



UNIVERSITE KASDI MERBAH

OUARGLA ALGERIA

Faculté des sciences appliquées

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES

THESE

Présentée pour l'obtention du grade de

DOCTORAT EN SCIENCES

Par

Khelafi Mostefa

Etude des paramètres physico-chimiques du biodiesel obtenu par transestérification en utilisant les noyaux des dattes comme catalyseur

Soutenue le : 25/09/ 2023

Devant le jury composé de :

Mr. SEKIRIFA Mohamed Lamine	Professeur	Univ. Ouargla	Président
Mr. MENNOUCHE Djamel	Professeur	Univ. Ouargla	Examineur
Mr. LATI Mokhtar	MCA	Univ. Ouargla	Examineur
Mr. KALLOUM Slimane	Professeur	Univ. Adrar	Promoteur
Mr. BOULAL Ahmed	MCA	Univ. Adrar	Examineur
Mr. ARROUSSI Abdelaziz	MCA	Univ. Adrar	Examineur

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS	i
LISTE DES FIGURES.....	ii
LISTE DES PHOTOS.....	iv
LISTE DES TABLEAUX.....	v
LISTE DES ABREVIATIONS.....	vi
RESUME.....	viii
INTRODUCTION.....	1

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I: SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE BIODIESEL

I.1 Définition du biodiesel.....	5
I.2 Différentes matières premières pour la production de biodiesel	6
I.2.1 Caractéristiques chimiques des huiles	9
I.3 Les différentes méthodes de production de biodiesel.....	10
I.3.1 Craquage thermique (pyrolyse)	10
I.3.2 Micro-émulsification.....	11
I.3.3 Transestérification	12
I.3.4 La Catalyse	18
I.4 Techniques avancées pour la production de biodiesel.....	33
I.4.1 Transestérification assistée par ultrasons.....	33
I.4.2 Transestérification assistée par irradiation micro-ondes	34
I.4.3 Transestérification par co-solvant.....	36
I.4.4 Production de biodiesel par technologie membranaire.....	36
I.4.5 Production de biodiesel par distillation réactive.....	37
I.4.6 Technologie de production de biodiesel in situ	38
I.5 Les différents types de réacteurs usuels.....	39
I.5.1 Les procédés batch.....	39
I.5.2 Réacteurs tubulaires piston (Plug Flow Reactors "PFR").....	39

CHAPITRE II: LE FRUIT DU PALMIER DATTIER (LA DATTE)

II	Le palmier dattier en Algérie	42
II.1	Introduction.....	42
II.2	La datte	42
II.2.1	Description de la datte	42
II.2.2	Formation et maturation de la datte	43
II.2.3	Composition biochimique de la datte	44
II.2.4	Variétés de datte à Adrar	45
II.3	Noyaux de datte	45
II.3.1	Présentation du noyau.....	46
II.3.2	Composition biochimique du noyau de datte	47
II.3.3	Composition minérale des noyaux de dattes.....	47
II.3.4	Différents travaux scientifiques réalisés sur les noyaux de datte	47

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE III : DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX ET METHODES D'ANALYSES

III	Dispositifs expérimentaux et méthodes d'analyses	52
III.1	Préparation et caractérisation du catalyseur.....	52
III.1.1.	Préparation du catalyseur	53
III.1.2.	Caractérisation du catalyseur	54
III.2.	Caractérisation de l'huile	54
III.3.	Dispositifs utilisés pour la réaction de transestérification.....	59
III.4.	Transestérification de l'huile de tournesol en utilisant le catalyseur issu des noyaux de dattes	62
III.5.	Transestérification en utilisant le réacteur STR et le réacteur IOR.....	63
III.6.	Caractérisation du biodiesel	64

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

IV	Résultats et discussion	68
----	-------------------------------	----

TABLE DES MATIERES

IV.1	Caractérisation de l'huile de tournesol	68
IV.2	Test des catalyseurs préparés à partir des trois variétés de dattes	68
IV.3	Caractérisation du catalyseur	69
IV.3.1	Microscope Électronique à Balayage (MEB).....	69
IV.3.2	Analyse du catalyseur par BET	70
IV.3.3	Analyse par Désorption Thermoprogammée DTP-CO ₂	71
IV.3.4	Analyse par spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF).....	72
IV.3.5	Analyse du catalyseur par IR.....	73
IV.4	Influence de la température de calcination sur le rendement en biodiesel	74
IV.5	Effet du pourcentage du catalyseur.....	75
IV.6	Effet du temps de réaction	76
IV.7	Effet des AGL sur le rendement en biodiesel.....	76
IV.8	Etude comparative entre le réacteur oscillatoire IOR et le réacteur STR.....	78
IV.8.1	Effet de la vitesse d'agitation sur le rendement en biodiesel pour les deux réacteurs IOR et STR en utilisant un catalyseur hétérogène et un autre homogène.....	80
IV.8.2	Test t de student.....	83
IV.8.3	Analyse par ANOVA (effet d'interaction).....	85
IV.8.4	Comparaison des résultats obtenus avec la littérature.....	88
IV.9	Caractérisation du biodiesel.....	88
IV.9.1	Analyse par Infrarouge IR.....	88
IV.9.2	Détermination de la composition en acides gras du biodiesel par analyses GC/MS....	90
IV.9.3	Propriétés physico-chimiques du biodiesel	91
	CONCLUSION.....	97
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	100
	ANNEXE	114
	PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS.....	120

REMERCIEMENTS

Je voudrais adresser mes sincères remerciements et ma gratitude la plus profonde à tous ceux qui ont aidé à l'accomplissement de cette thèse. Parmi eux, Je veux tout d'abord remercier particulièrement Monsieur le Professeur Kalloum Slimane mon directeur de thèse de la confiance que vous m'avez témoigné en me proposant ce sujet de recherche, de m'avoir dirigé patiemment et de votre soutien scientifique, humain et moral tout au long de ce travail.

Je remercie Monsieur SEKIRIFA M^{ed} Lamine (Professeur à l'université de Ouargla) d'avoir accepté de Présider ce jury, J'exprime ma reconnaissance aux membres de la commission d'examen; Monsieur MENNOUCHE Djamel (Professeur à l'université de Ouargla), Monsieur LATI Mokhtar (Maître de conférence à l'université de Ouargla), Monsieur BOULAL Ahmed (Maître de conférence A à l'université d'Adrar) et Monsieur ARROUSSI Abdelaziz (Maître de conférence A à l'université d'Adrar).

Mes vifs remerciements s'adressent aux Professeur Y.H. Taufiq-Yap de l'université Putra Malaysia pour son aide à effectuer les analyses de TPD- CO₂, XRF, MEB et BET relatifs au catalyseur.

Mes vifs remerciements aux membres de l'équipe de bioconversion de l'URERMS d'Adrar, qui ont contribué par leur soutien et amitié, chacun à sa façon, à la progression de mon travail dans une ambiance toujours amicale et stimulante. Merci Mr. Djaafri Mohammed, M^{elle} Bahiani Malika, Messieurs Kamel Kaidi, Bensaid Achour, Tahri Ahmed, Hamza Boufennaya, Hadri Kamel, Djaber ; Tigani ; Benali ; Moulay : Meknassi et mes dames Fethya Salem, Soumia Balla, Bobeker Kalthoum d'être toujours disponible pour me donner un coup de main pendant les moments difficiles avec toute l'attention et l'amitié.

Mes vifs remerciements s'adressent aussi à Mr. le Directeur, mes collègues chercheurs de l'URERMS d'Adrar, qui ont contribué par leurs aides soutien et amitié, chacun à sa façon, à la progression de mon travail et à tous les travailleurs de l'URERMS d'Adrar.

Je ne pourrais jamais oublier de remercier mes très chers parents, ma très chère Mère Raby Yarhamha et mon très cher Père Raby Yarhmou, mon frère Ahmed, mon cousin Saïd, mon très cher collègue Baamer Lotfi et mes sœurs et toute la famille qui m'ont apporté leur soutien moral et leur encouragement pour mener à bien ce travail.

Un merci du fond du cœur à Ma Femme Nadjet qui est toujours à mes côtés, qui m'a encouragé et m'a soutenu pendant les moments difficiles.

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Formule chimique des triglycérides	9
Figure 2 : Différents systèmes catalytiques de la réaction de transestérification	13
Figure 3 : Réaction globale de transestérification.....	13
Figure 4 : Etapes de la réaction de transestérification.....	14
Figure 5 : Réaction de saponification des Acides Gras Libres	15
Figure 6 : Réaction d'estérification des Acides Gras Libres	15
Figure 7 : Mécanisme de la réaction de transestérification proposé pour MgO	29
Figure 8 : Mécanisme de l'ultrasonication	34
Figure 9 : Mécanisme de chauffage conventionnel et par micro-ondes	35
Figure 10 : Méthode de co-solvant pour la production de biodiesel	36
Figure 11: Schéma descriptif de la technologie membranaire utilisée pour la production de biodiesel	37
Figure 12 : Schéma de principe d'une colonne de distillation réactive (Moina Athar, 2020). 38	
Figure 13 : Schéma de principe d'un procédé batch de transestérification en catalyse basique	39
Figure 14 : Réacteur tubulaire à flux oscillant (OFR)	40
Figure 15 : Différentes utilisations des noyaux de dattes	46
Figure 16 : Représentation graphique de la composition biochimique des noyaux de datte ..	47
Figure 17 : Schéma de production de charbon actif à partir des noyaux de datte.....	48
Figure 18 : Etapes de préparation de Biochar à partir des noyaux de datte et de DelonixRegia pour traitement des eaux usées.	49
Figure 19 : Diagramme de synthèse du catalyseur dérivé des noyaux de datte.....	53
Figure 20 : Montage de transestérification (STR).....	60
Figure 21: Schéma descriptif du réacteur oscillatoire (IOR)	61
Figure 22 : Diagramme d'obtention de biodiesel en présence de catalyseur homogène et hétérogène	64
Figure 23 : Courbes DTP-CO ₂ du catalyseur calciné à 800°C (A) et à 900°C (B).....	71
Figure 24 : Spectre IR du catalyseur produit à partir des noyaux de datte	73
Figure 25 : Effet de la température de calcination sur le rendement en biodiesel en utilisant le NDC comme catalyseur avec un rapport méthanol / huile de 9/1, concentration de catalyseur de 5%, durée de la réaction 2h, vitesse d'agitation 400 tr.mn ⁻¹ , température de réaction 60 ° C.	74

Figure 26 : Effet de la concentration du catalyseur sur le rendement en Biodiesel, température de calcinations 800°C, temps de réaction 120 min, température 60°C, rapport méthanol /huile 9/1, vitesse d'agitation 400 tr/min.	75
Figure 27 : Effet du temps de réaction sur le rendement en biodiesel, température de calcinations 800°C, température 60°C, concentration du catalyseur 5%, rapport méthanol /huile 9/1, vitesse d'agitation 400 tr/min.	76
Figure 28 : Effet des AGL sur le rendement en biodiesel pour différentes concentrations du catalyseur, température de calcination 800 °C, temps de réaction 120 min, température de réaction 60°C, rapport méthanol / huile 9/1, vitesse d'agitation 400 tr.min ⁻¹	77
Figure 29 : Diagramme démonstratif de l'effet des AGL sur l'efficacité du catalyseur.....	78
Figure 30 : Rendement en biodiesel on utilisant le réacteur oscillant inventé (IOR) et le réacteur STR classique en présence de catalyseur hétérogène (a) et catalyseur homogène (b)81	
Figure 31 : Variation du rendement en biodiesel selon les types de réacteurs et l'effet d'interaction pour le catalyseur hétérogène (a) et le catalyseur homogène (b)	87
Figure 32 : Spectre infrarouge de l'huile de Tournesol et du biodiesel correspondant.....	89

LISTE DES PHOTOS

Photo 1: Schéma de production de biodiesel à partir de différentes sources d'acides gras..... 5

Photo 2: Différentes matières premières pour la production de biodiesel 8

Photo 3: Photo de la datte et son noyau 43

Photo 4: Différents stades de maturation de la datte 43

Photo 5: Les principaux cultivars de datte de la wilaya d'Adrar 45

Photo 6: Photo du noyau de datte 46

Photo 7 : Photo des trois variétés de noyau de datte utilisées pour la préparation du catalyseur 52

Photo 8: Détermination de la viscosité par viscosimètre à bille..... 58

Photo 9: Photo de dispositif expérimentale de transestérification (STR) 60

Photo 10: Photo du réacteur oscillatoire (IOR) 62

Photo 11: Photo des trois catalyseurs obtenus par calcination des noyaux de 69

Photo 12: Photo MEB des noyaux de dattes calcinées (NDC) à: (a) 800°C et (b) 900°C. ... 69

Photo 13: Photos illustrant les différentes phases formées à la fin de la réaction de transestérification; (a) catalyseur hétérogène, (b) catalyseur homogène 79

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Composition en acides gras des quelques huiles végétales 9

Tableau 2 : Quelques catalyseurs homogènes basiques utilisés pour la réaction d'alcoolyse 20

Tableau 3 : Quelques catalyseurs acides homogènes pour la réaction d'alcoolyse..... 21

Tableau 4 : Quelques catalyseurs hétérogènes basiques utilisés pour la réaction d'alcoolyse 25

Tableau 5 : Rendement en biodiesel on utilisant différents catalyseurs hétérogènes issus de déchets organiques 27

Tableau 6 : Propriétés physico-chimiques de l'huile de tournesol..... 68

Tableau 7 : Résultat de test des trois catalyseurs dans le processus de transestérification..... 69

Tableau 8 : Les surfaces BET et le diamètre moyen des pores du NDC calciné à 800 ° C et à 900 ° C..... 70

Tableau 9 : Composition minérale du catalyseur (par XRF) 73

Tableau 10 : Test t de Student pour les deux types de réacteurs (IOR et STR)..... 83

Tableau 11 : Résultats de l'analyse ANOVA bidirectionnel (Variable dépendent = rendement en biodiesel). 85

Tableau 12 : Effet de différentes conditions opératoires sur le rendement en biodiesel (comparaison)..... 88

Tableau 13 : Composition en acides gras du biodiesel produit à partir d'huile de tournesol. 91

Tableau 14 : Pourcentage en acides gras saturés et insaturés dans le biodiesel produit à partir d'huile de tournesol. 91

Tableau 15 : Propriétés Physico-chimiques du biodiesel produit à partir d'huile de tournesol 92

Tableau 16: Propriétés physiques de certains carburants biodiesel 93

LISTE DES ABREVIATIONS

AGL	Acides Gras Libres
BET	Brunauer, Emmett and Teller
BTAH	Benzyltriméthylammonium
CDER	Centre de développement des Energies Renouvelables
DEA	Di-éthylamine
DCM	Dichlorométhane
DMS-EO	Diméthylsiloxane-Oxyde d'éthylène
DG	Diglyceride
DSA	Direction Service Agricole
DI	Degré d'Insaturation
EAAG	Esters Alkyliques d'Acide Gras
EMAG	Esters Méthyliques d'Acide Gras
ev	Electron volt
G	Glycérol
GA	Graisses Animales
HV	Huiles Végétales
IR	Infra Rouge
IA	Indice d'Acide
Ii	Indice d'Iode
IS	Indice de Saponification
IOR	Invented Oscillatory Reactor
ITDAS	Institut Technique de Développement de l'Agriculture Saharienne
MG	Monoglycéride
ITDAS	Institut Technique de Développement de l'Agriculture Saharienne
M	Méthanol
MEB	Microscope Electronique à Balayage
OFR	Oscillatory Flow Reactor
OS	Oxydation Stability
PCS	Pouvoir Calorifique Supérieur
PER	Plug Flow Reactor
STR	Stirred Tank Reactor
t-BA	Tert- buthylamine
TEA	Tri-Ethylamine
TMG	1 , 1, 3, 3-Tétraméthylguanidine
TMAH	Tetraméthylammonium
TAG	Triacylglycérol
URERMS	Unité de Recherche en Energies Renouvelables en Milieu Saharien
VC	Viscosité Cinématique
XRF	X-Ray Fluorescence
DMS-OE	Diméthylsiloxane – Oxyde d'Ethylène

RESUME

Résumé

Le biodiesel est un biocarburant qui peut substituer le diesel d'origine fossile, il peut être obtenu par la réaction de transestérification des huiles végétales ou des graisses animales, durant le processus industriel de production du biodiesel on utilise généralement des catalyseurs chimiques (dangereux pour l'environnement) pour accélérer la réaction de transestérification.

Dans notre travail nous avons synthétisé un nouveau catalyseur vert issu des noyaux de datte dans le but de remplacer le catalyseur chimique et de diminuer ainsi, les effets négatifs de ce dernier sur l'environnement. Aussi, et dans le but d'améliorer le processus de production de biodiesel nous avons réalisé un nouveau réacteur oscillant à l'échelle de laboratoire. Le catalyseur produit a été caractérisé par plusieurs méthodes physiques tel que BET, XRF, MEB, TPD-CO₂ et IR. L'influence des paramètres opératoires sur le rendement de la réaction de transestérification ont été étudié à savoir; la température de calcination du catalyseur, la température de la réaction, la concentration du catalyseur, le rapport molaire méthanol/huile, le temps de la réaction et la teneur en acides gras libres.

Concernant le réacteur réalisé, nous avons étudié l'effet de la vitesse d'agitation sur le rendement en biodiesel de ce réacteur en comparant les résultats de celui-ci avec le réacteur classique STR. L'efficacité du réacteur inventé a été comparée au système conventionnel en utilisant deux types de catalyseurs (un catalyseur homogène et le catalyseur vert hétérogène développé dans la présente étude).

Les résultats de ce travail ont révélé que le catalyseur synthétisé à partir des noyaux des dattes a présenté une activité catalytique importante dans la transestérification de l'huile de tournesol. L'utilisation de ce produit peut réduire le coût de production de biodiesel car il peut être préparé par simple calcination (à 800°C) de substrat local et abondant (noyaux des dattes). Les conditions optimales de la réaction de transestérification sont; le rapport molaire méthanol/huile 9/1, la température de réaction de 60°C, le temps de réaction 2 heure avec une concentration du catalyseur de 5 %. Dans ces conditions, le rendement en biodiesel a atteint 96,6 %. De plus, l'effet négatif des acides gras libres sur la production de biodiesel peut être réduit en augmentant la concentration du catalyseur qui conduit à l'augmentation de la surface active de ce dernier.

Concernant le réacteur oscillant, un rendement élevé en biodiesel a été obtenu pour une faible vitesse d'agitation avec le réacteur IOR (93% et 93,5%) par rapport au réacteur STR classique (90,10% et 92,7%) et cela en présence respectivement de catalyseur hétérogène et homogène.

Dans le cas de vitesses d'agitation plus élevées, le rendement en biodiesel atteint par le système conventionnel est légèrement supérieur à celui du réacteur oscillant lors de l'utilisation du catalyseur hétérogène (94,42% contre 96%), alors que l'inverse a été observé lors de l'utilisation de catalyseur homogène (95% contre 94,42%).

Mots-Clés:

Biodiesel, Transestérification, les huiles végétales, les noyaux de datte, catalyseur hétérogène
Catalyseur homogène.

• ملخص

الديزل الحيوي هو عبارة عن وقود يمكن أن يحل محل الديزل الأحفوري ، ويمكن الحصول عليه من خلال تفاعل الأستر التبادلية للزيوت النباتية أو الدهون الحيوانية ، أثناء العملية الصناعية لإنتاج وقود الديزل الحيوي يتم استخدام بشكل عام محفزات كيميائية (خطرة على البيئة) و ذلك من أجل تسريع التفاعل.

من خلال هذا العمل قمنا بتصنيع محفز أخضر جديد مشتق من نواة التمر و ذلك بهدف استخدامه كمحفز بديل للمحفز الكيميائي وبالتالي تقليل الآثار السلبية لهذا الأخير على البيئة. أيضًا ، و من أجل تحسين عملية إنتاج وقود الديزل الحيوي ، فقد قمنا بإنشاء مفاعل متذبذب جديد. على مستوى المخبر. تم إجراء تحاليل للمحفز الناتج باستخدام عدة طرق فيزيائية مثل BET و XRF و SEM و TPD-CO2 و IR. كما تمت دراسة تأثير عدة عوامل على مردود تفاعل الأستر وهي: درجة حرارة تكليس المحفز ، درجة حرارة التفاعل ، وتركيز المحفز ، النسبة المولية للميثانول مع الزيت ، مدة التفاعل و كذا نسبة الأحماض الدهنية الحرة.

فيما يخص المفاعل المتذبذب، فقد تم اختبار تأثير سرعة التحريك على مردود وقود الديزل الحيوي باستخدام المفاعل التذبذبي و مقارنته بالمفاعل التقليدي STR. تمت هذه المقارنة باستخدام نوعين من المحفزات (محفز متجانس والمحفز الأخضر غير المتجانس الذي تم تطويره في هذه الدراسة). و ذلك وفقا للنتائج المتحصل عليها في التجربة الأولى.

أظهرت نتائج هذا العمل أن المحفز الذي تم إنتاجه من نوى التمر أظهر نشاطاً تحفيزياً كبيراً في تفاعل الأستر التبادلية لزيت عباد الشمس. يمكن أن يقلل استخدام هذا المنتج من تكلفة إنتاج وقود الديزل الحيوي و ذلك لأن طريقة تحضيره بسيطة حيث تتم هذه العملية بتكليس نواة التمر تحت درجة حرارة 800 درجة مئوية لمدة ساعتين. الشروط المثلى لتفاعل الأستر هي ؛ النسبة المولية للميثانول مع الزيت هي 1/9 ، درجة حرارة التفاعل 60 درجة مئوية ، زمن التفاعل ساعتان مع تركيز المحفز 5%. في ظل هذه الظروف ، بلغ إنتاج الديزل الحيوي 96.6%. علاوة على ذلك ، يمكن تقليل التأثير السلبي للأحماض الدهنية الحرة على إنتاج الديزل الحيوي عن طريق زيادة تركيز المحفز مما يؤدي إلى زيادة السطح النشط لهذا الأخير.

فيما يتعلق بالمفاعل التذبذبي IOR ، تم الحصول على إنتاجية عالية من وقود الديزل الحيوي و ذلك من أجل سرعة رج منخفضة مقارنة بالمفاعل التقليدي STR (93% و 93.5%) IOR (90.10% و 92.7%) STR وهذا في وجود المحفز المتجانس و غير المتجانس على التوالي.

في حالة سرعات الرج العالية ، يكون إنتاج الديزل الحيوي الذي يحققه المفاعل التقليدي أعلى بقليل من إنتاج المفاعل التذبذبي عند استخدام المحفز غير المتجانس (94.42% مقابل 96%) ، بينما لوحظ العكس عند استخدام المحفز المتجانس (95% مقابل 94.42%).

الكلمات المفتاحية:

الديزل الحيوي، الأستر التبادلية، الزيوت النباتية، نواة التمر، المحفز الغير متجانس، المحفز المتجانس.

- **Abstract**

Biodiesel is a fuel that can replace diesel of fossil origin; it can be obtained by the transesterification reaction of vegetable oils or animal fats. During the industrial process of biodiesel production, chemical catalysts (dangerous for the environment) are generally used to accelerate the transesterification reaction.

In the present work we have synthesized a new green catalyst from date seed in order to substitute the chemical catalyst and thus reduce the negative effects of the latter on the environment. Also, and with the aim of improving the biodiesel production process, we have realized a new oscillating reactor on the laboratory scale.

The catalyst produced was characterized by several physical methods such as BET, XRF, SEM, TPD-CO₂ and IR.

The influence of the operating parameters on the yield of the transesterification reaction have been studied namely; catalyst calcination temperature, reaction temperature, catalyst concentration, methanol/oil molar ratio, reaction time and free fatty acid content.

About the oscillating reactor, we have studied the effect of stirring speed on the biodiesel yield using an innovative oscillating reactor compared to the conventional STR reactor was tested. The efficiency of the invented reactor was compared to the conventional system using two types of catalysts (a homogeneous catalyst and the heterogeneous green catalyst developed in the present study). The operating parameters influencing the transesterification reaction were fixed according to the optimum results of the first experiment.

The operating parameters influencing the transesterification reaction were fixed according to the optimum results of the first experiment.

The results of this work revealed that the catalyst synthesized from date seeds exhibited significant catalytic activity in the transesterification of sunflower oil. The use of this product can reduce the cost of biodiesel production because it can be prepared by simple calcination of date seeds at 800°C for 2 hours. The optimum conditions for the transesterification reaction are; methanol/oil molar ratio 9/1, reaction temperature 60°C, reaction time 2 hours with catalyst concentration 5%. Under these conditions, the biodiesel yield reached 96.6%. Moreover, the negative effect of Free Fatty Acid on the production of biodiesel can be reduced by increasing the concentration of the catalyst which leads to the increase of the active surface of the latter.

Regarding the oscillating reactor, a high biodiesel yield was obtained for a low stirring speed with the IOR reactor (93% and 93.5%) compared to the conventional STR reactor (90.10% and 92.7%) and this in the presence respectively of heterogeneous and homogeneous catalyst.

In the case of higher stirring speeds, the biodiesel yield achieved by the conventional system is slightly higher than that of the oscillating reactor when using the heterogeneous catalyst (94.42% against 96%), whereas the opposite was observed when using homogeneous catalyst (95% against 94.42%).

Keywords :

Biodiesel, transesterification, vegetable oils, date seed, heterogeneous catalyst, homogeneous catalyst.

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Actuellement, les combustibles fossiles sont la principale source d'approvisionnement énergétique mondiale (Mohr, 2015), (Abas, 2015). En raison de la révolution industrielle du siècle dernier, qui a accru l'activité économique, la consommation d'énergie a considérablement augmentée (Vertes, 2010). Le carburant d'origine fossile était une source majeure pour la production d'énergie et pour le transport (S. Shafiee, 2009). Cependant, la demande de combustibles fossiles a augmenté de façon dramatique en raison d'une augmentation rapide de l'industrialisation et de la population humaine. Cette augmentation rapide de la consommation de carburant a créé de sérieux problèmes pour l'environnement résultant de la combustion des carburants fossiles. Ainsi, renouvelable et ressources durables telles que le vent, la biomasse et l'énergie solaire peut diminuer certaines inquiétudes liées aux combustibles fossiles (Tiwari, 2011). De plus, parmi toutes les ressources énergétiques alternatives mentionnées, la biomasse est l'alternative la plus appropriée du fait qu'il s'agit d'une source riche en carbone comme les ressources fossiles, ce qui conduit à son unicité.

L'utilisation de la biomasse comme source d'énergie est un moyen de réduire les préoccupations liées à l'utilisation de combustibles fossiles et peut également contribuer à réduire les crises énergétiques auxquelles le monde est confronté. Sur la base de ses effets positifs sur l'environnement et de sa haute énergie ainsi que ses applications dans les domaines des biocarburants, dans l'industrie des produits chimiques et des matériaux (Ptasinski, 2016), une attention particulière a été remarquée de la part de différents secteurs à travers le monde tels que les laboratoires industriels, universitaires, les organisations à but non lucratif et les autorités gouvernementales afin d'augmenter la sensibilisation à l'utilité de la biomasse sous différents aspects (Baroutian, 2010).

Les dattiers (Considérés comme source de biomasse) sont largement cultivés dans les zones arides et milieux semi-arides. Ils sont considérés comme une culture spécifique des pays du nord de l'Afrique et de la région du Moyen-Orient. La production mondiale annuelle de dattes est d'environ 9 075 446 tonnes (FAOSTAT, 2019). En fonction de la variété, les noyaux de dattes représentent 6,10–11,4 % du poids total du fruit (Habib, 2009); ils sont soit jetés en tant que déchet, soit utilisés dans l'alimentation animale (Hamza Ourradi., 2021).

