.

Une fois le processus de séchage terminé, le mélange de biodiesel est filtré pour séparer et éliminer le sulfate de magnésium (MgSO4) à l'aide de papier filtre (figure II-15).



Figure II-15. Dispositif de filtration.

II.7. Caractérisation du biodiesel :

II.7.1. Densité :

Voir II.5.1.1. Caractérisation physico-chimique.

II.7.2. Viscosité :

Voir II.5.1.2. Caractérisation physico-chimique.

II.7.3. Indice de réfraction :

Voir II.5.1.3. Caractérisation physico-chimique.

II.7.4. Point de trouble, point d'écoulement :

Voir II.5.1.4. Caractérisation physico-chimique.

II.7.5. Indice d'acide :

Voir II.5.2.1. Caractérisation physico-chimique.

II.7.6. Indice d'iode :

Voir II.5.1.4. Caractérisation physico-chimique.

II.8. Tests spécifiques :

II.8.1. Test de 3/27 :

Le test 3-27 détermine la solubilité du biodiesel dans le méthanol. Le biodiesel pur se dissolve complètement sans laisser de résidu. L'huile végétale pure reste non soluble, formant deux phases distinctes. Les mono- et diglycérides se dissolvent partiellement, mais le méthanol se sature avec eux et ne peut pas les dissoudre davantage. Le test permet de détecter la présence excessive d'huile végétale et de glycérides dans le biodiesel.

II.8.1.1. Matériel :

- Flacon d'échantillonnage
- Seringue de 30 ml et de 10 ml

II.8.1.2. Mode opératoire :

Procédure : Mesurer 27 ml de méthanol et ajouter dans un petit pot d'échantillon. Mesurer 3 ml d'échantillon de biodiesel 1 et ajouter dans le pot. Fermer hermétiquement le pot et agiter vigoureusement. Laisser reposer pendant 15 minutes. Répéter la procédure pour l'échantillon 2. Après 15 minutes, prendre le pot d'échantillon en l'inclinant à un angle de 45° et observer attentivement le fond pour rechercher de petites gouttelettes de glycérine (figure II-16). Une présence plus importante de glycérine indiquerait une réaction moins complète du biodiesel et une qualité de carburant inférieure, tandis qu'une absence de glycérine témoignerait d'un biodiesel de très haute qualité [115].

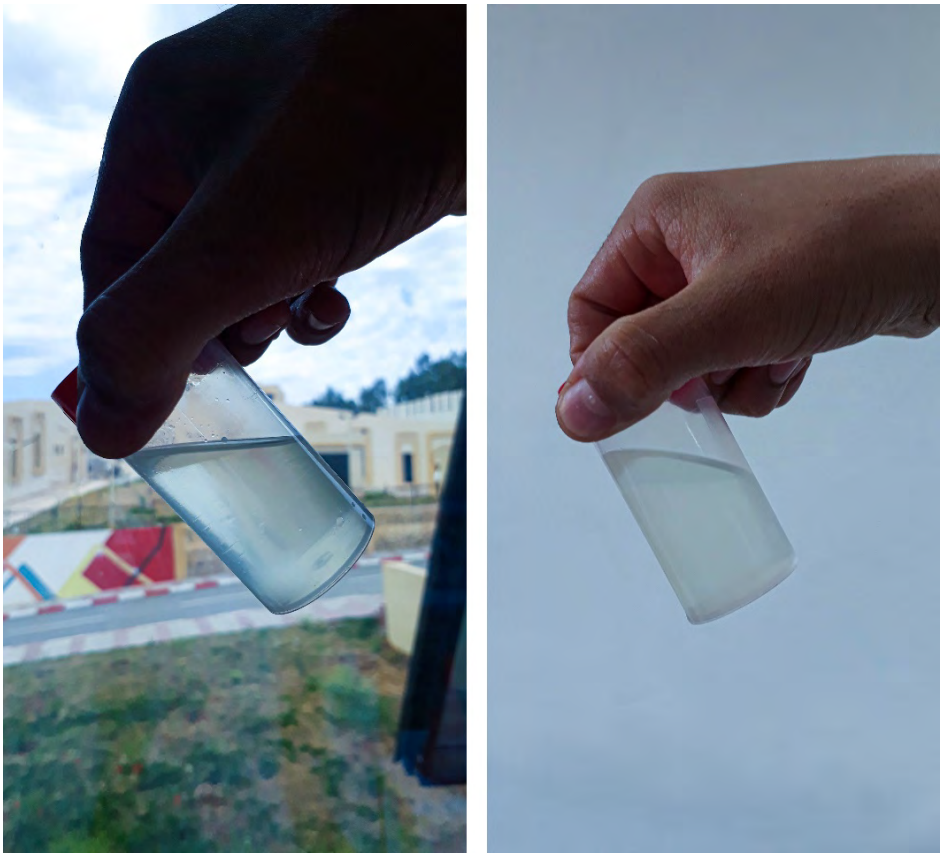


Figure II-16. Test de 3/27.

II.8.2. Test de flamme :

le test de coton fournit une indication de base de l'inflammabilité du biodiesel.

II.8.2.1. Matériel :

- Échantillon de biodiesel
- Coton
- Surface ininflammable (comme une assiette en céramique ou un plateau en métal)
- Source de flamme (comme un briquet ou une allumette)
- Équipement de sécurité (comme des gants et des lunettes de protection)

II.8.2.2. Procédure :

- Assurez-vous de disposer de l'équipement de sécurité nécessaire, notamment des gants et des lunettes de protection, pour manipuler des substances inflammables.
- Prélevez un petit échantillon de biodiesel à tester.
- Placez un coton à proximité de l'échantillon.

- Imbibez le coton de biodiesel, en le laissant absorber le carburant.
- Placez délicatement le coton imbibé de biodiesel sur une surface ininflammable, telle qu'une assiette en céramique ou un plateau en métal (figure II-17).
- Préparez la source de flamme, comme un briquet ou une allumette.
- Allumez le coton en mettant la source de flamme en contact avec celui-ci. Faites preuve de prudence et manipulez la source de flamme de manière responsable.
- Observez le comportement de la flamme.
- Notez les caractéristiques suivantes :

- Facilité d'allumage : Le coton s'enflamme-t-il facilement ?
- Flamme soutenue : La flamme continue-t-elle à brûler de manière constante ?
- Intensité de la flamme : La flamme est-elle forte ou faible ?
- Durée : Combien de temps la flamme dure-t-elle avant de s'éteindre ?

- Répétez le test en utilisant de nouveaux échantillons de biodiesel si nécessaire.
- Éliminez correctement le coton imbibé de biodiesel et nettoyez la zone de test.

III . Résultats et discussion

III.1. Caractérisation physico-chimique des huiles :

L'un des principaux inconvénients de l'utilisation de l'huile de cuisson usagée (HCU) comme matière première dans la production de biodiesel réside dans la présence de composants indésirables tels que les acides gras libres (FFA), l'eau et les impuretés solides [116,117]. La présence d'eau dans l'échantillon d'huile entraîne souvent une hydrolyse, tandis qu'une teneur élevée en FFA conduit à une saponification. Ces réactions entraînent inévitablement une diminution du rendement en biodiesel [118].

Dans cette étude, l'huile provenant d'un restaurant, classifiée comme huile usagée, a été caractérisée afin d'évaluer l'efficacité du prétraitement. Plusieurs paramètres clés ont été mesurés, notamment la valeur d'acide, la valeur de saponification, l'indice de réfraction, la valeur de peroxyde, la densité et la viscosité. Ces mesures ont été prises avant et après le processus de traitement, qui consistait en une adsorption à l'aide de marc de café. En comparant les valeurs avant et après le traitement, nous avons cherché à évaluer l'impact du processus d'adsorption sur les propriétés de l'huile.

Les résultats de cette caractérisation sont présentés dans le Tableau III-1, qui illustre les valeurs mesurées pour chaque paramètre.

Tableau III-1. Caractéristiques physico-chimiques des huiles avant et après traitement [119,120,121]**.**

Paramètre	Avant le Traitemen	Après le Traitement
Indice de réfraction	1.4745	1.4761
Indice de saponification	187.23	180.221
Indice d'acide	0.448	0.24805
Indice de peroxyde	3.85	3.57
Densité	0.929	0.921
Viscosité cinématique	41.632	40

Le processus de traitement a entraîné des réductions notables de la densité, de la valeur acide et de la valeur de saponification. Ces changements indiquent une amélioration de la qualité globale de l'huile .

