

KASDI MERBAH UNIVERSITY-OUARGL

FACULTE DES SCIENCES APPLIQUEES

Département de Génie des Procédés



Mémoire

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et technique

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Raffinage et Technologie des Hydrocarbures

Présenté par : Fitta Fouzi

Ghe Deir Amar Fatma

Thème :

**Synthèse du biodiesel par transestérification
des huiles de friture usées (HFU)**

Le : 05/06/2017

Devant le jury composé de :

MOKHBI Yasmine	MA (A)	Président	UKM Ouargla
IZZA Hidaya	MA (A)	Encadreur	UKM Ouargla
ZIGHMI Souad	MA (A)	Examineur	UKM Ouargla
Akchiche Zineb	MA (A)	Examineur	UKM Ouargla

Année universitaire : 2016/2017

Dédicace

Du fond de mon cœur à l'être humain le plus cher sur mon cœur ma mère ZAWIA GHE DEIR BRAHIM, et le plus cher oncle dans le monde KHALIFA GHE DIER BRAHIM.

Les meilleurs amis Messaouda , Hayat , Aicha, Fathi et à ma famille.

Fatma Ghe Deir Amar

De mon cœur à tous mes amis et ma famille fitta ferhat

Fouzi Fitta

Remerciements

Merci à dieu pour tous ce qu'il m'a offert.

Nous tiens à remercier vivement notre directeur de mémoire, Melle. IZZA Hidayat, maître assistant au département de génie des procédés de l'université Kasdi Merbah Ouargla, de nous avoir proposé le sujet de ce mémoire. Qu'elle trouve ici l'expression de notre forte gratitude pour les conseils, le soutien et l'engagement qu'elle nous a dispensé au cours de la réalisation de ce travail.

Nous exprimons nos plus sincères remerciements à M^{elle}. MOKHBI Yasmin, enseignante au département de génie des procédés de l'université Kasdi Merbah Ouargla, pour avoir l'honneur de présider le jury de soutenance.

Je remercie respectueusement M^{elle}. ZIGHMI Souad , AKCHICHE Zineb maître assistant au département de génie des procédés de l'université Kasdi Merbah Ouargla, pour les conseils et avoir accepté d'examiner ce mémoire.

Je tiens à remercier vivement mes grandes familles GHE DIER AMAR et FITTA.

Enfin, je tiens à remercier sincèrement les enseignants du département de génie des procédés, les personnes qui j'aurais partagé tant de bons et mauvais moments, dont j'ai pu apprécier les grandes faveurs, mes très chers amis et collègues, pour tout ce qu'ils font pour moi.

Un grand merci encore est adressé à tous qui d'une façon ou d'une autre m'ont fait part de aide, m'encouragé et participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Table des matières

Liste des tableaux	VIII
Liste des figures	XI
Introduction générale	01
Chapitre I : Synthèse bibliographique	
I.1 : Généralité sur les huiles végétale	03
I.1.1 : Définition	03
I.1.2 : Propriété et composition des principales huiles	03
I.1.2.1 : L'huile de tournesol	03
I.1.2.2 : L'huile de colza	03
I.1.2.3 : L'huile de maïs	04
I.1.2.4 : L'huile d'arachide	04
I.1.2.5 : L'huile de soja	04
I.1.2.6 : L'huile de pépins de raisin	04
I.1.2.7 : L'huile de noix	05
I.1.2.8 : L'huile d'olive	05
I.1.3 Les huiles usées de cuisson comme source de biodiesel	05
I.1.3.1 Les huiles usagées et environnement	05
I.1.4 Composition chimique des huiles de friture	06
I.1.4.1 Réactions d'oxydation	06
I.1.4.2 Réactions de polymérisation	06
I.1.4.3 Réactions d'hydrolyse	06
I.1.5 Caractéristiques physico-chimiques des huiles végétales et leur qualité	07
I.1.5.1 Caractéristiques chimiques	07
I.1.5.1.1 Nature des acides gras de l'huile	07
I.1.5.1.2 Indice d'iode	08
I.1.5.1.3 Indice de saponification	08
I.1.5.1.4 Indice d'acide	08
I.1.5.1.5 Indice de peroxyde	09
I.1.5.2 Caractéristiques physiques	09
I.1.5.2.1 Masse volumique	09

I.1.5.2.2	Viscosité	09
I.1.5.2.3	Volatilité	09
I.1.5.2.4	Les points de trouble et d'écoulement	10
I.2 :	Généralité sur le biodiesel	10
I.2.1 :	Définition et origine de biodiesel	10
I.2.2 :	Les caractéristique du biodiesel	11
I.2.2.1 :	La viscosité	11
I.2.2.2 :	Pouvoir calorifique	11
I.2.2.3 :	Le point trouble et point d'écoulement	11
I.2.2.4 :	L'indice de cétone	12
I.2.2.5 :	L'oxydation	12
I.2.2.6 :	Le pouvoir lubrifiant	12
I.3	Glycérine libre	12
I.4 :	Synthèse du biodiesel par transestérification	13
I.4.1 :	Définition	13
I.4.2 :	Equation de La réaction de transestérification	13
I.4.3 :	Facteurs influençant de la réaction de transestérification des huiles	13
I.4.3.1 :	Les acides gras libres et l'eau	14
I.4.3.2 :	Type et quantité de catalyseur	14
I.4.3.2.1 :	Les principales catalyses	15
I.4.3.2.1.1 :	Catalyse homogène	15
I.4.3.2.1.2 :	Catalyse hétérogène	15
I.4.3.3 :	Ratio molaire alcool/huile et type d'alcool	16
I.4.3.4 :	L'effet du temps de réaction	17
I.4.3.5 :	L'effet de la température de réaction	17
I.4.3.6 :	L'agitation	17
I.5 :	Transformation de l'huile	17
I.5.1 :	Réaction	18
I.5.2 :	Lavage de biodiesel (ester)	18
I.5.3 :	Récupération de l'alcool	18
I.5.4 :	Neutralisation du glycérol	18
I.6 :	L'utilisation du biodiesel	19
I.7 :	L'effet du biodiesel sur l'environnement et humaine	19
Chapitre II : Matériels et méthodes		
II.1 :	Matériels et produits utilisées	22

II.1.1 : Matières premières	22
II.2 : transestérification basique	22
II.3 : Protocole expérimentale de transestérifications des huiles usées	23
II.4 : Récupération du biodiesel	24
II.5 : Rendement de la production de biodiesel :	25
II.6 : Propriétés et caractérisation des produits obtenus (raffinat et extrait)	25
II.6.1 : Propriétés physico-chimiques globales	25
II.6.1.1 : détermination de la densité relative selon l'ASTM- D 1217- 93.....	25
II.6.1.2 : détermination de l'indice de réfraction selon l'ASTM- D 1218.....	26
II.6.1.3 : Détermination de la viscosité cinématique à 40 selon ASTM-D 445.....	27
II.6.1.3.1 : Appareillage	27
II.6.1.3.2 : Description du viscosimètre d'Ubblohde	27
II.6.1.3. 3 : Mode opératoire	28
II.6.1.4 : Mesure de point de trouble	29
II.6.1.4.1 : Appareillage	30
II.6.1.4.2 : Description	30
II.6.1.4.3 : Mode opératoire	31
II.6.1.5 : Mesure de Couleur	31
II.6.1.5.1 : Description	32
II.6.1.5.2 : Mode opératoire	32
II.6.1.6 : Détermination du point d'éclaire du biodiesel	32
II.6.1.6.1 : Appareillage	32
II.6.1.6.2 : Description	33

Chapitre III : Résultats et Discussion

III.1 : Optimisation du rendement en biodiesel	35
III.2 : Influence du ratio molaire MeOH / HFU sur le rendement de la réaction de transestérification	36
III.3 :Influence du temps de la réaction sur le rendement en biodiesel	38
III.4 : Les propriétés physicochimiques du biodiesel	38
Conclusion Générale	41

Référence

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Principales voies de formation d'espèces chimiques nouvelles.....	07
Tableau I.2 : Comparaison des catalyses homogène et hétérogène.....	08
Tableau II.1 : Les matériels et les produits.....	12
Tableau II.2 : caractéristique de la transestérification basique.....	12
Tableau III.1 : Résultat de production de biodiesel en fonction du ratio massique alcool/huile...	37
Tableau III.2 : Propriétés physicochimiques du biodiesel issu de l'HFÜ, comparées à celles de du petro-diesel.....	38

Liste des figures

Figure I.1 : Structure générale d'une huile végétale. R ₁ , R ₂ , R ₃ désignent des chaînes d'acides gras et différent en longueur et nombre de double liaison.....	03
Figure I.2 : Indice d'iode de quelques huiles végétales.....	08
Figure I.3 : Equation de transestérification.....	13
Figure I.4 : Réaction de saponification des triglycérides.....	14
Figure I.5 : Différentes étapes de la fabrication de biodiesel.....	18
Figure II.1 : Montage de la réaction de transestérification.....	23
Figure II.2 : Décantation.....	24
Figure II.3 : lavage du biodiesel.....	24
Figure II.4 : Montage de distillation.....	25
Figure II.5 : Mesure de densité.....	26
Figure II.6 : viscosimètre d'Ubbelohde.....	28
Figure II.7 : Position de viscosimètre dans un bain d'eau.....	29
Figure II.8 : Appareil de point de trouble.....	30
Figure II.9 : tube congelé avec le chronomètre.....	31
Figure II.10 : Colorimètre Comparative avec son échelle.....	32
Figure II.11 : appareille de point d'éclaire.....	33
Figure III.1 : apparition d'une seule phase.....	35
Figure III.2 : Lavage du biodiesel et l'apparition de la phase aqueuse saponifiable.....	36
Figure III. 3 : Évolution du rendement en biodiesel en fonction du ratio massique MeOH / HFU (KOH : 1% massique, 1heure, 60°C).....	37
Figure III.4 : Évolution du rendement en biodiesel en fonction de la durée de réaction (ratio massique MeOH / HFU : 6/1 KOH : 1% massique, 60°C).....	38

Liste des abréviations

EEHV : esters éthyliques d'huile végétale

EMHV : esters méthyliques d'huile végétale

HFU : huiles de friture usées

HVP : huile végétale pure

Pe : flash point le point éclair

PT : cloud point le point de trouble

PE; pour point point d'écoulement

IC : indice de cétane

FAME : Fatty Acid Methyl Ester (Esters Méthyliques d'acides gras)

THF : tétrahydrofurane

ECN : espèces chimiques nouvelles

GL : Glycérine

HV: Huiles végétales

KOH : Hydroxyde de Potassium

NaOH : Hydroxyde de Sodium

NaMe : Methoxide de Sodium

KoMe : Methoxide de Potassium

HCL : Chlorure d'Hydrogène

H₂SO₄: Acid Sulfuric

Ti (OBU)₄ : Titanium Butoxide

Ti(OiPr)₄ : TetraisopropoxyTitanium

Li : Hélium

Na : Sodium

Ga : Gallium

Ba : Baryum

Cs : Césium

Sn : Etain

Mg : Magnésiume

Zn : Zinc

Ti : Titane

Pb : Plomb

η : Rendement de la production

Introduction Général

Introduction générale :

Dans notre monde, et avec le développement continu de l'industrie et des transports, la demande en énergie est en accroissement jour après jour. Le pétrole, voire tous les combustibles fossiles (charbon, gaz naturel et pétrole), fournissent actuellement la quasi-totalité de cette énergie. Or ces ressources ne sont pas renouvelables et leur consommation au rythme actuel mènera à la disparition des réserves dans quelques dizaines d'années. Le biodiesel est un carburant diesel renouvelable alternatif qui possède des propriétés comparables au diesel obtenu à partir du traitement du pétrole. Étant donné que le biodiesel est renouvelable et qu'il crée des émissions d'émissions moins dangereuses lorsqu'il est brûlé par rapport à celui du diesel pétrolier, l'utilisation de ce carburant est un changement vers une «énergie durable». Le biodiesel peut être produit à partir d'huile végétale, de graisse animale ou d'organismes tels que les algues et les cyanobactéries par une réaction chimique appelée transestérification avec des alcools à chaîne courte. Étant donné que les huiles végétales sont actuellement la principale source de matières premières dans la production commerciale de biodiesel, l'accent est mis sur ce cadre du mémoire de fin d'études du cycle de master. La recherche est la production de biodiesel à base d'huiles végétales. En plus des carburants de remplacement, le biodiesel est généralement considéré comme un additif de lubrification pour le diesel pétrolier. Parce que le biodiesel est miscible avec du diesel pétrolier dans toutes les proportions, une addition de seulement 1% en volume de biodiesel au diesel pétrolier améliore la propriété lubrifiante du diesel pétrolier [1]. En raison de ses divers avantages, en particulier des avantages environnementaux, de nombreux gouvernements du monde entier encouragent l'utilisation de ce carburant sous la forme d'incitations fiscales et d'implémentations de mandat.