Le secteur phoénicicole de la région d'Adrar fournit chaque campagne un tonnage élevé de dattes avec une quantité moyenne de 675 milles quintaux par année (Direction des Services Agricole, Adrar, 2008).

Le sous-produit de la transformation des dattes tel que les noyaux de dattes sont largement disponibles et bon marché. Ils peuvent donc être utilisés comme source de production de produits à haute valeur ajoutée, tel que les catalyseurs hétérogènes utilisés pour la production de biodiesel.

L'utilisation de catalyseurs hétérogènes pour la production de biodiesel est un aspect important à prendre en compte pour l'économie de la production commerciale de biodiesel (Rashid, 2008), (Shan, 2015), (Rashid., 2013).

Aussi, le biodiesel produit par utilisation de catalyseurs hétérogènes et facilement séparé des sous-produits de la réaction en éliminant ainsi l'étape de lavage du biodiesel (Peng, 2016), (Chen, 2015). Les catalyseurs hétérogènes sont facilement séparables du mélange réactionnel et peuvent être réutilisés, ce qui rend le processus de biodiesel plus économique (Karabas, 2013), (Surya Abadi Ginting, 2012).

Le type de matériau est d'une grande importance pour synthétiser les catalyseurs hétérogènes et peut affecter le coût de production associé au processus de production de biodiesel par transestérification (Borges, 2012). En raison de leur grande porosité et stabilité, un certain nombre de produits ont été étudiés tels que Al_2O_3 , CaO , MgO (Costa Evangelista, 2016), (Marinkovic, 2016), (Anwar, 2016). Cependant, la production de biodiesel peut être plus respectueuse de l'environnement et plus économique si on utilise un catalyseur vert (dérivé de la biomasse).

Plusieurs Catalyseurs solides issus de déchets de biomasse ont été développés et utilisés avec succès pour les réactions de production de biodiesel (transestérification) comprennent les catalyseurs dérivés des pelures de Plantain (Betiku E, 2014), du tronc de palmier (Ezebor F, 2014), cosse de noix de Coco (Vadery V, 2014), cosse de cabosse de Cacao (Ofori-Boateng, 2013), le bois (Sharma M, 2012), Lemna Perpusilla Torrey (Chouhan, 2013). Autre études sur la transestérification ont démontré que les cendres issu de biomasses calcinées peuvent être utilisés directement comme catalyseurs solides hétérogènes sans modification chimique. Betiku et Ajala (Betiku E, 2014) ont obtenu un rendement en biodiesel de 94,97 % en poids en utilisant de l'huile de graines de Laurier-rose jaune et de la cendre d'écorce de Plantain calcinée. Tandis que Chouhan et Sarma (Chouhan, 2013) ont obtenu un rendement en

biodiesel de 89,43 % en poids en utilisant l'huile de graines de *Jatropha Curcas* et Frêne L. *Perpusilla Torrey*.

Vadery et al. (Vadery V, 2014) ont utilisé l'huile de graines de *Jatrova. curcas* dégommees et les cendre de cosse de la noix de Coco pour la production de biodiesel avec un rendement de 99,7 % en poids.

Tandis que Ofori-Boateng et Lee (Ofori-Boateng, 2013) ont obtenu un rendement de 91,4 % en biodiesel en utilisant l'huile de soja et cendre des gousses de Cabosse de Cacao.

Dans notre étude, nous avons synthétisé un catalyseur solide hétérogène à partir des noyaux de dattes en vue de l'utilisé pour la production de Biodiesel. L'efficacité catalytique de ce produit a été démontrée dans la réaction de production de biodiesel on utilisant l'huile de Tournesol comme substrat.

Aussi nous avons réalisé un réacteur oscillatoire pour la réaction de transestérification et nous avons comparé ce dernier avec le réacteur STR classique en utilisant les deux types de catalyseurs, homogène et hétérogène.

La présente thèse est articulée autour de deux parties, partie théorique et partie expérimentale. La théorique comprend deux chapitres, le premier chapitre est une synthèse sur le biodiesel, les différentes matières première pour la production de biodiesel ainsi que les méthodes utilisées pour obtenir du biodiesel et en particulier le processus de transestérification avec présentation des différents réacteurs utilisés pour cette réaction. Le deuxième chapitre est consacré au fruit du palmier dattier et son noyau avec présentation de quelques travaux de valorisation de ce dernier.

La partie expérimentale, quant à elle, comprend deux chapitres, un troisième chapitre sur les dispositifs expérimentaux et méthodes d'analyses utilisés pour la réalisation de ce travail et un quatrième chapitre consacré à la présentation et la discussion des différents résultats obtenus. Pour close, une conclusion générale sur les principaux résultats vienne à la fin de cette thèse avec perspectives.

PARTIE THEORIQUE

**CHAPITRE I : SYNTHÈSE
BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE
BIODIESEL**

I.1 Définition du biodiesel

Le biodiesel est un biocarburant qui est utilisé comme carburant de substitution au diesel d'origine fossile. Il peut être obtenu à partir de la réaction des acides gras présents dans les matières premières tel que les huiles végétales HV, graisses animales GA ou l'huile d'algue HA. Durant le processus de production du biodiesel, la matière première contenant les acides gras ou les triglycérides est convertie en biodiesel via des réactions d'estérification ou de transestérification avec l'alcool et en présence d'un catalyseur (Photo 1). La réaction peut être catalysée par des catalyseurs homogènes, hétérogènes ou par des enzymes. Classiquement, un catalyseur homogène, alcalin ou acide, a été utilisé dans de nombreuses productions commerciales de biodiesel. Cependant, cette méthode a présenté de nombreux inconvénients. Comme indiqué dans la littérature, le catalyseur hétérogène s'avère meilleur que le catalyseur homogène en particulier durant la séparation et la purification des produits de la réaction (Syahirah, 2020).

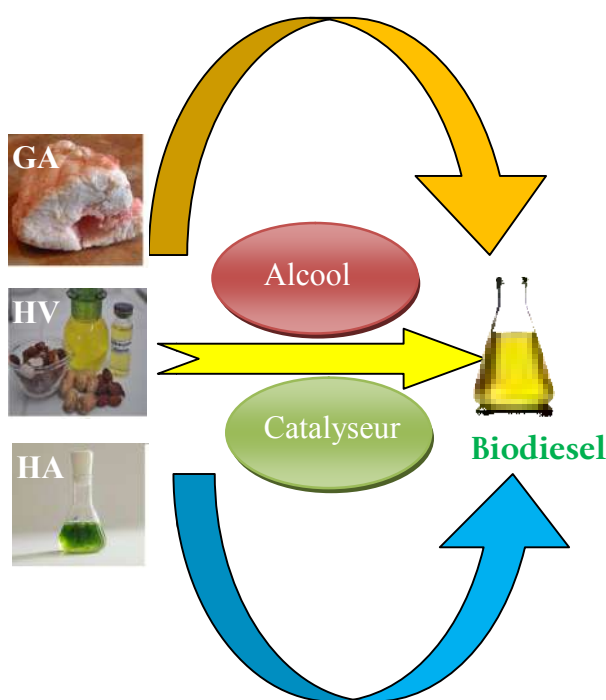


Photo 1: Schéma de production de biodiesel à partir de différentes sources d'acides gras.

GA: graisses animale, **HV:** Huiles végétales, **HA:** Huiles des Algues

Le biodiesel présente de nombreux avantages par rapport aux autres carburants alternatifs. Il est fabriqué à partir de sources animales ou végétales renouvelables, ce qui permet d'améliorer l'indépendance économique et la sécurité énergétique. Il contient plus d'oxygène, ce qui entraîne la libération de faibles quantités de résidus de pétrole brut, de soufre, d'hydrocarbures

aromatiques et de métaux. Il peut être utilisé dans les moteurs actuels sans modification de l'infrastructure industrielle existante avec production de petites quantités de suie et de CO. De plus, il peut augmenter la durée de vie du moteur diesel grâce à une meilleure lubrification par rapport aux combustibles fossiles. (Sronsri, 2020).

I.2 Différentes matières premières pour la production de biodiesel

Depuis environ 100 ans, l'huile végétale a été utilisée directement comme combustible pour le moteur à allumage par compression, l'utilisation directe d'huiles végétales dans les moteurs entraîne plusieurs problèmes, comme la faible volatilité de l'huile végétale, point d'éclair élevé, une atomisation insuffisante avec une forte fumée, dépôt de carbone, colmatage des injecteurs dû à la viscosité élevée de l'huile (Zhao, 2017). Pour surmonter ces problèmes, le processus de transestérification a été recommandé pour la production de biodiesel.

Le processus initial de production de biodiesel commence par la sélection de matière première qui comprend principalement des huiles végétales, des graisses animales, de l'huile microbienne et des huiles usagées (Atabani, 2012).

Il existe plus de 350 cultures oléagineuses reconnus dans le monde entier comme sources potentielles de production de biodiesel.

La large gamme de matières premières existantes pour la production de biodiesel représente l'un des avantages les plus importants du biodiesel. Selon certaines recherches, l'acquisition de matières premières représente actuellement plus de 75 %des dépenses pour la production de biodiesel. En général, les matières premières utilisées pour la production de biodiesel peuvent être divisées en quatre catégories principales (Fahmi Othmana, 2017);

- Huiles végétales comestibles

les huiles comestibles comme l'huile de tournesol, l'huile de palme, l'huile de colza et l'huile de soja sont les principales matières premières utilisées dans le monde entier pour la production de biodiesel. (Moina Athar, 2020). (Figure 2)

- Huile végétale non comestible

Les huiles non comestibles comme le Pongamia, le Moringa, Jatropha sont des matières premières prometteuses dans les pays en développement où les huiles comestibles sont généralement rare (Moina Athar, 2020). (Photo 2)

- ***Graisses animales***: Graisse de poulet, suif de bœuf et graisse de volaille.

Les graisses animales sont principalement dérivées de sous-produits de la viande résultants des installations de transformation des animaux.

Les principales graisses animales sont le suif de transformation des bovins, le saindoux et graisse de volaille provenant de la transformation du poulet, de la dinde ou d'autres oiseaux. Les graisses/huiles générés par l'écharnage des usines de transformation du poisson et de l'industrie du cuir (Alptekin E, 2012), (Ong LK, 2013), (Jayasinghe P, 2012).

- ***Déchets ou huiles usagées : Huiles de friture etc.***

Les huiles de friture peuvent être classées en graisse jaune et brune. L'huile de cuisson usagée contient de l'huile végétale ou de la graisse animale qui a été chauffé et utilisé pour la cuisson d'une grande variété d'aliments tels que la viande, le poisson ou les produits végétaux et peuvent donc inclure graisse rendue à partir de hamburgers ou de plats de viande cuits.

Avec une teneur en acides gras libres (AGL) inférieure à 15 %, la graisse jaune, générée à partir d'huiles de cuisson usagées, graisses et huiles récupérées à partir des restaurants ou cuissons industrielles, offre un potentiel considérable en tant que matière première à faible coût pour la production de biodiesel (Canakci M, 2001).

- ***Huile microbienne***

Les huiles d'algues sont une importante source pour la production de biodiesel. Ceux-ci sont de type macro ou micro.

Les microalgues sont plus riches en huile et leur croissance est plus rapide et plus facile, Leurs rendement en huile est très élevé et peuvent produire 250 fois plus d'huile par rapport au Soja. Elles sont classées comme algues vertes (Chlorophycées), algues bleu-vert (cyanophycées), diatomées (bacillaires-iophycées) ou marron (chrysophycées) (Moina Athar, 2020). La Photo 2 illustre les photos de certaines matières premières du biodiesel.

Matières premières pour Biodiesel

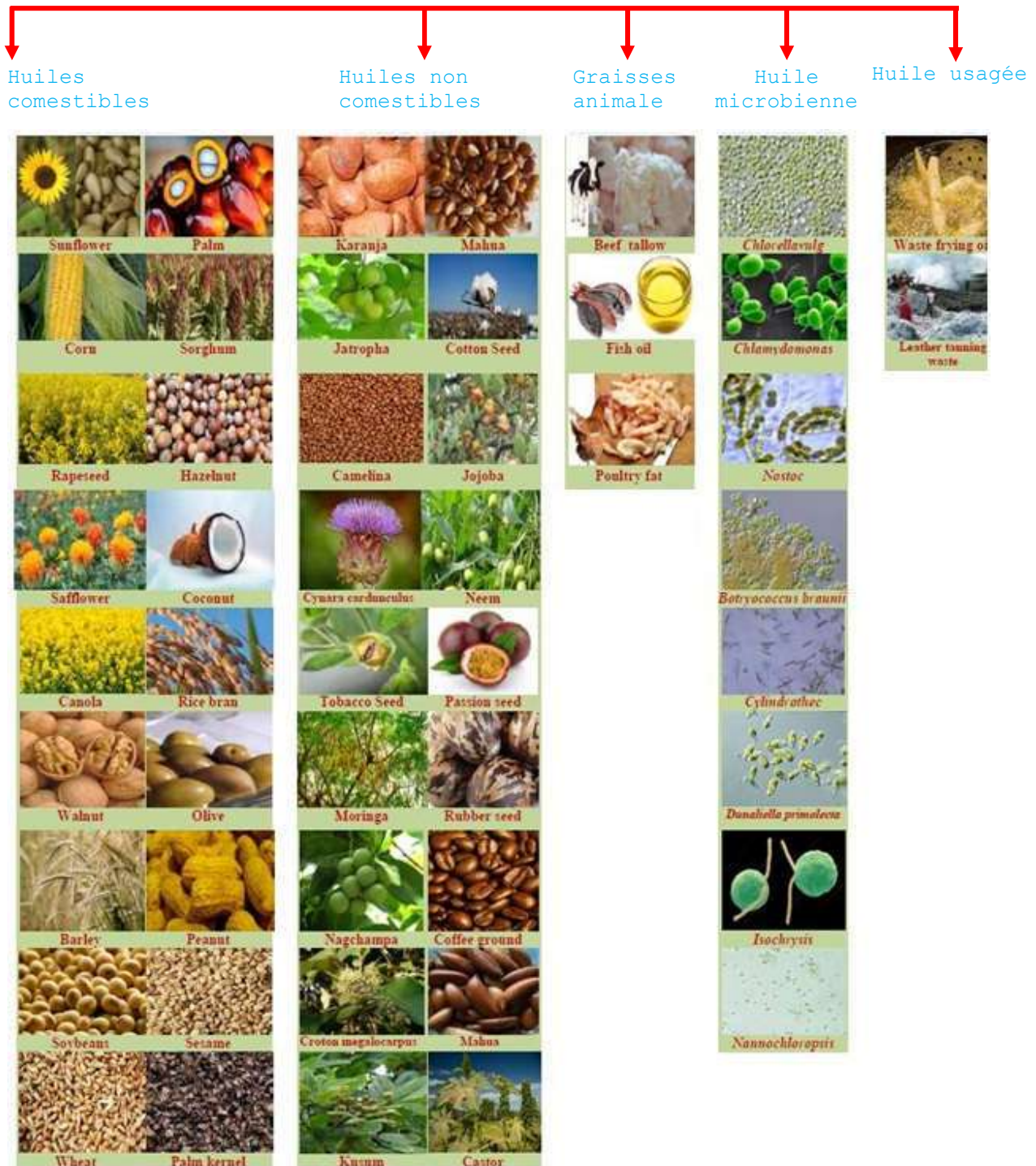


Photo 2: Différentes matières premières pour la production de biodiesel

(Moina Athar, 2020)

I.2.1 Caractéristiques chimiques des huiles

Les huiles végétales, sont constituées majoritairement de triglycérides avec une quantité mineure d'acide gras libres et de produits secondaires. Les produits secondaires sont essentiellement les phospholipides Les carotènes, Les tocophérols (antioxydants naturels) et les stérols libres ou estérifiés. Les triglycérides sont de longues molécules dont l'hydrolyse conduit au glycérol et à trois acides gras. La structure générale des triglycérides est la suivante (Figure 1):

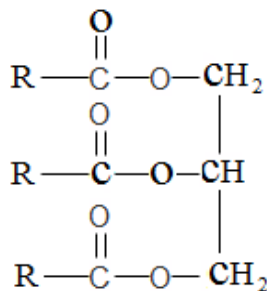


Figure 1: Formule chimique des triglycérides

Les acides gras les plus répandus dans les plantes sont, l'acide laurique (C12), myristique (C14), palmitique (C16), stéarique (C18), oléique (C18 :1), linoléique (C18 :2), et linoléique (C18 :3). Le tableau 1 regroupe la composition en acides gras de quelques huiles végétales.

Tableau 1 : Composition en acides gras des quelques huiles végétales

Huile végétale	Composition en acides gras (%)										Ref.
	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	20:0	22:0	22:1	24:0	
Huile de lin	0	5,1	2,5	18,9	18,1	55,1	0	0	0	0	(Aransiola, 2014)
Huile de Colza	0	3,5	0,6	64,4	22,3	8,2	0	0	0	0	(Avhad, 2015)
Huile de Soja	0,1	11	4	23,4	53,2	7,8	0,3	0	0	0	(Aransiola, 2014)
Huile de Jatrova	0	15	4,8	27,2	32,5	3,4	1,1	0,8	1,5	13	(Chinmoy Baroi, 2009)
Huile de Tournesol	0	6,4	2,1	17,7	72,9	0	0	0	0	0	(Moina Athar, 2020)
Huile de Moringa	0,1	7,8	7,6	70	0,1	0	4	6,2	1,5	0	(Abdulkarim, 2005)
Huile de palm	1,1	44	4,5	39,2	10,1	0,4	0	0	0	0	(Aransiola, 2014)

I.3 Les différentes méthodes de production de biodiesel

Il existe trois méthodes de production de biodiesel ; le craquage thermique (pyrolyse), micro-émulsion, et alcoololyse (trans-estérification). Parmi ces trois méthodes, la transestérification est le procédé le plus viable adopté jusqu'à maintenant pour l'abaissement de la viscosité, Il donne également du glycérol en tant que sous-produit ayant une valeur commerciale considérable. (Sharma, 2008).

I.3.1 Craquage thermique (pyrolyse)

Le craquage thermique, ou pyrolyse, est un processus de clivage des molécules d'huile et de formation d'un mélange d'hydrocarbures aux propriétés similaires à celles du carburant pétrolier (Santos ALF, 2010). Le procédé de craquage thermique est réalisé à des températures élevées (supérieures à 350 ° C), cette opération peut se dérouler soit en présence, ou en l'absence de catalyseur. Le craquage thermique se déroule en deux étapes successives et distinctes : l'étape primaire implique la formation d'une espèce acide par la décomposition des molécules TAG (triacylglycérol), La deuxième étape est caractérisée par la dégradation des acides produits au cours de la première étape conduisant à la formation d'hydrocarbures. Généralement, cette méthode est largement utilisée pour la production de biodiesel à partir de graisses animales et d'huiles de cuisson usagées, et largement utilisée dans une région où la culture de plantes oléagineuses brutes est rare. (Kozliak, 2013).

Kozliak et al ont rapporté que dans un procédé de craquage thermique continu pour l'huile de cire de jojoba non-triglycérides réalisé sous une pression d'azote de $14,8 \times 10^5$ Pa, une température de réaction de 450 ° C était nécessaire pour la formation des produits désirés. Il a été rapporté que l'huile de cire de jojoba restait non fissurée à 420 ° C, tandis que la température de réaction de 470 ° C entraînait une sur-fissuration qui conduisait à la génération de produits gazeux indésirables. De plus, il a également été rapporté que le craquage thermique de l'huile de cire de jojoba était avantageux par rapport à celui de l'huile de soja en produisant d'hydrocarbures à faible poids moléculaire. Les produits obtenus à partir du craquage thermique de l'huile de soja contenaient des produits chimiques visqueux de poids moléculaire élevé résultant de la présence de glycérine dans les TAG de l'huile de soja qui favorisait la formation de polymères / oligomères. (Acharya, 2012).

Biswas et al. ont rapporté une étude portant sur le craquage thermique de l'huile de Jatropha dans des conditions de réaction isothermes et non isothermes. La réaction a été effectuée dans un réacteur discontinu isotherme en présence d'un flux d'azote gazeux de 120 ml, ce qui a révélé que le craquage complet de l'huile de Jatropha était réalisé à une température de

réaction de 375 ° C. Le produit obtenu contenait 73% de liquide, 26% de produit gazeux et moins de 1% de charbon. Le produit liquide contenait 91% de carbone aliphatique et 6,9% de carbone aromatique. Il a été conclu que les molécules de TAG subissent des réactions de déshydratation, de décarboxylation, de décarbonylation, de recombinaison et de réarrangement pour générer des hydrocarbures. Les produits gazeux générés comprenaient du méthane, du pentane, de l'iso-butane et des composés non condensés. La cinétique de réaction étudiée dans des conditions de réaction non isothermes a indiqué que pendant le processus de craquage thermique, de plus grandes molécules de TAG se fragmentent en molécules organiques plus petites, suivies de leur dégradation.

I.3.2 Micro-émulsification

Les microémulsions sont des mélanges isotropes limpides et thermodynamiquement stables à trois phases : phase aqueuse, huile et phase tensioactive. La phase aqueuse peut contenir des sels ou d'autres ingrédients, et la phase huileuse consistera éventuellement en un mélange complexe d'hydrocarbures et d'alcènes différents (Koh, 2011). Ce système de phase ternaire pourrait améliorer les caractéristiques de pulvérisation par vaporisation explosive de constituants à bas point d'ébullition dans les micelles. Le terme "microémulsions" a été décrit comme système optiquement isotrope et dispersion transparente d'huile et d'eau constituée de volumes approximativement égaux des deux phases. La dispersion d'huile et d'eau contenait des gouttelettes d'eau ou d'huile dans la phase continue appropriée, les gouttelettes ayant des diamètres quelque peu supérieurs à ceux des micelles gonflées. Les microémulsions existent sous quatre formes différentes : -Type-I (huile- eau) des microémulsions solubilisent l'huile en micelles sphériques normales dans la phase aqueuse continue, tandis que les microémulsions de type II (eau dans l'huile) solubilisent l'eau dans les micelles inverses se trouvant dans la phase huileuse. Les micro-émulsions de type III (phase moyenne) présentent des phases en excès d'huile et d'eau en équilibre avec une phase bi-continue lorsque des micelles lamellaires sont formées dans le système. Dans les microémulsions en phase moyenne, l'augmentation de la concentration de tensioactif augmente le volume de la phase intermédiaire jusqu'à ce que toute l'huile et l'eau coexistent dans une micro-émulsion monophasée de type IV (Biswas, 2014), (Nguyen T D. L., 2010). Des microémulsions utilisant des solvants tels que l'éthanol et des tensioactifs ioniques et non ioniques sont démontrés par plusieurs scientifiques et sont discutées ci-dessous. Nguyen et al. (Nguyen, 2010) ont utilisé des microémulsions inverses de micellaire de diesel pour extraire l'huile d'arachide dans la phase huileuse et produire un mélange d'huile d'arachide et de diesel. Les tensioactifs, tels que le rhamnolipide, le

sophorolipide, la lipcithine et l'alcool oléique ont été utilisés dans cette étude. En utilisant un rapport solide / solvant de 1:5, une température de 23 °C et vitesse d'agitation de 200 tr / min, l'efficacité d'extraction d'huile la plus élevée d'environ 95% a été observée après 40 min de réaction en présence de microémulsions inverses, tandis que celle produite par le diesel et l'hexane était de 89%.

Les résultats remarquables des micro-émulsions inverses-micellaires ont été attribués à la présence d'eau qui a favorisé l'extraction des protéines riches polaires, libérant ainsi plus de pétrole piégé en leur sein. Naksuk et al. (Naksuk, 2009) ont rapporté que l'extraction de l'huile de palmiste à l'aide d'une méthode tensioactive-microémulsion pourrait être un bon substitut à la méthode d'extraction de l'huile à base d'hexane. Le Comperlan KD à 3% non ionique et un agent tensioactif anionique étendu à 0,1% en poids d'Alfoterra 145-5 PO ou 145-8 PO ont été utilisés pour l'extraction d'huile de palmiste. Qi et al. (Qi, 2013) ont testé les performances, les émissions et les caractéristiques de combustion d'un moteur diesel à deux cylindres, quatre temps, refroidi à l'eau, à taux de compression de 17:1, fonctionnant avec des micro-émulsions composées d'un mélange huile de colza-diesel et un tensioactif. La fraction volumique de l'huile de colza dans le diesel était de 20%, l'huile oléique était utilisée comme surfactant et la composition d'éthanol variait de 0% à 30%. La viscosité et la densité des microémulsions ont été réduites avec l'addition d'éthanol, et ont atteint des valeurs similaires à celles du diesel avec l'addition de 30% d'éthanol. Cependant, la quantité de tensioactif nécessaire pour maintenir l'état stable de la microémulsion augmente avec l'addition d'éthanol.

I.3.3 Transestérification

Le processus de transestérification est le plus fréquemment utilisé, c'est une méthode établie pour la transformation des huiles végétales en biodiesel. En général, les catalyseurs utilisés pour la réaction de transestérification pourraient être classés comme homogènes ou hétérogènes ; qui pourrait en outre être subdivisée en trois catégories : acide, base, et les catalyseurs bifonctionnels acide-base. Récemment, plusieurs chercheurs ont concentré leur attention sur la recherche d'une voie biocatalytique pour la production de biodiesel. Le procédé d'alcoolyse supercritique non catalytique ou catalytique a également été pris en considération comme l'une des méthodologies en développement pour la production de biodiesel. Une représentation schématique des différentes branches des systèmes catalytiques utilisés pour la production de biodiesel sont résumés sur la figure 2.

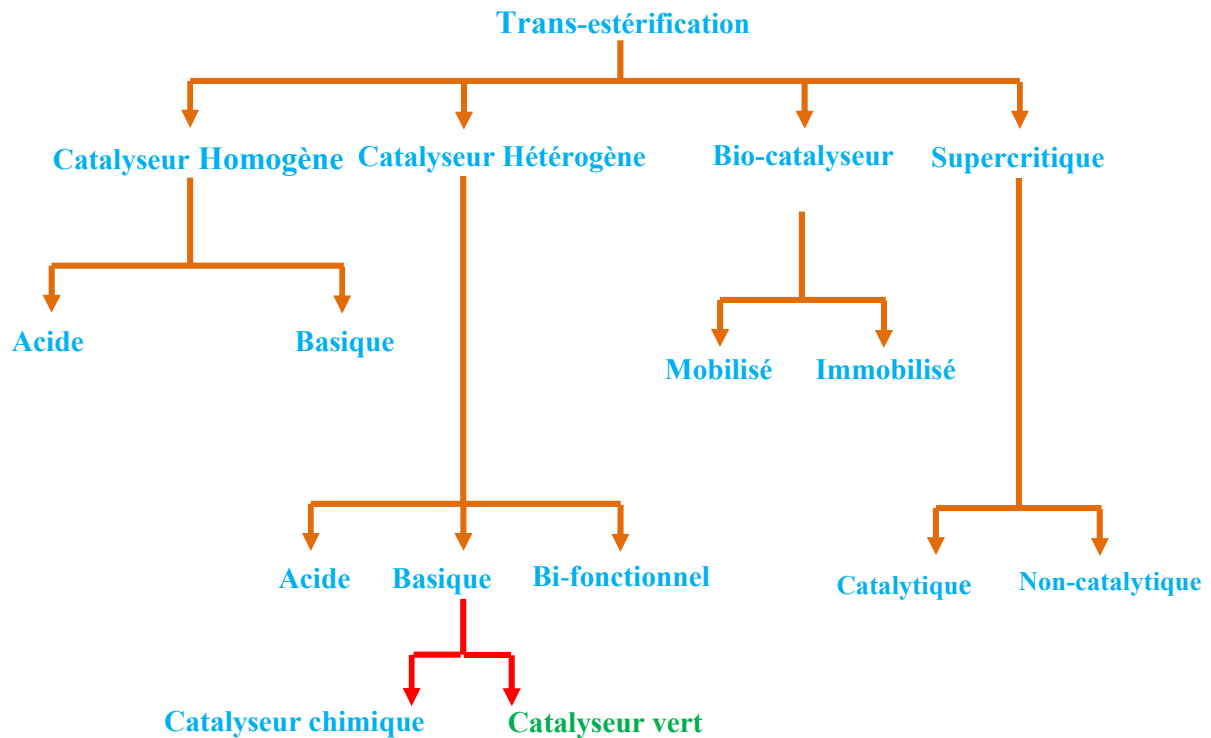


Figure 2 : Différents systèmes catalytiques de la réaction de transestérification

La réaction d'alcoolyse est également connue en tant que réaction de transestérification de TG (Triglycéride) et réaction d'estérification d'AGL (Acide Gras Libre). Dans une réaction de transestérification stoechiométrique, une molécule de TG réagit avec trois molécules d'alcool pour produire trois moles d'Esters Alkyliques d'Acides Gras (EAAG) et une molécule de glycérol (Figure 3). Ce processus consiste en trois réactions réversibles séquentielles où une molécule de triglycéride délivre une molécule de diglycéride et à partir de laquelle une molécule de monoglycéride est formée ; à chaque étape, une molécule de biodiesel est produite (Figure 4) (JM. Marchetti, 2010), (JM. Marchetti M. V., 2007) (JM. Marchetti J. , 2013).