III.1.1. Densité :

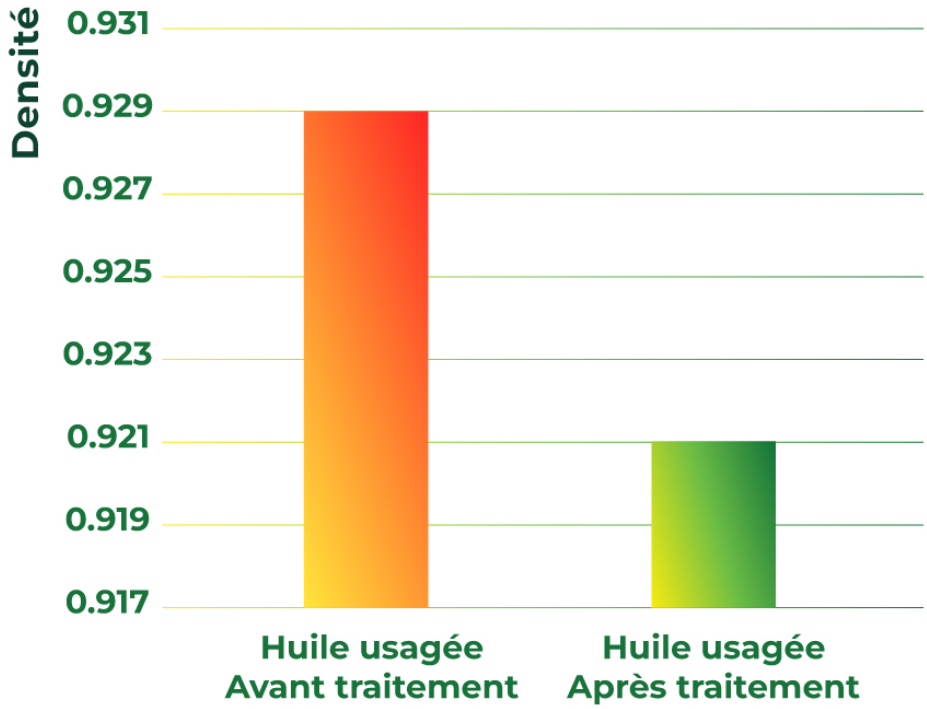


Figure III-1. Densité d'huile après et avant adsorption.

À partir du Figure III-1, il est possible de constater que la densité de l'huile avant traitement était plus élevée que celle de l'huile après traitement. L'huile collectée avait subi plusieurs cycles de friture, ce qui a entraîné différentes réactions en présence d'eau et d'oxygène. Cela pourrait expliquer la densité plus élevée observée avant le traitement. Cependant, suite au processus de traitement, une diminution de la densité a été observée. Ces résultats sont cohérents avec ceux rapportés dans de nombreuses sources de littérature [122]. Cette diminution pourrait être attribuée à l'adsorption de certaines impuretés spécifiques, telles que des polymères, par le marc de café. Le processus d'adsorption aurait probablement joué un rôle dans l'élimination de ces impuretés, entraînant une légère réduction de la densité.

III.1.2. Indice d'acide :

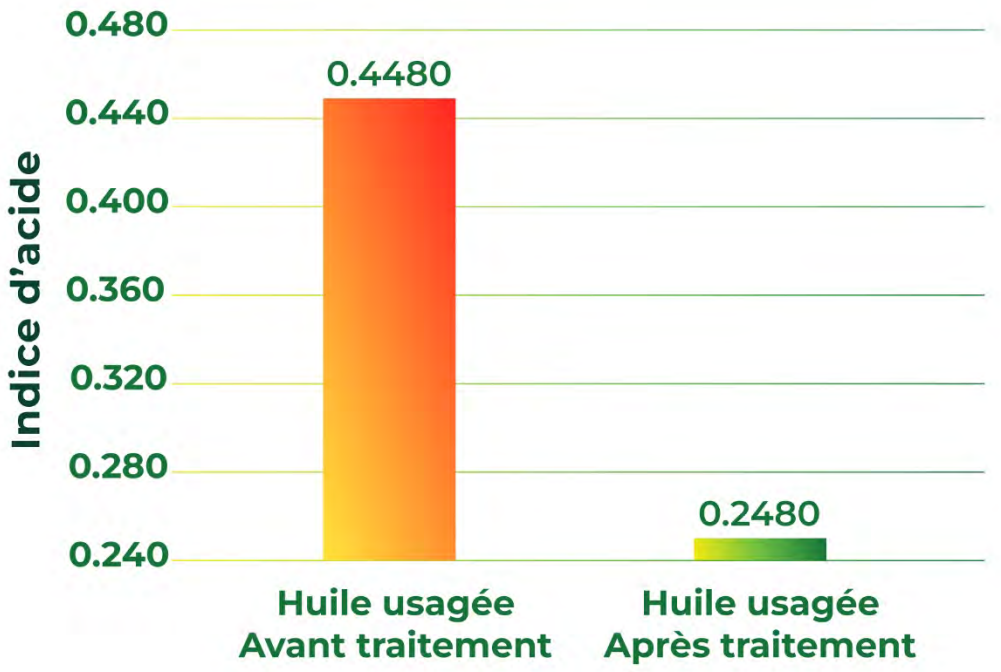


Figure III-2. Indice d'acide d'huile après et avant adsorption.

Le procédé de traitement a entraîné une réduction significative de la valeur acide de l'huile végétale. Cette diminution indique une réduction de la concentration d'acides gras libres présents dans l'huile. Des teneurs élevées en acides dans les huiles végétales peuvent avoir une incidence négative sur la qualité et la stabilité du biodiesel produit. Par conséquent, la réduction de la valeur acide après le traitement est bénéfique. Le processus de traitement impliquait probablement l'élimination ou la conversion des acides gras libres, ce qui donnait une valeur acide plus faible et une composition plus favorable pour la synthèse du biodiesel.

III.1.3. Indice de saponification :

La valeur de saponification est une indication du poids moléculaire moyen des acides gras présents dans l'huile. Une plus faible valeur de saponification suggère une diminution du poids moléculaire moyen, indiquant une plus grande pureté et une meilleure qualité de l'huile. Le procédé de traitement a probablement entraîné l'élimination des impuretés et des composés indésirables, ce qui a entraîné une réduction de la valeur de saponification.

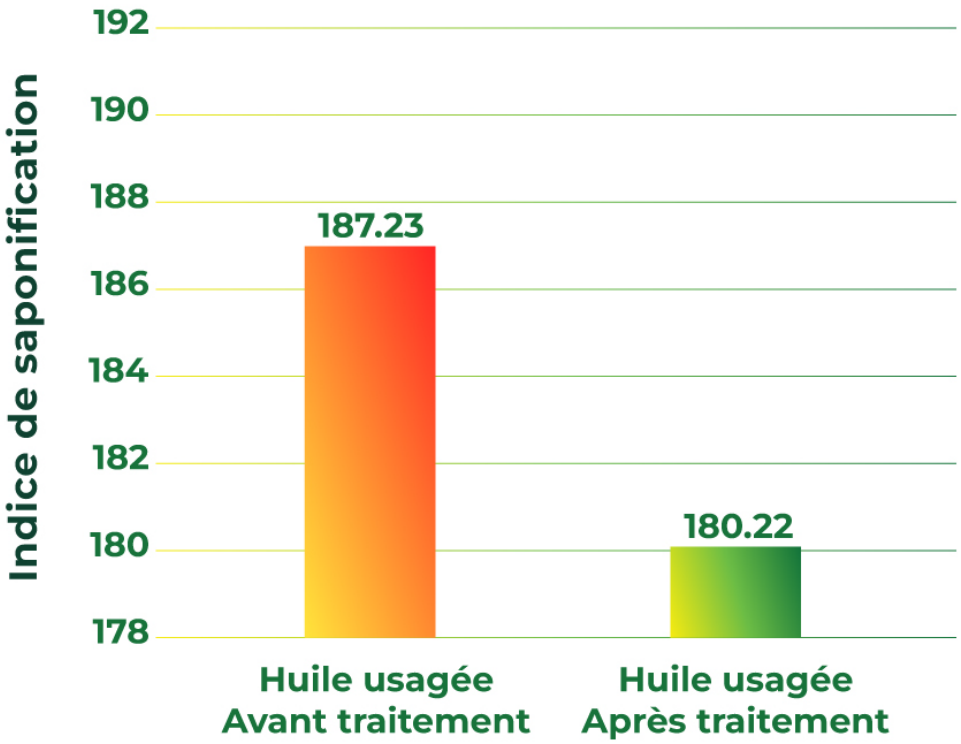


Figure III-3. Indice de saponification d'huile après et avant adsorption.

III.2. Optimisation de la production de biodiesel :

L'optimisation de la production de biodiesel revêt une importance capitale pour garantir un rendement élevé et une qualité optimale. Dans le cadre de cette étude, nous avons entrepris d'analyser les effets de quatre facteurs clés sur la réaction de production de biodiesel. Ces facteurs, à savoir le rapport de masse, le temps de réaction, la température et la masse du catalyseur, jouent un rôle déterminant dans le processus. Par une approche méthodique basée sur la variation sélective de chaque facteur, tout en maintenant les autres paramètres constants, nous avons pu évaluer l'impact de chacun d'entre eux sur la production de biodiesel. Les résultats obtenus permettent d'approfondir notre compréhension de l'influence de ces facteurs et d'identifier les conditions optimales pour une production de biodiesel performante.

III.2.1. Effet du rapport massique alcool/huile :

Nous avons procédé à la manipulation du premier facteur clé : le rapport de masse entre l'huile et le méthanol. Nous avons réalisé des expériences en variant ce rapport à quatre points spécifiques : 1/2, 1/4, 1/6 et 1/8. Les autres paramètres, tels que le temps de réaction fixé à 60 minutes, la température maintenue à 50 °C et une masse de catalyseur de 1

gramme, ont été maintenus constants pendant ces essais. Ces conditions expérimentales rigoureusement contrôlées nous ont permis d'obtenir des résultats significatifs, qui sont présentés dans le tableau III-2 et la figure III-4.

Tableau III-2. Influence des différents rapports de masse sur le rendement en biodiesel.