La production de biodiesel augmente afin de réduire la dépendance à l'égard du biodiesel importé. Par conséquent, une croissance importante de l'industrie du biodiesel est attendue dans les années à venir et la recherche et la technologie sur les processus de production de biodiesel seront plus élevées que jamais. La recherche menée dans le cadre de cette thèse servira d'information pour les chercheurs et les fabricants de biodiesel à la fois. Plus de détails sur la matière première, Cette étude entre dans le cadre de la production de biodiesel par valorisation des huiles de friture usées provenant des restaurants.

Dans le cadre de ce travail, nous commençons le présent manuscrit, par décrire brièvement la méthodologie du plan de ce mémoire. Ce dernier est constitué de trois chapitres, le premier est une synthèse bibliographique nous présentons des généralités qui concernent les huiles végétales et les biodiesels. Tandis que le second est consacré à la méthodologie suivie dans cette étude. Le dernier chapitre regroupe les calculs, les résultats obtenus et les discussions.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1 Généralité sur l'huile végétale :

I.1.1 Définition :

Les huiles végétales sont des denrées alimentaires qui se composent essentiellement de glycérides d'acides gras exclusivement d'origine végétale. Elles peuvent contenir en faible quantité d'autres lipides comme les phosphatides, des constituants insaponifiables et les acides gras libres naturellement présents dans la graisse ou l'huile [2].

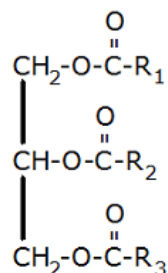


Figure I.1 : Structure générale d'une huile végétale. R₁, R₂, R₃ désignent des chaînes d'acides gras et différent en longueur et nombre de double liaison.

I.1.2 Propriétés et composition des principales huiles :

I.1.2.1 L'huile de tournesol :

Cette huile, de première pression à froid, est de saveur douce, d'odeur légère et agréable : sa couleur varie entre le jaune pâle et le jaune orangé. C'est une très bonne huile de table dont le goût discret ne nuit pas aux préparations subtiles.

Sa richesse en acide linoléique, acide gras essentiel, exerce une action sur la peau, les muqueuses, le système endocrinien et nerveux. Son activité est surtout remarquable en cas d'hypercholestérolémie et d'athérosclérose, et de manière générale dans toutes les maladies cardiovasculaires [3].

I.1.2.2 L'huile de colza :

L'huile de colza, des huiles de grande consommation, l'huile de colza est la seule, avec est constituée en majeure partie d'acide oléique (58% des acides gras). Elle contient en outre des quantités appréciables d'acides gras essentiels : 22% d'acide linoléique et 9% d'acide alpha-linolénique. Parmi toutes les huiles de soja, à apporter de l'acide alpha-linolénique [3].

Avant 1970, la composition de l'huile de colza était différente, à la place de l'acide oléique, on trouvait l'acide érucique, acide gras suspecté de provoquer des lésions du myocarde. Depuis 1975, les généticiens ont mis au point des variétés de colza dont l'huile ne renferme plus d'acide érucique [3].

I.1.2.3 L'huile de maïs :

L'huile de maïs, de première pression à froid, est assez visqueuse, de couleur jaune clair à jaune brun, à saveur et odeur de grain (quand elle est fraîche). Elle est riche en acides gras poly-insaturés (famille des linoléiques) et peut servir à la friture comme à l'assaisonnement [3].

I.1.2.4 L'huile d'arachide :

L'huile d'arachide de première pression à froid est de couleur variant du jaune au brun, sa saveur est particulière et à peine perceptible dans les espèces fines. Riche en acides gras mono-insaturés, elle peut être utilisée pour l'assaisonnement, la cuisson et les fritures. Elle résiste particulièrement bien aux hautes températures [3].

I.1.2.5 L'huile de soja :

L'huile de soja est fluide et d'un jaune plus ou moins foncé suivant la nature des graines et les procédés d'extraction. Fraîche, elle a une saveur assez prononcée de haricot qui s'atténue peu à peu. Elle est riche en acides gras poly-insaturés et notamment en acide gras essentiel alpha-linolénique. Elle est recommandée pour les assaisonnements.

Sa richesse en lécithine la rend précieuse pour la reconstitution des cellules nerveuses et cérébrales. En effet, les lécithines participent au transport des esters de cholestérol, des sels biliaires et des lipoprotéines.

On la recommande aux personnes nerveuses et aux diabétiques. Sa bonne digestibilité en fait une bonne remplaçante de l'huile d'olive pour ceux qui ne peuvent la tolérer [3].

I.1.2.6 L'huile de pépins de raisin :

L'huile de pépins de raisin est une huile fluide, de saveur douce, de couleur claire et inodore. Elle provient des régions viticoles du midi de la France et en Italie. Elle est riche en acide gras essentiel linoléique [3].

I.1.2.7 L'huile de noix :

L'huile de noix est une des rares huiles de fruits oléagineux consommée en France, avec l'olive et la noisette. De couleur jaune clair à verdâtre, elle est surtout recherchée pour son goût exceptionnel.

Elle contient les deux acides gras essentiels en grande quantité, ce qui est un atout rare. Sa richesse en acide alpha-linolénique en fait une huile qui rancit vite. Il vaut donc mieux l'acheter en petits conditionnements [3].

I.1.2.8 L'huile d'olive :

L'huile d'olive revêt plusieurs caractéristiques la rendant très intéressante sur le plan nutritionnel.

Elle résiste très bien à la friture, sa richesse en acide oléique lui confère un rôle dans la lutte contre les maladies cardio-vasculaires. Comme le montre les études sur la diète méditerranéenne, elle a un effet hypocholestérolémiant, elle gêne aussi l'agrégation plaquettaire au niveau des vaisseaux sanguins et réduit ainsi les risques de thrombose artérielle, l'huile d'olive a aussi un effet bénéfique sur les fonctions digestives notamment en régulant le transit intestinal, et en favorisant la sécrétion de bile. De toutes les huiles, c'est la mieux absorbée par l'intestin [3].

I.1.3 Les huiles usées de cuisson comme source de biodiesel :**I.1.3.1 Les huiles usagées et environnement :**

Comme toutes les activités économiques, le secteur de la restauration est un producteur de déchets et plus particulièrement des huiles alimentaires usagées, essentiellement des huiles de friture. La valorisation de ces huiles usées en biodiesel évite leur déversement dans le réseau d'assainissement et par conséquent la protection des installations de traitement des eaux et l'environnement .

Toutes les études montrent que l'utilisation des huiles de cuisson (friture) usées est plus rentable que celle des huiles vierges. Le coût de production du biodiesel à partir des huiles usées est non seulement inférieur à celui obtenu à partir des huiles vierges mais également inférieur à celui du diesel.

Néanmoins, il a été noté que la cuisson des huiles végétales, source des huiles usées, peut présenter certains effets négatifs comme la formation de polymères d'acides et des glycérols. Ces effets entraînent une augmentation de la viscosité de l'huile usée et une augmentation des teneurs en acides gras libres. Par ailleurs, la présence d'une forte teneur en eau dans l'huile usée entraîne une réduction du rendement en biodiesel lors de la transestérification par la réaction concurrente de saponification.

I.1.4 Composition chimique des huiles de friture :

A des températures élevées (entre 160 °C et 180 °C), en présence d'eau et d'oxygène, les triglycérides subissent un grand nombre de réactions complexes qui peuvent être classées en trois grandes familles : oxydation, polymérisation et hydrolyse [4].

I.1.4.1 Réactions d'oxydation :

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

Ces composés d'oxydation indésirables dérivent des hydroperoxydes, composés primaires de l'oxydation. Les réactions en chaînes responsables de leur formation sont autocatalysées, car initiées par l'apparition de composés radicalaires, issus eux-mêmes de l'oxydation des triglycérides du bain. Les cations métalliques comme le fer ou le cuivre peuvent aussi initier et accélérer les réactions d'oxydation [5].

I.1.4.2 Réactions de polymérisation :

Elles sont responsables de réarrangements inter et intra-moléculaires qui sensibilisent l'huile de friture à l'oxydation et conduisent à l'augmentation de la viscosité apparente des huiles. Des composés semblables à des résines peuvent alors mousser à la surface du bain de friture et sur les parois [6].

I.1.4.3 Réactions d'hydrolyse :

Elles sont de loin les plus nombreuses dans les conditions normales de friture. Elles conduisent au contact de la vapeur d'eau, à la formation d'acides gras libres, de monoglycérides, de diglycérides, voire de glycérol. Ces composés sont alors très sensibles aux réactions précédemment citées (réactions d'oxydation et de polymérisation) et les produits qui en dérivent sont responsables des principaux défauts de goût ou d'odeur. La présence de résidus de produits de nettoyage caustique favorise les réactions d'hydrolyse [7].

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

et de l'abaissement de la tension superficielle entre les aliments essentiellement aqueux et les huiles [6].

Etant donné le nombre de facteurs importants jouant sur la transformation des huiles (nature de l'huile, procédé de friture, température du bain...), il est impossible de donner une analyse chimique précise d'une huile de friture usagée d'autant plus qu'à ce jour, toutes les espèces chimiques n'ont pas été entièrement identifiées [8]. Malgré tout, on peut recenser qualitativement la nature des espèces chimiques formées en fonction du type d'altération envisagé comme le montre le tableau I.1.

Tableau I.1 : Principales voies de formation d'espèces chimiques nouvelles

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

I.1.5 Caractéristiques physico-chimiques des huiles végétales et leur qualité :

I.1.5.1 Caractéristiques chimiques :

I.1.5.1.1 Nature des acides gras de l'huile :

La nature et les teneurs en acides gras des huiles déterminent pour une grande part leur aptitude à brûler correctement dans un moteur. L'influence de la nature des acides gras sur leur qualité en tant que carburant a été mise en évidence. Les huiles saturées présentent une meilleure qualité de combustion (faible temps d'évaporation, faible délai d'inflammation, moins de dépôts) que les huiles insaturées. La qualité de combustion décroît avec l'insaturation. La teneur en acides gras saturés n'est pas cependant un critère suffisant pour définir la qualité de carburant d'une huile végétale. Par ailleurs, la nature des acides gras des huiles végétales détermine leur tendance à la polymérisation. Ce phénomène qui intervient plus souvent avec les huiles insaturées, peut causer le colmatage des crémaillères pilotant l'injection du carburant [9].

I.1.5.1.2 Indice d'iode :

C'est le nombre de grammes d'iode fixé par 100 g de corps gras. Il caractérise l'insaturation de l'huile (nombre de doubles et de triples liaisons). Plus l'huile est insaturée, plus son indice d'iode est élevé. Un indice d'iode faible (huile saturée) est favorable à une bonne combustion. Cependant un indice d'iode trop faible peut conduire à des caractéristiques à froid défavorables pour un usage « carburant ». La figure I.2 donne les indices d'iodes de quelques huiles végétales [9].