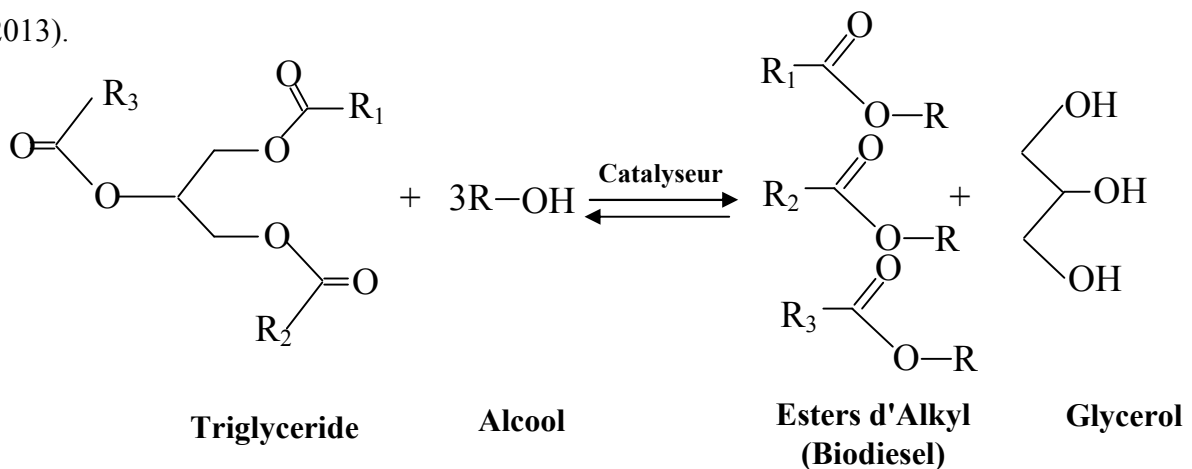


Figure 3 : Réaction globale de transestérification

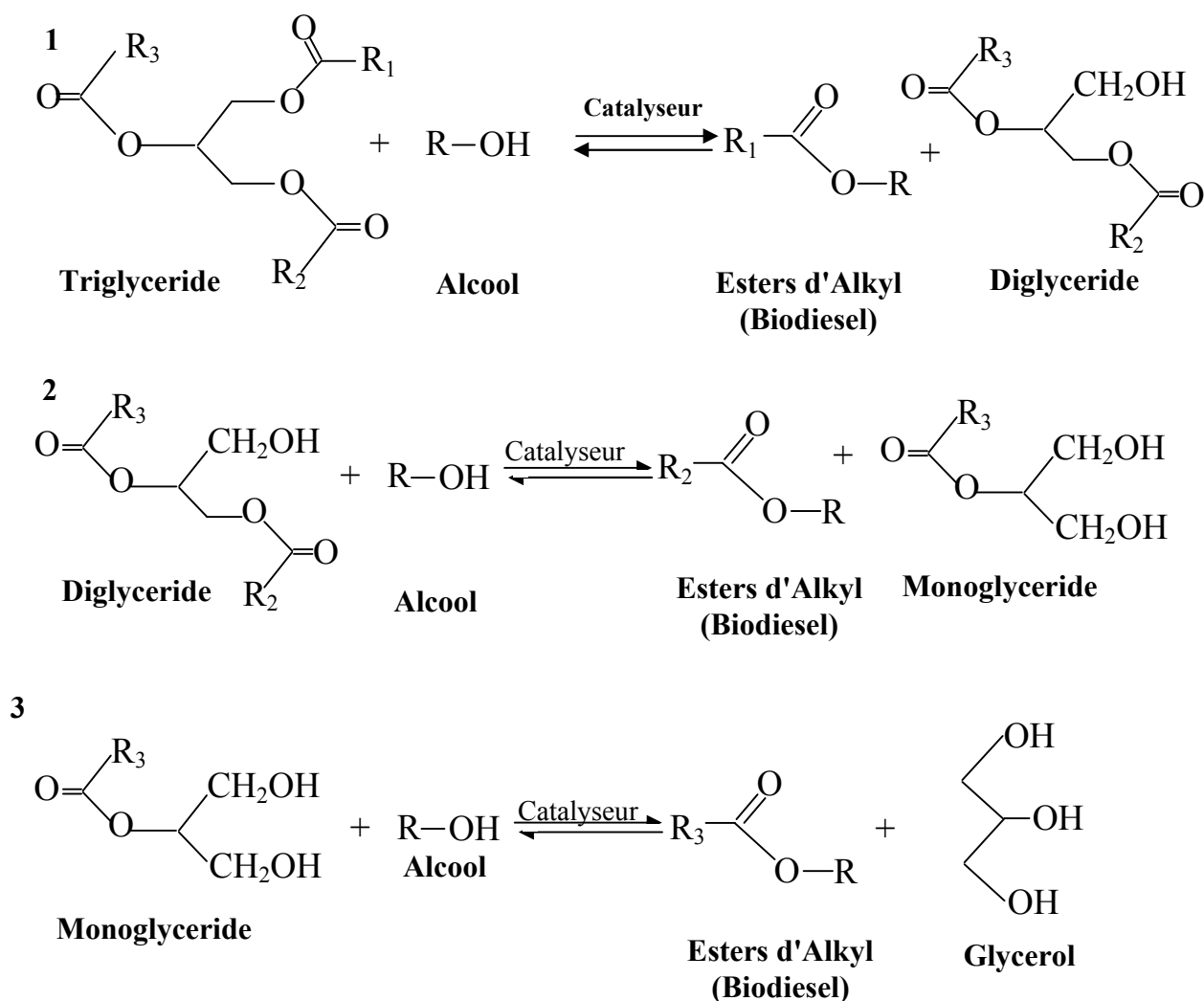


Figure 4 : Etapes de la réaction de transestérification

La réaction globale du processus de transestérification est représentée sur les figures 3 et 4, respectivement. La réaction de transestérification est un processus réversible, et par conséquent, un excès d'alcool est habituellement nécessaire pour déplacer l'équilibre de la réaction vers la formation de produits. Les types d'alcool qui pourraient être utilisés pour les réactions d'alcoololyse comprennent les alcools à chaîne courte, à chaîne longue et cyclique ; cependant, le méthanol et l'éthanol sont largement utilisés en raison de leur réactivité supérieure, de leur polarité, de leur disponibilité et de leur faible coût. Différentes techniques, telles que le chauffage par micro-ondes (Kumar, 2011), l'irradiation par ultrasons (Badday AS, 2013), et la méthode supercritique (Rodríguez-Guerrero, 2013) sont testées pour améliorer la miscibilité entre la phase huile et alcool. En outre, les conditions opératoire, telles que le type d'alcool, rapport molaire alcool-huile, nature du catalyseur, quantité de

catalyseur, température de réaction, temps de réaction, intensité de l'agitation, présence de co-solvant et réutilisabilité des matériaux catalytiques jouent également un rôle important dans l'optimisation du processus de transestérification, le rendement final en biodiesel et par conséquent le coût global du biodiesel. Néanmoins, la production de biodiesel par la voie de la transestérification dépend fortement de la nature des matières premières. Les réactions de transestérification catalysées par une base sont plus rapides que celles catalysées par des matériaux acides ; cependant, l'applicabilité des catalyseurs basiques est limitée aux huiles de haute qualité contenant une quantité négligeable d'AGL et d'eau. La présence d'eau dans la charge entraîne la formation d'AGL ou favorise la réaction d'hydrolyse des esters. D'autre part, la présence d'AGL dans le mélange réactionnel catalysé par une base dirige la réaction vers une voie indésirable, telle que la saponification (Shahbazi, 2012). La formation de savon réduit le rendement final en biodiesel parce que les esters se dissolvent dans la phase de glycérol conduisant à la formation d'une émulsion ester-glycérol, et ainsi, la séparation et la purification des produits devient compliquée (Ramachandran K, 2013). La formation de savon due à la réaction entre AGL et un catalyseur basique peut être résumée par la réaction de la Figure 5.

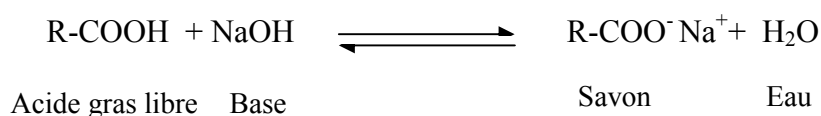


Figure 5 : Réaction de saponification des Acides Gras Libres

Une des méthodes utilisées pour minimiser la quantité d'AGL dans la matière première de mauvaise qualité et son élimination par le processus d'estérification catalysée par un acide. L'huile de mauvaise qualité est traitée avec un alcool en présence de catalyseur acide pour produire des EAAG. Le substrat restant est ensuite soumis à un procédé de transestérification catalysée par une base pour produire des esters supplémentaires. La réaction générale pour le procédé d'estérification des AGL est représentée sur la figure 6.

Bien que le catalyseur acide puisse également être utilisé pour accomplir la réaction de transestérification, le temps de la transestérification catalysée par un acide est extrêmement lent et il pourrait falloir environ une journée pour réaliser la transformation complète de l'huile en biodiesel (Sun, 2010).

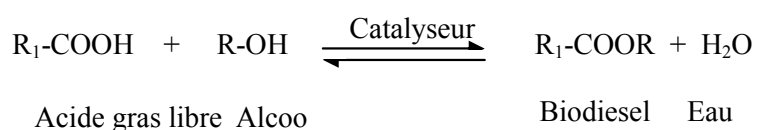
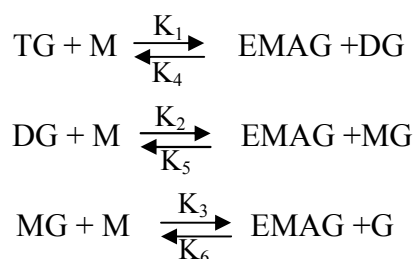


Figure 6 : Réaction d'estérification des Acides Gras Libres

Cependant, le principal avantage du procédé d'estérification catalysé par un acide est qu'il permet l'utilisation des huiles non comestibles, des huiles de cuisson usagées, des graisses de volaille, des sous-produits industriels et d'autres matières premières contenant une quantité élevée d'AGL pour la production de biodiesel (Sharma; 2008).

a. Cinétique de la réaction de transestérification

La transestérification est une succession de réactions réversibles (Naoko Ellis, 2008). Dans la première étape, les triglycérides sont convertis en diglycérides qui sont converti à leur tour en monoglycérides durant l'étape suivante. Dans la troisième et la dernière étape, les monoglycérides sont converti en glycérol. Dans chacune de ces étapes un ester est formé. Ainsi trois esters sont obtenus à partir d'une molécule de triglycérides.



Où, TG, triglycérides; DG, diglycérides; MG, monoglycérides; M, méthanol et EMAG, Esters Méthylique d'Acides Gras.

Les valeurs des constantes de vitesse pour les réactions directes, K1, K2 et K3, révèlent être 5,00; 4,93 et 29,67 dm³ mol⁻¹.minute⁻¹ et les valeurs des constantes de vitesse pour les réactions réversibles impliquées dans la cinétique de formation de biodiesel, K4, K5 et K6 sont rapportées pour être 3,54; 2,99 et 0,79 dm³ mol⁻¹.minute⁻¹. (Avhad., 2015).

b. Paramètres importants de la réaction de transestérification des huiles

- *Le rapport molaire huile/alcool*

Le rapport molaire est l'un des paramètres les plus importantes qui affecte le rendement en esters. La réaction de transestérification exige trois moles d'alcool pour une mole de triglycérides et conduit ainsi à la formation de trois moles d'esters d'acides gras et une mole de glycérol. Cependant, un excès important d'alcool permet de déplacer la réaction de transestérification dans le sens de formation des esters et du glycérol. Toutefois, l'augmentation du rapport molaire alcool/huile influe sur la séparation du glycérol qui devient plus difficile en raison de la miscibilité de ce dernier dans la phase enrichie en esters. Dans ce cas, le glycérol va réagir avec l'ester et déplace ainsi l'équilibre de la réaction de transestérification vers la formation des triglycérides, ce qui implique la diminution du

rendement en biodiesel (RICHARD, 2011).

- ***La température de réaction***

La majorité des réactions de transestérification se déroulent au alentour de la température d'ébullition de l'alcool et cela en cas d'utilisation des catalyseurs basiques. Les températures d'ébullition du méthanol et de l'éthanol étant respectivement de 65°C et 78°C, les réactions de transestérification sont réalisées généralement entre 44°C et 65°C (Amit, 2012).

Pour des températures plus faibles, les études sur la transestérification des huiles ont montré que la vitesse de la réaction diminue. Néanmoins, cette diminution de la température n'affecte pas l'équilibre thermodynamique de la réaction quelle que soit la valeur de cette température. Comme exemple, la réaction de l'huile de soja avec le méthanol pendant 1 heure, les rendements en biodiesel sont les mêmes pour des températures de 60°C et 45°C et un peu inférieurs pour une température de 32°C. Cependant, pour une durée de 6 min de réaction et pour les mêmes températures, les rendements sont respectivement de 94%, 87% et 64%. (RICHARD, 2011).

- ***La teneur en eau et en acides gras libres***

La présence d'eau dans le mélange réactionnel (huile-alcool) influe négativement sur la réaction de transestérification en catalyse basique. L'huile utilisée dans la réaction doit avoir une teneur en AGL inférieure à 1%. En effet, la présence d'eau et d'AGL provoquent des réactions compétitives. Ces réactions secondaires engendrent une diminution significative du rendement en esters. Par exemple, le rendement de la transestérification de l'huile de coton diminue de 89,4% à 61,8% lorsque la quantité d'eau augmente de 0,11% à 0,57%. (RICHARD, 2011).

- ***L'agitation***

L'agitation est un paramètre réactionnel primordial pour la réaction de transestérification en raison de l'hétérogénéité du milieu réactionnel (milieu biphasique).

L'agitation devra être suffisamment vigoureuse pour que la surface d'échange entre les deux phases soit la plus grande possible.

Meher et al. (Meher, 2006) ont réalisé la réaction de transestérification avec 180, 360 et 600 tours/min, ils ont rapporté que la réaction est incomplète avec 180 tr/min. Le rendement d'ester méthylique était le même avec 360 et 600 tours/min. Sharma et Singh (Sharma YC, 2008) ont rapporté que le mode d'agitation joue aussi un rôle essentiel dans la réaction de

transestérification. Le rendement en biodiesel a augmenté de 85 % à 89,5 % quand l'agitation magnétique (1000 tr/min) a été remplacée par l'agitation mécanique (1100 tr/min). Une explication plausible peut être un mélange minutieux des réactifs par l'agitateur mécanique (Sharma, 2008).

I.3.4 La Catalyse

a. La catalyse homogène

- Catalyseurs homogènes basiques

Les catalyseurs alcalins homogènes, tels que l'hydroxyde de sodium (NaOH), et l'hydroxyde de potassium (KOH) ont été largement utilisés pour produire du biodiesel en raison de leur activité élevée, de leur faible coût et de leur disponibilité aisée. Les catalyseurs à base de sodium sont habituellement décrits comme étant meilleurs que les catalyseurs à base de potassium en raison de leur poids moléculaire plus faible. Cependant, l'utilisation de KOH pourrait également être bénéfique car le résidu de la réaction peut ensuite être neutralisé avec de l'acide phosphorique pour synthétiser du phosphate de potassium et l'utiliser comme engrais. Cependant, il convient de mentionner que la performance de ces catalyseurs avantageux dépend fortement de la teneur en impuretés dans la charge d'alimentation.

Keera et al. (Keera, 2011;) ont suggéré qu'en utilisant 1% en poids de catalyseur NaOH, environ 97% du rendement en biodiesel était atteint lorsque la réaction de transestérification entre l'huile de coton et le méthanol était réalisée à 60 ° C pendant 60 minutes. En outre, il a été également montré que les esters produits à partir d'huile de soja possédaient un indice de cétane plus élevé et une viscosité cinématique plus faible que ceux issus de l'huile de coton, ce qui suggère que l'huile de soja est meilleure pour la production de biodiesel. Dias et al. (Dias, 2008) ont rapporté que les catalyseurs à base de sodium, tels que le NaOH, et le méthylate de sodium (NaOCH₃) ont présenté une activité catalytique supérieure à celle du potassium (KOH) pour la réaction d'alcoolyse de l'huile de soja, de l'huile de tournesol et de l'huile de friture résiduelle. Uzun et al. (Uzun, 2012) ont rapporté que la transestérification assistée par l'éthoxyde de sodium entre l'huile de friture usagée et le méthanol produisait 96% de biodiesel en 30 min de réaction réalisée à 50 ° C en utilisant une vitesse d'agitation de 600 tr / min et 0,5% en poids de catalyseur. Cependant, il a été souligné que le NaOH est un catalyseur approprié par rapport aux hydroxydes et méthoxydes de sodium et de potassium en raison de son faible coût et de sa disponibilité.

D'un autre côté, Chung et al. (Chung, 2009) ont rapporté que KOH est un catalyseur plus efficace que le NaOH et le NaOCH₃. La réaction de transestérification de Suif ou graisse de

canard catalysée par KOH en présence de méthanol a donné un rendement de 97% en biodiesel après 180 min de réaction effectuée à 65 ° C en utilisant un rapport molaire méthanol-huile de 6: 1 et 1% en poids de catalyseur. Des résultats similaires ont été documentés par Fadhil et Ali (Fadhil AB A. L., 2013) où il a été suggéré que KOH est un catalyseur meilleur que NaOH pour transestérifier l'huile de poisson. Liy et al. (Li Y., 2012) ont suggéré que l'ajout de Dichlorométhane (DCM) comme co-solvant dans le mélange réactionnel, constitué d'huile de soja, de méthanol et d'un catalyseur KOH, augmentait la miscibilité entre la phase huile et phase alcoolique. La miscibilité améliorée a ainsi augmenté le taux de réaction de transestérification et le rendement final en biodiesel, produisant 96% de biodiesel après 120 min de réaction effectuée à 45 ° C en utilisant un rapport molaire méthanol-huile de 4,5: 1, 4% de DCM, et 1% de KOH.

Bien que les catalyseurs alcalins à base de sodium et de potassium aient été largement utilisés pour la production de biodiesel, l'utilisation de tels catalyseurs a toujours amplifié le coût global du biodiesel lié à leur séparation et purification du mélange post-réactionnel et aux problèmes d'élimination du courant d'eaux usées. Peu de bases organiques ont également été utilisées comme catalyseurs pour la production de biodiesel. Karavalakis et al. (Karavalakis., 2010) ont rapporté une étude axée sur l'utilisation d'analytes liquides à base d'amine, tels que l'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAH) et l'hydroxyde de benzyltriméthylammonium (BTAH) pour la méthanolyse de l'huile de coton et l'huile de friture usagée. Les résultats rapportés suggèrent que les deux catalyseurs ont présenté une activité supérieure pour la production de biodiesel. Cependant, le temps requis pour l'achèvement de la transestérification de l'huile de graines de coton était de 120 et 90 min en présence de catalyseurs TMAH et BTAH, respectivement; indiquant que BTAH est légèrement meilleur catalyseur que TMAH pour la production de biodiesel. Dans le cas de la méthanolyse d'huile de friture usée, une plus grande quantité de catalyseur et un temps de réaction étaient nécessaires pour achever de manière satisfaisante la réaction de transestérification. Le catalyseur 1,1,3,3-tétraméthylguanidine (TMG) homogène sans métal alcalin a également été testé pour la production de biodiesel à partir d'huile de graines de coton et d'huile de friture usagée (Karavalakis, 2011). Il a été rapporté que la formation de savon n'était pas observée parce que l'AGL dans l'huile réagissait avec le catalyseur aminé et dirigeait la formation d'amides d'acides gras de faible acidité et de sels organiques de tétraméthylguanidine. L'utilisation du catalyseur TMG ne laisse pas de sels de neutralisation dans le sous-produit du glycérol, éliminant ainsi les étapes d'élimination du catalyseur et minimisant la génération de

flux d'eaux usées (Karavalakis, 2011). Yao et al. (Yao, 2010) ont testé le tri-éthylamine (TEA), di-éthylamine (DEA) et tert-butylamine (t-BA) comme catalyseurs pour la transestérification de l'huile de coton. L'étude a indiqué que l'ajout de 367,1 mg de KOH comme co-catalyseur augmenté le rendement de biodiesel et les spectres RMN ont révélé qu'il n'y avait pas d'amines dans le produit. Un résumé des différents catalyseurs homogènes de base utilisés pour la production de biodiesel, accompagné des variables de réaction, de la performance finale des réactions d'alcoolyse et des références correspondantes, est présenté dans le tableau 2. (Avhad, 2015).

Tableau 2 : Quelques catalyseurs homogènes basiques utilisés pour la réaction d'alcoolyse (Avhad., 2015)

Substrat	catalyseur	Concentration % massique	Rapport Methanol/huile	Temp(°C)/temps(min)	Rendement
Huile de Soja	NaOH	1.0	6:1	60/60	90.00%
Huile de Coton	NaOH	1.0	6:1	60/60	97.00%
Huile de Tournesol	NaOH	0.6	6:1	60/60	97.00%
Huile de Soja	NaOCH ₃	0.6	6:1	60/60	97.00%
Huile de Tournesol	NaOCH ₃	0.6	6:1	60/60	97.00%
Huile de Soja	KOH	1.0	6:1	60/60	96.00%
Huile de Tournesol	KOH	1.0	6:1	60/60	95.00%
Heckel fish oil	KOH	0.5	6:1	32/60	96.00%
Huile usagée	NaOCH ₃	0.75	6:1	Microwave heating (750 W)/3	97.90%
Huile usagée	NaOCH ₃	0.75	6:1	65/90	96.60%
Huile de Coton	TMAH	2	6:1	65/120	98.00%
Huile de Coton	TMG	3	12:1	65/90	98.60%
Huile de Coton	TEA	6	9:1	190/180	55.30%
Huile de Coton	t-BA	6	9:1	190/180	62.40%
Huile de Coton	KOH t-BA-	6	9:1	200/300	94.20%

- Catalyseurs homogènes acides

Les catalyseurs basiques sont bien connus par leurs effets accélérateurs de la vitesse de réaction de transestérification, tandis que les catalyseurs acides sont tolérants vis-à-vis de la teneur en AGL (Acides Gras Libres) dans la matière première. Afin de produire du biodiesel à haut rendement en moins de temps de réaction à partir de déchets et de matières premières de mauvaise qualité, peu d'études ont été menées pour réaliser la réaction d'alcoolisation en deux étapes dans laquelle un catalyseur acide était initialement utilisé pour favoriser l'estérification des acides gras. Le produit de la réaction d'estérification a été soumis au procédé de transestérification catalysée par une base. Hayyan et al. (Hayyan, 2011) ont étudié l'activité

catalytique de H_2SO_4 et de KOH pour l'estérification et la transestérification de l'huile de palme. Il a été signalé que 94% des AGL dans la matière première a été estérifié, le produit intermédiaire est ensuite soumis à la transestérification catalysée par le KOH; le rendement en biodiesel obtenu était de 83,72%. Hayyan et al. (Hayyan A M. F.-Z., 2011) ont suggéré que l'acide éthane sulfonique est un catalyseur efficace pour réduire de manière satisfaisante le niveau d'AGL dans la matière première et que le catalyseur peut être récupéré et réutilisé pour les réactions d'estérification suivantes. L'intermédiaire obtenu après le procédé d'estérification catalysée par l'acide éthane-sulfonique de l'huile de Palme a été soumis à la réaction de transestérification catalysée par KOH pour produire du biodiesel. Le processus d'alcoolisation en deux étapes a été testé avec succès également pour la production de biodiesel à partir d'huiles non comestibles, telles que l'huile de Karanja, et l'huile de Jatropha contenant une grande quantité de AGL et d'autres composants toxiques (Naik, 2008) (Berchmans, 2008). Suppalakpanya et al. (Suppalakpanya, 2010) ont utilisé une technique de chauffage par micro-ondes pour la production de biodiesel à partir d'huile de Palme brute. Suppalakpanya et al. (Suppalakpanya, 2010) ont utilisé une technique de chauffage par micro-ondes pour la production de biodiesel à partir d'huile de palme brute, dans leurs travaux, ils ont utilisé le H_2SO_4 comme catalyseur pour l'estérification et le KOH pour catalyser la réaction de transestérification, les auteurs ont montré que le chauffage par micro-ondes facilitait le clivage des molécules de TAG; ainsi, le taux de réaction d'alcoololyse a été augmenté et le temps requis pour atteindre l'étape finale de production de biodiesel a été minimisé. Le tableau 3 donne quelques catalyseurs acides homogènes utilisés dans la réaction.

Tableau 3 : Quelques catalyseurs acides homogènes pour la réaction d'alcoololyse (Avhad 2015)

Substrat	Catalyseur	Concentration % massique	Rapport molaire méthanol/huile	Temp.(°C)/Temps (min)	Performance
Acide gras des palmes	H_2SO_4	0.1	3:1	130/60	92.00% Conv.
Acide gras des palmes	CH_3SO_3H	0.1	3:1	130/60	91.00% Conv.
Acide Oleic	H_2SO_4	-	3:1	80/360	92.98%
L'huile de soja	$C_2HF_3O_2$	2.0M	20:1	80/360	98.40%

b. La catalyse hétérogène

Malgré que les catalyseurs homogènes ont été largement utilisés pour la production de biodiesel en raison de leur efficacité élevée et de leur coût relativement faible, le traitement du produit de la réaction et l'élimination du catalyseur résiduel du mélange réactionnel et une opération coûteuse ce qui fait augmenter le coût du biodiesel. De plus, les catalyseurs

homogènes sont consommés au cours du procédé et ne peuvent pas être réutilisés.

A cet égard, les catalyseurs hétérogènes sont économiquement et écologiquement bénins, beaucoup plus faciles à séparer des produits, simplifient les étapes de purification et pourraient être réutilisés.