$m_{huile}/m_{methanol}$	Rendement	
	1er essai	2e essai
1/2	84.765	84.713
1/4	90.241	91.219
1/6	89.288	88.970
1/8	83.052	82.424

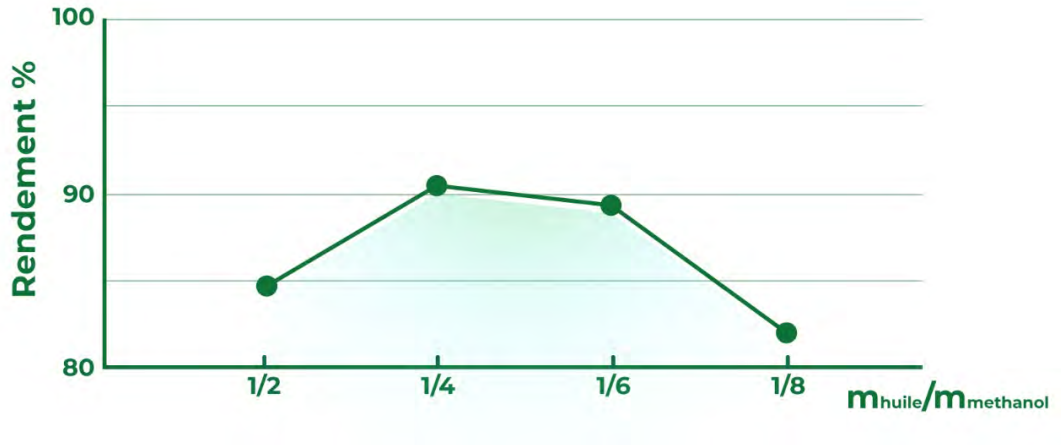


Figure III-4.Relation entre le rapport de masse et le rendement en biodiesel.

L'analyse des résultats met en évidence l'impact du rapport de masse sur le rendement de biodiesel. Nous constatons une variation du rendement en fonction du rapport de masse utilisé. En particulier, nous observons qu'un rapport de masse de 1/4 conduit au rendement le plus élevé parmi les valeurs testées. Ce point correspond à l'optimum de production de biodiesel dans notre étude.

Les résultats du facteur de rapport de masse dans notre étude correspondent étroitement aux résultats rapportés dans d'autres auteurs.

III.2.2. Effet de la masse du catalyseur :

Après avoir déterminé le rapport de masse optimal de 1/4 dans le premier facteur, nous avons ensuite étudié l'impact du deuxième facteur : la masse de catalyseur. En maintenant le rapport de masse fixé à sa valeur optimale, nous avons fait varier la masse de catalyseur tout en maintenant un temps de réaction de 60 minutes et une température de 50 °C. Les différentes masses de catalyseur examinées étaient de 0,5 gramme, 1 gramme, 1,5 gramme et 2 grammes. Les résultats obtenus à partir de ces expériences sont présentés dans le tableau III-3 et la figure III-3.

Tableau III-3.Évaluation de différentes masses de catalyseur sur le rendement en biodiesel.

La masse du catalyseur (g)	Rendement	
	1er essai	2e essai
0.5	92.345	93.477
1	90.241	91.314
1.5	86.601	88.187
2	85.197	85.987

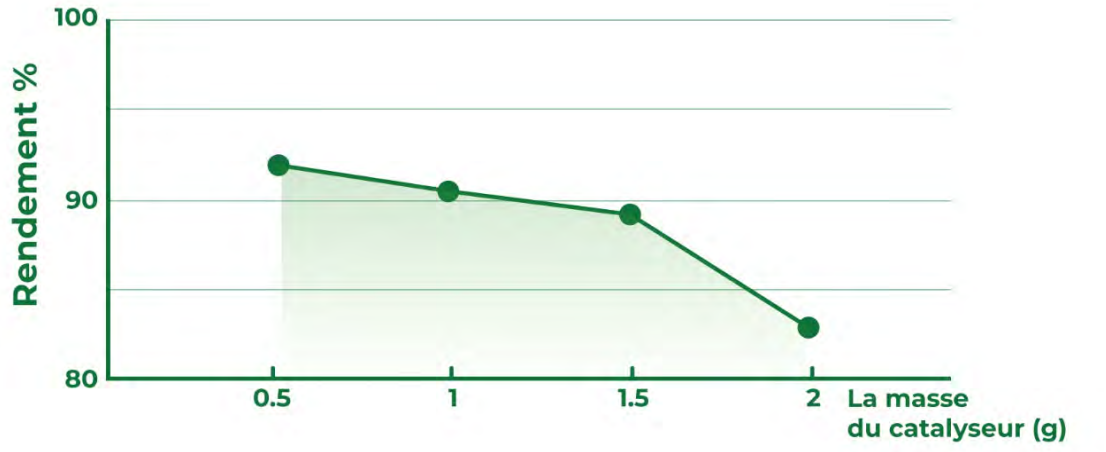


Figure III-5.Relation entre la masse du catalyseur et le rendement en biodiesel.

Les résultats obtenus ont démontré une tendance à la baisse du rendement de la réaction à mesure que la quantité de catalyseur augmentait. Le rendement le plus élevé a été observé avec 0,5 gramme de catalyseur (93,477%), Ces résultats sont cohérents avec ceux rapportés dans de nombreuses sources de littérature [123]. tandis qu'une augmentation progressive de la quantité de catalyseur a entraîné une diminution du rendement, atteignant 85% avec 2 grammes de catalyseur. L'ajout excessif de catalyseur entraîne la formation d'une émulsion, ce qui augmente la viscosité et favorise la formation de gels. Cela entrave la séparation de la glycérine et réduit ainsi le rendement apparent en esters [123]. Ainsi, ces résultats mettent en évidence l'importance de la quantité optimale de catalyseur, avec un point optimal identifié à 0,5 gramme de KOH.

III.2.3. Effet de la température :

Nous passons maintenant au troisième facteur, qui consiste à faire varier la température de la réaction. Ayant déjà optimisé les deux premiers facteurs, nous pouvons maintenant prendre en compte leurs points optimaux respectifs. La température a été modifiée à quatre niveaux différents : 40°C, 50°C, 60°C et 70°C, tout en maintenant le rapport de masse à sa valeur optimale de 1/4 et la masse de catalyseur à 0,5 gramme, qui a été déterminée comme optimale. Les résultats obtenus à partir de ces expériences sont présentés dans le tableau III-4 et la figure III-6, illustrant l'influence de la température sur le processus de production de biodiesel.

Tableau III-4. Analyse des différentes températures sur le rendement en biodiesel.

Température °C	Rendement	
	1er essai	2e essai
40	89.600	89.904
50	93.344	93.782
60	89.025	88.876
70	84.325	84.667

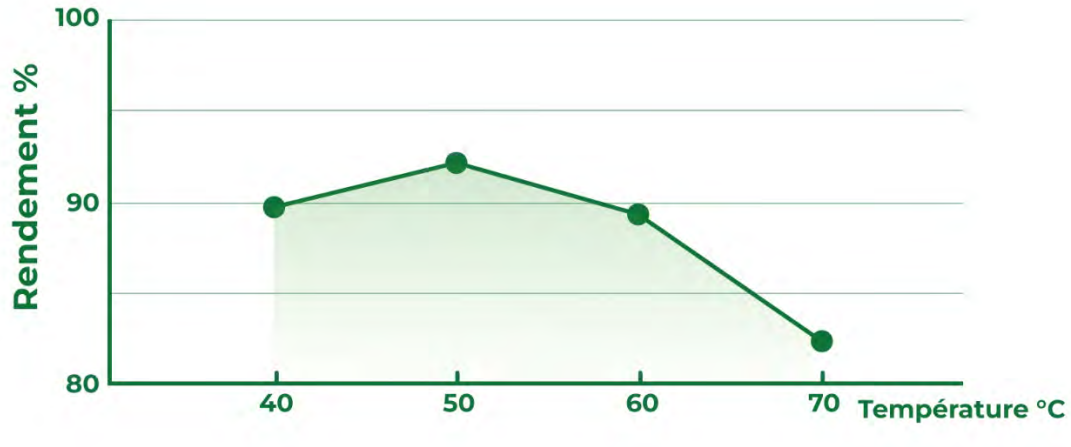


Figure III-6. Relation entre la température et le rendement en biodiesel.

Les résultats obtenus ont révélé une corrélation significative entre la température et le rendement de la réaction. À une température de 40°C, le rendement de biodiesel était de 89%, indiquant une réaction relativement efficace. Cependant, à mesure que la température augmentait à 50°C, le rendement a atteint son optimum avec un taux remarquable de 93%, Ces résultats sont cohérents avec ceux rapportés dans plusieurs sources de littérature [123]. démontrant une amélioration significative de la conversion des triglycérides en esters méthyliques. Au-delà de cette température optimale, le rendement a commencé à diminuer progressivement, atteignant 89% à 60°C et 84% à 70°C.

Lorsque la température de réaction atteint ou dépasse le point d'ébullition du méthanol (68 °C), le méthanol se vaporise et forme de nombreuses bulles, ce qui peut entraver la progression de la réaction [117].

III.2.4. Effet du temps de réaction :

Le quatrième et dernier facteur examiné dans cette étude est le temps de réaction, qui fait référence à la durée du processus de transestérification. Tout en maintenant le rapport de masse, la masse de catalyseur et la température à leurs points optimaux respectifs, le temps de réaction a été varié pour étudier son impact sur le rendement en biodiesel. Quatre durées de réaction différentes ont été testées : 30 minutes, 60 minutes, 90 minutes et 120 minutes.

Tableau III-5.Impact des temps de réaction variables sur le rendement en biodiesel.