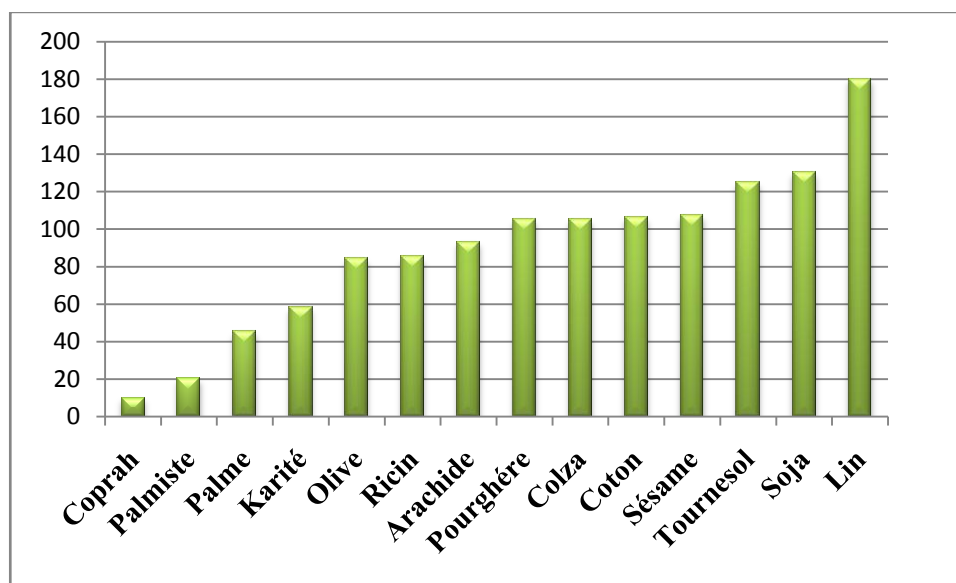


Figure I.2 : Indice d'iode de quelques huiles végétales.

I.1.5.1.3 Indice de saponification :

C'est la quantité de potasse, exprimée en milligrammes, nécessaire pour saponifier un gramme de corps gras [9].

I.1.5.1.4 Indice d'acide :

Il détermine la teneur en acides gras libres et l'altération d'une huile. C'est le nombre de milligrammes de potasse 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 l'acidité. En plus des acides gras libres, naturellement présents dans les huiles (éliminés au cours du raffinage en général), les corps gras s'altèrent naturellement par hydrolyse en donnant naissance à des acides gras libres et du glycérol. Certaines études rapportent une influence positive de l'acidité de l'huile sur le délai d'inflammation [11], [10]. Plus l'acidité de l'huile est élevée, plus son délai tend vers celui du gazole. Il faut cependant, tenir compte du caractère corrosif des acides.

I.1.5.1.5 Indice de peroxyde :

Il permet d'apprécier le degré d'oxydation d'une huile. Plus une huile est insaturée, plus elle est sensible à l'oxydation ; Il croît avec l'insaturation de l'huile. Des études indiquent qu'il existe pour certaines huiles, une plage d'indice de peroxyde où l'indice de cétane augmente avec l'indice de peroxyde [12].

I.1.5.2 Caractéristiques physiques :**I.1.5.2.1 Masse volumique :**

La masse volumique des huiles végétales est supérieure à celle du gazole (environ 10%). Mais cela n'a que peu d'effet sur le comportement du moteur ou du brûleur. Toutefois, le réglage du débit de carburant devra s'effectuer en prenant en compte cette différence de masse volumique et le fait de sa variation avec la température [10].

I.1.5.2.2 Viscosité :

Elle dépend en grande partie de la nature du fluide et de sa température. Les huiles végétales et le gazole se comportent tous comme des fluides Newtoniens. Leur viscosité en fonction de la température évolue suivant une loi de type puissance [11].

$$\mu = AT^B$$

Avec A et B des constantes (μ en m Pas, T en °C)

La viscosité a des incidences sur le fonctionnement du moteur Diesel ou du brûleur, notamment l'injection, l'atomisation, la vaporisation et la combustion. Une forte viscosité du carburant, comme c'est le cas avec les huiles végétales (10 à 15 fois plus élevée que celle du gazole), provoque des pertes de charge importantes dans la pompe d'injection ainsi que dans les filtres, les injecteurs ou le gicleur. Aussi, on obtient souvent des problèmes de lubrification sur certaines pompes d'injection à basse température entraînant des pertes mécaniques importantes. La forte viscosité des huiles végétales est attribuée à leur masse molaire plus élevée (au moins trois fois plus élevée) par rapport à celle du gazole. Une réduction de la viscosité des huiles végétales avant l'injection est alors indispensable [12].

I.1.5.2.3 Volatilité :

Les caractéristiques de volatilité des carburants sont déterminées par leur courbe de distillation, leur tension superficielle et leur point éclair [9].

I.1.5.2.4 Les points de trouble et d'écoulement :

Ces deux caractéristiques déterminent principalement le comportement à froid du carburant [8].

Le point de trouble (ou Cloud Point, en anglais) est la température à laquelle, un produit refroidi dans des conditions normalisées commence à présenter des cristaux. Sa valeur détermine la tendance du produit à colmater les filtres [9].

Quant au point d'écoulement (ou Pour Point), il représente la température la plus basse à laquelle un produit refroidi dans des conditions normalisées est susceptible de couler encore. Il détermine les conditions de stockage, de transport, de « pompage » du carburant. Plus une huile végétale est saturée, plus ces deux caractéristiques présentent des valeurs élevées. C'est le cas de certaines huiles saturées (palme, coprah), solides à température ambiante (en général). A l'opposé, des huiles insaturées telles les huiles de colza et de coton ont des points de trouble et d'écoulement relativement bas [9].

I.2 Généralité sur le biodiesel :

I.2.1 Définition et origine de biodiesel :

Les biocarburants sont des produits élaborés à partir de matériaux organique renouvelables en remplacement principalement des dérivés du pétrole d'origine fossile et donc, non renouvelables. Les biocarburants font partie de deux grandes familles, soit les substituts à l'essence (bioéthanol, biobutanol et biométhanol) et les substituts au carburant diesel (biodiesel) [13].

Le biodiesel est un mélange constitué d'esters éthyliques ou méthyliques d'huile végétale (EEHV ou EMHV) ou de gras animal. Contrairement au pétrodiesel, qui est formé de plusieurs hydrocarbures composés uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène, le biodiesel contient de l'oxygène. Le biodiesel est par ailleurs biodégradable, ce qui n'est pas le cas du pétrodiesel [13].

Le biodiesel est élaboré à partir de substrats riches en matières grasses tels que les huiles végétales, les huiles de cuisson usées et le gras animal. Les huiles végétales utilisées sont extraites de plantes oléagineuses cultivées spécifiquement pour leurs grains ou pour leurs fruits riches en matière grasse. Au Canada, ces plantes oléagineuses sont principalement le canola, le soya et le tournesol. Ces dernières contiennent typiquement entre 15 et 50 % d'huile [13].

Les huiles végétales peuvent également être utilisées directement dans les moteurs diesel comme substitut au pétrodiesel. Alors que le biodiesel résulte d'un procédé de transestérification de la matière grasse, « l'huile végétale-carburant » est utilisée à l'état brut et provient simplement d'un

procédé de filtration et de décantation permettant d'obtenir de l'huile végétale pure (HVP). L'huile végétale pure peut être produite en filière courte à petite échelle, par exemple à l'échelle d'une ou de quelques fermes. Toutefois, son utilisation dans les moteurs diesel se fait au risque de voir les garanties des fabricants invalidées [13].

I.2.2 Les caractéristiques du biodiesel :

Les propriétés physicochimiques du biodiesel présentant le plus grand intérêt sont le point éclair (Pe; flash point), le point de trouble (PT; cloud point), le point d'écoulement (PE; pour point), la viscosité cinématique, l'indice de cétane (IC), l'indice d'acide, la teneur en cendres Sulfatées, les résidus de carbone, les teneurs en eau ainsi qu'en sédiments, le glycérol libre et le glycérol total, la température limite de filtrabilité, la corrosion à la lame de cuivre, la stabilité à l'oxydation et la masse volumique [14].

I.2.2.1 La viscosité :

Comme l'indice de cétane, la viscosité augmente avec le nombre de carbones et diminue avec le degré d'insaturation [15]. Une plus grande viscosité cinématique créerait des problèmes comme des dépôts dans le moteur, [16]. La transestérification favorise donc une diminution de la viscosité de l'huile à des valeurs généralement comprises entre 4 à 6 mm²/s. [17].

I.2.2.2 Le pouvoir calorifique :

Le pouvoir calorifique indique si un biodiesel est adapté à brûler dans un moteur diesel.

Le pouvoir calorifique augmente avec la longueur de la chaîne carbonée [16]. En utilisant des lipides extraits de microalgues hétérotrophes, en présence de H₂SO₄ dans le méthanol. [18] ont obtenu un biodiesel avec un pouvoir calorifique de 41 MJ/kg, valeur se trouvant dans la gamme du carburant diesel (40-45 MJ/kg).

I.2.2.3 Le point trouble et le point d'écoulement :

Les propriétés d'écoulement à froid sont des paramètres importants lors de la production de biodiesel pour les pays nordiques comme le Canada et pourraient être évaluées par le point trouble et le point d'écoulement. La diminution de la température pourrait conduire à la formation de cristaux visibles ($d > 0,5 \mu\text{m}$) dans le biodiesel à une limite de température appelée point trouble [15]. La température du point trouble diminue avec la fraction molaire de composés non saturés et augmente légèrement avec la longueur de la chaîne carbonée [19]. Le point d'écoulement est défini comme la température à laquelle le biodiesel ne coule plus. Habituellement, les points de trouble et d'écoulement

augmentent en fonction du rapport volumique de biodiesel dans le carburant pétro-diesel [17]. Un niveau élevé de composés polyinsaturés dans le biodiesel de microalgues pourrait être un avantage en termes de propriétés à froid pour un mélange de biodiesel microalgues / pétrodiesel dans des climats froids.

I.2.2.4 L'indice de cétane :

L'indice de cétane est un indicateur de qualité de rallumage d'un carburant qui augmente avec le nombre de carbone et diminue avec le nombre de liaisons de carbone insaturées [20]. Par conséquent, un biodiesel avec une insaturation élevée comme le biodiesel issu des microalgues aurait un indice de cétane plus faible que celui du biodiesel saturé. Selon nos connaissances, aucune mesure de l'indice de cétane du biodiesel des microalgues n'a été effectuée. Cependant, certaines études ont estimé l'indice de cétane de nombreuses espèces de microalgues en fonction de leur teneur en FAME et ont trouvé des valeurs variant de 39 à 54 [21], tandis que l'indice de cétane du carburant pétro-diesel se situe entre 47 et 51.

I.2.2.5 L'oxydation :

L'oxydation du biodiesel pourrait se produire lorsque les FAME sont en contact avec l'oxygène et sont transformés en hydrogénéperoxydes, aldéhydes, acides et autres composés oxygénés, ce qui pourrait former des dépôts dans le moteur [15]. L'oxydation du biodiesel augmente en fonction du degré d'insaturation [20]. La stabilité à l'oxydation des lipides de microalgues est un réel problème [21] qui peut être surmonté par l'ajout d'antioxydants si le mélange de biodiesel est stocké plus de quelques mois [17].

I.2.2.6 Le pouvoir lubrifiant :

La définition de la lubricité du diesel est influencée par sa viscosité, son acidité, sa teneur en eau et les composés soufrés [22]. Même avec des additifs, le frottement mesuré (pas d'unité déclarée) du biodiesel (0,114 et 0,117) est inférieur à celui du diesel (0,238 et 0,210) pour les températures de 25 et 60°C [15]. Par conséquent, un avantage de l'ajout de biodiesel ayant une faible teneur en soufre dans du pétro-diesel conventionnel est d'améliorer sa lubrification.

I.3 Glycérine libre :

Le glycérol libre désigne la quantité de glycérol restant dans le biodiesel fini. Le glycérol est essentiellement insoluble dans le biodiesel, de sorte que presque tout le glycérol est facilement éliminé par décantation ou centrifugation. Le glycérol libre peut rester soit sous la forme de gouttelettes en suspension, soit sous forme de la très petite quantité dissoute dans le biodiesel. L'alcool peut agir

comme co-solvant pour augmenter la solubilité du glycérol dans le biodiesel. La plupart de ce glycérol doit être éliminé pendant le processus de purification. Le carburant lavé à l'eau est généralement très faible en glycérine libre, surtout si l'eau chaude est utilisée pour le lavage. Le biodiesel distillé tend à avoir un problème plus important avec le glycérol libre dû au report du glycérol pendant la distillation. Le carburant avec du glycérol libre excessif aura généralement un problème avec le glycérol se déposant dans les réservoirs de stockage, créant un mélange très visqueux qui peut boucher les filtres de carburant et causer des problèmes de combustion dans le moteur [23].