Cependant, il convient de mentionner que l'activité des catalyseurs hétérogènes dépend en grande partie de leur nature, de leurs sites actifs, de leur morphologie structurale, de leur porosité et de leur stabilité thermique. Les catalyseurs hétérogènes présentent une vitesse de réaction plus lente mais la limitation peut être résolue en élevant la température de réaction et la quantité de réactifs. Il existe trois types de catalyseurs hétérogènes;

- *Catalyseurs hétérogènes basiques*

De nombreux catalyseurs à base d'oxydes de métaux alcalins et alcalino-terreux ont été testés pour la réaction de transestérification. Les catalyseurs basiques, tels que l'oxyde de magnésium (MgO), l'oxyde de calcium (CaO), l'oxyde de strontium (SrO), les oxydes supportés par les métaux alcalins et alcalino-terreux, les oxydes mixtes, les hydrotalcites, les résines anioniques, etc. sont discutés ci-dessous. Parmi ceux-ci, l'oxyde de calcium est un catalyseur hétérogène largement étudié car il possède une basicité élevée, une faible solubilité, peut être manipulé facilement et est économiquement moins coûteux.

Le catalyseur à base d'oxyde de calcium a attiré l'attention scientifique et industrielle en raison de l'abondance d'espèces de calcium provenant des ressources naturelles. Kawashima et al. (Kawashima, 2009) ont suggéré que le catalyseur au CaO, lorsqu'il était activé avec un méthanol, représentait une activité catalytique supérieure à celle du catalyseur non activé pour la réaction de transestérification entre l'huile de colza et le méthanol. Kawashima et al. (Kawashima, 2009) ont identifié que CaO dans le mélange réactionnel réagissait avec le glycérol formé au cours de la réaction de transestérification et aboutissait à la formation du complexe CaO-glycérine. Le complexe CaO-glycérine a été considéré comme un catalyseur principal pour accélérer la réaction de transestérification. Kouzu et al. (Kouzu, 2010) ont étudié le mécanisme de réaction de la transestérification catalysée par le CaO entre l'huile de Soja et le méthanol.

Il a été proposé que le méthanol, à l'aide de sites basiques à la surface du CaO, produise des anions méthylates qui servent de nucléophile et initient effectivement la réaction de transestérification. Après un intervalle de réaction particulier qui se produit en raison du transfert de masse, le glycérol formé réagit avec CaO pour former du glycéroxyde de calcium ($\text{Ca}[\text{O}(\text{OH})_2\text{C}_3\text{H}_5]_2$). La présence de carbone de glycéroxyde dans le catalyseur recueilli a été

vérifiée en utilisant la technique de XRD et de ^{13}C -RMN. Il a été rapporté que le catalyseur recueilli et l'échantillon de référence ($\text{Ca} [\text{O}(\text{OH})_2\text{C}_3\text{H}_5]_2$) possédaient une activité catalytique similaire pour le procédé de transestérification mais une efficacité plus faible que le catalyseur CaO frais, ce qui était dû à leur faible force basique; cependant, il convient de noter que transformation chimique de CaO en ($\text{Ca} [\text{O}(\text{OH})_2\text{C}_3\text{H}_5]_2$) rend le catalyseur transformé stable et minimise son phénomène de désactivation.

Plusieurs ressources naturelles et déchets ont été utilisés pour synthétiser des catalyseurs à base de calcium actifs et peu coûteux. Ces espèces de calcium, lorsqu'elles sont traitées thermiquement, sont converties en catalyseur à base de CaO qui peut ensuite être utilisé pour la production de biodiesel. Suryaputra et al. (Suryaputra, 2013) ont rapporté que les déchets Capizobus, après la calcination à $900\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 120 min, produit du catalyseur CaO qui a ensuite été utilisé pour catalyser la réaction de transestérification entre l'huile de palme et le méthanol. Il a été rapporté qu'en utilisant une quantité de catalyseur de 3% en poids, un rendement en biodiesel de 92,83% a été obtenu après un processus de méthanolyse de 360 min effectué à $60\text{ }^\circ\text{C}$ en utilisant un mélange alcool / huile avec rapport molaire de 8: 1. Correia et al. (Correia, 2014) ont rapporté que les coquilles d'œufs et les coquilles de crabe peuvent être utilisées comme source de catalyseur à base de CaO . Le catalyseur obtenu a été utilisé pour catalyser la réaction de transestérification entre l'huile de tournesol et le méthanol, où l'on a observé que le CaO dérivé des coquilles d'œuf possédait une activité catalytique supérieure en raison de sa basicité supérieure. Les résultats rapportés suggèrent qu'un rendement de 94,10% en biodiesel a été obtenu après 180 minutes de réaction de transestérification effectuée à $60\text{ }^\circ\text{C}$ en utilisant un rapport molaire méthanol-huile de 9/1 et 3% en poids de catalyseur. Rezaei et al. (Rezaei, 2013) ont étudié la recyclabilité de catalyseur dérivé des coquilles de moules et ils ont montré que la recyclabilité étudiée pour 5 cycles de réaction suggèrent que le processus de recalcination a un impact négatif sur la composition chimique du catalyseur obtenu; ainsi, conduit à la réduction dans les sites actifs du catalyseur, et par conséquent, abaisse le rendement du biodiesel. Le rendement en biodiesel, en utilisant un catalyseur calciné, dans le premier cycle de réaction était de 94,10%, qui a ensuite été abaissé à 37,13% après 5 cycles de réaction.

Dans un procédé de transestérification partielle de TAG à 1, 3-sélectif, une mole de TAG conduit à la formation de 2 moles d'esters, alors les monoglycérides non transformés agissent comme agent lubrifiant; évitant ainsi la séparation du glycérol. Le catalyseur CaO commercial présente une excellente activité pour la réaction de transestérification partielle qui aide à la

conversion complète de l'huile, avec une sélectivité de 98%, même après 20 tests de réutilisation du catalyseur.

Des études sur les catalyseurs à base d'oxyde de magnésium utilisés pour la production de biodiesel ont montré que la morphologie structurale, la taille des particules, cristallinité, et la surface spécifique du catalyseur MgO possède une influence importante sur le rendement final du biodiesel (Jeon, 2013) (Almerindo, 2011). Dans une étude rapportée par Jeon et al. (Jeon, 2013), l'activité catalytique de poly MgO (diméthylsiloxane-oxyde d'éthylène) (DMS-OE) a été comparée au catalyseur MgO non structuré pour la production de biodiesel à partir de l'huile de canola et en présence de méthanol. En utilisant le catalyseur à matrice de MgO, le rendement maximum de biodiesel a atteint 98,20% après 120 minutes de réaction de transestérification réalisée à 190 ° C avec un rapport molaire méthanol-huile de 20: 3 et 3% en poids de catalyseur. Almerindo et al. (Almerindo, 2011) ont comparé l'activité catalytique du complexe MgO-chitosane synthétisé et le MgO commercial pour la réaction de transestérification entre l'huile de soja et le méthanol. Les groupes amine du Chitosane sont les principaux sites de liaison efficaces pour les ions magnésium dans des complexes stabilisés par la coordination. Les électrons d'azote présents dans les groupes amine et N-acétylamine forme des liaisons covalentes avec des ions métalliques. L'ajout de biopolymère dans le précurseur de magnésium, qui est ensuite éliminé durant la calcination, conduit à la formation de la structure poreuse du catalyseur MgO et augmente ainsi sa surface et son volume poreux. La surface du catalyseur synthétisé a été déterminée pour être 3,8 fois plus élevé que le catalyseur commercial. Le rendement en biodiesel obtenus à partir de l'éthanolysé assistée par un complexe MgO-Chitosane était de 75%, tandis que, dans les mêmes conditions de réaction, un rendement de 30% en biodiesel a été obtenu en utilisant un catalyseur MgO commercial. Cependant, le catalyseur MgO s'est avéré être désactivé à cause de la formation d'hydrogénocarbonates sur les sites basiques actifs. Parmi les métaux alcalino-terreux, l'oxyde de strontium a également été considéré comme l'un des catalyseurs de la réaction de production de biodiesel. Chen et al. (Chen, 2012) ont étudié l'activité catalytique de différents oxydes alcalins de métaux terreux (SrO, CaO et MgO) pour la production de biodiesel de l'huile d'olive et du méthanol. La transestérification catalysée par SrO réaction effectuée à 65 ° C pendant 15 min a entraîné la formation de 82% de biodiesel en utilisant une concentration de catalyseur de 5% en poids, du méthanol à rapport molaire d'huile de 6: 1 et une vitesse d'agitation de 600 tr / min. Viola et al. (Viola, 2012) ont signalé que dans un réacteur à grande échelle et avec une grande vitesse d'agitation mécanique, 75% de SrO granulaire se

décomposent en poudre, tandis que le catalyseur à 90% de CaO conservait sa structure granulaire. Ainsi, quand un catalyseur granulé est utilisé pour la production de biodiesel, la réaction de transestérification en présence de SrO est plus rapide que celle catalysée par CaO; cependant, le rendement final en biodiesel se trouve plus élevé pour le processus d'alcoolyse catalysé par CaO. Le tableau 4 regroupe quelques catalyseurs hétérogènes basiques utilisés pour la réaction d'alcoolyse.

Tableau 4 : Quelques catalyseurs hétérogènes basiques utilisés pour la réaction d'alcoolyse (Avhad, 2015)

L'huile	Catalyseur	Catalyseur wt(%)	Alcool	alcool/huile	Température (°C)/Durée (min)	Performance
Huile de colza	CaO	1.00	Méthanol	26 % d'huile	60 °C/180	90,00%
Huile de palme	CaO (Coquille de Capiz)	3.00	Methanol	8:1	60 °C/360	92,83%
Huile de soja	CaO (coquille de moules)	12.00	Methanol	24:1	60 °C/480	94,10%
Huile de tournesol	CaO(Coquille d'oeuf)	3.00	Methanol	9:1	60 °C/180	94,73%
Huile de tournesol	CaO (Coquille de crabe)	3.00	Methanol	6:1	60 °C/240	82,87%
Huile de canola	MgO	3.00	Methanol	20:3	190 °C/120	82,80%
Huile d'Olive	SrO	5.00	Methanol	6:1	65 °C/15	82,00%
Huile de Karanja	Li/CaO	5.00	Methanol	6:1	65 °C/60	99,00%
Huile de Jatropa	Li/CaO	5.00	Methanol	6:1	65 °C/120	99,00%
Huile de soja	Ca/Al ₂ O ₃	1.00	Methanol	32:1	120 °C/360	94,70%
Huile de soja	Na/Al ₂ O ₃	1.00	Methanol	32:1	120 °C/360	97,10%
Huile de soja	K/Al ₂ O ₃	1.00	Methanol	32:1	120 °C/360	98,90%
Huile de tournesol	CaZn(OH) ₄	3.00	Ethanol	20:1	78 °C/180	95,00%
Huile de soja	Na ₂ ZrO ₃	3.00	Methanol	3:1	65 °C/180	98,30%
Huile de soja	Sr ₃ Al ₂ O ₆	1.30	Methanol	25:1	60 °C/61	95,70%

Plusieurs travaux ont été réalisés sur la synthèse et l'utilisation de Catalyseurs alcalins et alcalino-terreux supportés pour la production de biodiesel en vue de minimiser la lixiviation du catalyseur dans le milieu réactionnel. Kaur et Ali (Tonetto, 2010) ont rapporté une étude axée sur l'utilisation de l'ion lithium-métal soutenu sur Catalyseur CaO pour la production de biodiesel à partir de FAR Karanja et l'huile de Jatropa, d'après leurs résultats il ont montré

que l'utilisation de la température de réaction de 65°C, rapport molaire méthanol-huile de 6: 1 et un pourcentage massique de 5% de catalyseur, la conversion complète de l'huile de Karanja et de l'huile de Jatropha a été atteinte en 60 min et 120 min, respectivement; cette différence en temps de réaction était due à une teneur plus élevée en acides gras libres pour l'huile de Jatropha.

Kazemian et al. (Kazemian, 2013) ont rapporté un travail basé sur l'utilisation de césium métallique imprégné à haute surface mésoporeuse SBA- 15 comme catalyseur pour la réaction de transestérification entre l'huile de canola et le méthanol. L'influence de deux sources de silice différentes, utilisées pour la synthèse de SBA-15, sur l'activité catalytique globale la production de biodiesel a été étudiée avec les différentes conditions de réaction, y compris la température de réaction, le rapport molaire d'alcool, concentration du catalyseur et temps de réaction. Il a été rapporté que SBA-15 préparé en utilisant le précurseur métasilicate avait un impact positif sur la charge de césium métallique ; augmentant ainsi le nombre de sites actifs du catalyseur synthétisé, et par conséquent, la conversion finale d'huile. Le rendement maximum en biodiesel de 25,35% a été obtenu après 300 min de réaction de transestérification effectuée à 135 °C en utilisant un rapport molaire méthanol-huile de 40:1 et 100 mg de catalyseur. Les changements dans la morphologie structurale et l'altération de la composition chimique du catalyseur sont également considérés comme une option possible pour augmenter le nombre de sites actifs, ainsi que la réduction de la diffusion d'espèces catalytiques actives dans le milieu réactionnel.

Les oxydes de métaux mixtes pourraient être l'un des candidats à choisir pour l'utiliser dans le processus de production de biodiesel. Rubio-Caballero et al. (Rubio-Caballero JM, 2013) ont utilisé un précurseur de zinate de zinate déshydraté, après traitement thermique à 400 °C pour générer des sites basiques forts sur la surface catalytique consistant en CaO et ZnO, pour la réaction de transestérification entre l'huile de tournesol et l'éthanol. Le rendement en biodiesel d'environ 95% a été obtenu après 180 minutes de réaction de transestérification effectuée à 78 ° C en utilisant un rapport molaire éthanol-huile de 20/1 et 3% en poids de catalyseur. Santiago-Tores et al. (Santiago-Torres, 2014) ont utilisé du sodium catalyseur au Zirconate pour la production de biodiesel à partir d'huile de soja et le méthanol. Il a été rapporté que la réaction de transestérification effectuée à 65 ° C pendant 180 min en utilisant un rapport molaire méthanol-huile de 3:1 et une quantité de catalyseur de 3% en poids conduit à une conversion de 98,30% de l'huile de soja. Rashtizadeh et al. (Rashtizadeh, 2014) ont étudié un catalyseur à base de Sr-Al très basique pour la réaction de transestérification entre

l'huile de soja et le méthanol. Il a été signalé que le catalyseur synthétisé à base de strontium possédait la basicité de $1615 \mu\text{mol.g}^{-1}$ et le rendement maximal en esters d'environ 95,7% a été obtenu dans les 61 min de la réaction effectuée sous une température de réaction de 60°C , rapport molaire méthanol-huile de 25/1, et 1,30% en poids de catalyseur.

Tableau 5 : Rendement en biodiesel on utilisant différents catalyseurs hétérogènes issus de déchets organiques (Anietie. Etim, 2018).

Type de catalyseur	Huile	Surface m^2/g	Pourcentage En catalyseur (%)	Rapport huile /alcool	Temperature $^{\circ}\text{C}$	Redt. (%)
Coquille de graine de caoutchouc	Huile de graines de caoutchouc	352,51	2,2	0,2	60	83,11
Cosses de cacao	L'huile de neem	2,76	0,65	0,73	65	99,30
Coquille d'œuf d'autruche	Huile usagée	71,00	1,5	12	65	96,00
Coquille d'œuf de poulet	Huile usagée	54,60	1,5	12	65	94,00
Écorces de plantain non mûres	Huile de laurier-rose jaune	2,8	0,3		60	94,97
Epluchures de banane	Huile de panache de Napoléon	4,44	2,75	7,6	65	98,50
Coquille de noix de coco	huile de Jatropha	712			45	99,86
cendre de Torrey	huile de Jatropha	9,622	5,09		65	89,43
Coquille escargot de rivière	Huile de palm	3,495	5	12	65	98,50

Dernièrement, de nombreux catalyseurs hétérogènes dérivés de ressources naturelles ou de déchets avaient été utilisés dans la production de biodiesel. On cite les déchets de coquilles de mollusques et d'œufs (Viriya-Empikul, 2010) Pomaceasp. Carapace (Margaretha, 2012), déchets de coquilles d'œufs (Wei, 2009), Carapace de Crevettes (Yang, 2009), déchets de Carapace de Crabe (Boey, 2009), déchets d'os d'animaux (Obadiah, 2012) et les épluchures de Banane (Betiku., 2016), durant cette dernière étude les chercheurs ont montré que l'effet catalytique de ces déchets de banane (calcinés) est dû à la présence de K_2CO_3 dans la composition chimique des cendres obtenus ou il ont obtenu un rendement en biodiesel de

98,5%. Les rendements en biodiesel pour quelques catalyseurs hétérogènes issus de déchets organiques sont représentés dans le tableau 5.

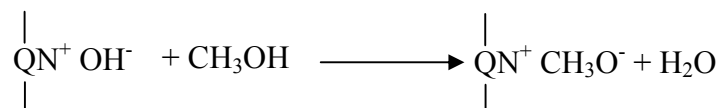
- *Mécanisme et Cinétique de la réaction de transestérification en catalyse hétérogène basique*

Lotero et Di Serio ont examiné l'application des catalyseurs hétérogènes pour la production du biodiesel. Ils ont étudié le mécanisme des catalyseurs solides acides et basiques ainsi que leur cinétique (Di Serio, 2008), (Lotero, 2005).

En catalyse hétérogène, et dans le cas d'une base de Brønsted, l'étape fondamentale consiste en la formation de l'ion RO^- à partir de l'alcool. Cela est identique à la première étape de la catalyse homogène dans le cas d'une base de Brønsted (Réaction suivante).



Dans le cas des catalyseurs basiques hétérogènes de Brønsted tels que résine à fonctionnalité ammonium quaternaire (QN^+OH^-), les contre-ions positifs (groupes ammonium organiques), étant liés directement à la surface du support, retiennent électrostatiquement le catalyseur anions sur la surface solide: La réaction se produit entre le méthanol adsorbé sur le cation et l'ester (Mécanisme Eley-Rideal) (Berna, 2009) (voir réaction ci-dessous).



La formation de groupes alcoxyde est également une étape fondamentale pour un catalyseur de Lewis basique hétérogène. Par exemple, dans le cas de la transestérification de l'acétate d'éthyle, catalysée par le MgO , la réaction se produit entre les molécules de méthanol adsorbées sur un des sites basiques sans oxyde de magnésium et les molécules d'acétate d'éthyle de la phase liquide (mécanisme d'Eley-Rideal), voir figure 7 suivante;

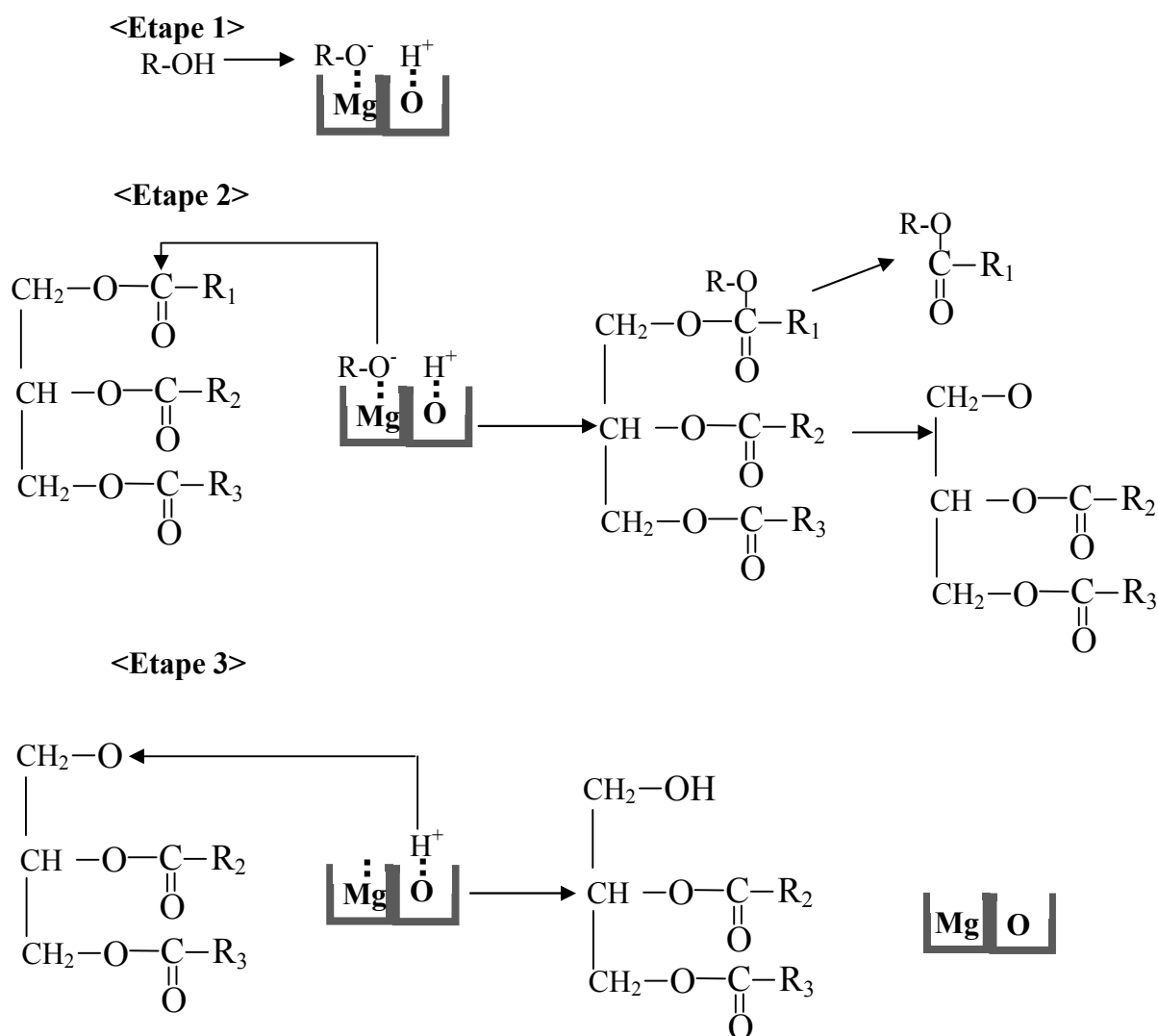


Figure 7 : Mécanisme de la réaction de transestérification proposé pour MgO (Martino, 2008)

- Catalyseurs hétérogènes acides

L'utilisation de catalyseurs acides hétérogènes pour la production de biodiesel pourrait être avantageuse par rapport aux catalyseurs hétérogènes basiques car les catalyseurs acides sont tolérants aux AGL et à la teneur en eau qui rentre dans la composition des huiles. Cependant, le catalyseur acide hétérogène idéal doit posséder un nombre élevé de sites actifs accessibles, une force acide modérée, une hydrophobicité et une porosité pour minimiser les problèmes de diffusion. En outre, l'utilisation de catalyseurs acides pour la production de biodiesel nécessite des conditions réactionnelles sévères pour transformer de manière satisfaisante l'huile en biodiesel; ainsi, il est nécessaire d'avoir un catalyseur acide thermiquement stable. La plupart des catalyseurs hétérogènes récents utilisés pour la production de biodiesel sont basés sur un mélange d'oxydes inorganiques modifiés tels que

la silice, la zircone sulfatée et tungstée, ou les zéolites, les hétéropolyacides, les catalyseurs superacides, les matériaux carbonés sulfatés et les résines échangeuses de cations.

La silice mésoporeuse de grande surface a été largement étudiée comme un support du catalyseur acide hétérogène en raison du fait que leur méso-structure pourrait être réglemantée et que le caractère phobique ou hydrophile de ces matériaux pourrait être modifié par fonctionnalisation avec les différents acides sulfoniques groupes. Melero et al. (Melero, 2010) silice SBA-15 méso-structurée les catalyseurs fonctionnalisés avec différents groupes acide sulfonique (-SO₃H), tels que le propyl-SO₃H, l'arène-SO₃H et le perfluoro-SO₃H ont été utilisés pour estérification et transestérification d'une huile de palme brute avec indice d'acide élevé. Les performances de ce type de catalyseurs ont été comparés avec les résines échangeuse d'ions sulfoniques, telles que Amberlyst-36, Na fi sur SiO₂- composite (SAC-13). Les résultats rapportés et le L'analyse de réutilisation du catalyseur ont montré que l'arène-SO₃H a présenté une meilleure performance catalytique que les autres catalyseurs synthétisés disponibles sur le marché. García-Sancho et al. (García-Sancho, 2011) ont étudié les performances catalytiques de tamis moléculaires niobosilicates mésoporeux pour la production de biodiesel à partir d'huile de tournesol. Le rendement maximum en biodiesel de 95% a été atteint après 240 minutes de réaction, la transestérification a été réalisée à 200 °C en utilisant un rapport molaire méthanol-huile de 12: 1 et 7,5% en poids de catalyseur. En outre, il a été constaté l'absence d'espèces catalytiques lessivées dans le milieu réactionnel, contenant 0,2% en poids d'eau et 1,1% en poids d'AGL, même après 5 essais de recyclage. Par conséquent, on peut conclure que les tamis moléculaires de niobosilicate sont thermiquement stables, actif et adapté à la réaction de production de biodiesel.

Les matériaux de zircone ont toujours été considérés comme l'un des catalyseurs hétérogènes potentiels pour la production de biodiesel et de leurs propriétés acides forts avec une activité catalytique élevée pour la réaction d'estérification. Patel et al. (Patel, 2013) ont suggéré que l'imprégnation de zircone avec de l'acide sulfurique augmente son acidité et son activité pour le biodiesel, la réaction d'alcoololyse. Après dispersion de sulfate, des catalyseurs à base de zircone ont été utilisés pour faciliter la réaction d'estérification entre l'acide oléique et le méthanol, où 90% du rendement en biodiesel était obtenue après 720 minutes de réaction d'estérification effectuée à 60 °C en utilisant un rapport molaire méthanol-huile de 40:1 et 0,5 g de catalyseur. Zhang et al. (Zhang, 2014) ont mentionné que l'interaction entre les espèces de sulfate et la zircone est faible, ce qui diminue l'activité du catalyseur lors des essais de recyclabilité. Zhang et al. (Zhang, 2014), dans l'étude rapportée, ont utilisé un catalyseur à

base de zircone fonctionnalisée chlorosulfonique ($\text{HClSO}_3\text{-ZrO}_2$) stable pour la réaction d'estérification entre l'acide oléique et le méthanol. Il a été montré que le catalyseur $\text{HClSO}_3\text{-ZrO}_2$ composé de sulfate et 4 fois plus élevé que celui du zircone modifié par H_2SO_4 . Il a été mentionné que la présence de nombre plus élevé de sites acides dans le catalyseur $\text{HClSO}_3\text{-ZrO}_2$ active la protonation des groupes carbonyles par transfert de protons, et la force d'acide accrue a abouti à une protonation plus efficace des groupes carbonyle des AGL. Les résultats rapportés suggèrent qu'un rendement en biodiesel de 100% a été atteint même après 5 essais de recyclage du catalyseur de la réaction d'estérification effectuée à 100°C pendant 720 minutes en utilisant un rapport molaire méthanol-huile de 8: 1 et 3% en poids du catalyseur.

Domingues et al. (Domingues, 2013) ont étudié l'activité catalytique du catalyseur de vanadium phosphate pour la production de biodiesel à partir d'une huile industrielle très acide contenant 26 à 39 d'AGL, 0,6% à 1% d'eau et 45 à 66% d'esters méthyliques d'acides gras. Il a été suggéré que les esters méthyliques, présents dans le mélange réactionnel, agissent en tant que co-solvant ce qui a contribué à réduire la limitation du transfert de masse au cours de la réaction de méthanolyse. Alhassan et al. (Alhassan, 2013) ont testé l'activité de sulfate ferrique d'hydrogène [$\text{Fe}(\text{HSO}_4)_3$] comme catalyseur pour transestérification et estérification d'huile usagée. La réaction d'alcoololyse de cette huile réalisée à 205°C pendant 240 min en utilisant du méthanol avec un rapport molaire de 15:1 et 1% en poids de catalyseur a donné un rendement en biodiesel de 94,50%. Le développement de catalyseurs super acides est également gagner en pertinence pour la production de biodiesel. LiY et al. (Li Y Z. X.-D.-G.-H., 2010) ont testé l'activité d'un catalyseur super acide hétérogène $\text{SO}_4^{2-} / \text{ZrO}_2\text{-TiO}_2 / \text{La}^{+3}$ pour la production de biodiesel à partir d'une d'huile acide bon marché et de faible qualité contenant 60% en poids d'AGL. L'utilisation de ce catalyseur a donnée un rendement en biodiesel de 90% pour 5 essais de recyclabilité de la réaction de méthanolyse effectuée à 200°C pendant 120 minutes en utilisant un rapport molaire méthanol-huile de 15: 1 et 5% en poids de catalyseur.