Temps de réaction (min)	Rendement	
	1er essai	2e essai
30	91.745	91.006
60	93.564	93.450
90	89.128	88.655
120	87.838	87.987

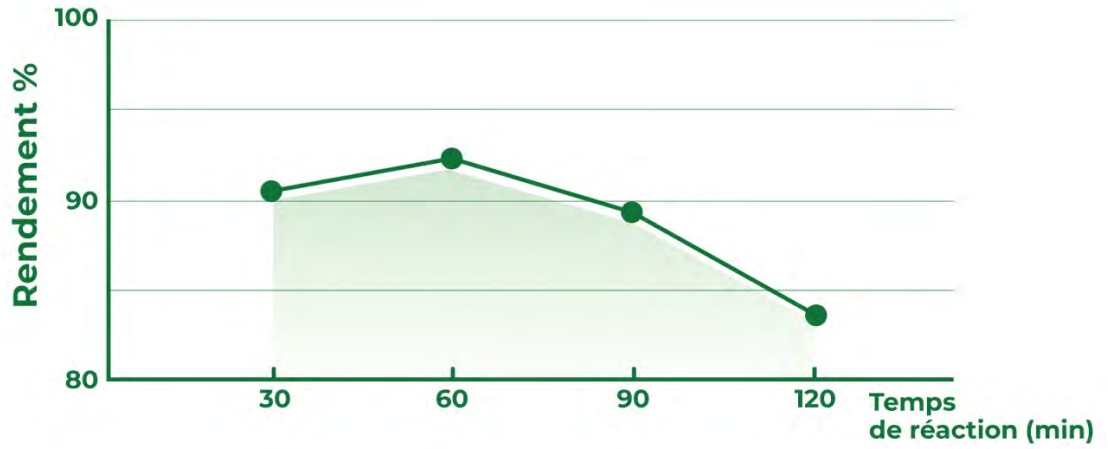


Figure III-7.Relation entre le temps de réaction et le rendement en biodiesel.

Les résultats ont révélé une tendance claire dans la relation entre le temps de réaction et le rendement en biodiesel. À la durée de réaction la plus courte de 30 minutes, le rendement en biodiesel a été mesuré à 91 %. À mesure que le temps de réaction augmentait à 60 minutes, il y a eu une amélioration significative du rendement, atteignant 93 %. Cependant, au-delà de ce point, on observe une diminution du rendement, avec un rendement de 89 % observé à 90 minutes et une baisse supplémentaire à 87 % à 120 minutes.

Ces résultats suggèrent qu'il existe un temps de réaction optimal pour atteindre un rendement élevé en biodiesel. Dans ce cas, le temps de réaction optimal a été trouvé à 60 minutes, où le rendement a atteint sa valeur maximale. La valeur obtenue pour le temps de réaction est pratiquement la même que celle rapportée dans la littérature, avec un temps de 60 minutes. Prolonger le temps de réaction au-delà de ce point optimal a entraîné des rendements décroissants. Il est donc important de contrôler soigneusement le temps de réaction pour maximiser l'efficacité de la production de biodiesel, Un temps de réaction insuffisant entraîne une conversion incomplète, tandis que des temps de réaction excessivement longs favorisent les réactions d'hydrolyse facilitées par la présence d'eau [124].

Après avoir étudié les quatre facteurs clés de réaction - le rapport de masse, la masse de catalyseur, la température et le temps de réaction - et en optimisant chaque paramètre, nous avons obtenu les points optimaux correspondants. Les résultats de cette étude sont

résumés dans le tableau ci-dessous, qui présente les valeurs optimales de chaque facteur et le rendement en biodiesel correspondant.

Tableau III-6. Conditions optimales pour la production du biodiesel à partir d'une huile végétale usagée.

Paramètre	Point Optimal
Rapport massique	1/4
La masse du catalyseur	0.5 (g)
La température	50°C
Temps de réaction	60 min

Il est important de noter que ces résultats sont basés sur les conditions et les variables spécifiques de cette étude, et peuvent varier en fonction des conditions réelles de production.

III.3. Caractérisation physico-chimique du biodiesel :

La caractérisation du biodiesel est une étape cruciale pour évaluer la qualité du produit final et déterminer sa compatibilité avec différentes applications. Ce processus implique l'évaluation des propriétés physico-chimiques du biodiesel et leur comparaison avec des normes internationales telles que l'ASTM et l'EN. En caractérisant le biodiesel, nous pouvons examiner des paramètres clés tels que la viscosité, la densité, et la valeur acide, entre autres(Tableau III-7). Ces propriétés fournissent des informations sur les performances du carburant, sa stabilité et sa conformité aux exigences réglementaires. La comparaison avec les normes établies garantit que le biodiesel répond aux critères de qualité nécessaires pour une utilisation sûre et efficace dans diverses industries et secteurs.

Tableau III-7. Propriétés physicochimiques du biodiesel.

Paramètre	Biodiesel	Pétrodiesel	Biodiesel (Norme ASTM D 6751)	Biodiesel (Norme EN 14214:2012)
Indice de réfraction	1.456	-	1.460 - 1.480	1.460 - 1.480
Point d'ecoulment (°C)	-7	-7 max	-	-
Indice d'acide (mg/g)	0.19	-	0.5 max	0.5 max
Indice d'iode	119.24	-	120 max	120 max
Densité (g/cm³)	0.892	0.810-0.860	-	0.860-0.900
Viscosité cinématique (mm²/s)	4.63	1.9-3.8	1.9-6	3.5-5
Point de trouble (°C)	1.8	-	-	Selon l'emplacement et la saison

Les résultats obtenus (présentés dans le tableau III-7) mettent en évidence la production d'un biodiesel de qualité, dont les propriétés physico-chimiques sont comparables à celles du biodiesel conforme à la norme EN 14214 et du biodiesel selon la norme ASTM D 6751. Ces résultats témoignent de la conformité du biodiesel produit aux normes internationales en matière de qualité et de spécifications physiques. La viscosité, la densité, et d'autres paramètres clés du biodiesel se situent dans les plages acceptables définies par ces normes, confirmant ainsi l'efficacité de notre processus de production pour obtenir un biodiesel de haute qualité répondant aux exigences internationales. De plus, les résultats de l'étude expérimentale fournissent des informations précieuses sur les effets de la réaction de transestérification sur les propriétés physico-chimiques de l'huile et sa transformation en biodiesel, comme le montrent les données présentées dans le tableau III-1 (propriétés de l'huile usagée) et le tableau III-7 (propriétés du biodiesel). Ces résultats confirment la réalisation réussie de l'objectif principal de la réaction, qui consiste à modifier les propriétés de l'huile afin de produire un biodiesel adapté à différentes applications, tout en préservant des performances optimales et en évitant des effets indésirables sur les moteurs et autres utilisations. L'efficacité et la fiabilité du processus de transestérification sont ainsi démontrées, permettant une intégration aisée du biodiesel de haute qualité dans les infrastructures existantes et garantissant ses performances optimales dans diverses applications.

III.3.1. Densité :

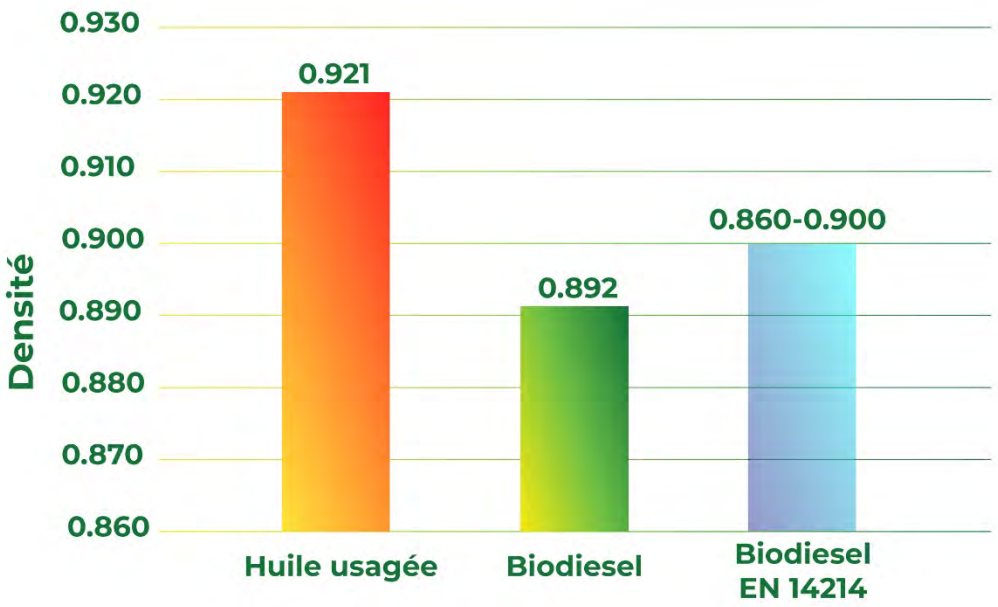


Figure III-8. Variation de densité entre l'huile végétale et son biodiesel.

En se basant sur les résultats et la Figure III-8, il est évident que la réaction de transestérification a réussi à produire un biodiesel avec une densité plus faible par rapport à l'huile végétale usagée. Cette réduction de densité offre plusieurs avantages dans l'utilisation du carburant, notamment une amélioration de l'efficacité de combustion, une meilleure atomisation et une meilleure dispersion dans l'air, ainsi qu'une amélioration de l'écoulement et de la distribution du carburant dans le système moteur.[125] Ces avantages contribuent à une performance optimale du moteur en améliorant la combustion du carburant, en réduisant les émissions et en minimisant les problèmes liés au carburant. Dans l'ensemble, la modification observée de la densité met en évidence l'impact positif de la réaction sur les propriétés du carburant, aboutissant à un biocarburant plus léger et mieux adapté pour une performance optimale du moteur.