I.4 Synthèse du biodiesel par transestérification :

I.4.1 Définition :

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

Le passage d'état d'huile à celui d'ester permet de réduire la masse moléculaire au tiers de celle de l'huile, réduire la viscosité d'un facteur de huit, réduire la densité et augmenter sa volatilité [24].

I.4.2 Equation de la réaction de transestérification :

Cette réaction de transesterification est régie par l'équation bilan ci-dessous suivante :

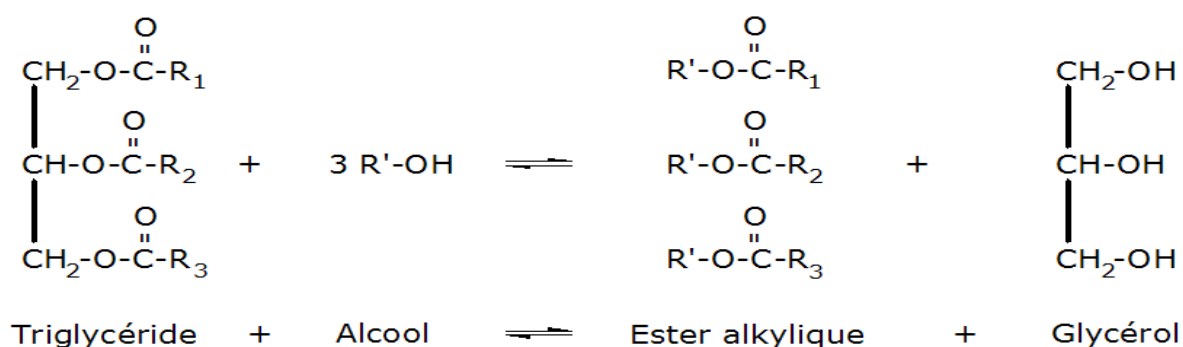


Figure I.3 :Equation de transestérification.

I.4.3 Facteurs influençant de la réaction de transestérification des huiles :

Beaucoup de paramètres affectent le processus de la réaction de transesterification et sont : la condition de réaction, le ratio molaire alcool/huile, le type et la quantité de catalyseur, le temps et la température de réaction, la pureté de réactifs des acides gras libres et de la teneur en eau des huiles, etc. [24].

I.4.3.1 Les acides gras libres et l'eau :

Les acides gras libres et l'eau sont des paramètres clés dans le processus de transestérification. La teneur en acides gras libres d'huile entrave la transformation de cette dernière, par la réaction de saponification (formation de savon). C'est pourquoi, l'acidité de l'huile doit être inférieure à 3% [24]. En effet, au cours de cette transformation, il s'y déroule au même moment de réactions parasites parallèles. Les acides gras réagissent avec un catalyseur (basique) pour former le savon. De plus, l'eau à son tour, dissocie lorsque la température augmente, les molécules de triglycérides en molécules de glycérides et acides gras. Ces derniers vont renforcer la réaction de saponification en cours. Ce qui, inévitablement réduira le rendement de la conversion d'huile en ester. En somme, plus l'acidité de l'huile est élevée moins sera le rendement de conversion, c'est la saponification selon la réaction suivante :

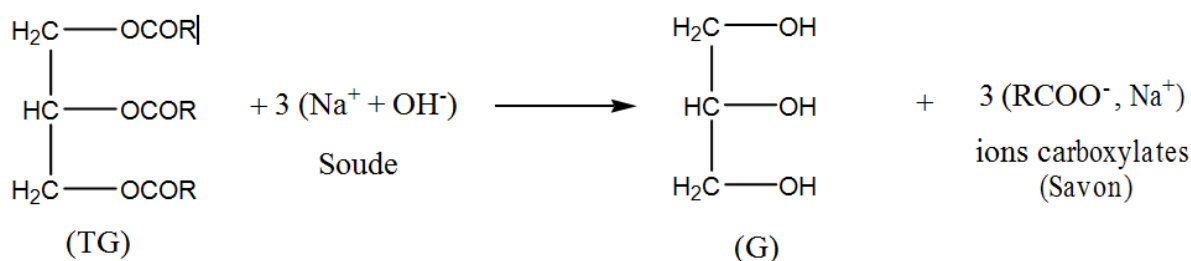


Figure. I.4 : Réaction de saponification des triglycérides.

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

I.4.3.2 Type et quantité de catalyseur:

Il existe trois grandes classes de catalyseurs [24]:

Les catalyseurs basiques : hydroxydes, alcoolates ou savons de métaux ou alcalino-terreux (Li, Na, K, Ca, Ba, Cs...), amines de la famille des guanidines, par exemple ;

Les catalyseurs acides: acides minéraux (HCl, H₂SO₄), acides sulfoniques, résines échangeuses d'ions (acide fort), zéolithes;

Les catalyseurs enzymatiques ou autres : alcoolates de titane (Ti(OBu)₄, Ti(OiPr)₄...), oxydes de divers métaux tels que Sn, Mg, Zn, Ti, Pb...

Les catalyseurs basiques utilisés pour la transestérification de triglycéride parmi lesquels NaOH, NaOMe, KOH et KOMe sont les plus efficaces [24]. Par ailleurs, la technique de catalyseurs basiques en milieu homogène est la plus employée par ce qu'elle est la moins coûteuse et peut s'effectuer à de basses températures et de pressions.

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

La proportion de la quantité du catalyseur à utiliser varie dans une fourchette de 0,5 à 1% de la masse d'huile, pour un rendement de conversion de 94 à 99% [24].

I.4.3.2.1 Les principales catalyses :

A cet effet, il existe deux principaux types de catalyses à savoir : une catalyse homogène et une autre hétérogène qui fonctionnent soit en mode continu ou discontinu.

I.4.3.2.1.1 Catalyse homogène :

Une catalyse est dite homogène lorsque le catalyseur et les réactifs ne forment qu'une seule phase (souvent liquide). C'est la catalyse la plus utilisée et peut être réalisée avec les catalyseurs basiques ou acides. Toutefois, les catalyseurs basiques sont les utilisés à cause leur grande réactivité et leur caractère non corrosif des installations industrielles.

La catalyse homogène requiert de conditions douces de température et de pression (45 à 85 °C sous une pression absolue maximum de 2,5bar) [24].

I.4.3.2.1.2 Catalyse hétérogène :

C'est une catalyse dans laquelle le catalyseur et les réactifs forment plusieurs phases (généralement un catalyseur solide pour des réactifs en phase solide ou liquide). Elle exige de conditions de température et de pression sévères (180°C à 200°C, 40 à 60 bars). Et donc, elle n'est pas adaptée aux conditions de laboratoires et de petites et moyennes entreprises (PME) [24].

Le tableau ci-dessous compare les deux types de catalyses pour la transestérification des huiles végétales.

Tableau I.2 : Comparaison des catalyses homogène et hétérogène.

	Catalyse Homogène	Catalyse Hétérogène
Conditions de température et de pression	Douces : 45 à 85°C à la pression atmosphérique	Elevées : 180 à 220°C sous 40 à 60 bars
Vitesse de la réaction	Elevée	Faible
Séparation catalyseur/produits	Pas aisée	Facile
Formation de savons, émulsion	Oui	Non
Emission de gaz à effet de serre	Plus importante	Moins importante
Coût du catalyseur	Faible	Moins faible
Durée de vie du catalyseur	Courte	Plus longue
Rendement	98,5 à 99,4%	Peut atteindre 100%

I.4.3.3 Ratio molaire alcool/huile et type d'alcool :

Une autre variable importante affectant le rendement de conversion en ester est le ratio molaire alcool/huile végétale. Selon la stœchiométrie de la réaction de transesterification, 3 moles d'alcool réagissent avec 1 mole de triglycéride. Cependant, un excès d'alcool est requis pour déplacer l'équilibre de la réaction vers la droite. Le ratio normal utilisé dans le processus industriel est 6. Il n'a pas d'effet sur l'acide, le peroxyde, la saponification et la valeur de l'iode des esters méthyliques [24]. Cependant, un ratio molaire plus grand interfère dans la séparation de la glycérine car il accroît sa solubilité.

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

La transesterification éthanolique de l'huile de cynara avec de ratios variant entre 3 :1 et 15 :1, donne de meilleurs résultats pour des ratios compris entre 9 :1 et 12 :1. Pour un ratio molaire moins de 6 :1, la réaction est incomplète. Pour un ratio de 15 :1, la séparation de glycérine est difficile et le rendement apparent décroît à cause du glycérol résiduel. Alors, le meilleur semble être obtenu pour le ratio 9 :1 [25].

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

I.4.3.4 L'effet du temps de réaction :

Le taux de conversion des huiles végétales en biodiesel augmente avec le temps de réaction [26], des huiles de cacahuètes, de graines de coton, de tournesol et de soja transestérifiées sous condition de rapport méthanol / huile de 6: 1, 0,5% de catalyseur au méthoxyde de sodium et 60 ° C. Après 1 minute, un rendement de 80% de biodiesel a été observé pour les huiles de soja et de tournesol et après 60 minutes, les conversions étaient presque les mêmes pour les quatre huiles.

Au cours de la transestérification du suif de boeuf au méthanol, la réaction a été très lente pendant la première minute en raison du mélange et de la dispersion du méthanol dans le suif de boeuf. Au cours des cinq prochaines minutes, la réaction a été très rapide [27]. La production de suif de boeuf a ralenti et a atteint la valeur maximale à environ 15 min. Les di- et les monoglycérides ont augmenté au début et ont diminué. À la fin, la quantité de monoglycérides était supérieure à celle des diglycérides.

I.4.3.5 L'effet de la température de réaction :

La transestérification peut se produire à différentes températures en fonction de l'huile végétale utilisée, en veillant à ne pas dépasser le point d'ébullition des alcools utilisés. Dans la méthanolyse de l'huile de ricin au ricinoléate de méthyle, avec un rapport molaire de 6: 1-12: 1 et 0,005 à 0,35% (en poids d'huile) de NaOH, la réaction s'est déroulée de manière très satisfaisante à 20-35 ° C [27]. Pour la transestérification de l'huile de soja raffinée avec le méthanol, rapport molaire alcool: huile de 6: 1 et 1% de NaOH de catalyseur, trois températures différentes ont été utilisées [26]. Après 0,1 h, les rendements en ester étaient respectivement de 94, 87 et 64% pour 60, 45 et 32 ° C. Après 1 h, la formation d'ester était identique pour les températures de 60 et 45 ° C et seulement légèrement inférieure pour la température de 32 ° C.

I.4.3.6 L'agitation :

L'agitation favorise un bon contact entre les réactifs et homogénéise le milieu réactionnel. Il est très important que l'huile et le catalyseur se mélangent bien dans une réaction de transesterification [26].

I.5 Transformation de l'huile :

Le biodiesel est produit à partir de l'huile par transestérification. Ce procédé modifie chimiquement la structure du corps gras (huile) à l'aide d'un alcool afin de former des composés de type ester, composante principale du biodiesel. Ce procédé comprend les étapes suivantes:

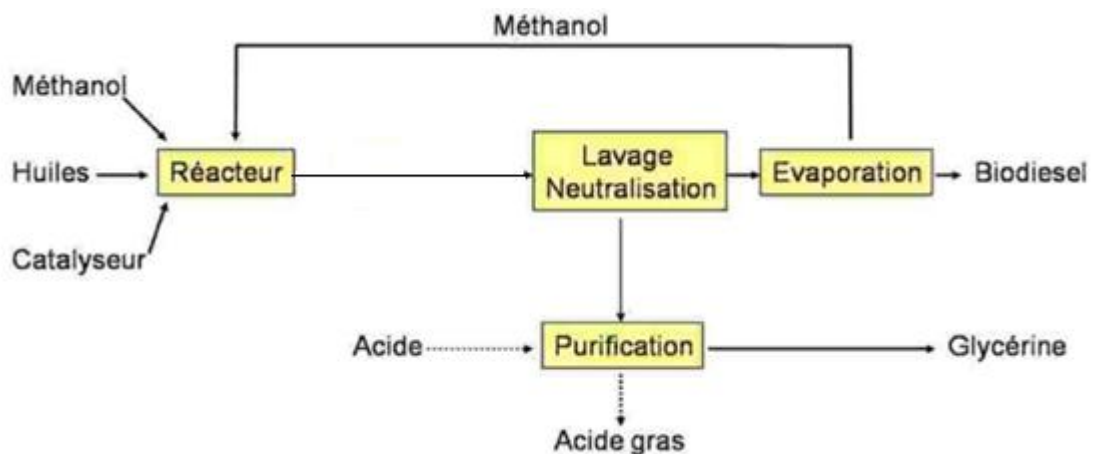


Figure I.5 : Différentes étapes de la fabrication de biodiesel.