- *Catalyseurs bifonctionnels hétérogènes*

Récemment, développement d'un catalyseur bifonctionnel pour La production de biodiesel a attiré une attention scientifique importante, comprenant à la fois des sites acides et basiques, il a été utilisé pour effectuer une réaction d'estérification et de transestérification synchronisée. L'utilisation d'un catalyseur bifonctionnel éliminerait non seulement le processus allongé en deux étapes, mais réduirait également le besoin d'équipement à coût élevé; par conséquent, minimiser le coût de traitement de biodiesel produit. La génération de

sites acide et basiques sur une seule surface de catalyseur est possible durant la procédure de synthèse ou par addition d'hétéro-espèces (Avhad, 2015).

Kondamudi et al. (Kondamudi N, 2011) ont étudié un produit économiquement bon marché, naturellement disponible et chimiquement similaire à l'hydrotalcite, ce produit Quintine-3T bifonctionnel a été utilisé pour la production de biodiesel. Les résultats rapportés suggèrent que même après 5 essais de recyclage et indépendamment de la teneur en AGL dans l'huile, plus de 96% de biodiesel a été obtenu après 120 min de réaction d'alcoolyse à 75°C en utilisant un rapport molaire méthanol-huile de 12/1 et 10% en poids de catalyseur.

- *La catalyse enzymatique (La biocatalyse)*

L'utilisation d'enzymes comme biocatalyseur efficace a été une contribution émergente à la production de biodiesel. Les principaux avantages liés aux catalyseurs enzymatiques sont leurs tolérances aux AGL et à l'eau, et besoin de faible consommation d'énergie pour la production de biodiesel. La lipase immobilisée Novozym-435 et un catalyseur enzymatique commercialisé et largement utilisé pour la production de biodiesel en raison de sa vitesse de réaction plus rapide et une disponibilité mondiale (Karavalakis, 2011). Cerveró et al. (Cerveró, 2014) ont utilisé Novozym-435 (résines macroporeuses immobilisées sous forme de lipase *Candida antarctica*) pour une production de biodiesel par étapes à partir d'huile de soja. Il a été rapporté que le degré de désactivation du catalyseur était inversement proportionnel au nombre d'atomes de carbone dans les alcools linéaires. De plus, l'ajout d'éthanol par étapes n'a eu aucun effet significatif sur le rendement final en biodiesel, mais inhibe la désactivation du catalyseur et facilite la production de biodiesel en réduisant le temps de réaction. Dans les conditions opératoires de température de réaction de 37°C, rapport molaire éthanol/huile de 3 /1, et une quantité de catalyseur de 5 % en poids était suffisante pour atteindre environ 99 % de rendement en biodiesel.

Ngo et al. (Ngo TP, 2013) ont testé l'activité catalytique de deux catalyseurs, les enzymes *Thermomyces lanuginosus* lipase et *Cándida antarctica* lipase B, chacune immobilisée sur une nanoparticule d'oxyde de fer superparamagnétique, pour la production de biodiesel à partir d'une huile à AGL élevée. Il a été rapporté que la lipase de *T. lanuginosus* représentait une activité pour l'estérification et la réaction de transestérification, tandis que l'enzyme *C. antarctica* lipase B démontrait la sélectivité catalytique uniquement pour la réaction d'estérification. (Ngo, 2013.) ont en outre rapporté que l'addition de billes de silice dans un mélange réactionnel pouvait éviter l'addition graduelle d'alcool car les billes de silice retiennent le méthanol et le libèrent lentement pendant le processus d'alcoolyse. En outre, les

billes de silice ont également permis l'absorption d'eau et de glycérol formés au cours de la réaction d'estérification et de transestérification, respectivement; ainsi, réduire la possibilité de désactivation du nano-biocatalyseur magnétique. Chattopadhyay et Sen. (Chattopadhyay S, 2013) ont testé l'activité catalytique de la lipase IIT-SARKZYME pour la production de biodiesel dans un système de réacteur à lit fixe à écoulement continu. Il a été signalé que l'huile était initialement soumise à un processus de transestérification partielle ce qui améliore la solubilité mutuelle méthanol-huile; le produit formé a ensuite été transféré dans le réacteur à lit fixe, chargé avec un catalyseur enzymatique, pour achever la biotransformation de l'huile en biodiesel.

I.4 Techniques avancées pour la production de biodiesel

Actuellement, les techniques de production de biodiesel sont confrontées à de nombreux défis tel que;

- Le transfert de masse qui limite vitesse de réaction en raison de l'immiscibilité des phases huile et alcool.
- La réaction de transestérification étant réversible, il existe une limite supérieure de conversion en absence d'élimination continue des produits.
- Méthodes de chauffage, d'agitation et de séparation inefficaces.

En raison de ces problèmes, les installations de production actuelles ont besoin d'un temps de réaction plus long, d'une quantité d'alcool élevée et d'une grande quantité de catalyseur. Des coûts élevés d'énergie et de purification sont également encourus en aval.

Par conséquent, des techniques d'intensification des procédés sont développées et appliquées ces dernières années pour améliorer le mélange, le transfert de chaleur et de masse et la séparation des produits. Certains d'entre eux comme la méthode au co-solvant, la méthode par ultrasons et la méthode de chauffage par micro-ondes, le réacteur à membrane, distillation réactive, le mélangeur immobile et la production de biodiesel in situ.

I.4.1 Transestérification assistée par ultrasons

La cavitation est un moyen efficace récemment étudié pour améliorer le transfert de masse dans un système liquide-liquide non miscible. Il est principalement classé en deux catégories; cavitation acoustique et cavitation hydrodynamique.

La cavitation hydrodynamique pourrait être produite à l'aide d'une plaque à orifice, d'une plaque venturi, d'un étranglement valve, etc. tandis que la cavitation acoustique est générée à l'aide d'ultrasons. Résultats de cavitation acoustique dans une élévation locale de la température, de la pression et des densités d'énergie au sein de la masse réactionnelle. Dans la

réaction de transestérification, elle conduit à la cavitation des bulles proches de la limite de phase qui est perturbé en effondrant les bulles et provoque une émulsification qui empêche un liquide sur un autre (Figure 8). La cavitation entraîne un mélange vigoureux du système et donc ni agitation ni chauffage nécessaire pour produire du biodiesel par la méthode ultrasonique. Des études montrent que ces conditions améliorent le transfert de masse, augmentent la pression et les températures locales (près de 1000 atm et 5000 K), augmentent la surface du catalyseur, et donc finalement accélèrent la vitesse de réaction (Karmakar, 2019), (Gogate, 2009), (Qiu, 2010).

Cependant, des recherches sont nécessaires pour optimiser le processus et concevoir des réacteurs afin de minimiser l'énergie de consommation.

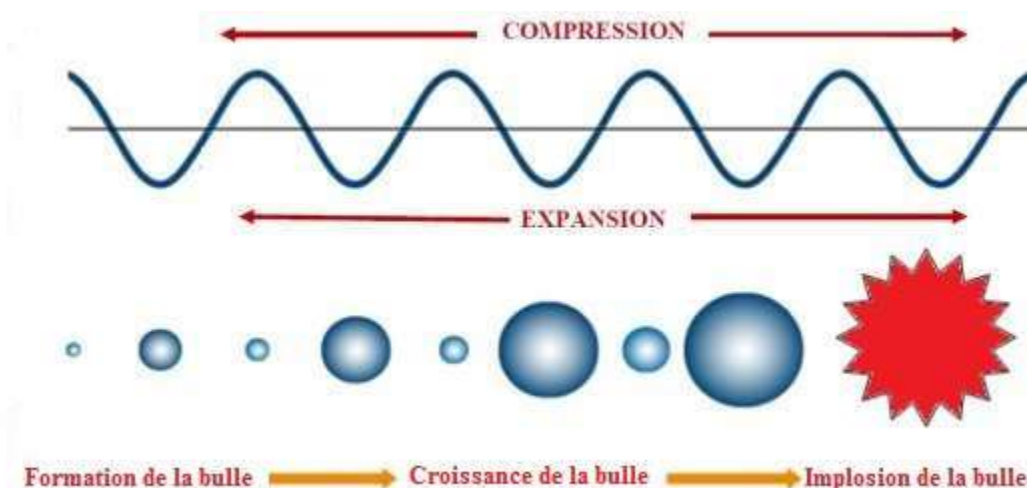


Figure 8 : Mécanisme de l'ultrasonication (Moina Athar, 2020)

I.4.2 Transestérification assistée par irradiation micro-ondes

Les micro-ondes sont des radiations électromagnétiques de la gamme de fréquences 0,3-300 GHz (Gude, 2013). Les effets de l'irradiation par micro-ondes sur les réactions sont à la fois thermiques et non thermiques. La chaleur est générée par l'interaction des micro-ondes avec les produits chimiques à l'échelle moléculaire sans changer de structure moléculaire (Figure 9), alors que dans la méthode conventionnelle, la vitesse de chauffage est lente et inefficace parce que le transfert d'énergie dépend des courants de convection et de la conductivité thermique de mélange réactionnel (Karmakar, 2019), (Varma, 2001), (Refaat, 2010).

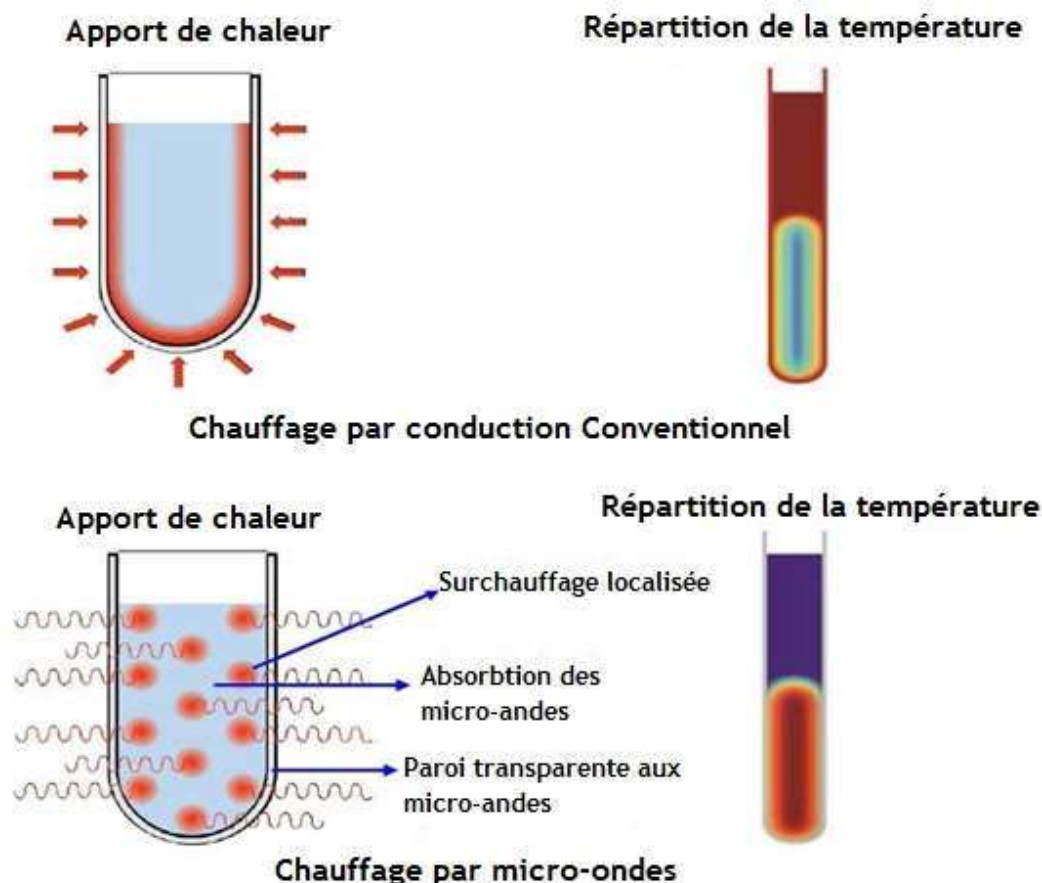


Figure 9 : Mécanisme de chauffage conventionnel et par micro-ondes (Moina Athar, 2020)

La méthode d'irradiation par micro-ondes présente de nombreux avantages par rapport à la méthode conventionnelle de transestérification par chauffage, telle qu'un gradient thermique réduit, moins de surchauffe de surfaces dues au chauffage sans contact, transfert d'énergie plutôt que transfert de chaleur, effet thermique inverse, c'est-à-dire que la chaleur est générée depuis l'intérieur du matériau, etc. Frottement moléculaire induit par les micro-ondes génère de la chaleur de réaction en utilisant le champ magnétique sur les molécules polaires. Par conséquent, la réaction de transestérification assistée par micro-ondes est efficacement achevée en un temps de réaction très court en raison de surchauffe localisée qui augmente la vitesse de réaction (Lertsathapornsuk, 2008), (Refaat, 2008), (Azcan, 2007). Outre les nombreux avantages, il y a aussi quelques inconvénients aux réactions assistées par micro-ondes. La configuration ne peut pas être facilement mis à l'échelle de la production à petite échelle à la synthèse industrielle car la profondeur de pénétration de micro-ondes n'est que de quelques centimètres, selon les propriétés diélectriques du matériau.

L'aspect sécurité est également l'une des raisons de décourager les réacteurs micro-ondes dans l'industrie (Groisman, 2008). La figure 11 montre le travail effectué pour la production de biodiesel à partir de différentes matières premières en utilisant le procédé de chauffage par micro-ondes dans différentes conditions de fonctionnement.

I.4.3 Transestérification par co-solvant

Lors de la réaction de transestérification, les phases huile et méthanol sont non miscibles entre elles, ce qui affecte le taux de transfert de masse entre les deux phases. Cette condition peut être gérée par l'utilisation d'un co-solvant, soluble aussi bien dans le méthanol que dans la phase huileuse (Figure 10). Le rendement de la réaction augmente par l'ajout du co-solvant du fait que le transfert de masse est amélioré par la disparition de la résistance entre les deux phases. De nombreuses études révèlent que la présence de co-solvant considérablement réduit la température de fonctionnement, la pression et le rapport molaire de l'huile et de l'alcool et améliore le taux de la réaction (Guan, 2009), (Sakthivel, 2013).

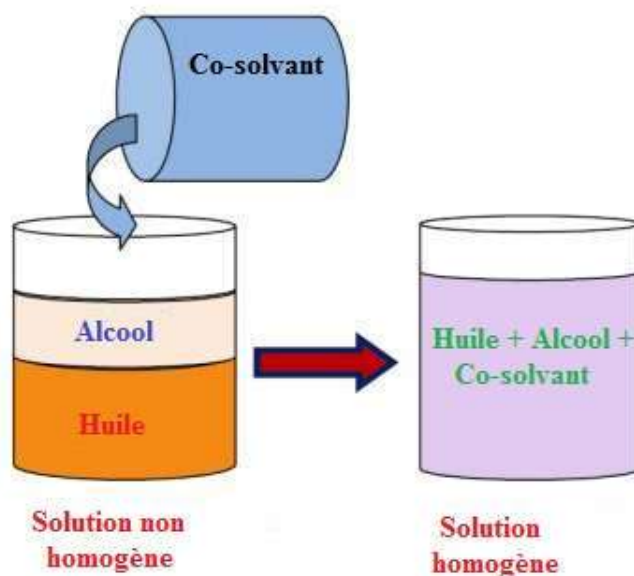


Figure 10 : Méthode de co-solvant pour la production de biodiesel (Moina Athar, 2020)

I.4.4 Production de biodiesel par technologie membranaire

L'utilisation de membranes dans la synthèse de biodiesel a suscité une attention considérable ces dernières années (Reyes, 2012), (Cao, 2008), (Dubé, 2007). Cette technologie intègre une étape de réaction et de séparation qui réduit le recyclage et coût de séparation et améliore la conversion en raison de l'amélioration des réactions inhibées par le produit. Sa améliore également la qualité du biodiesel en raison du déplacement de l'équilibre vers le côté produit et séparation sélective (Dubé, 2007), (Cao. Tremblay, 2007). Les

réacteurs à membrane jouent un rôle important dans la production de biodiesel en éliminant le glycérol et retenir les triglycérides du mélange réactionnel (Saleh, 2010). Le principe utilisé dans le réacteur à membrane pour la production de biodiesel est illustré sur la Figure 13. Le méthanol n'est pas miscible dans les huiles ou les triglycérides du fait de la différence de polarité forment donc un système biphasique (Shuit, 2010). L'immiscibilité de ces deux est la principale raison de la limitation du transfert de masse au cours du processus de transestérification mais favorable lors du fonctionnement du réacteur membranaire. Le produit le biodiesel avec le catalyseur et le glycérol est soluble dans l'alcool, tandis que les triglycérides restent en suspension et dispersés dans le mélange du côté de la membrane rétentive (Cao., 2008). Comme les tailles moléculaires d'alcool et d'autres composés solubles comme le biodiesel, le glycérol et le catalyseur sont faibles, ils passent par la membrane microporeuse du côté perméable lorsque la pression transmembranaire est appliquée (Baroutian, 2011), tandis que le mélange émulsifié de plus grande taille de triglycérides est piégé dans la membrane et en continu la formation du biodiesel (voir figure 11).

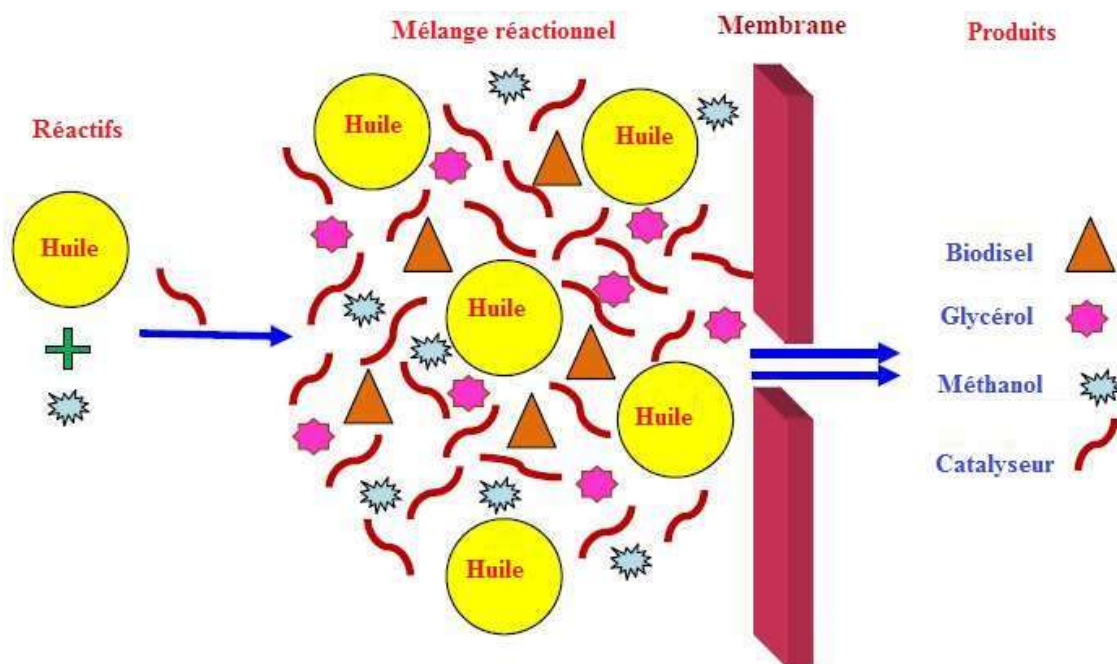


Figure 11: Schéma descriptif de la technologie membranaire utilisée pour la production de biodiesel (Moina Athar, 2020)

I.4.5 Production de biodiesel par distillation réactive

Une colonne de distillation réactive démontre que deux opérations (réaction et séparation) ont lieu en même temps à l'intérieur d'un appareil de distillation fractionnée

(Figure 12). Cela peut être bénéfique pour la réaction en phase liquide dans laquelle la vitesse de réaction peut être améliorée en raison de l'élimination d'un ou plusieurs produits au fur et à mesure qu'ils se forment ou la réaction doit être effectuée en présence de plusieurs réactifs ou lorsque le processus de purification ou de recyclage du produit est complexe ou impossible en raison de formation d'azéotropes (De Lima Da Silva, 2010), (Yano Surya Pradana, 2017).

Une consommation d'énergie réduite, coût d'investissement réduit, meilleure sélectivité, suppression ou omission des solvants tout au long de la réaction et évité le problème des azéotropes sont quelques avantages potentiels de distillation réactive. L'élimination continue des produits du système de réaction non seulement augmente la conversion mais contribue également à réduire les coûts de capital et d'investissement (G.B. Shinde, 2011).

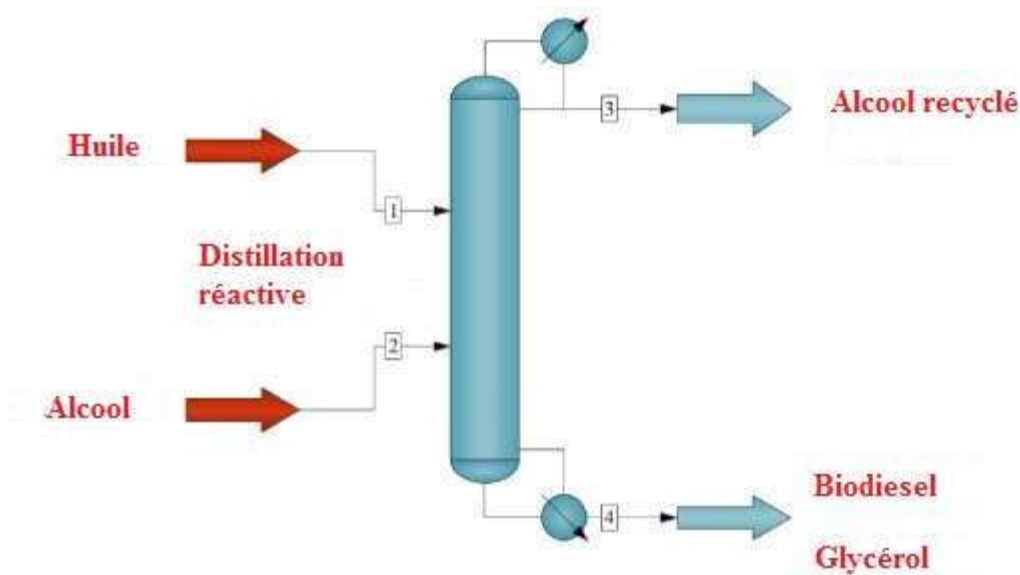


Figure 12 : Schéma de principe d'une colonne de distillation réactive (Moina Athar, 2020)

I.4.6 Technologie de production de biodiesel in situ

La méthode conventionnelle de production de biodiesel implique diverses étapes telles que l'extraction de l'huile, la purification, estérification/transésterification séparément. Alors que dans la méthode in situ, l'extraction et l'estérification/transésterification ont lieu simultanément. L'alcool sert à la fois d'extraction ainsi que le réactif d'estérification/transésterification (Knothe, 2005). Lorsque l'huile est extraite par l'alcool à partir de graines, il est transestérifié en biodiesel en présence du même alcool. De cette façon, c'est tout à fait possible de réduire le temps de traitement, la quantité de solvant et le coût total. Néanmoins, relativement un volume d'alcool plus élevé est nécessaire par rapport aux procédés traditionnels (Ivana, 2012).

I.5 Les différents types de réacteurs usuels

On trouve plusieurs procédés industriels pour la production d'esters d'acides gras, fonctionnant en discontinu ou en continu avec des catalyseurs homogènes, hétérogènes ou enzymatiques.

I.5.1 Les procédés batch

Pour ce type de procédés le réacteur est équipé d'un système d'agitation (Figure 13). Tout d'abord, l'huile et l'alcool sont introduits dans le réacteur, ensuite, ce mélange porté à une température qui peut être variée de 45°C à 65°C et cela à pression atmosphérique. Lorsque la température désirée est atteinte, la solution catalytique est ajoutée au mélange. Pour atteindre l'équilibre thermodynamique le temps de séjour varie entre 60 min et 90 min (Darnoko D., 2000).

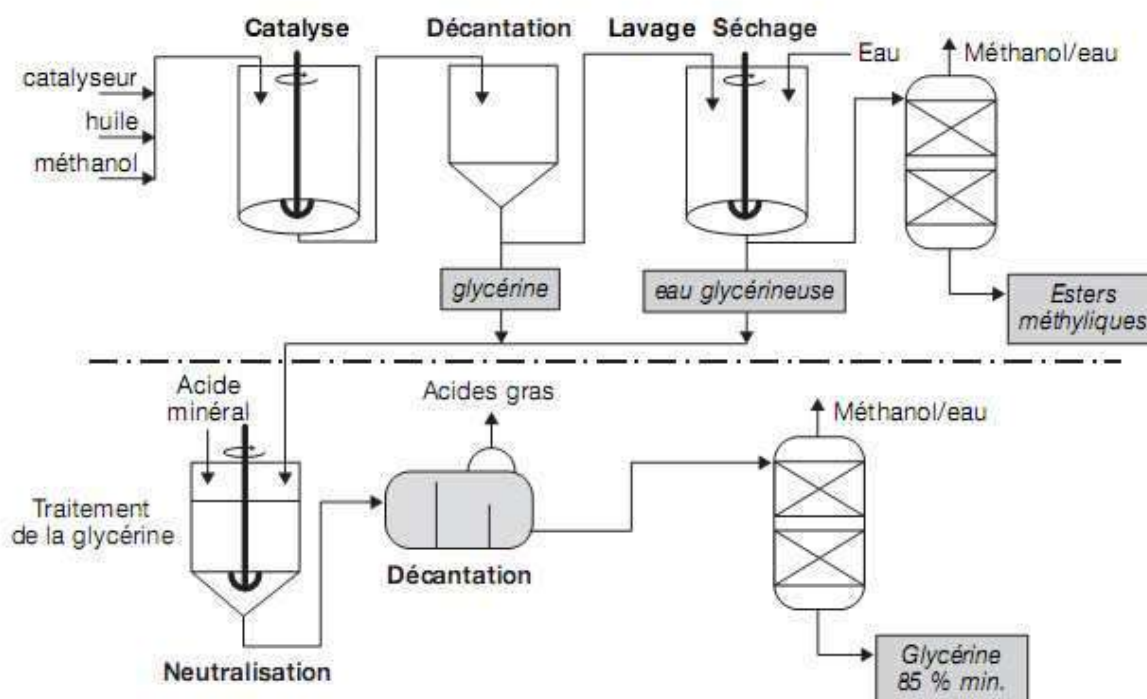


Figure 13 : Schéma de principe d'un procédé batch de transestérification en catalyse basique (Darnoko D., 2000)

I.5.2 Réacteurs tubulaires piston (Plug Flow Reactors "PFR")

Le réacteur tubulaire à piston est un procédé continu. Ce procédé est caractérisé par une configuration composée de deux réacteurs tubulaires où la séparation de l'alcool et de l'ester s'effectue par la méthode de Détente Flash. Dans un premier temps les triglycérides réagissent avec l'alcool en présence de catalyseur acide. Le rapport molaire varie entre 6 à 12 moles d'alcool par mole de triglycéride on utilisant une solution de catalyseur acide de 0,5%,

la température de la réaction est comprise entre 65°C et 100°C. Le temps de séjour varie d'une minute jusqu'à 5 minutes. La deuxième étape, qui se déroule dans le deuxième réacteur, consiste à faire réagir les triglycérides et l'alcool en milieu basique et en présence des esters déjà produits durant la première étape. La température de la réaction est comprise entre 65°C et 140°C, la pression entre 5,87 bars et 10,35 bars, la concentration du catalyseur varie de 0,25% à 1,5% avec un temps de séjour entre 5 min et 20 min (RICHARD, 2011).