III.3.2. Viscosité :

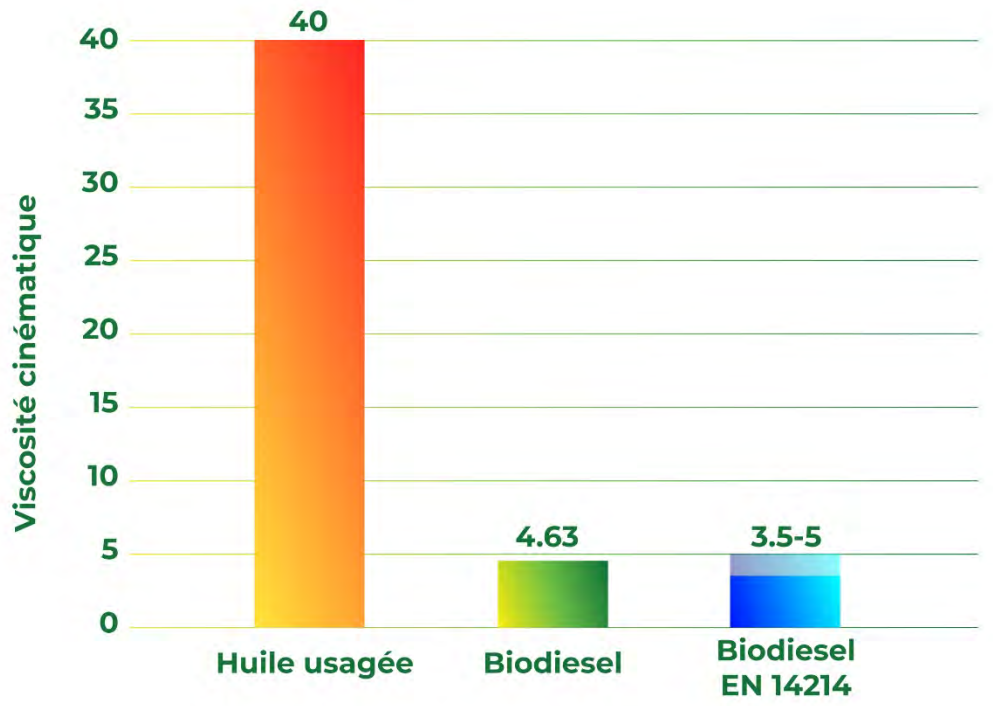


Figure III-9. Variation de la viscosité entre l'huile végétale usagée et son biodiesel.

L'un des inconvénients les plus connus de l'utilisation de l'huile végétale comme carburant est sa viscosité élevée [126]. Cependant, notre étude, illustrée dans la Figure III-9 et soutenue par les résultats obtenus, révèle que la réaction de transestérification a réussi à atténuer ce problème en réduisant la viscosité de l'huile. Cette diminution de la viscosité est particulièrement significative, car la viscosité joue un rôle essentiel dans les performances des carburants, notamment dans les moteurs. Une performance optimale du moteur nécessite une plage de viscosité adaptée pour assurer une atomisation, une combustion et une lubrification efficaces des composants du moteur.[125,127] Par conséquent, la diminution observée de la viscosité obtenue grâce à la réaction constitue une réalisation importante et représente un objectif majeur dans le domaine de la production de biodiesel [128].

III.3.3. Point d'écoulement :

Sur la base des résultats présentés dans le Tableau III-7, notre étude démontre que le biodiesel obtenu présente un point d'écoulement conforme aux normes spécifiées. Cette caractéristique est extrêmement avantageuse pour l'utilisation du carburant. Un faible point

d'écoulement garantit de meilleures propriétés d'écoulement à basse température, permettant un démarrage en douceur du moteur et un fonctionnement optimal dans les climats froids. De plus, il améliore la stabilité du carburant en prévenant la formation de cristaux de cire, réduisant ainsi le risque d'obstruction des conduites de carburant. Le faible point d'écoulement observé dans notre biodiesel met en évidence sa qualité et sa pertinence en tant qu'option de carburant fiable [125].

III.3.4. Comparaison des Spectres IR :

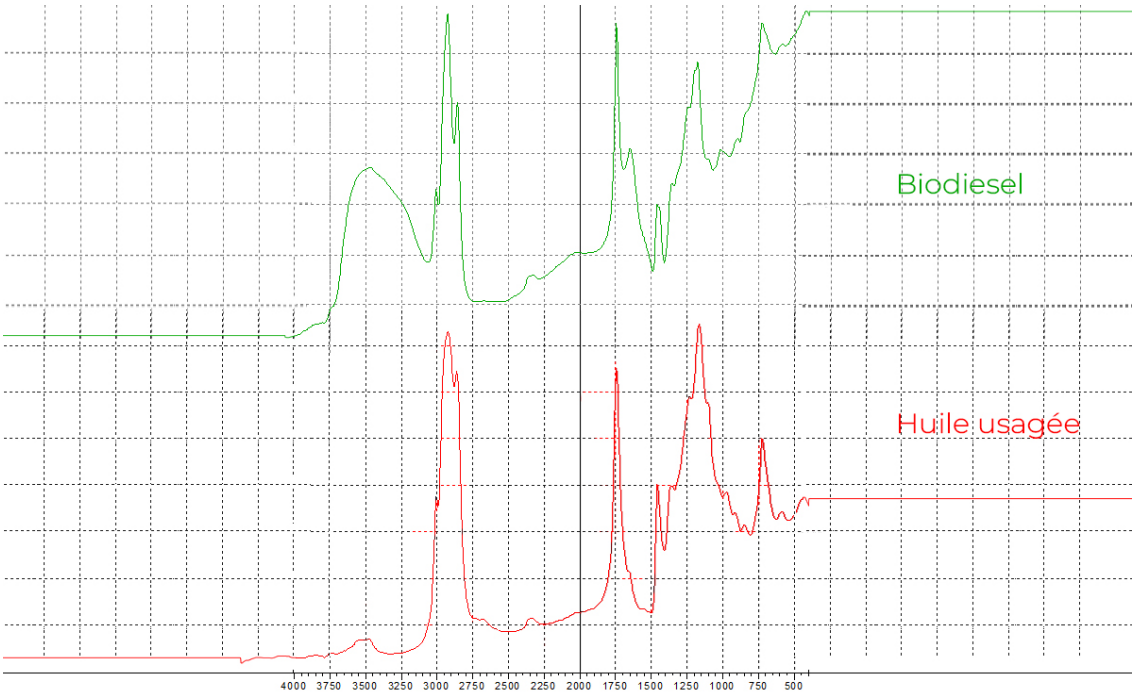


Figure III-10. Spectres FTIR d'huile usée et de son ester méthylique.

Tableau III-8. Régions des spectres d'huile usagée et de biodiesel.

Section	Assignment	Huile usagée	Biodiesel	Réference
3250-3850	O-H stretching	Absent	Présent	[129]
3000-2750	l'étirement symétrique CH2 et l'étirement asymétrique CH3 et CH2	Présent	Présent	[130]
1650-1750	C ═O stretch	Présent	Présent	[131]
1370-1400	Groupes O-CH2 dans le groupe glycérol de TG, DG et MG	Présent	Absent	[129]

L'analyse des spectres FTIR de la matière première (huile usagée) et du biodiesel révèle des informations importantes sur leur composition chimique et leurs différences structurales. Les spectres ont été obtenus à l'aide d'une technique infrarouge à gamme moyenne (MIR). Interprétons les spectres en comparant les pics observés dans différentes régions :

1. Dans la plage de 3250 à 3850 cm^-1, correspondant aux vibrations de stretching O-H, un pic intense est observé dans le spectre du biodiesel, indiquant la présence de groupes hydroxyle. En revanche, ce pic est absent dans le spectre de l'huile usagée.

2. En passant à la plage de 3000 à 2750 cm^-1, qui correspond aux vibrations de stretching symétrique et asymétrique des groupes CH2 et CH3, des pics sont présents à la fois dans le spectre du biodiesel et dans celui de l'huile usagée. Ces pics indiquent la présence de chaînes alkylées dans les deux substances.

3. La plage de 1650 à 1750 cm^-1 correspond aux vibrations de stretching C=O. Ici, des pics sont observés dans les spectres à la fois du biodiesel et de l'huile usagée, suggérant la présence de groupes ester dans les deux substances.

4. Enfin, dans la plage de 1370 à 1400 cm^-1, correspondant aux groupes O-CH2 du groupe glycérol des triglycérides (TG), des diglycérides (DG) et des monoglycérides (MG), un pic est détecté uniquement dans le spectre de l'huile usagée. Ce pic indique la présence de glycérol dans la matière première, qui est absent dans le biodiesel.

En comparant ces régions spectrales, nous pouvons observer les différences entre la matière première (huile usagée) et le biodiesel. La présence de pics dans des régions spécifiques signifie la formation de nouvelles liaisons chimiques et la conversion des triglycérides en esters lors du processus de transestérification. L'absence de certains pics dans le spectre du biodiesel indique l'élimination réussie du glycérol, un sous-produit de la réaction. Cette analyse spectrale confirme les changements chimiques qui se produisent lors de la production de biodiesel et fournit des informations précieuses sur la composition et la qualité du produit final.