I.5.1 Réaction :

La production de biodiesel nécessite un réactif de type alcool (méthanol ou éthanol) ainsi qu'un catalyseur (hydroxyde de potassium ou hydroxyde de sodium) pour accélérer la réaction. Le catalyseur est dissous dans l'alcool à l'aide d'un agitateur. Le mélange alcool/catalyseur est ensuite placé dans un réacteur fermé dans lequel on ajoute l'huile.

La réaction s'effectue à une température légèrement supérieure au point d'ébullition de l'alcool (environ 70 °C) afin d'en accélérer la vitesse. Le temps de réaction varie entre 1 et 8 heures [13].

I.5.2 Lavage de biodiesel (ester) :

Selon le procédé et l'utilisation finale du biodiesel, il peut être purifié par lavage à l'eau chaude afin d'éliminer les résidus de catalyseur et les autres impuretés. Le biodiesel ainsi produit est un liquide ambre-jaune d'une viscosité similaire au pétrodiesel [13].

I.5.3 Récupération de l'alcool :

Après séparation du glycérol et du biodiesel, l'excès d'alcool dans chacune des phases est enlevé par évaporation ou par distillation. L'alcool ainsi recueilli est par la suite réutilisé dans le procédé [13].

I.5.4 Neutralisation du glycérol :

Le catalyseur est neutralisé à l'aide d'un acide, ce qui produit du glycérol brut dont la pureté varie entre 80 et 88 %. Le glycérol à cette étape peut contenir de l'eau, des savons, de l'alcool et des traces de catalyseur non utilisé. Pour des besoins particuliers (marchés pharmaceutiques et cosmétiques), le glycérol est distillé afin d'obtenir un degré de pureté supérieur à 99 % [13].

I.6 L'utilisation du biodiesel :

Bien qu'il puisse être employé à l'état pur, le biodiesel est généralement mélangé avec le diesel dérivé du pétrole (pétrodiesel). Les mélanges de biodiesel-pétrodiesel sont identifiés par l'abréviation « Bxx », où « xx » indique le pourcentage de biodiesel dans le mélange.

Ainsi, un carburant B20 contient 20 % de biodiesel et 80 % de pétrodiesel alors qu'un carburant B100 correspond au biodiesel pur. Plusieurs types de mélange sont commercialisés dont les plus fréquents sont le B2, B5, B20 et B100 [13].

La complexité et la diversité chimique du biodiesel (mélange d'esters) font en sorte qu'il doit être homologué selon plusieurs critères de qualité (par exemple, les normes ASTM D6751 en Amérique du Nord ou EN 14214 en Europe) avant d'être commercialisé. Tout biodiesel homologué à ces standards comporte une garantie de qualité minimale, entre autres pour l'indice de cétane, la viscosité et les teneurs en phosphore et en soufre. En Amérique du Nord, il existe également un programme de certification volontaire pour les producteurs et distributeurs de biodiesel, le BQ-9000. Ce programme, similaire aux programmes ISO, vise à assurer que le biodiesel produit respecte des normes de qualité préétablies au niveau de tous les maillons de la chaîne (pratiques d'entreposage, d'échantillonnage, d'évaluation, de mélange, de distribution et de gestion du biodiesel) et donc, jusqu'à ce qu'il soit rendu dans le réservoir du consommateur [13].

I.7 L'effet du biodiesel sur l'environnement et humaine :

Le biodiesel est nettement moins toxique pour l'environnement et l'être humain que son homologue pétrolier. Outre son excellente biodégradabilité.

Au niveau agronomique, la culture de colza d'hiver présente également de sérieux avantages. S'étendant sur près de 11 mois, elle assure, en effet, une excellente couverture du sol et en prévient donc l'érosion. Elle améliore également la structure du sol, par son système racinaire puissant, et réduit

significativement les percolations de nitrates. La culture de colza est une excellente alternative à la jachère et répond très positivement à la fumure organique.

Dans certains cas, la pratique de cultures énergétiques s'est avérée intéressante pour l'extraction des métaux lourds à des fins d'assainissement des sols contaminés.

Les cultures de colza, tout comme celles de féverole et de phacélie, sont des cultures attractives pour les abeilles. Le butinage des fleurs de colza par des abeilles améliore sensiblement le taux de fécondation et donc le rendement de cette culture.

Comme le souligne le Comité Economique et Social de l'Union européenne dans son avis sur la relance d'un plan « protéines végétale » au niveau communautaire, des mesures favorisant les cultures oléagineuses iraient dans le sens d'un développement durable. En effet, outre le fait que le développement de ces cultures puisse participer aux efforts à fournir afin de respecter les engagements pris par l'Union européenne à Kyoto, un vaste développement de ces cultures permettrait d'endiguer la tendance à la généralisation de monocultures céréalières.

Cependant la phase culturale mène aussi à des impacts environnementaux défavorables ou mitigés. Le mode de production est, en effet, le plus souvent intensif et contribue donc à la pression de l'agriculture sur l'environnement et la biodiversité [13].

Chapitre II : Partie Expérimentale

II.1 Matériels et produits utilisés :

Le tableau II. 1 présente les différents matériels et produits utilisés dans les expériences.

Tableau II. 1 : Les matériels et les produits.

Les produits	Les matériels
- Huile usagée	- Ballon de 1000 ml
- Méthanol	- Réfrigérant
- Hydroxyde de potassium	- Ampoule a décanté 1000 ml
	- Les bécher
	- Une balance
	- Une burette
	- Agitateur magnétique

II.1.1. Matières premières :

L'HFU a été fournie par le restaurant de la ville d'Ouargla(olio de 80% tournesol et 20% soja). Le MeOH (grade ACS) répond à la spécification analytique de SIGMA-ALDAICHCO avec une pureté de 99,7 % et température d'ébullition de 64,7°C alors que des pastilles d'hydroxyde de potassium (KOH) et Calcium chloride anhydrous (CaCl₂) provient de biochem de chemopharman de réactif analytique de ZACONE.

II.2 Transestérification basique :

Le catalyseur choisi pour préparer le biodiesel est basique dont les caractéristiques de la transestérification basique sont représentés dans le tableau II.1.

Tableau II.2 : caractéristique de la transestérification basique.

Caractéristique du procédé	Transestérification Basique
Rendement en esters alkyliques	Rendement élevé (> 94%)
Température	Température de réaction modérée (50 - 70°C)
Ratio alcool : huile	Excès d'alcool : ratio molaire (6-12:1)
Temps de réaction	Rapide (4 h en moyenne)
Catalyseur	Catalyseur peu coûteux; faible quantité de catalyseur (1% m/m en moyenne)
Consommation d'énergie	Grande; le produit requiert un lavage avec de l'eau chaude
Récupération des produits	Difficile; plusieurs étapes de purification
Impact sur l'environnement	Utilisation de grande quantité d'eau pour laver
Autres	Formation de savon

II.3 Protocole expérimentale de transestérifications des huiles usées :

Afin d'éliminer les impuretés et les solides contenus dans l'HFU, celle-ci a été, dans un premier temps a été par la suite filtré sous vide puis placé puis séché avec de calcium chloride anhydrous afin d'éliminer d'éventuelles traces d'eau.

Dans un ballon tricol d'une capacité de 1000 ml, auquel est adapté un réfrigérant, un thermomètre, La quantité nécessaire d'huile (HUF) est chauffée à la température désirée sous agitation magnétique. La température étant stabilisée, une solution de méthylate de potassium CH_3OK ($\text{MeOH} + \text{KOH}$) préalablement préparée est ajoutée à l'huile sous agitation.

La température de réaction est maintenue de $60\text{ }^\circ\text{C}$ pendant un tems d'une heure.

Les conditions opératoires correspondent à différents rapport molaire $\text{MeOH} / \text{huile}$ de; 4 :1 ; 5 :1 ; 6 :1 7 :1 et à un pourcentage massique $\text{KOH} / \text{huile}$ de 1%.

Le montage de l'installation est présenté dans la figure ci-après.



Figure II.1 : Montage de la réaction de transestérification.

II.4 Récupération du biodiesel :

En fin de réaction, le produit de la réaction de transestérification est transféré dans une ampoule à décanter afin de séparer le glycérol du biodiesel, La décantation s'effectue au cours de 24 heures de temps afin d'atteindre l'équilibre. Par la suite, le biodiesel est lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée préchauffée à moins de 60 °C afin de neutraliser le catalyseur (pH neutre) et d'éliminer le MeOH en excès. Suite à la séparation des phases organique (biodiesel) et aqueuse pendant 20 heures, le biodiesel est récupéré et séché avec du Calcium chloride anhydrous. Après filtration, le MeOH est évaporé sous vide à 65°C. Les étapes de récupération sont représentées dans les figures II. 2, II.3 et II. 4 respectivement. Le produit obtenu est pesé afin de déterminer son rendement.



Figure II.2: Décantation.

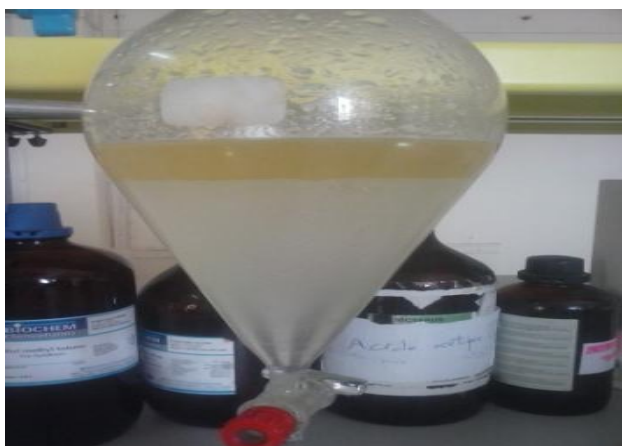


Figure II.3 : lavage du biodiesel.

On le biodiesel lavé plusieurs fois avec de l'eau jusqu'à ce qu'elle devienne l'eau distillée chaude lavé par pur (trois fois ou plus).



Figure II.4 : Montage de distillation.

II.5 Rendement de la production de biodiesel :

Selon [29] et d'autres articles, le rendement de la réaction se calcule par la formule suivante :

$$\eta = \frac{m_{ester}}{m_{huile}} \times 100 \quad \dots\dots\dots(II.1)$$

Nous subissons une fois et le rendement promis souvent la sortie est plus de 70% de sorte qu'il a presque atteint 90%. Et le résultat suivant est l'un de nos résultats.

II.6 Propriétés et caractérisation des produits obtenus (raffiné et extrait) :

II.6.1 Propriétés physico-chimiques globales :

II.6.1.1 détermination de la densité relative selon l'ASTM- D 1217-93 :

Pour la mesure de densité on utilise un pycnomètre de capacité de 25,138ml qui est spécifiée pour les fractions pétrolières.

La densité d'une huile est mesurée à 20 °C par rapport à l'eau à 20 °C.

On pèse par une balance de précision le pycnomètre avec son bouchon propre et sec. La précision du pesage est de 0,0002 g.

La masse du pycnomètre vide est " a ".

On remplit ensuite le pycnomètre de l'eau distillée. On ferme le pycnomètre avec un bouchon et on l'immergeant complètement dans un bain d'eau réglé à la température de 20°C pendant trente minutes.

Maintenant on retire le pycnomètre du bain d'eau on l'essuie par le chiffon propre et sec et on le pèse avec la même précision.

La masse du pycnomètre avec l'eau est b.

La masse d'eau est égal à : $d = b - a$ (II.2)

Pour déterminer la masse du produit pétrolier dans le même volume du pycnomètre on fait les mêmes opérations que pour déterminer la masse de l'eau. Soit la masse du produit pétrolier est " c ".