I.5.3. Réacteurs tubulaires à flux oscillant (Oscillatory Flow Reactors "OFR")

Ce type de réacteur est un cas particulier des réacteurs continus, il est fabriqué de tubes contenant des cloisons plates, percées et équidistantes (Figure 14). Durant l'étude réalisée par Harvey *et al.* (Harvey, 2003), ils ont travaillé avec un OFR de dimensions 1,5 m de longueur, 25 mm de diamètre et un volume de 1,56 Litre. Le substrat utilisé dans ce type de réacteur était l'huile de colza avec utilisation du méthanol, le rapport molaire méthanol/huile était de 5 et cela en présence du catalyseur (NaOH). La température de réaction était de 60°C avec un temps de réaction de 30 min. Ce réacteur est caractérisé par des oscillations du fluide de 17 mm et une fréquence varie entre 0,2 à 12 Hz.

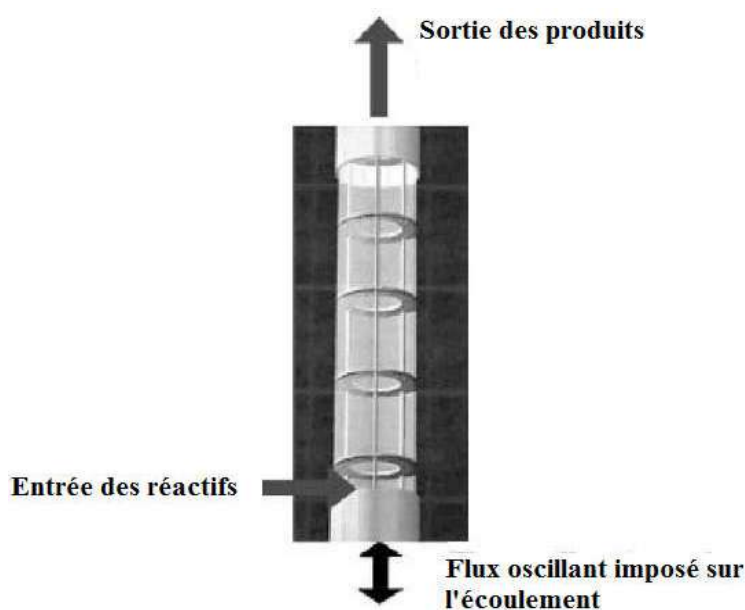


Figure 14 : Réacteur tubulaire à flux oscillant (OFR) (Harvey, 2003)

De façon générale, il a été démontré que l'OFR est approprié à la réaction de transestérification des huiles végétales. Une conversion suffisante peut être obtenue dans un temps de séjour sensiblement inférieur à celui des procédés en batch. (Fabiya, 2000).

CHAPITRE II : LE FRUIT DU PALMIER DATTIER (LA DATTE)

II Le palmier dattier en Algérie

II.1 Introduction

Les dattiers (*Phoenix dactylifera L.*) sont largement cultivés dans les zones arides et milieux semi-arides. La production mondiale annuelle de dattes est d'environ 9 075 446 tonnes. (Hamza Ourradi, 2021), (Abrar Inayat, 2012).

L'Algérie occupe le sixième rang mondial et le premier au Maghreb en matière de culture de palmiers dattier, avec une superficie cultivée estimée à 160 000 hectares, plus de 2 millions de jardins et une production annuelle moyenne de dattes estimée à 500 000 tonnes (ITDAS, 2014).

La culture du palmier dattier s'étend depuis la frontière tuniso-lybienne à l'est jusqu'à la frontière Marocaine à l'ouest et depuis Reggane (sud-ouest) jusqu'à l'Atlas Saharien au nord, Djanet (sud-est) et Tamanrasset.

Environ un millier de cultivars ont été inventoriés et les trois principales régions de culture ont été distinguées en termes de diversité génétique. A cette catégorie s'ajoute un grand nombre de palmiers qui poussent au hasard dans les oasis et qui représentent une source réel pour la sélection de nouvelles variétés de datte (ITDAS, 2014).

Dans l'Est algérien, la variété Deglet Nour fait partie des variétés les plus exportées vers les pays du Nord, elle représente près de 50% du palmier dattier cultivé. Les dattes sèches telque (Degla Beida et Tinnacer) sont exportées par troc vers les pays d'Afrique subsaharienne. Des milliers de tonnes de dattes restent non utilisées et peuvent dépasser les 30 % de la production. Elles pourraient être valorisées (récupérées et transformées) (Statistiques du Ministère de l'Agriculture (2001). Aujourd'hui, il est possible de mettre sur le marché national, un nombre important de nouveaux produits à forte valeur ajoutée, très demandées et qui sont actuellement importées de l'étranger telque : les huiles les carburants, les produits cosmétiques, les arômes et les additifs alimentaires.

II.2 La datte

II.2.1 Description de la datte

La datte, fruit du palmier dattier, est généralement de forme allongée, ou arrondie. Elle est composée d'un noyau ayant une consistance dure, entouré de chair.

La partie comestible de la datte, dite chair, est constituée de: péricarpe ou enveloppe cellulosique fine dénommée peau; de mésocarpe généralement charnu, de consistance variable selon sa teneur en sucre, d'un endocarpe de teinte plus claire et de texture fibreuse, par fois

réduit à une membrane parcheminée entourant le noyau (Espiard, 2002).

La photo 3 montre une coupe de la datte et de son noyau. Les dimensions de la datte sont très variables, de 2 à 8 cm de longueur et le poids vari de 2 à 8 grammes selon les variétés. Leur couleur va du blanc jaunâtre au noir en passant par les couleurs ambre, rouges, brunes plus ou moins foncées (Djerbi, 1994).

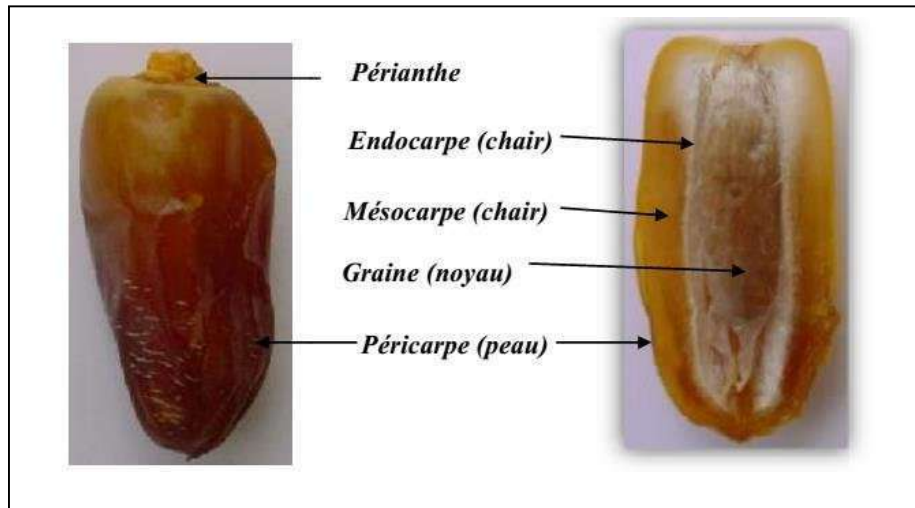


Photo 3: Photo de la datte et son noyau (Ahmed Boulal, 2017)

II.2.2 Formation et maturation de la datte

Il existe cinq stades de maturation phénologique (Buelguedj, 2002) et ce sont les suivants :

Premier stade : khalal, deuxième stade : Blah, troisième stade : Bser, quatrième stade : Rotab et le cinquième stade : Tmar (Photo 4).

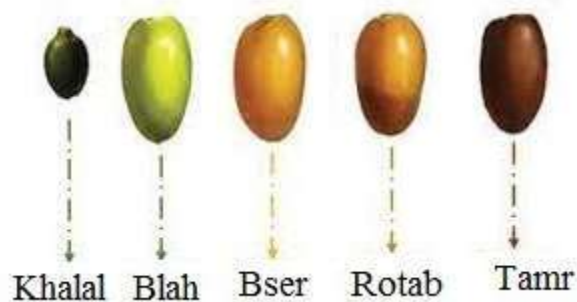


Photo 4: Différents stades de maturation de la datte (Buelguedj, 2002)

•Stade Khalal

C'est le stade qui suit immédiatement la pollinisation. La datte a une forme sphérique. L'évolution du fruit est très lente. Ce stade dure 4 à 5 semaines après la

pollinisation.

•**Stade Blah**

C'est le stade de maturité du fruit, la datte commence son développement, grossit et prend une teinte verte. Ce stade s'étend de juin à juillet, il constitue la phase la plus longue de l'évolution de la datte qui dure de 4 à 7 semaines.

Le goût de la datte à ce stade est astringent et amer à cause de la présence d'un taux important de tanins.

•**Stade Bser**

C'est le stade de développement de la datte durant lequel, le fruit prend sa forme et sa taille finale, et il passe de sa couleur verte à une couleur généralement jaune ou rouge, rarement verdâtre. La période de ce stade dure de trois à cinq semaines.

•**Stade Rotab**

La datte passe du stade Bser à ce stade par l'apparition progressive de points d'amollissement. En général, ce changement de texture commence par la partie supérieure du fruit. Puis, il y a une homogénéisation de la couleur et de la texture. La datte devient alors translucide, sa peau passe du jaune de chrome à une couleur presque noire, ou au vert selon les variétés.

Pour les variétés sèches et demi-sèches, la datte ne passe pas par ce stade; le Bser vire au marron ou à une couleur rougeâtre. La texture est ridule au sommet du fruit pour les dattes demi-sèches ou dure pour les dattes sèches. Le goût amer et astringent disparaît et la datte devient sucrée. Ce stade dure deux à quatre semaines et est souvent désigné comme stade de maturation de la datte, bien que cette notion soit relative. (Buelguedj, 2002).

•**Stade Tmar ou Tamr**

C'est le stade final de maturation de la datte. La consistance du fruit à ce stade est comparable à celle du raisin et des prunes. Dans la plupart des variétés, la peau adhère à la pulpe et se ride à mesure que celle-ci diminue de volume. La couleur de l'épiderme et de la pulpe fonce progressivement. A ce stade, nous distinguons deux catégories de dattes: dattes molles et dattes sèches.

II.2.3 Composition biochimique de la datte

La datte est constituée de deux parties, une qui est comestible, représentée par la pulpe (mésocarpe) ; et l'autre, non comestible, qui est le noyau, ayant une consistance dure. En fonction de la Variété de datte, le noyau représente 6,10–11,4% du poids total du fruit

(Hamza Ourradi., 2021), il est constitué d'un albumen protégé par une enveloppe cellulosique.

Selon (Estanove, 1990), la datte se compose essentiellement d'eau, de sucres réducteurs « glucose et fructose » et de sucres non réducteurs, « saccharose ». Les constituants non glucidiques représentent les protides, les lipides, la cellulose, les cendres (sels minéraux), les vitamines et les enzymes.

II.2.4 Variétés de datte à Adrar

A Adrar, la diversité variétale (estimée à environ plus de 350 cultivars) y est importante au détriment de la qualité. Les dattes dites communes, ont une faible valeur marchande et qui sont destinées à l'autoconsommation ou à l'échange vers l'Afrique subsaharienne à travers le troc frontalier. Elles sont aussi utilisées comme aliment de bétail.

Les principaux cultivars de datte de la wilaya d'Adrar sont; **Hmira** avec un tonnage annuel de 403853 (quintaux), **Teggaza** : 179475 (quintaux), **Tinacer**: 116395(quintaux) et **Takerbucht**: 52732 (quintaux). (DSA, 2018) (Photo 5).

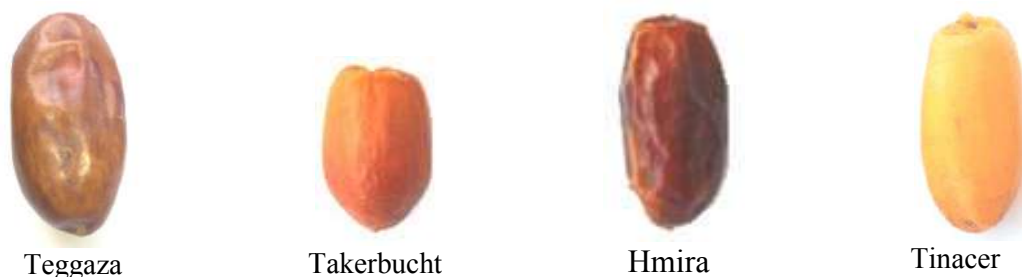


Photo 5: Les principaux cultivars de datte de la wilaya d'Adrar

II.3 Noyaux de datte

Le principal résidu du palmier dattier est le noyau, qui constitue près de 10 à 15 % en poids du résidu total et représente également une partie non comestible (Kamla S. et al. 2021). Ce résidu est soit jeté en tant que déchet, soit utilisé dans l'alimentation animale. Cependant, des travaux récents indiquent que les noyaux sont une bonne source de différents phénols, d'antioxydants et de fibres alimentaires, même supérieur à ceux rapportés dans la chair de datte consommée. Noyaux de dattes, sous-produits de l'agriculture à faible coût, sont également utilisés comme précurseurs pour la production de charbon actif (Hamza Ourradi., 2021). Aussi, leur poudre dérivée est utilisée comme substituant du café (Eimad dine Tariq Bouhlali, 2017) (Figure 15). La connaissance approfondie de sa composition ouvre

plusieurs possibilités d'applications industrielles notamment en cosmétique, en alimentation et en médecine.

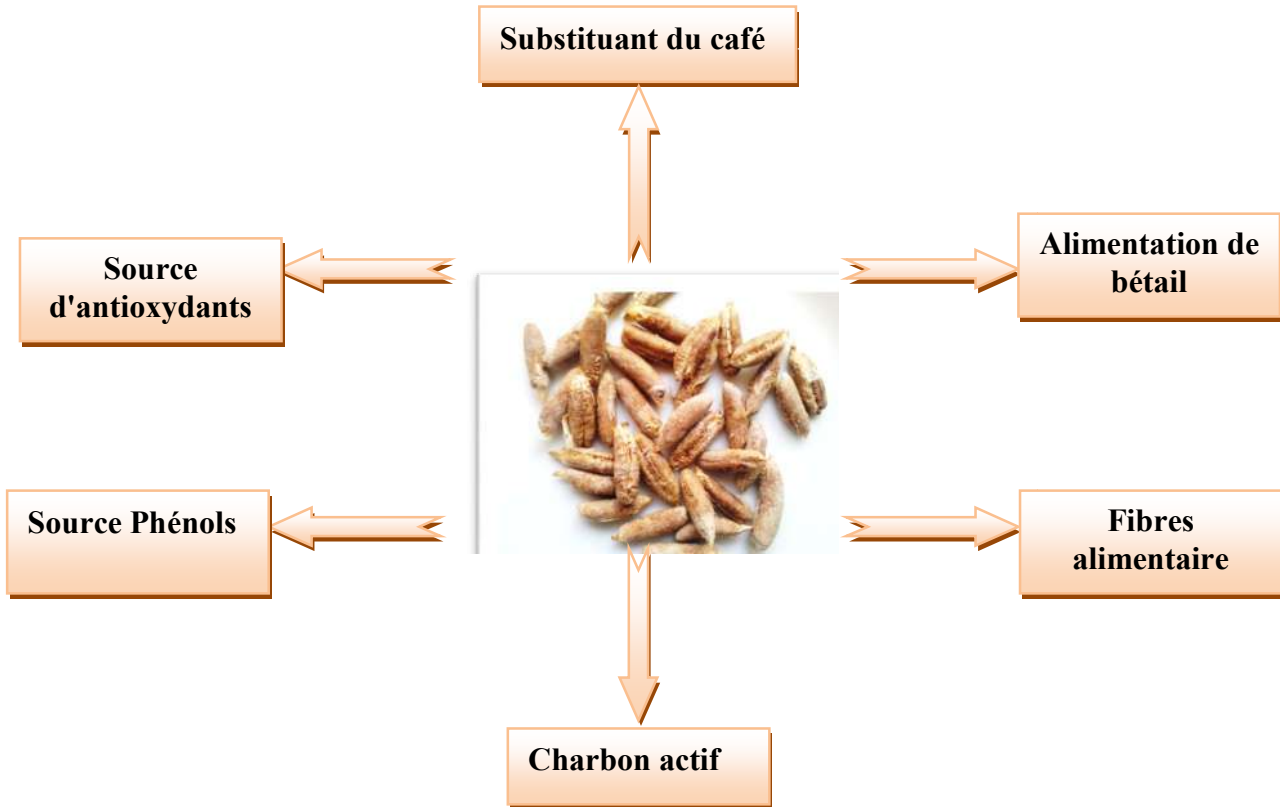


Figure 15 : Différentes utilisations des noyaux de dattes

II.3.1 Présentation du noyau

Le noyau de forme allongée est de grosseur variable. En poids, il représente 10 à 15% de celui de la datte. Il est composé d'un albumen blanc, dur et carné, protégé par une enveloppe cellulosique de couleur brune. L'amande ou albumen contient une cellulose dite Cylase. Leurs dimensions sont très variables selon les variétés, elles sont en général de 2 à 2,5cm de longueur et de 0,6 à 0,8 cm de largeur. (Photo 6), (Ahmed, 2016), (Zainab Ibrahim Jibril, 2020).

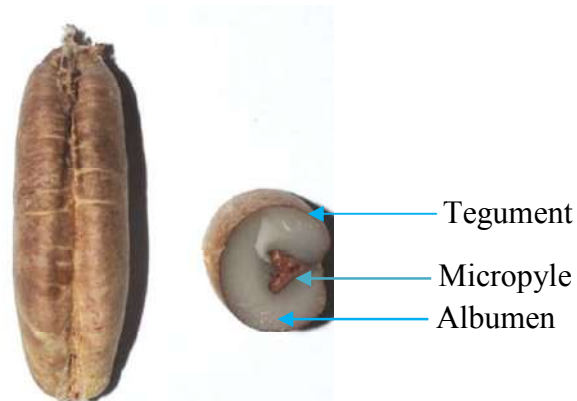


Photo 6: Photo du noyau de datte

II.3.2 Composition biochimique du noyau de datte

La composition du noyau de datte dépend de la variété, il contient 5 à 10 % d'humidité, 4 à 7 % de protéines, 6 à 12 % d'huile, 1 % de cendres et 75 à 81 % glucides et principalement des fibres alimentaires (M.S. Rahman, 2007), (Eimad dine Tariq Bouhlali, 2017). (voir figure 16)

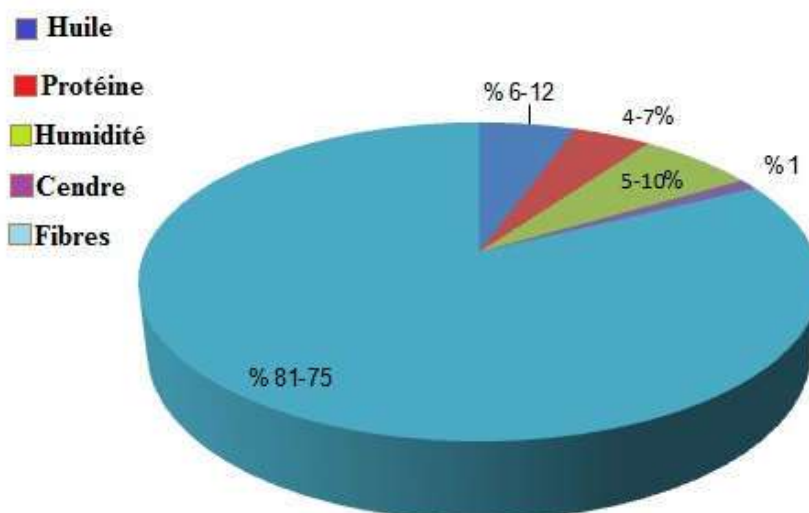


Figure 16 : Représentation graphique de la composition biochimique des noyaux de datte

II.3.3 Composition minérale des noyaux de dattes

Les noyaux de dattes sont riches en macro-éléments tels que potassium, magnésium et calcium en plus de la présence d'autres éléments tel que l'Aluminium, le Sodium, le Fer, le Zinc, le cuivre et le Phosphore (E. Elnajjar, 2021), (Zainab Ibrahim Jibril, 2020), (Eimad dine Tariq Bouhlali, 2017).

Il est à noter que la composition de ces éléments varie en fonction du terrain, des types d'engrais utilisé du climat et d'autres facteurs connexes (Eimad dine Tariq Bouhlali, 2017).

II.3.4 Différents travaux scientifiques réalisés sur les noyaux de datte

- Le charbon actif à partir des noyaux de datte

Plusieurs travaux ont été réalisés sur le charbon actif produit à partir des noyaux de datte, les plus intéressants sont les suivants:

- *Charbon actif à partir de graines de dattes applications au captage de CO₂ ;*

Cette étude rend compte des effets de la température de pyrolyse et du temps d'activation sur le rendement et la capacité d'adsorption du CA produit. La température optimale pour la pyrolyse était de 800°C, tandis que la température d'activation qui avait la capacité

d'adsorption de CO₂ la plus élevée était de 900°C avec une charge de 141,14 mg de CO₂ adsorbé/g de charbon actif. (Adetola, 2017), (Figure 17).

➤ *Charbon actif dérivé des noyaux de dattes pour une élimination efficace de NaCl dans une solution saline;*

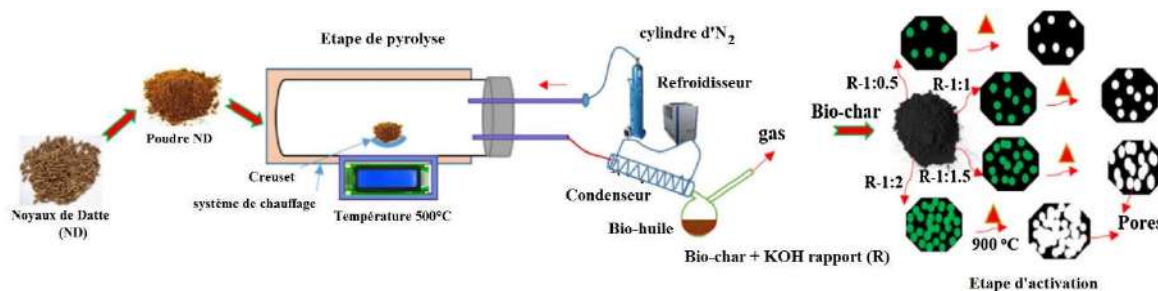


Figure 17 : Schéma de production de charbon actif à partir des noyaux de datte (Adetola, 2017)

Dans ce travail, la technique de pyrolyse a été utilisée pour la production de charbon actif (CA) à partir des noyaux de dattes. De plus, la porosité de CA a été contrôlée par différents dosages de KOH. Des instruments analytiques clés ont été utilisés pour étudier les propriétés physico-chimiques du CA. L'analyse électrochimique du CA a montré une capacité spécifique élevée de 400 F/g à 10 mV/s avec une faible résistance interne et une bonne stabilité. Des électrodes de désionisation capacitive (CDI) hautes performances ont été développées à partir de CA pour le dessalage du NaCl de la solution saline. (Abdul Hai, 2019).

➤ *Traitement des eaux usées contenant du chrome toxique en utilisant un nouveau charbon actif développé à partir des noyaux de dattes;*

L'étude est basée sur l'utilisation d'un nouveau charbon actif développé à partir des noyaux de dattes générés par l'industrie de la confiture, dans le but d'éliminer le chrome toxique qui se trouve dans des solutions aqueuses. Le charbon actif a été obtenu à partir des noyaux de dattes par des méthodes de déshydratation en utilisant des solutions d'acide sulfurique. Les expériences discontinues ont été menées pour déterminer la capacité d'adsorption de la biomasse. L'effet de la concentration initiale en métal (25–125 mg l⁻¹), le pH, le temps de contact et la concentration de charbon actif ont été étudiés à température ambiante. Une forte dépendance de la capacité d'adsorption avec le pH a été observée, la capacité augmente à mesure que la valeur du pH diminue. Le processus d'adsorption était rapide et l'équilibre a été atteint en 180 min. Le maximum d'élimination était de 100 % pour une concentration de 75

mg l⁻¹ de Cr⁶⁺ en utilisant 4 g l⁻¹ de charbon actif et la capacité maximale d'adsorption était de 120,48 mg g⁻¹. (Ahmed El Nemr, 2008).

- *Adsorbants biochar bon marché préparés à partir des noyaux de datte et de DelonixRegia pour sorption des métaux lourds ;*

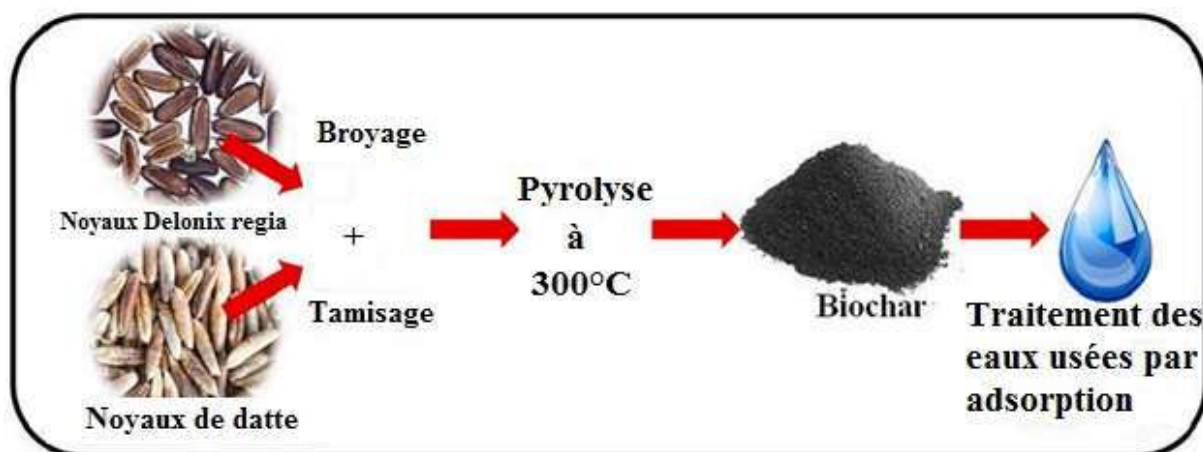


Figure 18 : Etapes de préparation de Biochar à partir des noyaux de datte et de *Delonix regia* pour traitement des eaux usées. (Ahmed El Nemr, 2008)

Dans cette étude, les biochars à faible coût en tant que bio-adsorbants dérivés des noyaux de *Delonix Regia* et des noyaux de dattes ont été synthétisés et utilisés pour l'adsorption des métaux lourds. La capacité du biosorbant à adsorber les ions arsenic dans les eaux usées synthétiques a été étudiée et optimisée à divers pH de la solution et à différentes concentrations d'adsorbant de métaux de départ.

Les biochars dérivés des noyaux de dattes ont éliminé 95% de l'arsenic des eaux usées synthétiques, tandis que les noyaux *Delonix regia* ont éliminé 93,8 %. Cette étude a montré qu'il est possible d'utiliser les biochars de ces noyaux comme adsorbant efficace, peu coûteux et respectueux de l'environnement pour éliminer les métaux lourds existant dans l'environnement (Dan Bahadur Pal, 2021), figure 18.