III.3.5. Tests spécifiques :

III.3.5.1. Test de 3/27 :

Le test 3/27, a été réalisé sur le biodiesel obtenu à partir des conditions de réaction optimisées. Les résultats du test ont révélé une solution claire et monophasée, sans présence visible de phases supplémentaires. Cette absence de phases distinctes, notamment l'absence de phase glycérol, indique la réussite complète de la réaction de transestérification. Cela suggère que la conversion des triglycérides en FAMEs a été réalisée avec un haut degré de succès, confirmant ainsi l'efficacité de la réaction. L'observation d'une solution homogène renforce davantage la bonne qualité du processus de conversion. Ces résultats valident les conditions de réaction optimisées.

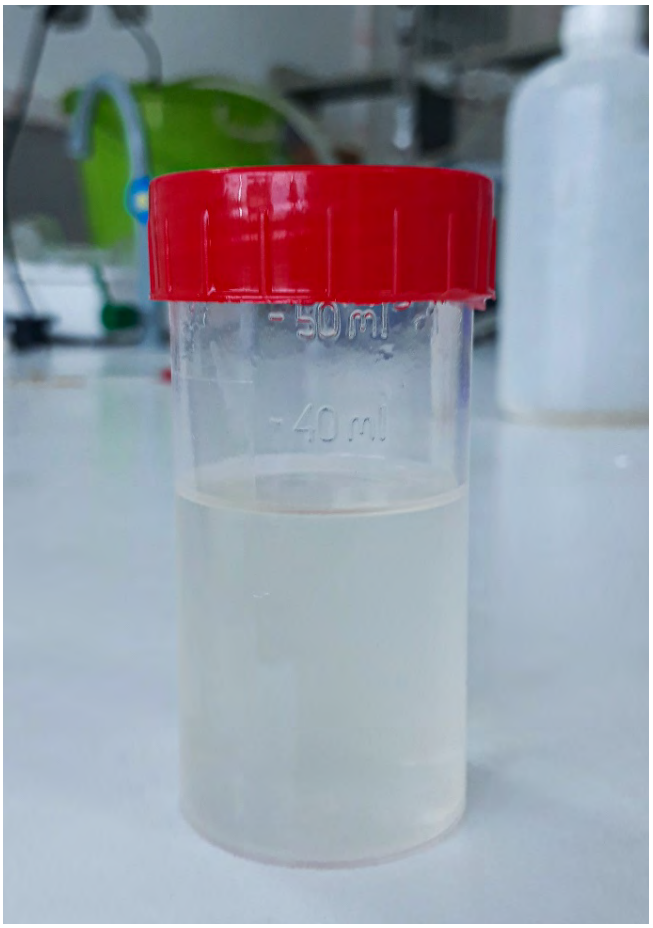


Figure III-11.Test de 3/27.

III.3.5.2. Test de flamme :

Les résultats obtenus lors de l'expérience de combustibilité réalisée sur l'échantillon de biodiesel sont les suivants : La boule de coton imbibée de biodiesel s'est enflammée facilement, indiquant sa combustibilité. La flamme a présenté une intensité significative, atteignant une hauteur d'environ 15 cm, et a perduré pendant une durée prolongée. Ces observations suggèrent que le biodiesel présente des caractéristiques favorables de combustibilité, car il soutient une combustion soutenue avec une flamme forte et durable. De telles propriétés sont souhaitables pour une utilisation efficace et fiable du biodiesel en tant que source de carburant.



Figure III-12. Test de flamme.

Les résultats résumés de toutes nos expériences sont présentés dans le tableau suivant.

Tableau III-9. Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux.

CONDITIONS OPTIMALES DE LA SYNTHESE DE BIODIESEL		CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES PRODUITS DE DEPART ET FINAL		
		Paramètre	Huile usagée	Biodiesel
Rapport massique $m_{huile}/m_{Méthanol}$	1/4	Indice de réfraction	1.476	1.456
Masse de catalyseur (KOH) (g)	0.5	Point d'ecoulment (°C)	-	-7
Température (°C)	50	Indice d'acide (mg/g)	0,248	0.19
Temps de contact (minutes)	60	Indice d'iode	-	119.24
Agitation magnétique (rpm)	300	Densité (g/cm³)	0.921	0.892
Temps de décantation (heure)	24	Viscosité cinématique (mm^2/s)	40	4.63
Eau de lavage (mL)	25	Point de trouble(°C)	-	1.8
Rendement Optimal (%)	93	Indice de peroxyde	3.57	-
		Indice de Saponfication	180.221	-

Conclusion générale :

La valorisation de l'huile usagée à travers la synthèse de biodiesel permet de répondre à deux objectifs essentiels. Tout d'abord, elle contribue à trouver des solutions à la crise énergétique en remédiant au manque de ressources en énergies fossiles et en contournant la complexité et les coûts élevés des procédés traditionnels d'obtention de carburants. De plus, cette démarche vise à faire face à la crise environnementale engendrée d'une part par la pollution due aux hydrocarbures et aux émissions de gaz à effet de serre, et d'autre part par la gestion complexe des importantes quantités d'huile alimentaire usagée. En valorisant cette huile à travers la synthèse de biodiesel, on contribue à résoudre ces problématiques majeures tout en favorisant un avenir plus durable.

Le problème de la valorisation des déchets alimentaires a été traité en utilisant l'huile usagée comme matière première pour la production de biodiesel. Le processus comprenait des étapes de prétraitement, notamment la filtration, le chauffage et l'adsorption, qui ont empêché efficacement les réactions indésirables et amélioré les propriétés physico-chimiques de l'huile usagée.

Le processus d'optimisation a révélé les facteurs clés influençant la production de biodiesel, tels que le rapport de masse, la quantité de catalyseur, le temps de réaction et la température. En identifiant les points optimaux pour ces facteurs (rapport de masse : 1/4, temps de réaction : 60 min, température : 50°C, quantité de catalyseur : 0,5 gramme), un rendement élevé de 93 % a été obtenu.

La caractérisation du biodiesel obtenu à partir de la réaction a démontré que l'huile usagée est effectivement une matière première adaptée à la synthèse du biodiesel. Les propriétés physico-chimiques du biodiesel se sont révélées comparables aux normes EN et ASTM, ce qui indique son potentiel d'utilisation commerciale.

De plus, des perspectives et des axes de recherche ont été identifiés. Il est recommandé d'explorer la détermination des paramètres énergétiques liés à la combustion, tels que l'indice de cétane et le pouvoir calorifique. De même, l'analyse des paramètres de composition tels que les taux de glycérol et les sels, ainsi que les paramètres de volatilité tels que le point d'éclair et la pression de vapeur de Reid, permettrait de mieux comprendre les propriétés du biodiesel.

Par ailleurs, les propriétés écologiques du biodiesel, notamment la teneur en soufre, la teneur en cendres et la teneur en méthanol, devraient être davantage étudiées. En explorant la valorisation des sous-produits, tels que le glycérol, des avantages économiques et environnementaux supplémentaires peuvent être réalisés.

En conclusion, cette étude a démontré la faisabilité de la production de biodiesel à partir d'huile usagée et a mis en évidence son potentiel en tant que source d'énergie durable. Les résultats contribuent au domaine de l'énergie renouvelable et offrent des perspectives sur la valorisation des déchets alimentaires.

Liste des references :

1. Demirbas A. Biodiesel: A realistic fuel alternative for diesel engines. Springer London, 2008.

2. Fridleifsson IB. Geothermal energy for the benefit of the people. 2001.

3. EIA (Energy Information Administration). Monthly Energy Review. http://www.eia.doe.gov/emeu/mer/contents.html 2006.

4. Hall D. Biomass energy in industrialised countries-a view of the future. 1997.

5. Gnanaprakasam A, Sivakumar VM, Surendhar A, Thirumarimurugan M, Kannadasan T. Recent Strategy of Biodiesel Production from Waste Cooking Oil and Process Influencing Parameters: A Review. Journal of Energy 2013; 2013: 926392.

6. Lee RA, Lavoie J-M. From first- to third-generation biofuels: Challenges of producing a commodity from a biomass of increasing complexity. Animal Frontiers 2013; 3: 6–11.

7. Lavoie J-M, Beauchet R, Berberi V, Chornet M. Biorefining Lignocellulosic Biomass via the Feedstock Impregnation Rapid and Sequential Steam Treatment. In: Bernardes MA dos S, editor. Biofuel's Engineering Process Technology. Rijeka: IntechOpen, 2011: Ch. 29.

8. Brennan L, Owende P. Biofuels from microalgae—A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2010; 14: 557–577.

9. Chen CY, Yeh KL, Aisyah R, Lee DJ, Chang JS. Cultivation, photobioreactor design and harvesting of microalgae for biodiesel production: A critical review. Bioresour Technol 2011; 102: 71–81.

10. Kiran Shinde. Biodiesel production under ultrasound and homogeneous catalysts. 2017.

11. The Royal Society. Sustainable Biofuel: Prospects and Challenges. 2008.

12. Abdalla BK, Oshaik FOA. Base-transesterification process for biodiesel fuel production from spent frying oils. Agricultural Sciences 2013; 04: 85–88.

13. Kumar Gupta V, Tuohy MG. Biofuel and Biorefinery Technologies Volume 8 Series editors. 2019.

14. Knothe G. Biodiesel and renewable diesel: A comparison. Progress in Energy and Combustion Science 36 2010 364–373.

15. Taher H, Nashef E, Anvar N, Al-Zuhair S. Enzymatic production of biodiesel from waste oil in ionic liquid medium. Biofuels 2017; 10: 463–472.