La masse volumique de ce produit est donnée par la formule:

$$\rho_{20}^{20} = \frac{c - a}{b - a} = \frac{c - a}{d} \text{(II.3)}$$

c: la masse de pycnomètre avec le raffinat ou l'extrait.

a: la masse de pycnomètre vide.

b: la masse de pycnomètre avec l'eau.



Figure II.5 : Mesure de densité.

II.6.1.2 détermination de l'indice de réfraction selon l'ASTM- D 1218:

La méthode ASTM D 1218 a pour objet la détermination d'indice de réfraction et de la dispersion de réfraction d'hydrocarbures clairs, dont l'indice de couleur ASTM n'est pas supérieur à 4. Elle se limite à la détermination d'indices de réfraction compris entre 1,33 et 1.50 pour des températures d'essai de 20 à 30°C. Le réfractomètre utilisé est de type d'Abbe.

II.6.1.3 Détermination de la viscosité cinématique à 40 selon ASTM-D 445 :

La norme ASTM en D445 décrit une méthode de la viscosité cinématique des produits pétroliers liquides clairs et opaques.

Elle consiste à mesurer le temps mise par un volume déterminé de liquide pour s'écoule dans les conditions normalisées, par un capillaire calibré à température fixée.

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

$$\text{Viscosité cinématique (en cSt)} = C * t \dots\dots\dots(\text{II.4})$$

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

t = temps d'écoulement en secondes.

II.6.1.3.1 Appareillage :

Un viscosimètre d'Ubblohde.

Un thermostat avec la pompe.

Un bain d'eau et un bain d'huile pour un viscosimètre.

Un chronomètre.

II.6.1.3.2 Description du viscosimètre d'Ubblohde:

Le viscosimètre est constitué principalement par le tube avec capillaire (1), le tube de ventilation (2) et le tube de remplissage (3), le tube capillaire (7) avec la boule de mesure (8), la boule d'entrée (9) (pour le viscosimètre selon ubblehode) et le récipient de détente (5). Au dessus et au dessous de la boule de mesure (8), les marques annulaires M_1 et M_2 sont imprimée sur le tube de ventilation (2).ces marques définissent non seulement le débit de l'échantillon, mais aussi la pression hydrostatique moyenne h . le tube capillaire (7) se termine dans la partie supérieure, réalisée comme calotte sphérique (6), du récipient de détente(5). Par la surface intérieure de cette calotte sphérique (6), l'échantillon s'écoule du tube capillaire (7) sous forme d'un film mince (niveau sphérique suspendu).

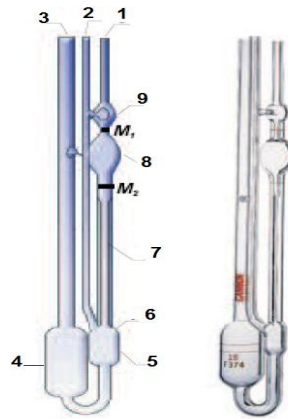


Figure II.6 : viscosimètre d'Ubbelohde.

La mesure de viscosité cinématique à 40°C est réalisée dans un bain d'eau. Comme l'indique l'image au dessous.

II.6.1.3. 3 Mode opératoire :

La méthode consiste à mesurer le temps nécessaire à l'écoulement par un capillaire calibré d'un volume déterminé de l'huile contenue dans le réservoir d'un viscosimètre en verre sous une charge d'huile à une température exactement contrôlée.

Avant l'essai on lave le viscosimètre avec l'essence et l'acétone, puis on sèche soigneusement.

L'échantillon à essayer doit être débarrassé de l'eau et filtré ; il faut établir et maintenir soigneusement la température nécessaire au bain d'eau (la variation ne doit pas dépasser ± 0.3 °C) à l'aide de la circulation de l'eau par la pompe de thermostat. Pour déterminer la viscosité à 100 °C on utilise le bain d'huile (de glycérine).

On Remplie le réservoir du viscosimètre choisi de 8 à 10 ml d'échantillon à essayer.

Le remplissage du viscosimètre s'effectue par l'aspiration de l'huile du petit vase fermant un tube du viscosimètre avec le doigt.

On place le viscosimètre dans le bain d'eau, en utilisant un dispositif de fixation. Le viscosimètre doit se trouver en position vertical voire Figure II.7. On aspire le liquide dans le réservoir supérieur du viscosimètre à l'aide d'une pince fermant simultanément le tube du viscosimètre avec le doigt pendant 10 minutes.

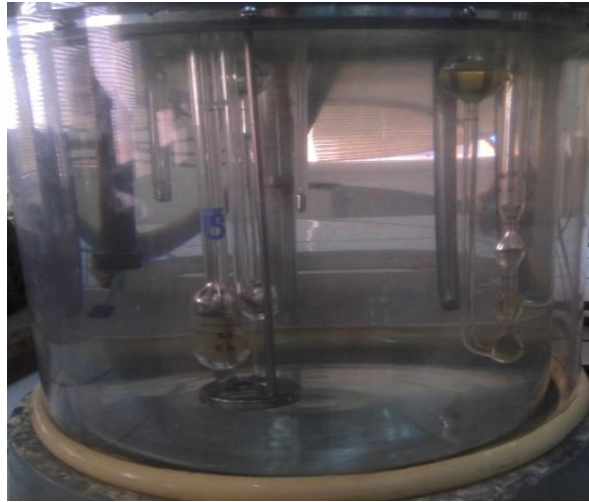


Figure II.7 : Position de viscosimètre dans un bain d'eau.

L'huile commence à couler par gravité du réservoir supérieur à travers le capillaire dans le réservoir inférieur. Quand le niveau du liquide atteindra le repère supérieur on met en marche le chronomètre. On débranche le chronomètre quand le niveau du liquide atteindra le repère inférieur.

II.6.1.4 Mesure de point de trouble :

La norme ASTM D2500 a décrit une méthode pour le point de trouble. Ce dernier est la température d'apparition des cristaux des paraffines ou d'autres produits insolubles par l'abaissement de température.

II.6.1.4.1 Appareillage :

Un tube d'essai, placé dans une jaquette formant un bain d'air ;

Une jaquette ;

Un bain réfrigérant ;

Un thermomètre destiné au tube d'essai et d'un thermomètre ordinaire pour le bain réfrigérant.

II.6.1.4.2 Description :

La fiole, cylindrique du verre claire, le fond plat de diamètre extérieur 33.2 à 34.8 mm, et 115 à 125 de hauteur. Le diamètre intérieur de la fiole peut s'étendre de 30.0 à 32.4 mm, la fiole aura une ligne pour indiquer une taille d'échantillon 54 ± 3 mm au dessus de fond intérieure.

Le bouchon pour adapter la fiole d'essai, et centralisé le thermomètre d'essai.

Garniture (Gasket) pour s'adapter confortablement autour de l'extérieur de la fiole d'essai. La garniture peut être faite de caoutchouc, cuire, ou tout autre matériel qui est assez élastique pour s'accrocher dans la fiole d'essai et assez dure à la prise de sa forme. Son but est d'empêcher la fiole d'essai de toucher la veste.

Les températures exigées de bain peuvent être obtenues par réfrigération si disponibles, autrement par les mélanges frigorifique appropriés.

Disque, liège ou feutre, 6mm d'épaisseur pour s'adapter profondément à l'intérieur du la jacket.

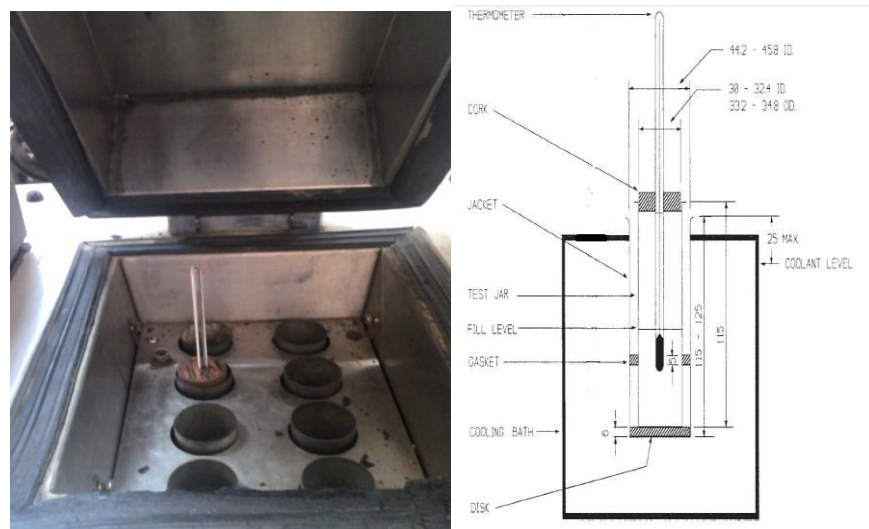


Figure II.8 : Appareil de point de trouble.

II.6.1.4.3 Mode opératoire:

On introduit l'échantillon jusqu'au trait repère dans le tube à essai, celui-ci est fermé avec un bouchon et on positionne le thermomètre.

On réchauffe ensuite l'échantillon jusqu'à 50°C avant de le refroidir progressivement avec des bains réfrigérants de plus en plus froids.

On commence les mesures à une température de préférence supérieure de 9°C et inférieure de 15°C point d'écoulement présumé et l'on examine le tube à essai toutes les fois que la température baisse de 3°C.



Figure II.09 : tube congelé avec le chronomètre.

II.6.1.4 Mesure de Couleur :

Couleurs ASTM D1500 présente une norme internationale prescrit une méthode de détermination visuelle de la couleur de certains produits pétroliers, tels que les huiles lubrifiantes, les combustibles de chauffage, les combustibles pour moteurs diesels et les cires de pétroles. Elle est limitée aux produits qui ne contiennent pas de colorants artificiels.

La détermination de la couleur des produits pétroliers s'effectue à l'aide d'un colorimètre comparative. On compare par transparence un échantillon du liquide à des étalons de verre coloré. L'échelle varie de 0.5 à 8 par pas de 0.5 allant du plus clair au plus foncé.

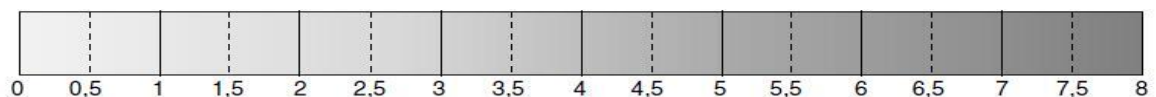




Figure II.10 : Colorimètre Comparative avec son échelle.

II.6.1.5.1 Description :

Colorimètre comprenant un boîtier métallique avec un disque de couleurs étalon, prisme à 2 champs de vision, logement pour tubes à essais, source lumineuse, livré avec 2 tubes à essais.

II.6.1.5.2 Mode opératoire :

On place un récipient témoin, rempli à une profondeur au moins de 50mm avec l'eau distillée, du colorimètre par lequel on observera le verre standard. Ensuite on place l'échantillon dans son récipient dans l'autre compartiment. Les récipients sont couverts pour exclure toute la lumière extérieure.

On alimente la source lumineuse en comparant la couleur de l'échantillon à celle de disque de couleur étalon.

II.6.1.6 Détermination du point d'éclair du biodiesel :

II.6.1.6.1 Appareillage :

Appareille de mesure de point d'éclair.

Thermomètre.

Echantillon (biodiesel).

Briquet (par ce que le briquet de l'appareille et vide de gaz).

Le détecteur d'éclaire automatique réduit les chances de mal interpréter les résultats et améliore la répétabilité. Les instruments intègrent un réservoir de gaz rempli en utilisant une cartouche de recharge du bouton standard (plus léger) et conviennent à une utilisation mobile lorsqu'ils sont utilisés avec l'adaptateur de 12 volts.