- Source d'antioxydants, polyphénols et flavonoïdes

- *Composition approximative en polyphénolique, phytochimique, antioxydant teneur en activité et profils lipidiques des huiles des noyaux de datte (*Phoenixdactylifera L*);*

Huit variétés de noyaux de datte ont fait l'objet d'analyses physiques, chimiques et phytochimiques, et comparées aux huiles commerciales usagées. Des différences significatives ont été observées entre les variétés. La teneur en huile des huit variétés varie de 6,05 à 10,25 %. L'analyse des acides gras par GC-MS a révélé que les acides oléiques étaient

la composante dominante (38,67–44,38 %) suivie de laurique (21,72–26,66 %), myristique (11,26–13,04 %) ; palmitique (9,65–11,38 %) ; linoléique (6,25–8,24%) ; stéarique (3,06–3,32%) tandis que l'acide linoléique a été trouvé à l'état de traces. La teneur en caroténoïdes varie de $17,57 \pm 0,02$ à $12,35 \pm 0,03$ mg/kg d'huile, la teneur totale en phénols varie de $58,04 \pm 0,30$ à $181,03 \pm 0,75$ mg GAE/100 g et les valeurs de teneur en flavonoïdes varient de $22,81 \pm 0,08$ à $53,41 \pm 0,72$ mg ER/100 g d'huile. Les activités antioxydantes (DPPH et ABTS) varient de $17,28 \pm 1,06$ à $47,37 \pm 1,05$ et $3,10 \pm 0,28$ à $8,83 \pm 0,08$ mg d'EAA/100 g, respectivement. Les composés phénoliques identifiés dans les huiles de graines sont; l'hydroxytyrosol ($30,36 \pm 0,21$ à $38,63 \pm 0,14$ µg/g d'huile), acide procatechique ($14,47 \pm 0,09$ à $35,21 \pm 0,07$ µg/g huile), tyrosol ($14,36 \pm 0,03$ à $21,23 \pm 0,12$ µg/g huile), acide gallique ($7,37 \pm 0,04$ à $17,68 \pm 0,09$ µg/g huile), caféique acide ($3,21 \pm 0,11$ à $7,09 \pm 0,12$ µg/g d'huile) et oleuropéine ($1,37 \pm 0,02$ à $7,27 \pm 0,05$ µg/g d'huile). Le montant total des composés phénoliques identifiés enregistrés dans la variété Bouslikhan ($107,32$ µg/g d'huile). Les résultats suggèrent que l'huile de noyaux de datte est un puissant piègeur de radicaux et peut être considérée comme une bonne source d'antioxydants naturels pour usages médicaux, fonctionnels et commerciaux (Hamza Ourradi, 2021).

➤ *Activité anti-inflammatoire des noyaux de datte;*

La graine de palmier dattier (*Phoenix dactylifera L.*) est l'une des riches sources des polyphénols et des flavonoïdes. Il a été largement étudié pour des activités pharmacologiques telles que anti-inflammatoire, immunostimulant, antidiabétique, antibactérien, antiviral, et antioxydant. Dans des études antérieures, il a été prouvé que les noyaux des dattes agissent comme anti-inflammatoires, et aliments anti-athérogéniques. Une étude récente a montré que divers composés agissent comme anti-inflammatoires par approche métabolomique, cette étude c'est portée sur l'examen des mécanismes anti-inflammatoires, des noyaux du palmier dattier, chez les femmes moyennement âgées (Saryono, 2020).

PARTIE EXPERIMENTALE

**CHAPITRE III : DISPOSITIFS
EXPERIMENTAUX ET METHODES
D'ANALYSES**

III Dispositifs expérimentaux et méthodes d'analyses

III.1 Préparation et caractérisation du catalyseur

Le but de cette étude est de substituer le catalyseur chimique par un catalyseur vert issu de substrat local, naturel et de faible valeur marchande. Pour cela nous avons choisi les noyaux de datte qui sont considéré comme des sous-produits de palmier dattier. La technique utilisée pour la préparation de ce catalyseur est la calcination qui a été utilisée par plusieurs chercheurs tels que les travaux réalisés par Meeta Sharma 2012 et Samuel Erhigare 2017 qui ont utilisé des catalyseurs dérivés de la biomasse pour la production de biodiesel. (Sharma, 2012), (Samuel Erhigare Onoji, 2017).

Dans notre travail nous avons choisi comme biomasse les noyaux de datte de la Wilaya d'Adrar.

Trois cultivars de datte ont été choisies pour la préparation du catalyseur (Variété Hmira, Tegazza et Takerbucht) ces variétés sont les plus abondants dans la Wilaya d'Adrar, photo 7.

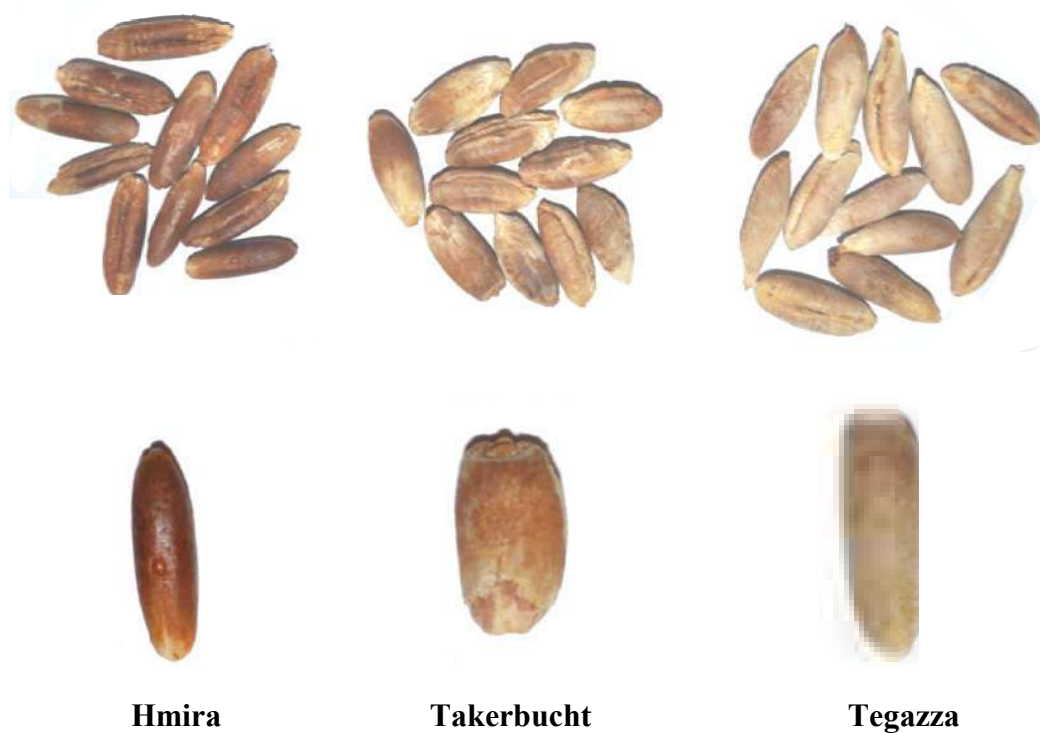


Photo 7 : Photo des dattes et noyaux des dattes des trois cultivars étudiés

III.1.1. Préparation du catalyseur

Dans un premier temps les noyaux de dattes sont lavés à l'eau distillée dans le but d'éliminer la poussière et les corps étrangers, ensuite les noyaux subit un séchage à 105°C pendant deux heures pour éliminer les traces d'eau. La troisième étape consiste à faire broyer les noyaux afin d'obtenir un substrat homogène. Enfin les noyaux broyés sont calcinés dans un four à moufle à une température de 800°C pendant deux heures (voir diagramme figure 19).

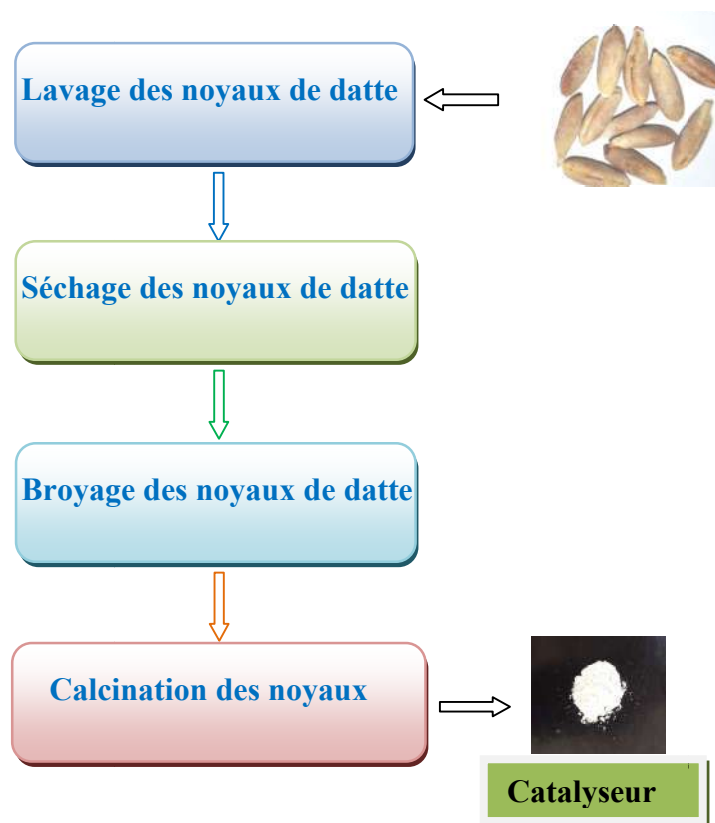


Figure 19 : Diagramme de synthèse du catalyseur dérivé des noyaux de datte

L'efficacité catalytique des trois catalyseurs issus des trois variétés de datte a été mise en évidence par la réaction de transestérification d'huile de Tournesol dans les conditions opératoires suivantes: Concentration de catalyseur 5%, rapport molaire méthanol/huile 9/1, température de réaction 60°C, le temps de réaction 120 min et la vitesse d'agitation 400 Tr/min (Betiku, 2014).

III.1.2. Caractérisation du catalyseur

La surface spécifique Brunauer–Emmett– Teller (BET) a été déterminée par l'analyseur Micromeritics 3Flex. La composition chimique du catalyseur a été déterminé par XRF spectroscopie en utilisant l'appareil Firmware Version, XOS (HD MOBILE 1.2.6 IOP M2 10WPS S7 4SS).

Les groupements fonctionnel constituant le catalyseur ont été déterminé par Infrarouge a transformé de Fourier et cela en utilisant l'appareil Agilent Cary 660 FTIR spectromètre dans la plage du nombre d'onde allant de 4000 à 1000 cm^{-1} . L'échantillon est mélangé avec du KBr.

La morphologie du catalyseur a été effectuée en utilisant la microscopie électronique à balayage JEOLJSM-6400 (SEM).

Le CO_2 –TPD a été utilisé pour évaluer la basicité de notre catalyseur, cette expérience a été réalisée à l'aide d'un Appareil Thermo Finnigan TPD/R/O 1100 Séries équipé d'un détecteur de conductivité thermique (TCD), la chimisorption du CO_2 a été réalisée par un débit de CO_2 de 30 ml min^{-1} pendant 1 h. L'excès de CO_2 était alors rincé à l'hélium avec un débit de 30 ml min^{-1} pendant 30 min. Par la suite, la désorption du CO_2 a été effectuée sous hélium comme gaz vecteur de 50°C à 900°C avec une rampe de 10°C min^{-1} et trempage pendant 10 min.

III.2. Caractérisation de l'huile utilisé

L'huile de Tournesol, existant sur le marché Algérien sous différentes marques, a été utilisé comme substrat pour la production du biodiesel, il a été caractérisé par plusieurs paramètres à savoir ; la densité, la viscosité cinématique (VC), l'indice d'acide (IA), la masse molaire (M), l'indice de saponification (IS) et l'indice de réfraction (Ir).

a- Indice d'Acide (IA)

L'indice d'acide de l'huile a été déterminé par titrage on utilisant l'hydroxyde de potassium suivant la méthode décrite par Asmare (Asmare, 2014), puis le pourcentage en AGL a été estimé en multipliant la valeur de l'indice d'acide par 0,501 (Gebresilassie, 2021). En bref, l'indice IA de l'huile a été déterminé après avoir dissous deux grammes d'huile dans 25 ml d'un mélange d'éther diéthylique et d'éthanol qui ont un volume égale ensuite, 5 gouttelettes d'indicateur de phénolphtaléine ont été ajoutées au mélange solvant-huile et le titrage a été soigneusement effectué en utilisant une solution éthanolique de KOH 0,1 N jusqu'à

l'apparition de la couleur rose clair. L'acidité totale de l'huile en mg KOH.g^{-1} d'huile a été calculée en utilisant l'équation (1) suivante ;

$$\mathbf{IA} = \frac{56,1 \times \mathbf{N} \times \mathbf{V}}{\mathbf{m}_H} \quad \text{Eq (1)}$$

Avec **N** ; normalité de la solution éthanolique de KOH.

V ; volume en ml solution éthanolique de KOH.

m_H; masse de l'huile en g.

b- Indice d'Iode Ii

L'indice d'iode (Ii) est la quantité de I_2 en mg consommée par 100 g de substrats dans une réaction chimique. Il est en relation direct avec le nombre des doubles liaisons dans les acides gras insaturés.

L'indice d'iode a été déterminé selon la méthode de Wijs (Fiego, 2016), le mode opératoire consiste à dissoudre 0,3 g d'huile dans 15 ml de chloroforme, ensuite 25 ml de réactif Wijs ont été ajoutés à l'échantillon et conservé dans un endroit sombre pendant 60 minutes. Ensuite, 20 ml d'iodure de potassium (solution aqueuse à 10 %) et 100 ml d'eau ont été ajoutés. La solution est ensuite titrée avec le thiosulfate de sodium (0,1 N) en utilisant quelques gouttes de solution d'amidon comme indicateur. Le point final du titrage est marqué par la disparition de la coloration bleue développée par l'iode dans la solution Wijs. Le test à blanc a été effectué selon la même procédure en excluant l'échantillon d'huile ; puis, l'indice Ii est déterminé à l'aide de l'équation (4).

$$\mathbf{Ii} = \frac{(\mathbf{V}_{\text{thiosulfate blanc}} - \mathbf{V}_{\text{thiosulfate ech}}) \times \mathbf{N} \times \mathbf{12,69}}{\mathbf{m}_H} \quad \text{Eq (2)}$$

Avec;

N : normalité de la solution de thiosulfate de sodium

V_{thiosulfate blanc}: volume en ml de la solution de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ à blanc

V_{thiosulfate ech} : volume en ml de la solution de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ pour l'échantillon

m_H: masse d'huile en g

On connaissant la composition chimique de l'huile on peut déterminer l'indice d'iode I_i empiriquement selon l'équation. (3), (Atabani, 2019), (Folayan, 2019).

$$I_i = \sum \frac{254 \times D \times A_n}{MW_n} \quad Eq (3)$$

Où D est le nombre de doubles liaisons d'atomes de carbone;

A_n et le pourcentage de chaque composant.

c- Indice de saponification (IS)

L'indice de saponification a été déterminé selon la méthode décrite par (John Kanayo Chukwu Nduka, 2021) où on fait dissoudre 2 g d'huile (mesurés avec précision) dans 50 ml de solution éthanolique d'hydroxyde de potassium (0,1 N) dans le ballon d'ébullition, puis le mélange est laissé à reflux pendant 45 min avec agitation douce à l'aide d'un agitateur magnétique. Le KOH n'ayant pas réagi a été ensuite titré en retour avec de l'acide chlorhydrique 0,5 N en présence de 2 à 3 gouttes d'indicateur de phénolphtaléine jusqu'à ce que la couleur rose devienne incolore. L'indice IS a été calculé ensuite par l'équation (4)

$$IS = \frac{(V_b - V_e) \times N \times 56,1}{m_H} \quad Eq(4)$$

Avec N ; normalité de la solution éthanolique d'hydroxyde de potassium

V_b ; volume en ml de la solution d'HCl pour le blanc.

V_e ; volume en ml de la solution d'HCl pour l'échantillon

m_H ; masse de l'huile en g.

Une deuxième méthode de calcul de IS est basée sur la composition chimique de l'huile ou on peut déterminer cette indice empiriquement selon l'équation (5) (Atabani, 2019), (Folayan, 2019).

$$IS = \left(\sum \frac{510 \times A_n}{MW_n} \right) \quad Eq (5)$$

Où A_n indique le pourcentage de chaque composant,

MW_n est le poids moléculaire de chaque composant.

d- Indice de réfraction (Ir):

L'indice de réfraction est l'une des propriétés physiques les plus importantes des liquides et des solutions.

Il est égal à la vitesse (c) de la lumière d'une longueur d'onde donnée dans le vide divisé par sa vitesse (v) dans une substance.

L'indice de réfraction a un grand nombre d'applications. C'est surtout pour l'identification d'une substance particulière, de confirmer de sa pureté ou de mesurer sa concentration. Généralement, il est utilisé pour mesurer la concentration d'un soluté dans une solution aqueuse.

Il peut être utilisé également pour l'estimation des propriétés thermophysique des hydrocarbures et des mélanges pétroliers (Javad Nasiri, 2018).

Dans notre étude nous avons utilisé un refractomètre de type ABBE, NAR-3T. L'appareil est étalonné en utilisant l'eau distillée, la température de mesure est de 20°C.

e- Masse molaire (M)

La masse molaire d'huile de Tournesol a été déterminée selon l'équation (6) décrite par Siow Hwa Teo et al. (Siow Hwa Teo, 2014).

$$M = \frac{56,1 \times 1000 \times 3}{IS - IA} \quad Eq(6)$$

f- Viscosité cinématique (VC)

La viscosité des fluides est l'ensemble des phénomènes de résistance au mouvement d'un fluide à l'échelle intramoléculaire (Knothe, 2017). Il existe deux types de viscosité; viscosité cinématique et viscosité dynamique.

La viscosité Cinématique est une propriété importante pour le carburant biodiesel qui est caractérisé par le débit, la vitesse et la qualité des gouttelettes injecté dans la chambre de combustion du moteur.

La viscosité est proportionnelle à la longueur de la chaîne d'acide gras et de son degré de saturation. Cependant, la viscosité des acides gras insaturés dépend du nombre et de la nature des doubles liaisons mais elle est moins affectée par la position de celle ci (Balat, 2011). La viscosité cinématique du biodiesel est généralement 10 à 15 % plus élevé que les carburants diesel conventionnels en raison de son poids moléculaire important [(Ahmad,

2011). La Plage de viscosité spécifiées par ASTM D 445 est de 1,9–6,0 mm²/s et de 3,5–5,0 mm²/s selon EN 3104.

La viscosité affecte presque tous les composants des moteurs diesel car elle affecte le démarrage du moteur, la quantité et la qualité de l'injection et le mélange du carburant avec l'air dans la chambre de combustion.

Une Viscosité élevé de carburant provoque des problèmes liés aux performances du moteur, en particulier à basse température, tandis qu'une faible viscosité du carburant conduit à la formation de fines particules de carburant à grande vitesse et à faible Masse (Alok Patel, 2017).

La viscosité cinématique a été déterminée à 40 °C en utilisant le viscosimètre à bille Fungilab. Dans un premier temps le viscosimètre est chauffé jusqu'à 40°C ensuite étalonné en utilisant de l'eau distillée. Après étalonnage, 40 ml de l'huile ou du biodiesel sont versés dans le tube du viscosimètre ensuite on fait introduire la bille à l'intérieur du tube et on mesure le temps que met la bille pour traverser le fluide (Photo 8).

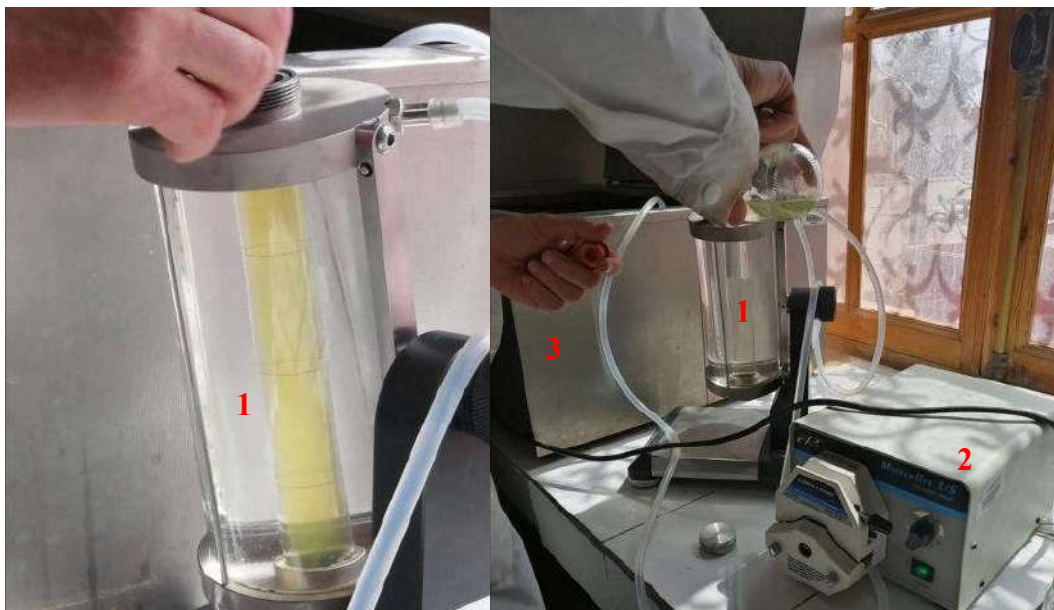


Photo 8: Détermination de la viscosité par viscosimètre à bille

(1) Viscosimètre à bille, (2) pompe de circulation, (3) bain marie thermostaté

La valeur de la viscosité cinématique (ν) est calculée par l'équation suivante:

$$\nu = \frac{k(d_1 - d_2) \times t}{d_2} \quad \text{Eq(7)}$$

K: Constante

d1: densité de la bille

d2: densité du fluide

t: temps

g- Densité

La densité joue un rôle crucial dans le processus d'injection de carburant dans les moteurs diesel, elle est corrélée à d'autres paramètres de performance du moteur tel que l'indice de cétane et le pouvoir calorifique (Akeria, 2014), (Suh HK, 2016). Elle affecte le pompage du carburant par son volume et non pas par sa masse (Knothe, 2017). Il a été démontré que le biodiesel plus dense contient plus d'énergie que le pétro-diesel (Atabani S. A., 2012).

La densité est limitée à $0,860 - 0,900 \text{ g cm}^{-3}$ à 15 °C dans les normes européennes EN 14214 mais il n'y a pas de spécification de densité dans la norme ASTM D6751.

Aussi, la densité du biocarburant est en liaison avec d'autres propriétés telles que Le pouvoir calorifique supérieur (PCS), la viscosité et l'indice de cétane qui dépend de la température, de la teneur en eau et de la présence d'acides gras libres dans le biodiesel (Alok Patel, 2017).

Dans notre étude, la densité de l'huile et du biodiesel a été déterminée on utilisant un densimètre de type Densito 30PX.

III.3. Dispositifs utilisés pour la réaction de transestérification

a- Réacteur STR (Stirred Tank Reactor)

Le réacteur STR est composé d'un ballon bi-col équipé d'un réfrigérant d'un thermomètre, le ballon est immergé dans un cristalliseur rempli d'eau et chauffé par une plaque chauffante thermorégulatrice avec agitation. Le refroidissement est assuré par un bain rempli d'eau froide connecté au réfrigèrent au moyen d'une pompe de circulation. (Photo 9 et figure 20).



Photo 9: Photo de dispositif expérimentale de transestérification (STR)

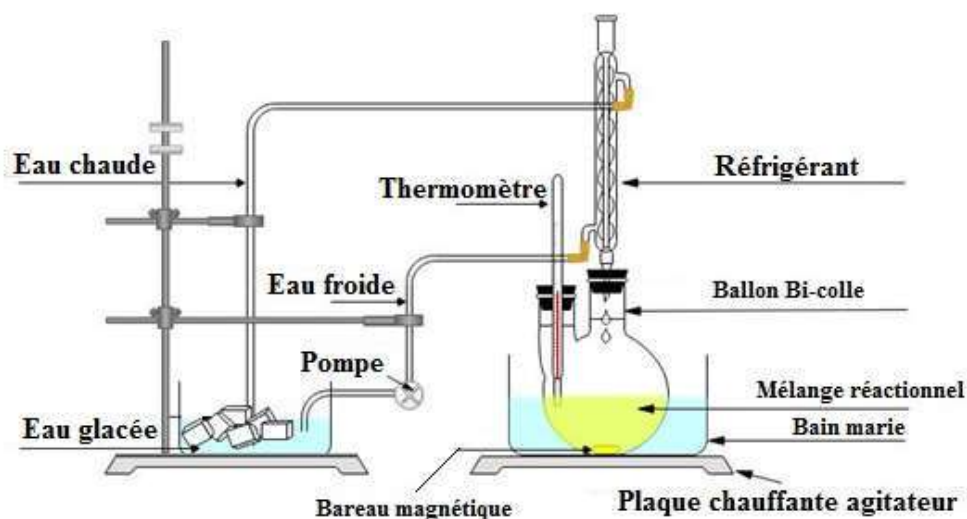


Figure 20 : Montage de transestérification (STR)

b- Réacteur Oscillatoire (IOR)

Ce dispositif a été réalisé au niveau de l'Unité de Recherche en Energies Renouvelables en Milieu Saharien, la plus part des composants utilisés dans la réalisation sont disponibles localement, nous avons utilisé de l'aluminium et les feuilles de résine pour la fabrication de l'armature externe, nous avons également utilisé des cylindres en aluminium récupérés des cartouches d'imprimantes usées, la résistance de chauffage utilisée est celle d'un fer à soudé, le moteur électrique et les composants électroniques sont disponibles sur le marché.

Le réacteur est composé de deux parties essentielles; partie mécanique et partie électrique. La partie mécanique est composée d'un tube en verre d'une capacité de 20 ml, résistant aux hautes pressions et aux hautes températures, enveloppé d'un cylindre en aluminium. Ce tube est actionné par un système de bielle manivelle qui est actionné à son tour par un moteur électrique.

La partie électrique est constituée d'une résistance électrique chauffante de 10 watt fixée à la paroi du cylindre en aluminium. De plus, d'un régulateur de vitesse du moteur électrique, un transformateur électrique 220V/6V, un régulateur de tension et un thermostat équipé d'une sonde de température (Voir photo 10 et figure 21).