16. Ma F, Clements LD, Hanna MA. Biodiesel Fuel from Animal Fat. Ancillary Studies on Transesterification of Beef Tallow†. Ind Eng Chem Res 1998; 37: 3768–3771.

17. Patil PD, Deng S. Optimization of biodiesel production from edible and non-edible vegetable oils. Fuel 2009; 88: 1302–1306.

18. Leung DYC, Wu X, Leung MKH. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. Appl Energy 2010; 87: 1083–1095.

19. Koh MY, Tinia TI. A review of biodiesel production from Jatropha curcas L. oil. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2011; 15: 2240–2251.

20. Ma F, Hanna MA. Biodiesel production: a review. Bioresour Technol 1999; 70: 1–15.

21. Schwab AW, Bagby MO, Freedman B. Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. Fuel 1987; 66: 1372–1378.

22. Abbaszaadeh A, Ghobadian B, Omidkhah MR, Najafi G. Current biodiesel production technologies: A comparative review. Energy Convers Manag 2012; 63: 138–148.

23. Mohan D, Pittman CU, Steele PH. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. Energy and Fuels 2006; 20: 848–889.

24. Yusuf NNAN, Kamarudin SK, Yaakub Z. Overview on the current trends in biodiesel production. Energy Convers Manag 2011; 52: 2741–2751.

25. Maher KD, Bressler DC. Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. Bioresour Technol 2007; 98: 2351–2368.

26. Lima DG, Soares VCD, Ribeiro EB *et al.* Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils. J Anal Appl Pyrolysis 2004; 71: 987–996.

27. Barnwal BK, Sharma MP. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2005; 9: 363–378.

28. Akoh CC, Chang SW, Lee GC, Shaw JF. Enzymatic Approach to Biodiesel Production. J Agric Food Chem 2007; 55: 8995–9005.

29. Ranganathan SV, Narasimhan SL, Muthukumar K. An overview of enzymatic production of biodiesel. Bioresour Technol 2008; 99: 3975–3981.

30. Ghaly AE, Dave D, Brooks MS, Budge S. Production of biodiesel by enzymatic transesterification. Am J Biochem Biotechnol 2010; 6: 54–76.

31. Freedman B, Pryde EH, Mounts TL. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. J Am Oil Chem Soc 1984; 61: 1638–1643.

32. Noureddini H, Zhu D. Kinetics of transesterification of soybean oil. JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society 1997; 74: 1457–1463.

33. Marchetti JM, Miguel VU, Errazu AF. Techno-economic study of different alternatives for biodiesel production. Fuel Processing Technology 2008; 89: 740–748.

34. Freedman B, Butterfield RO, Pryde EH. Transesterification kinetics of soybean oil 1. J Am Oil Chem Soc 1986; 63: 1375–1380.

35. Diasakou M, Louloudi A, Papayannakos N. Kinetics of the non-catalytic transesterification of soybean oil. Fuel 1998; 77: 1297–1302.

36. Ejikeme PM, Anyaogu ID, Ejikeme CL *et al.* Catalysis in Biodiesel Production by Transesterification Processes-An Insight. J Chem 2010; 7: 1120–1132.

37. Graille J, Lozano P, Pioch D, Geneste P. Essais pilotes d'alcoolyse d'huiles végétales avec des catalyseurs naturels pour la production de carburants diesels. Oléagineux 1986;

38. Ejikeme PM, Egbuonu ACC, Anyaogu ID, Eze VC. Fatty Acid Methyl Esters of Melon Seed Oil: Characterisation for Potential Diesel Fuel Application. 2011 https://papers.ssrn.com/abstract=3965365 (24 March 2023, date last accessed).

39. Graille J, Lozano P, Pioch D, Geneste P, Guida A. Esters méthyliques ou éthyliques comme carburant diesel de substitution. Oléagineux 1982;

40. Ponde DE, Deshpande VH, Bulbule VJ, Sudalai A, Gajare AS. Selective Catalytic Transesterification, Transthiolesterification, and Protection of Carbonyl Compounds over Natural Kaolinitic Clay. Journal of Organic Chemistry 1998; 63: 1058–1063.

41. Taft RW, Newman MS, Verhoek FH. The Kinetics of the Base-catalyzed Methanolysis of Ortho, Meta and Para Substituted l-Menthyl Benzoates. J Am Chem Soc 1950; 72: 4511–4519.

42. Meher LC, Vidya Sagar D, Naik SN. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2006; 10: 248–268.

43. Martin Mittelbach, Claudia Remschmidt. Biodiesel: The Comprehensive Handbook. 2004;

44. Kwon EE, Yi H, Jeon YJ. Mechanistic investigation into water tolerance of non-catalytic biodiesel conversion. Appl Energy 2013; 112: 388–392.

45. Nikiema J, Heitz M. Le biodiesel. II. Production — une synthèse. Canadian Journal of Civil Engineering 2008; 35: 107–117.

46. Encinar JM, González JF, Rodríguez-Reinares A. Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization. Fuel Processing Technology 2007; 88: 513–522.

47. Meher LC, Naik SN, Das LM. Methanolysis of Pongamia pinnata (karanja) oil for production of biodi esel. CSIR 2004;

48. Vicente G, Martínez M, Aracil J. Optimisation of integrated biodiesel production. Part I. A study of the biodiesel purity and yield. Bioresour Technol 2007; 98: 1724–1733.

49. Marchetti JM, Miguel VU, Errazu AF. Possible methods for biodiesel production. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2007; 11: 1300–1311.

50. Jeong GT, Park DH, Kang CH *et al.* Production of biodiesel fuel by transesterification of rapeseed oil. Applied Biochemistry and Biotechnology - Part A Enzyme Engineering and Biotechnology 2004; 114: 747–758.

51. Zhang Y, Dubé MA, McLean DD, Kates M. Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. Bioresour Technol 2003; 90: 229–240.

52. Haïdara AO. Valorisation d'une huile végétale tropicale : l'huile de pourghère. 1996 https://savoirs.usherbrooke.ca/handle/11143/984 (3 April 2023, date last accessed).

53. Johnson DT, Taconi KA. The glycerin glut: Options for the value-added conversion of crude glycerol resulting from biodiesel production. Environmental Progress 2007; 26: 338–348.

54. Berrios M, Skelton RL. Comparison of purification methods for biodiesel. Chemical Engineering Journal 2008; 144: 459–465.

55. Veljković VB, Stamenković OS, Tasić MB. The wastewater treatment in the biodiesel production with alkali-catalyzed transesterification. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2014; 32: 40–60.

56. Jaruwat P, Kongjao S, Hunsom M. Management of biodiesel wastewater by the combined processes of chemical recovery and electrochemical treatment. Energy Convers Manag 2010; 51: 531–537.

57. Siles JA, Gutiérrez MC, Martín MA, Martín A. Physical–chemical and biomethanization treatments of wastewater from biodiesel manufacturing. Bioresour Technol 2011; 102: 6348–6351.

58. Cao P, Dubé MA, Tremblay AY. Methanol recycling in the production of biodiesel in a membrane reactor. Fuel 2008; 87: 825–833.

59. Islam MN, Islam MN, Beg MRA. The fuel properties of pyrolysis liquid derived from urban solid wastes in Bangladesh. Bioresour Technol 2004; 92: 181–186.

60. Bala B. Studies on biodiesels from transformation of vegetable oils for diesel engines. Energy Education Science and Technology 2005; 15: 1.

61. Prakash CB. A critical review of biodiesel as a transportation fuel in Canada. Global Change Strategies International Incorporated, 1998.

62. Alleman TL, McCormick RL, Christensen ED, Fioroni G, Moriarty K, Yanowitz J. Biodiesel Handling and Use Guide (Fifth Edition). United States, 2016.

63. The Endress+Hauser Group, http://www.au.endress.com/. http://www.au.endress.com (29 March 2023, date last accessed).

64. Morin O, Pagès-Xatart-Parès X. Huiles et corps gras végétaux : ressources fonctionnelles et intérêt nutritionnel. Oléagineux, Corps gras, Lipides 2012; 19: 63–75.

65. Hollebone BP. Oil Physical Properties. In: Handbook of Oil Spill Science and Technology. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc, 2015: 37–50.

66. Song C. Chemistry of Diesel Fuels. 1st ed CRC Press, 2000.

67. Radovanovic M, Venderbosch RH, Prins W, van Swaaij WPM. Some remarks on the viscosity measurement of pyrolysis liquids. Biomass Bioenergy 2000; 18: 209–222.

68. Demirbaş A. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. Energy Convers Manag 2003; 44: 2093–2109.

69. Baroutian S, Aroua MK, Raman AAA, Sulaiman NMN. Density of Palm Oil-Based Methyl Ester. J Chem Eng Data 2008; 53: 877–880.

70. Gooch JW. Vegetable Oil. In: Encyclopedic Dictionary of Polymers. New York, NY: Springer New York, 2011: 790–790.

71. Gunstone FD. Vegetable oils in food technology : composition, properties and uses. 2011;

72. Wang QJ, Chung YW. Vegetable Oil. Encyclopedia of Tribology 2013; 3971–3971.

73. Schuchardt U, Sercheli R, Vargas RM. Transesterification of vegetable oils: a review. J Braz Chem Soc 1998; 9.

74. Goering CE, Schwab AW, Daugherty MJ, Pryde EH, Heakin AJ. Fuel Properties of Eleven Vegetable Oils. Transactions of the ASAE 1982; 25: 1472–1477.