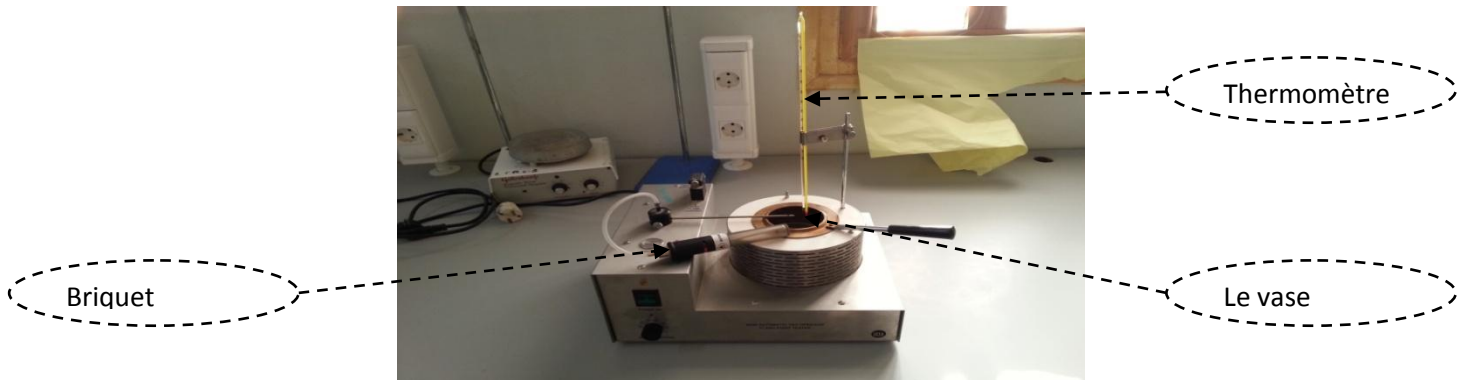


Figure II.11 : appareille de point d'éclaire.

II.6.1.6.2 Description :

On verse le produit dans le vase jusqu'au repère circulaire, on fixe le thermomètre dans un tube et on place le vase dans le bain de chauffage.

On enflamme le dispositif d'allumage et on règle la hauteur de flamme (de 3-4 mm), On place l'appareil dans un endroit de laboratoire où on peut voir l'éclaire et où il n'y a pas de mouvement d'air.

On chauffe le bain électrique, de façon que la température des produits d'éclair inférieur à 50 °C s'élève de 1°C par minute et de façon que la température des produits avec le point d'éclaire supérieur à 50°C s'élève à la vitesse de 5 à 6 °C par minute.

On prend pour le point d'éclaire la température marquée par le thermomètre à l'apparition de première la flamme bleue sur la surface du produit essayé .

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1 Optimisation du rendement en biodiesel :

Afin de déterminer le rendement optimal en biodiesel, une série des réactions de transestérification de l'HFU a été effectuée sous les conditions opératoires suivantes : temps de réaction: 1 h, température : 60°C, ratio massique MeOH / huile : 7 /1, 6 /1, 5 /1, 4 /1 pourcentage massique KOH / huile : 1%.

La figure II.1 montre une seule phase.



Figure III.1 : apparition d'une seule phase.

Le glycérol est essentiellement insoluble dans le biodiesel, de sorte que presque tout le glycérol est facilement éliminé par décantation ou centrifugation. L'alcool peut agir comme co-solvant pour augmenter la solubilité du glycérol dans le biodiesel. Or dans notre cas le rendement obtenu est inférieur à 100. Ce qui explique démontre que le glycérol n'a pas été solubilisé dans le biodiesel.

Il reste une autre hypothèse, que il ya eu la transformation de glycérol en acide gras qui à son tour a subit une saponification en présence de KOH.

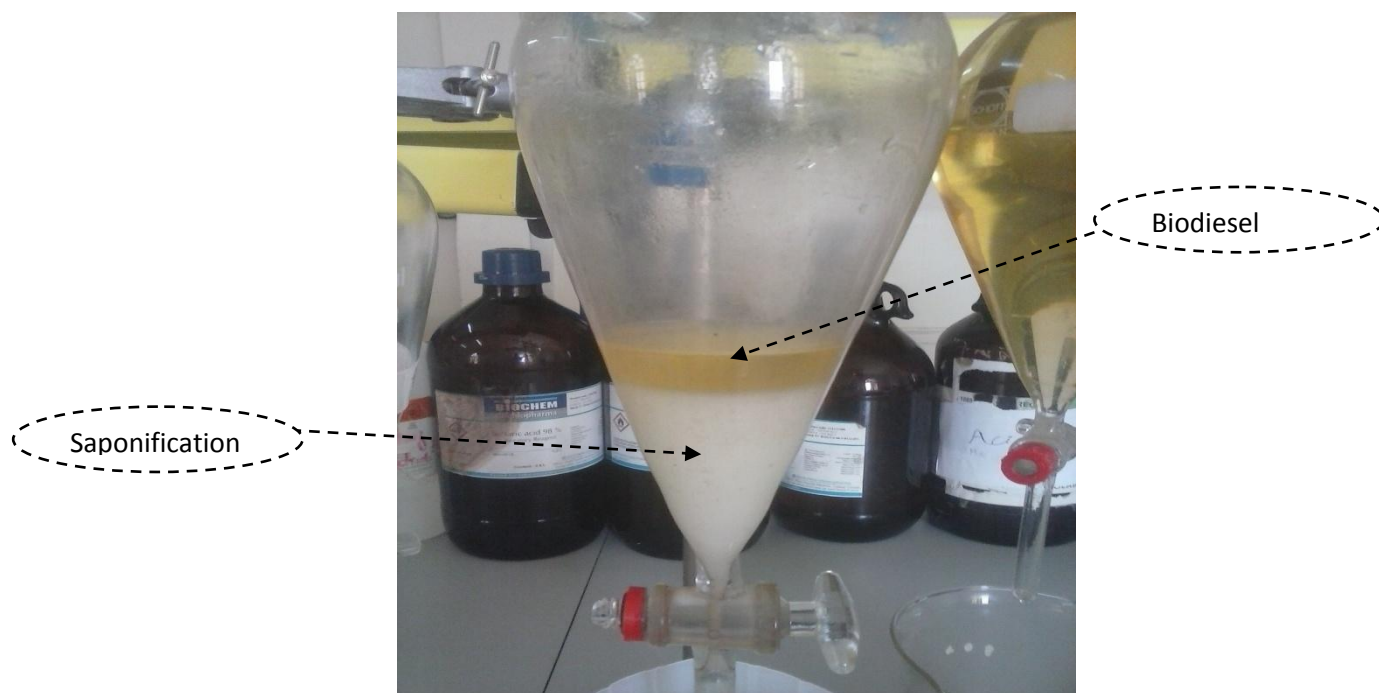


Figure III.2 : Lavage du biodiesel et l'apparition de la phase aqueuse saponifiable.

En effet, au cours la transestérification, il s'y déroule au même moment de réactions parasites parallèles. Les acides gras réagissent avec un catalyseur (basique) pour former le savon. Ce qui, inévitablement réduira le rendement de la conversion d'huile en ester. En somme, plus l'acidité de l'huile est élevée moins sera le rendement de conversion.

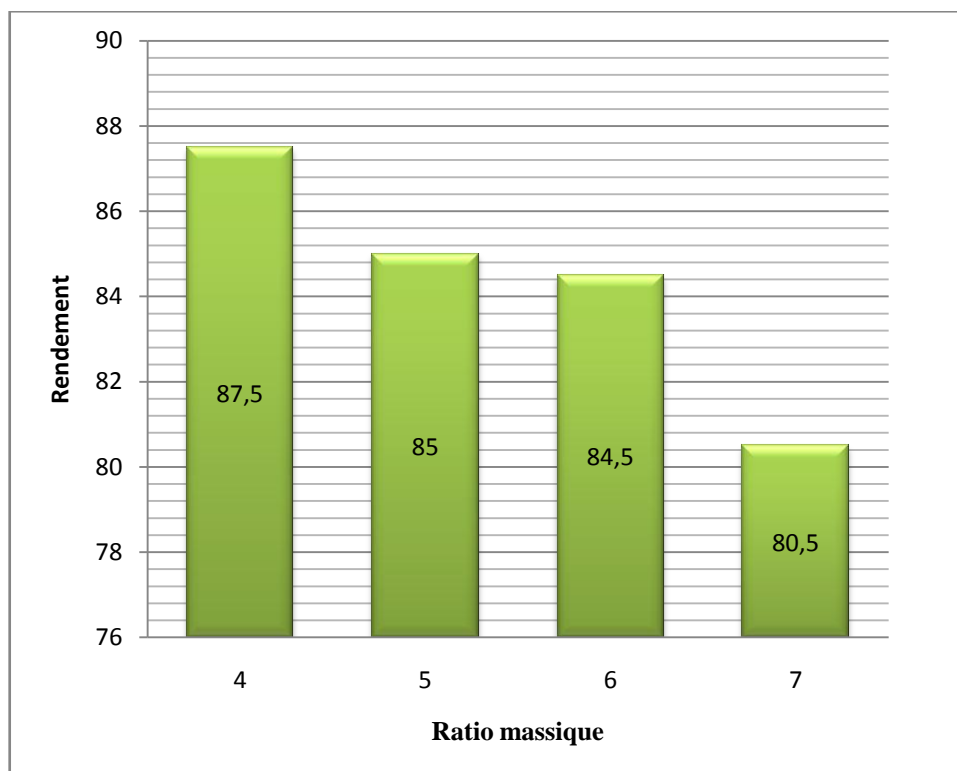
III.2 Influence du ratio massique MeOH / HFU sur le rendement de la réaction de transestérification :

Le ratio massique MeOH / HFU est un des facteurs importants influençant le rendement en biodiesel. Bien que le ratio stoechiométrique méthanol / huile soit de 4/1, la transestérification des triglycérides est généralement effectuée avec une quantité d'alcool supérieure à celle du ratio stoechiométrique afin de déplacer l'équilibre vers les produits, soit les esters alkyliques.

L'étude de l'influence du ratio massique MeOH / HFU (4 /1,5/1, 6 /1 et 7 /1) a été effectuée à température de 60 °C pendant 60 min de réaction avec 1% en masse de KOH. La figure III.3 présente l'évolution du rendement en biodiesel (g biodiesel/g HFU) en fonction du ratio massique.

Tableau III.1 : Résultat de production de biodiesel en fonction du ratio massique alcool/huile.

	1	2	3	4
Ratio massique Alcool : huile	4 :1	5 :1	6 :1	7 :1
Rendement(%)	87.5	85	84.5	80.5

**Figure III.3** : Évolution du rendement en biodiesel en fonction du ratio massique MeOH / HFU (KOH : 1% massique, 1heure, 60°C).

Le rendement maximum en biodiesel est de 87,5% (g biodiesel / g HFU) et correspond au ratio massique MeOH / HFU de 4 /1. Le rendement en biodiesel est de 85% pour un ratio 5 /1 et de 80% pour un ratio 7 /1.

Les résultats de la Figure III.3 montrent que le ratio massique MeOH / HFU de 4 /1 permet l'obtention du meilleur rendement en biodiesel.

III.3 Influence du temps de la réaction sur le rendement en biodiesel :

L'influence de divers temps de réaction de transestérification (1, 2 heures) à température (60 °C) a été étudiée (ratio massique MeOH / HFU de 6 /1 et 1% en masse de KOH). La figure III.4 présente l'évolution du rendement en biodiesel (g biodiesel /g huile) en fonction du temps de réaction.

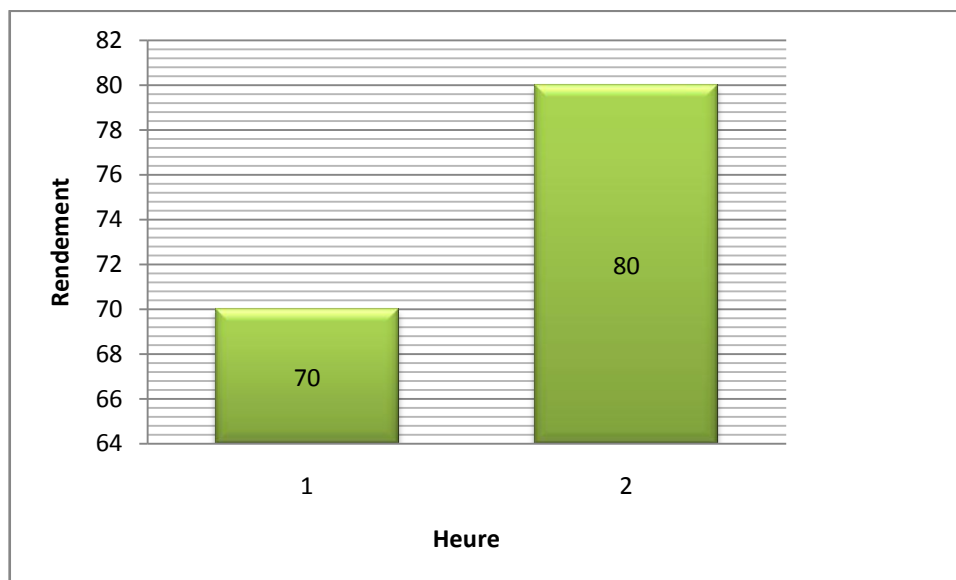


Figure III.4 : Évolution du rendement en biodiesel en fonction de la durée de réaction (ratio massique MeOH / HFU : 6/1 KOH : 1% massique, 60°C).