75. Schmidt K, Van Gerpen J. The Effect of Biodiesel Fuel Composition on Diesel Combustion and Emissions. 1996.

76. Alias NI, Jayakumar JK, Zain SM. Characterization of waste cooking oil for biodiesel production. Jurnal Kejuruteraan 1: 79–83.

77. Canakci M. The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks. Bioresour Technol 2007; 98: 183–190.

78. Demirbas A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. Prog Energy Combust Sci 2005; 31: 466–487.

79. Fritsch CW. Measurements of frying fat deterioration: A brief review. J Am Oil Chem Soc 1981; 58: 272–274.

80. MOREIRA R, PALAU J, SUN X. SIMULTANEOUS HEAT and MASS TRANSFER DURING the DEEP FAT FRYING of TORTILLA CHIPS. J Food Process Eng 1995; 18: 307–320.

81. Perkins EG. Formation of non-volatile decomposition products in heated fats and oils. Food technology, INST FOOD TECHNOLOGISTS SUITE 300 221 N LASALLE ST, CHICAGO, IL 60601-1291 1967, 611-.

82. Casimir C. Akoh, David B. Min. Food Lipids : Chemistry, Nutrition, and Biotechnology. CRC Press, 2002.

83. Wessels H. Results of a collaborative study on determination of polar compounds in frying fats. Pure and Applied Chemistry 1983; 55: 1381–1385.

84. J. Pokorny. Flavor chemistry of deep fat frying in oil. In: M D.B., S T.H. (eds): Flavor Chemistry of Lipid Foods. American Oil Chemists' Society 1989;

85. Warner K, Neff WE, Byrdwell WC, Gardner HW. Effect of Oleic and Linoleic Acids on the Production of Deep-Fried Odor in Heated Triolein and Trilinolein. J Agric Food Chem 2001; 49: 899–905.

86. Neff WE, Warner K, Byrdwell WC. Odor significance of undesirable degradation compounds in heated triolein and trilinolein. J Am Oil Chem Soc 2000; 77: 1303–1314.

87. Arroyo R, Cuesta C, Garrido-Polonio C, López-Varela S, Sánchez-Muniz FJ. High-performance size-exclusion chromatographic studies on polar components formed in sunflower oil used for frying. J Am Oil Chem Soc 1992; 69: 557–563.

88. Chung K-H, Kim J, Lee K-Y. Biodiesel production by transesterification of duck tallow with methanol on alkali catalysts. Biomass Bioenergy 2009; 33: 155–158.

89. El-Mashad HM, Zhang R, Avena-Bustillos RJ. A two-step process for biodiesel production from salmon oil. Biosyst Eng 2008; 99: 220–227.

90. Nagle N, Lemke P. Production of methyl ester fuel from microalgae. Appl Biochem Biotechnol 1990; 24–25: 355–361.

91. Chisti Y. Biodiesel from microalgae. Biotechnol Adv 2007; 25: 294–306.

92. Minowa T, Yokoyama S, Kishimoto M, Okakura T. Oil production from algal cells of Dunaliella tertiolecta by direct thermochemical liquefaction. Fuel 1995; 74: 1735–1738.

93. Ginzburg B-Z. Liquid fuel (oil) from halophilic algae: A renewable source of non-polluting energy. Renew Energy 1993; 3: 249–252.

94. Milne TA, Evans RJ, Nagle N. Catalytic conversion of microalgae and vegetable oils to premium gasoline, with shape-selective zeolites. Biomass 1990; 21: 219–232.

95. Yang J, Xu M, Zhang X, Hu Q, Sommerfeld M, Chen Y. Life-cycle analysis on biodiesel production from microalgae: Water footprint and nutrients balance. Bioresour Technol 2011; 102: 159–165.

96. Yan Y. Biodiesel. In: Encyclopedia of Food Grains. Elsevier, 2016: 245–250.

97. Natural Resources Canada. Biodiesel. 2020 https://natural-resources.canada.ca/energy-efficiency/transportation-alternative-fuels/alternative-fuels/biofuels/biodiesel/3509.

98. Knothe G, Sharp CA, Ryan TW. Exhaust Emissions of Biodiesel, Petrodiesel, Neat Methyl Esters, and Alkanes in a New Technology Engine†. Energy and Fuels 2005; 20: 403–408.

99. Mudge SM, Pereira G. Stimulating the Biodegradation of Crude Oil with Biodiesel Preliminary Results. Spill Science & Technology Bulletin 1999; 5: 353–355.

100. Schumacher LG, Borgelt SC, Fosseen D, Goetz W, Hires WG. Heavy-duty engine exhaust emission tests using methyl ester soybean oil/diesel fuel blends. Bioresour Technol 1996; 57: 31–36.

101. Piskorz J, Radlein D. Determination of biodegradation rates of bio-oil by respirometry. Fast pyrolysis of biomass: a handbook 1999; 119–134.

102. Renewables 2017 : Global Status Report. .

103. Naylor RL, Higgins MM. The political economy of biodiesel in an era of low oil prices. Renewable and Sustainable Energy Reviews 77 2017 695–705.

104. OECD-FAO Agricultural Outlook. 2016.

105. International Organization for Standardization. Crude petroleum and liquid petroleum products — Laboratory determination of density — Hydrometer method (ISO Standard No. 3675). 1998 https://www.iso.org/standard/26326.html.

106. International Organization for Standardization. Plastics — Determination of apparent viscosity using a single cylinder type rotational viscometer method (ISO Standard No. 2555). 2018 https://www.iso.org/standard/70023.html.

107. Refractive index | Definition & Equation | Britannica. https://www.britannica.com/science/refractive-index (10 May 2023, date last accessed).

108. Refractive Index (Index of Refraction) | Nikon's MicroscopyU. https://www.microscopyu.com/microscopy-basics/refractive-index-index-of-refraction (10 May 2023, date last accessed).

109. International Organization for Standardization. Animal and vegetable fats and oils — Determination of acid value and acidity (ISO Standard No. 660). 2020 https://www.iso.org/standard/75594.html.

110. International Organization for Standardization. Animal and vegetable fats and oils — Determination of saponification value (ISO Standard No. 3657). 2020 https://www.iso.org/standard/71268.html.

111. International Organization for Standardization. Animal and vegetable fats and oils — Determination of peroxide value — Iodometric (visual) endpoint determination (ISO Standard No. 3960). 2017 https://www.iso.org/standard/78380.html.

112. International Organization for Standardization. Animal and vegetable fats and oils — Determination of iodine value (ISO Standard No. 3961). 2018 https://www.iso.org/standard/71868.html.

113. Jeong G-T, Park D-H, Kang C-H *et al.* Production of Biodiesel Fuel by Transesterification of Rapeseed Oil. Appl Biochem Biotechnol 2004; 114: 747–758.

114. DALLEMAGNE G. Fluides hydrauliques - Méthodes d'analyse. Ref : TIP152WEB - 'Fonctions et composants mécaniques' 2003;

115. Utah Biodiesel Supply. How To Test Biodiesel For Conversion (3/27 Biodiesel Conversion Test). http://www.utahbiodieselsupply.com/blog/how-to-test-biodiesel-for-conversion-327-biodiesel-conversion-test/ (25 May 2023, date last accessed).

116. Tan KT, Lee KT, Mohamed AR. Potential of waste palm cooking oil for catalyst-free biodiesel production. Energy 2011; 36: 2085–2088.

117. Meng X, Chen G, Wang Y. Biodiesel production from waste cooking oil via alkali catalyst and its engine test. Fuel Processing Technology 2008; 89: 851–857.

118. Wan Omar WNN, Saidina Amin NA. Optimization of heterogeneous biodiesel production from waste cooking palm oil via response surface methodology. Biomass Bioenergy 2011; 35: 1329–1338.

119. ALIF AZWAN ABDUL WAHAB, SIU HUA CHANG, AYUB MD SOM. CHARACTERIZATION OF WASTE COOKING OIL AS A POTENTIAL GREEN SOLVENT FOR LIQUID-LIQUID EXTRACTION. International Conference on Advances in Civil and Environmental Engineering 2015;

120. Bautista LF, Vicente G, Rodríguez R, Pacheco M. Optimisation of FAME production from waste cooking oil for biodiesel use. Biomass Bioenergy 2009; 33: 862–872.

121. Alias NI, A/L JayaKumar JK, Md Zain S. Characterization of Waste Cooking Oil for Biodiesel Production. Jurnal Kejuruteraan 2018; si1: 79–83.

122. Firestone D. Characteristics of Oils and Fats of Plant Origin. Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats, and Waxes 2013; 1–225.

123. Refaat AA. Different techniques for the production of biodiesel from waste vegetable oil. International Journal of Environmental Science & Technology 2010; 7: 183–213.

124. Ahmia AC, Danane F, Bessah R, Boumesbah I, 62 BP. Raw material for biodiesel production. Valorization of used edible oil. Revue des Energies Renouvelables 2014; 17: 335–343.

125. FUKUDA H, KONDO A, NODA H. Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. J Biosci Bioeng 2001; 92: 405–416.

126. Srivastava A, Prasad R. Triglycerides-based diesel fuels. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2000; 4: 111–133.

127. Murugesan A, Umarani C, Chinnusamy TR, Krishnan M, Subramanian R, Neduzchezhain N. Production and analysis of bio-diesel from non-edible oils—A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2009; 13: 825–834.

128. Rengel A, others. Promising technologies for biodiesel production from algae growth syst ems. The 8th European symposium of the international farming systems association, IFSA, Clermont-Ferrand, France, Citeseer 2008.