La Figure III.4 montre que lorsque la réaction de transestérification est effectuée à température de 60°C, le rendement maximum en biodiesel, de 80%, est obtenu après 2 heures de réaction.

Un rendement de 78% est obtenu après 1 heure de réaction à température ambiante. Par conséquent, le temps de réaction semble avoir d'influence sur le rendement en biodiesel.

III.4 Les propriétés physicochimiques du biodiesel :

Les propriétés physicochimiques du biodiesel issu de l'HFU, comparées à celles du pétrodiesel, sont présentées dans le Tableau III.2.

Tableau III.2 : Propriétés physicochimiques du biodiesel issu de l'HFU, comparées à celles de du pétro-diesel.

Composants	Densité	Viscosité à 40 °C Cp	Point D'éclaire °C	Point de trouble °C	Couleur
Huile de friture	0.916	31.5	196	-11	3
Biodiesel	0.888	4.3	147	-14	1
Pétrodiesel	0.850	3.06	7	-16	0.5

Le biodiesel a une densité, viscosité, et point éclair inférieurs à ceux de l'HFU. Ces propriétés physicochimiques inférieures du biodiesel par rapport à celles de l'HFU correspondent à celles des esters méthyliques par élimination du glycérol. Cependant, la densité et le point éclair du biodiesel issu de l'HFU sont plus élevés que ceux du petro-diesel. Ces résultats montrent que la combustion du petro-diesel, notamment au démarrage, se fait plus facilement que celle du biodiesel.

Conclusion Générale

Conclusion :

L'utilisation des huiles de cuisson usées comme matière première présente des avantages économique et environnemental considérables. En effet, leur valorisation en biodiesel permet d'une part de diminuer le coût de production de ce biocombustible puisque le prix d'achat de l'huile usée est beaucoup moins élevé que celui de l'huile végétale et d'autre part d'éviter leur déversement dans le réseau d'assainissement. Le biodiesel est un mélange d'esters d'acide gras obtenu par la réaction de transestérification des triglycérides. Cette réaction est réalisée par exemple avec du MeOH en présence de catalyseurs basiques ou acides.

La réaction de transestérification des huiles de friture usées (HFU) a été effectuée en catalyse basique homogène (KOH) en présence du MeOH. Les paramètres affectant le rendement en esters alkyliques tels que le pourcentage massique du catalyseur / huile, la température et le ratio massique alcool / huile ont été étudiés.

- Le rendement maximum en biodiesel est de 87,5% (g biodiesel / g HFU) et correspond au ratio massique MeOH / HFU de 4 :1.
- En opérant à 1% massique KOH / HFU et à un ratio massique MeOH / huile de 6 :1, Il ressort de cette étude que pour un temps de réaction de 2 heure, le rendement en biodiesel, d'environ 80% (g biodiesel / g HFU).

Référence

- [1] Lang X, Dalai AK, Reaney MJ, Hertz PB. Biodiesel esters as lubricity additives: effects of process variables and evaluation of low-temperature properties. *Fuels International*.pp 207-227 (2001).
- [2] CODEX ALIMENTARIUS (1993). Avant-projet de norme pour les huiles végétales portant un nom scientifique. Compréhension des mécanismes des maladies et potentiel thérapeutique. *Actualité en chimie*, Annexe V
- [3] Projet réalisé dans le cadre du DESS QUALIMAPA (Gestion de la Qualité Nutritionnelle et Marketing des Produits Alimentaires). ; Les Corps Gras : Entre Tradition et Modernité. Université des Sciences et Technologies de Lille (2001-2002).pp 33-36.
- [4] Dobarganes C. Formation and analysis of high molecular-weight compounds in frying fats and oils. *OCL*, Vol. 5, n°1, p. 41-47 (1998)
- [5] Melton SL., Jafar S., Sykes D., Tigriano MK. Review of stability measurements for frying oils and fried food flavour. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 71, p. 1301-1308 (1994).
- [6] Perkins E.G. The analysis of frying oils and fats and oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 65, p. 520-525 (1988).
- [7] Stevenson S.G., Vaisey Genser M., Eskin N.A.M. Quality control in the use of deep frying oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 61, p. 1102-1108 (1984).
- [8] Stansell, G . R , Gray, V.M. et Sym, S.D. (2012). Microalgal fatty acid composition: implications for biodiesel quality. *Journal of Applied Phycology*, volume 24, numéro 4, p.791-801.
- [9] Jean KOULIDIATI, Gilles VAITILINGOM. Contribution à l'étude des conditions optimales de combustion des huiles végétales dans les moteurs diesel et sur les brûleurs : cas de l'huile de coton. (2008).PP51-55.
- [10] PRYDE E.H., Vegetable oil standards. In: *Proceedings of the International Conference on Plant and Vegetables Oils as Fuels*, Fargo, USA, , (ASAE Publication, 4-82), p.101-105. Saint-Joseph: ASAE , (1982).
- [11] VAITILINGOM G., Huiles végétales – biocombustibles diesel : influence de la nature des huiles et en particulier de leur composition en acides gras sur la qualité-carburant, thèse de doctorat, Université d'Orléans, pp87, (1992).

- [12] SRIVASTAVA A., and PRASAD R., Triglyceride-Based diesel fuels, *Renewable and Sustainable Reviews*,4, 111-133 (2000).
- [13] La production de biodiesel à partir de cultures oléagineuses, Publication n° EVC 031 Centre de référence en agriculture et agroalimentaire du Québec, 2008.pp 26-28.
- [14] Fernando ,s, karra, P. , hernandez , R et Jha, S.K.(2007). Effect of incompletely converted soybean oil on biodiesel qua lity.*Energy* , volume 32,p844-851.
- [15] Knothe, G K h Gerpen, V, (2005) .*Voyo biodiesel The bod ese handbook* pp.81-82 AOCS Press, Champaign llinoi USA.
- [16] Knothe, G Krahl, Gerpen V (2005a). C tan numbho ombu on why vegetable oil and h derivativ uitable as diel, *The b od ese handbook* pp .72 80 AOCS Press, Campaign llinois USA.
- [17] National renvereble Energy laboratory.(2009).*Biodiesel handling and use guide* .PP.1-56.
- [18] Mia, X, et Wu, Q, (2006). Biodiesel production from heterotrophic microalgal oil . *Bioresource technology*, volume 97, numéro 6,P.841-846.
- [19] Imahara,h.,Minami,E. etSaka,S.(2006).Thermodynamic study on cloud point of biodiesel with its fatty acid composition. *Fuel*, volume 85 , numéro 12, p.1666-1670.
- [20] Hart Energy Consulting .(2007).*Establlishment of the Guidelines for the Development of Biodiesel Standards in the APPEC Région Asia Pacific Economie Coopération*,P.1-136.
- [21] Stansell,G.R ,Gray,V.M. etSym, S.D.(2012). Microalgal fatty acid composition : implications for biodiesel quality.*journal of applied phycology*, volume 24,numéro 4 ,p.791-801.
- [22] Seregin,E.P.,A.A., Bugai, V.T.,Makarov, A.A.,Sarantidi,P .G. et Skovorodin, G.B. (1975).Lubricity of diesel fuels . *Chemistry and Technology of Fuels and Oils* , volume 11, numéro 5,p.360-363.
- [23] Roseli Ap. Ferrari¹, Anna Leticia M. Turtelli Pighinelli² and Kil Jin Park². Biodiesel Production and Quality. Food Technology Institute. Campinas State University.PP288.
- [24] BALLERINI. D et ALAZARD-TOUX. N, les Biocarburants, Etats de lieux,Perspectives et enjeux du développement. Institut Français du Pétrole (IFP). France. Technip,2006 ,348p.

- [25] ENCIAN.J.M, GONZALIZ.J.F, RODRIGUEZ.J.J, TAJEDOR.A. Biodiesels fuels from vegetable oils, transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol. *Energy fuel* 2002 ; 16 :443-50.
- [26] Freedman, B.; Pryde, E.H. & Mounts, T.L. Variables affecting the yield of fatty esters from transesterified vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists Society*, Vol. 61 (1984), pp. 1638–1643, ISSN 1558-9331.
- [27] Ma, F., Clements, L. D. & Hanna, M. A.: Biodiesel fuel from animal fat. Ancillary studies on transesterification of beef tallow. *Industrial Engineering Chemistry Research*, Vol. 37 (1998), pp. 3768-3771, ISSN 1520-5045.
- [28] Smith, M.K. Process of producing esters. US Patent 2 (1949), pp. 444-486. Turrio-Baldassarri, L. Emissions comparison of urban bus engine fuelled with diesel oil and.
- [29] ABOINA GERAR TCHAKBLO, Production de Biodiesel par Tansestérification Alcoolique : étude sur réacteur pilote, pp 24, 2009

ملخص:

الاستهلاك المتزايد للنفط، المصدر الرئيسي للوقود الأحفوري الحالية، وتستخدم إلى حد كبير من قبل قطاع النقل، والتأكد من أن احتياطياتها قد تنخفض في المستقبل.

في السنوات الأخيرة، ويتم إنتاج معظم وقود الديزل الحيوي الصناعي من الزيوت (الدهون الثلاثية) المستخرجة من المواد النباتية الخام (اللفت، عباد الشمس وفول الصويا، الخ). من أجل تغيير الخواص الفيزيائية والكيميائية لجعلها مشابهة لتلك التي النفطية الديزل والدهون الثلاثية هي تحويل الأستر الى استرات ألكيل من الأحماض الدهنية، والتي يمكن استخدامها في محرك تقليدي دون تعديل.

وفيما يتعلق في الزيوت المستخدمة، ورفض هذه رواسب دهنية في نظام الصرف الصحي يشكل خطرا على البيئة ومرافق معالجة المياه حيث أن الفائدة لتعزيز وقود الديزل الحيوي.

كلمات المفتاحية: زيوت القلي المستخدم، تحويل أسترة، وقود الديزل الحيوي.

Résume :

L'augmentation de la consommation du pétrole, principale source d'énergie fossile actuelle, utilisée en grande partie par le secteur du transport, fera en sorte que ses réserves risquent de diminuer dans le futur.

Ces dernières années, la plupart des biodiesels industriels sont produits à partir d'huiles (triglycérides) extraite de matières premières végétales (colza, tournesol, soja, etc.). Afin de changer leurs propriétés physico-chimiques pour les rendre similaires à celles du pétro-diesel, les triglycérides sont transestérifiés en esters alkyliques d'acides gras, qui peuvent être utilisés dans un moteur classique, sans modification.

Concernant les huiles usées, le rejet de ces résidus graisseux dans le réseau d'assainissement est un risque pour l'environnement et pour les installations de traitement des eaux d'où l'intérêt de les valoriser en biodiesel.

Mote clé : huile de friture usée, transestérification, biodiesel.

Abstract

The increase in oil consumption, which is the main source of fossil fuel energy currently used, largely by the transport sector, is likely to reduce its reserves in the future.

In recent years, most industrial biodiesels are produced from oils (triglycerides) extracted from vegetable raw materials (rapeseed, sunflower, soya, etc.). In order to change their physico-chemical properties to make them similar to those of petro-diesel, the triglycerides are transesterified to fatty acid alkyl esters, which can be used in a conventional engine without modification.

As regards waste oils, the release of these greasy residues into the sewerage network is a risk to the environment and to water treatment plants, hence the value of using them in biodiesel.

Keyword: used frying oil, transesterification, biodiesel.