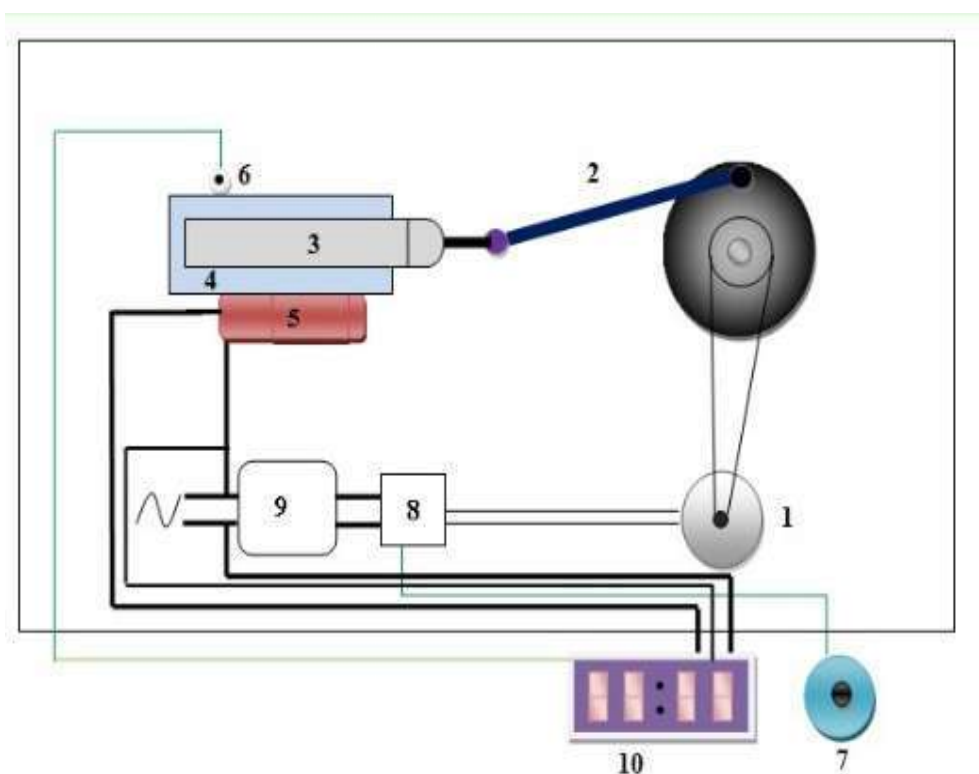


Figure 21: Schéma descriptif du réacteur oscillatoire (IOR)

(1) Moteur électrique (2) système de bielle manivelle (3) Tube en verre (4) Cylindre en aluminium (5) élément chauffant (6) sonde de température (7) contrôle de la vitesse d'agitation (8) régulateur de tension (9) Transformateur (10) Thermostat avec afficheur



Photo 10: Photo du réacteur oscillatoire (IOR)

- ***Fonctionnement du réacteur (IOR)***

Dans un premier temps, le tube en verre est rempli de réactifs (huile + alcool+ catalyseur), le moteur électrique actionne le système bielle manivelle entraine le tube en verre par un mouvement de va et vient, ce mouvement permet d'agiter le mélange réactionnel à l'intérieur du tube en verre, notons que la vitesse d'agitation est réglable grâce au régulateur de vitesse du moteur électrique, ce qui donne plus de flexibilité et de choix. Le chauffage du mélange réactionnel est assuré par la résistance électrique, alors que la température est contrôlée grâce au thermostat Dixell XR02CX. La vitesse d'agitation a été mesurée par un Tachometer DT2234c⁺.

L'efficacité de ce dispositif a été comparée avec celle du système classique de transestérification (STR), où nous avons comparé le rendement en biodiesel des deux réacteurs pour différentes vitesses d'agitation en utilisant deux types de catalyseurs.

III.4. Transestérification de l'huile de tournesol en utilisant le catalyseur issu des noyaux de dattes

L'Effet de la concentration du catalyseur sur le rendement en biodiesel, a été étudié en faisant varier la valeur de cette dernière de 0 à 7% on fixant les autres paramètres (rapport molaire méthanol/huile 9/1, température de réaction 60°C, le temps de réaction 120 min et la vitesse d'agitation 400 Tr/min).

Aussi l'influence du temps de réaction sur le rendement en biodiesel a été étudié en faisant

varié le temps de 0 à 120 min, avec rapport molaire méthanol/huile 9/1, Concentration de catalyseur 5%, température de réaction 60°C et la vitesse d'agitation 400 Tr/min.

Afin de mettre en évidence l'effet des acides gras libres (AGL) sur le rendement en biodiesel, nous avons préparé trois échantillons d'huile avec différents indices d'acide (IA), la transestérification de ces échantillons a été réalisée en utilisant différentes concentrations du catalyseur. A la fin de la réaction le mélange réactionnel est centrifugé à une vitesse de 3000tr/min afin séparer le catalyseur et les différents produits (glycérole et biodiesel). Le biodiesel obtenu est transféré dans le Rotavapeur pour éliminer le reste du méthanol.

Le rendement en biodiesel est ensuite déterminé par l'équation (8) (Ho WWS, 2014).

$$\text{Rendement en biodiesel(Rdt)} = \frac{\text{Masse de biodiesel}}{\text{Masse d'huile}} \times 100 \quad \text{Eq (8)}$$

III.5. Transestérification en utilisant le réacteur STR et le réacteur IOR

➤ Conditions opératoires

Les expériences ont été réalisées dans deux montages expérimentaux différents employant un catalyseur homogène (KOH 0,7%) et le catalyseur hétérogène issu des noyaux de datte de palmier dattier (Préparer par calcination à : 800°C pendant 2 h) avec une concentration de 5%. Lors de l'utilisation du réacteur oscillant (IOR), les conditions de réaction étaient : Rapports molaires méthanol/huile 6:1, 120 min et 60°C on se réfère aux travaux de (Qadeer, 2021), (Syam, 2012), (Saydut, 2016). Les expériences ont été réalisées à différentes vitesses d'agitation à savoir (50, 150, 250 et 350 tr/min).

Lors de l'utilisation du réacteur STR et en présence du catalyseur homogène KOH et le catalyseur hétérogène, les conditions opératoires sont les mêmes que celles utilisé pour le réacteur IOR.

Après le processus de transestérification, le catalyseur solide a été récupéré par centrifugation. En outre, le méthanol en excès a été récupéré du liquide produit à l'aide d'un appareil à évaporateur rotatif sous basse pression. Dans le cas d'utilisation de catalyseur homogène, le biodiesel, obtenu à la fin de la réaction, est lavé à l'eau distillée dans le but d'éliminer les traces de catalyseur et d'autres produits indésirables (voir figure 22). Le produit final (biodiesel) a été quantifié pour déterminer le rendement en biodiesel selon l'équation (2) (Ho WWS, 2014).

De plus, les rendements obtenus à partir d'échantillons de catalyseurs hétérogènes et homogènes pour les deux réacteurs (IOR et STR) ont été analysés par la méthode test d'échantillon indépendant ainsi que l'étude de l'effet d'interaction par la méthode analytique ANOVA.

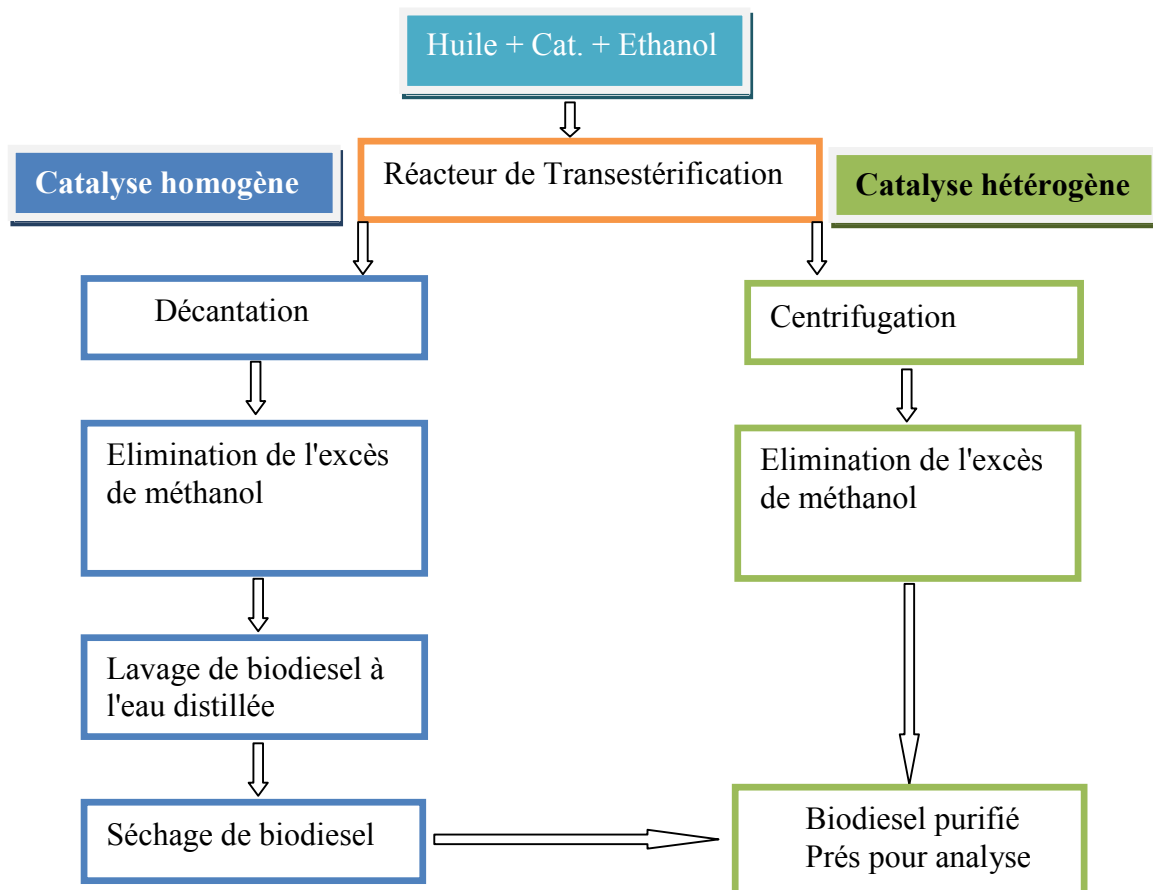


Figure 22 : Diagramme d'obtention de biodiesel en présence de catalyseur homogène et hétérogène

III.6. Caractérisation du biodiesel

Les propriétés physico-chimiques du biodiesel produit ont été déterminées selon les normes (ASTM D 6751). Afin de déterminer les propriétés physico-chimiques du biodiesel et sa composition ; les analyses suivantes ont été effectuées :

- La viscosité cinématique à 40 °C a été déterminée en utilisant le viscosimètre à bille de type Fungilab. Pour calibrer le viscosimètre, nous avons utilisé l'eau distillée comme étalon.
- Le point d'éclair a été obtenu par la méthode Cleveland Open Cup conformément à la norme ASTM D 92; il est défini comme étant la température à laquelle le carburant devient un mélange qui s'enflamme lorsqu'il est exposé à une étincelle ou à une flamme. Des études connexes sur divers biodiesels rapportés dans la littérature montrent que le point d'éclair du biodiesel est significativement plus élevé que celui du carburant diesel conventionnel, et il diminue avec l'augmentation de la teneur en alcool résiduel dans le carburant (Michal, 2010).
- le point d'écoulement a été déterminé par la méthode ASTM D97.
- le point trouble a été déterminé par la méthode ASTM D2500.
- L'indice de cétane évalué selon la norme ASTM D976. Une méthode à deux variables a été utilisée (Densité et T50) à l'aide d'un appareil de distillation classique équipé d'un thermomètre numérique pour mesurer les hautes températures.

La formule de calcul est selon l'Equation (9);

$$CN = 454,74 - 1641,416xd + 774,74xd^2 - 0,554xB + 97,803(\log B)^2 \dots\dots\dots Eq(9)$$

d : Densité à 15°C

B : Température de distillation à 50 %.

-Le GC-MS (Gas Chromatography-Mass Spectrometry) Hewlett Packard Agilent 6890 a été utilisé pour déterminer la composition du biodiesel en esters méthyliques des acides gras. Les conditions opératoires sont décrites ci-après : l'Hélium de pureté : N6 et Débit GV : 1 ml/min a été utilisé comme gaz vecteur; Une colonne capillaire HP-5MS ayant une longueur de 30 m, un diamètre interne de 0,25 mm et une épaisseur de phase stationnaire de 0,25 µm a été utilisée comme colonne de séparation ; la température de l'injecteur a été réglée à 250 °C ; la température du four a été programmée pour s'élever jusqu'à 70°C pendant 5 min, 10°C/min à 130°C, isotherme pendant 2min, 3°C/min à 220°C, isotherme pendant 4 min, 10°C/min à 280 °C, isotherme pendant 7 min ; le splitless a été utilisé comme mode d'injection ; le volume injecté était de 1 µl ; Le temps nécessaire à l'analyse était de 60 minutes ; la phase stationnaire était constituée de 5 % de phényle et de 95 % de diméthylpolysiloxane. Les conditions de fonctionnement du détecteur de masse sont comme suit : le mode d'analyse était le balayage TIC (de 30 à 550) ; le délai de solvant était de 3,5 minutes ; la température d'interface était de

270 °C ; le type d'ionisation était impact électronique ; l'intensité du filament était de 70 eV ; le type d'analyseur de masse était quadripolaire ; la température de la source était de 230 °C.

-Détermination de DI, OS et PCS

La longueur de la chaîne carbonée et le degré d'insaturation (DI) du Biodiesel affectent ces propriétés physico-chimiques telles que la viscosité cinématique, la densité, la stabilité à l'oxydation (OS), l'indice de saponification (IS), l'indice d'iode (Ii), le pouvoir calorifique supérieur (PCS) et point de colmatage du filtre froid. Le DI peut être calculé à partir de la composition du biodiesel comme indiqué dans l'équation. (10). (Atabani, 2019) (Atabani AE M. S., 2018).

$$DI = \left(\sum_{i=0 \rightarrow 3} i \times C_{n:i} \right) \quad Eq (10)$$

Où **C** est l'atome de carbone, **n** fait référence au nombre d'atomes de carbone, **i** représente le nombre de doubles liaisons. Dans l'équation (10), $C_{n:i}$ est le pourcentage en poids (%), et **i** peut être égal à 0, 1 ou plus (tel que 2, 3) en tant que saturé, monoinsaturé et polyinsaturé, respectivement.

De plus, le OS et PCS peuvent être déterminés empiriquement selon l'Eq. (11), et Eq. (12), respectivement (Atabani, 2019), (Folayan, 2019)

$$OS = -0,0518 \times DI + 11,121 \quad Eq (11)$$

$$PCS = 49,93 - 0,041 \times IS - 0,015 \times Ii \quad Eq (12)$$

- Analyse fonctionnel par Infrarouge (IR)

Les différents groupements fonctionnel constituant le biodiesel et l'huile de tournesol ont été déterminé par Infrarouge à transformé de Fourier et cela on utilisant l'appareil Agilent Cary 660 FTIR spectromètre dans la plage du nombre d'onde allant de 4000 à 1000 cm^{-1} . L'échantillon est déposé entre deux pastilles de KBr.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV Résultats et discussions

IV.1 Caractérisation de l'huile de tournesol

Les caractéristiques physico-chimiques de l'huile de tournesol sont regroupées dans le tableau 6. Avec un faible indice d'acide ($< 1\text{ mg KOH/g d'huile}$), la transestérification par catalyse basique ce fait en une seul étape (Leung, 2006). L'huile de tournesol présente une viscosité de $42,81\text{ mm}^2/\text{s}$, Le rôle principale de la réaction de transestérification est de réduire cette valeur à une valeur proche de l'intervalle fixé par les normes international ($1,9 - 6\text{ mm}^2/\text{s}$) (Olusegun, 2022).

Tableau 6 : Propriétés physico-chimiques de l'huile de tournesol

Propriété	Valeur
Densité à 15°C ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	$0,902 \pm 0,001$
Viscosité cinématique à 40°C ($\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	$42,81 \pm 0,03$
IA (mg KOH/g d'huile)	$0,20 \pm 0,02$
IS (mg KOH/g d'huile)	$205,0 \pm 0,8$
Ir à 20°C	$1,4775 \pm 0,0001$
Masse molaire (g/mole)	$821,77$

L'indice de saponification (IS) indique la longueur de chaîne moyenne de tous les acides gras présents dans l'huile. Une valeur élevée de IS indique la présence des triglycérides dans l'huile ce qui est bénéfique pour la production du biodiesel. Cependant, un excès de cet indice pourrait également entraîner une perte du rendement d'ester pendant le processus de transestérification (Gebresilassie, 2021). Aussi, l'indice de saponification nous permet de calculer empiriquement la masse molaire des huiles selon l'équation 6 décrite dans le chapitre III. Avec un indice de saponification de $205\text{ mg KOH/g d'huile}$, la masse molaire de l'huile de Tournesol utilisé dans cette étude est de $821,77\text{ g/mole}$.

IV.2 Test des catalyseurs préparés à partir des trois variétés de dattes

Les trois variétés de datte choisis pour ce test de sélection sont la variété Teggaza (TGA), Hmira (HRA) et Takerbucht (TAK).

La photo 11 représente les trois catalyseurs obtenus par calcination des noyaux de ces trois variétés de datte, on remarque qu'il n'y a pas de différence nette dans l'aspect extérieur, car les trois catalyseurs se présentent sous forme de poudre blanche.



Photo 11: Photo des trois catalyseurs obtenus par calcination des noyaux de trois variétés de dattes (température de calcination 800°C)

Tableau 7 : Résultat de test des trois catalyseurs dans le processus de transestérification

Paramètres Variété	Rendement en biodiesel (%)	Densité de biodiesel à 15°C (g/cm ³)	Viscosité de biodiesel à 40°C (mm ² .S ⁻¹) Norme ASTM 1,9–6,0
Teggaza	96,50 ± 0,6	0,885 ± 0,001	4,27 ± 0,05
Hmira	82,93 ± 0,8	0,901 ± 0,001	9,93 ± 0,07
Takerbucht	91,98 ± 0,5	0,896 ± 0,001	5,99 ± 0,04

Dans le tableau 7 est regroupé le résultat de test des trois catalyseurs dans le processus de production de biodiesel (Transestérification), sur ce tableau on voit bien que le meilleur rendement en biodiesel est obtenu dans le cas d'utilisation du catalyseur issu des noyaux de la variété Teggaza. La viscosité et la densité de ce biodiesel sont bien dans les normes ASTM.

IV.3 Caractérisation du catalyseur

Le catalyseur issu des noyaux de datte de la variété Teggaza (calciné à 800°C et 900°C) a été caractérisé par Microscope Électronique à Balayage (MEB), TPD-CO₂, BET, XRF et Infrarouge.

IV.3.1 Microscope Électronique à Balayage (MEB)

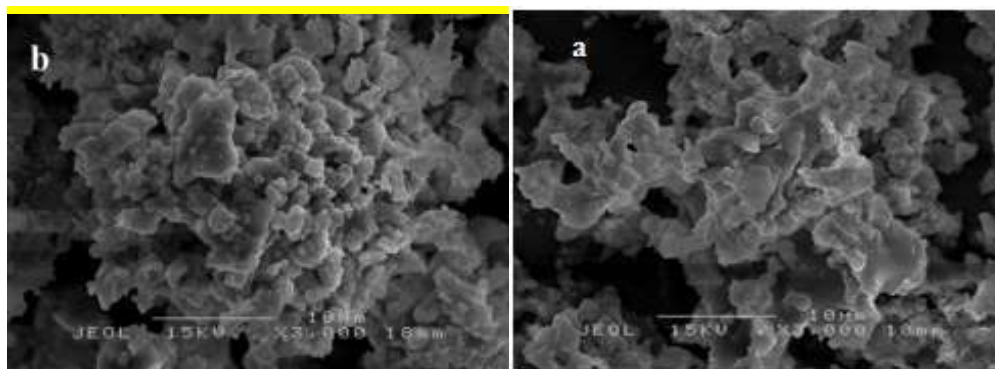


Photo 12: Photo MEB des noyaux de dattes calcinées (NDC) à: (a) 800°C et (b) 900°C.

La photo 12 (a) et (b) montrent les micrographies MEB des deux catalyseurs. Les catalyseurs calcinés à 800°C et à 900°C sont constitués de particules de diamètre compris entre 0,5 et 4 μm . Les catalyseurs possèdent une forme irrégulière et, pour certains, liés sous forme d'agrégats, le catalyseur calciné à 900°C présente de grosses particules agrégées qui ont été formé par frittage (Mengxing, 2013).

IV.3.2 Analyse du catalyseur par BET

Comme le montre le tableau 8, le NDC calciné à 900°C (NDC 900) présente une surface spécifique inférieure et des tailles de pores moyennes supérieures à celles du NDC calciné à 800°C (NDC 800).

Ce résultat montre que lorsque la température de calcination dépasse 900°C, il en résulte une diminution de la surface spécifique et une augmentation de la taille des pores du catalyseur, ce phénomène est probablement dû au frittage du NDC 900 confirmé par les résultats des analyses au MEB. Avec l'augmentation de la température de calcination de 800°C à 900°C, la surface spécifique BET a diminué de 2,9481 à 1,9272 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, et la taille moyenne des pores est passée de 2138,6559 Å à 2896,4043 Å.

Tableau 8 : Les surfaces BET et le diamètre moyen des pores du NDC calciné à 800 ° C et à 900 ° C

Paramètres	NDC 800	NDC 900
Surface spécifique BET	2,948 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	1,927 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
Diamètre moyen des pores d'adsorption	2 138,65 Å	2 896,40 Å
Diamètre moyen des pores de désorption	2 346,31 Å	2 927,01 Å

Aussi, ce résultat est proche de celui trouvé par Betiku et al. (Betiku., 2016) Où ils ont étudié la transtérification de l'huile issu des grains de Napoleon's plume en utilisant le catalyseur dérivé des épluchures de Banane et ils ont obtenu une surface spécifique du catalyseur égale à 4,44 m^2/g .

Le même auteur a également utilisé un catalyseur issu des coques de gousse de cacao calcinée à 700°C et ils ont obtenu une surface spécifique, de ce catalyseur, égale à 2,76 m^2/g , le volume total de pores d'adsorption/désorption inférieur à 3183,71 Å et la taille des pores exprimée en diamètre égale à 177,64 Å ; (Betiku., 2017)

Aussi, on cite le travail réalisé par F. Ezebor et al. (Francis Ezebor, 2014), sur l'Estérification et la transestérification des huiles usagées à haute teneur en acides gras libres avec utilisation de catalyseurs dérivés du tronc de palmier et de la bagasse de la canne à sucre. Dans ce travail les auteurs ont préparé leurs catalyseurs par carbonisation partiel à 400°C suivi d'une imprégnation dans l'acide sulfurique. La caractérisation de ces catalyseur a donnée des surfaces spécifiques de 4,535 et 3,012 m²/g pour le catalyseur issu du tronc de palmier et celui dérivé de la bagasse de la canne à sucre respectivement.

IV.3.3 Analyse par Désorption Thermoprogammée DTP-CO₂

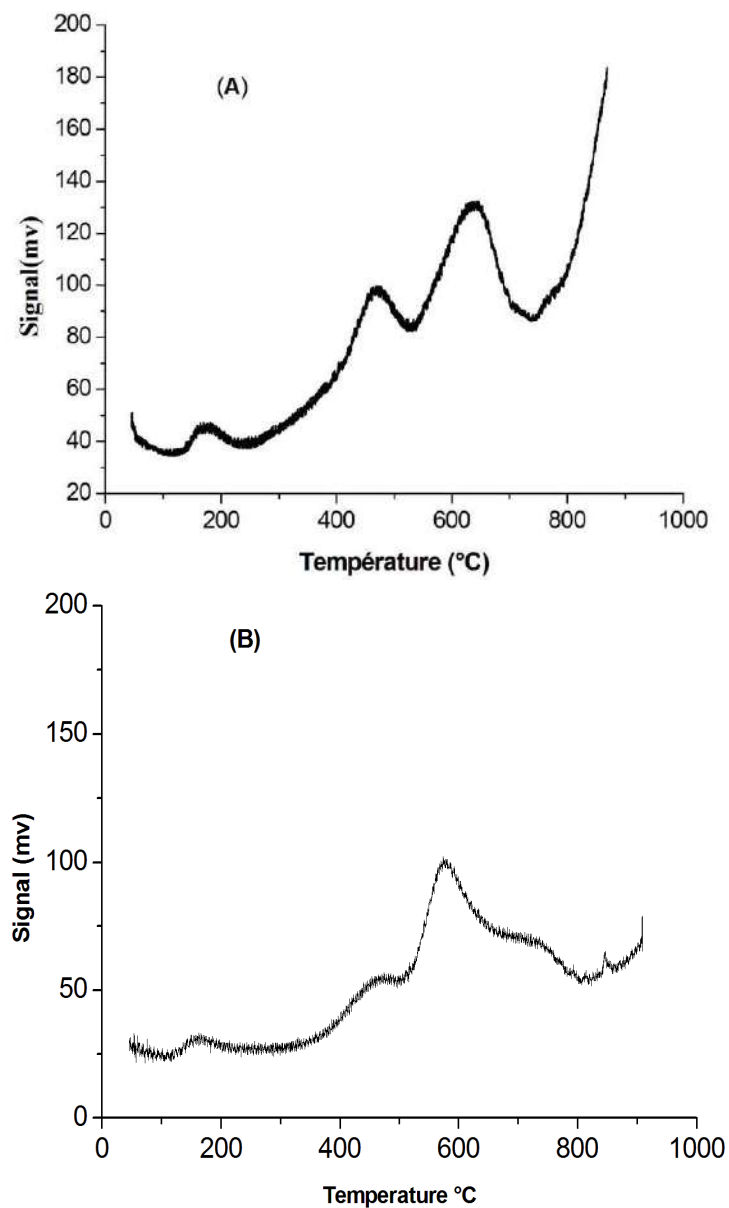


Figure 23 : Courbes DTP-CO₂ du catalyseur calciné à 800°C (A) et à 900°C (B)

DTP-CO₂ a été utilisé pour évaluer la force basique du catalyseur. La figure 23 montre la force basique des différents sites mis en évidence pour les deux catalyseurs NDC 800 et NDC 900. Le catalyseur NDC 800 montre les pics de désorption du CO₂ à 620°C et à 450°C attribués à la désorption du CO₂ des sites fortement basiques, un autre pic observé à 160°C attribuée à la désorption du CO₂ des sites basiques faibles (Asghar, 2012).

Pour la température de calcination de 900°C, une diminution de l'intensité des pics est observée avec un faible décalage vers des valeurs de température plus basses indiquant la diminution de la force basique.

Durant l'étude réalisée par Feng-Jiao Li et al. 2015 sur la transestérification de l'huile de soja on utilisant un catalyseur issu des Déchets de laitier de carbure, et au cours de son interprétation des courbes de DTP-CO₂ relatives au catalyseur produit et le catalyseur commercial, il a constaté la présence de sites basiques forts dans la région (520-700°C) a une influence significative sur les performances catalytiques des catalyseurs (Feng-Jiao Li, 2015).

L. M. Correia et al. ont également étudié la transestérification de l'huile de tournesol en présence de catalyseur issu des coquilles d'œuf avec caractérisation de ce catalyseur par la méthode DTP-CO₂, où ils ont constaté la présence de sites basiques faible entre 100 et 200°C et des sites basiques forts entre 325 et 625°C (Correia., 2014).

IV.3.4 Analyse par spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF)

La composition minéralogique des cendres est très complexe en raison de la vaporisation, de la fusion, de la cristallisation, de la vitrification, de la condensation et des précipitations qui se produisent lors de la combustion des produits organiques à haute température (Peng-Lim Boeya, 2012).

L'analyse par XRF montre que le catalyseur, issu des noyaux de dattes calcinés, est constitué de plusieurs éléments métalliques. Comme le montre le tableau 9. Le potassium K et l'aluminium Al constituent les composés principaux du catalyseur, l'élément potassium peut être à l'origine de la force basique élevée enregistrée lors de l'analyse effectuée par la méthode DTP-CO₂.

Durant son travail sur les noyaux de datte variété Allig, Elnajjar et al. ont constaté que le noyau de datte est riche en Potassium K et sodium Na avec la présence de faibles quantités de Ca, Al, Mg, Cu et Zn. (Elnajjar, 2021). Ils ont noté que cette composition peut

différer légèrement de celle obtenue dans d'autres études, car la composition et la concentration des éléments varient en fonction du terrain, du type d'engrais utilisé et du climat. Il est à noter que la composition chimique de notre catalyseur est la même pour les deux températures de calcination (800°C et 900°C).

Tableau 9 : Composition minérale du catalyseur (par XRF)

Elément	Concentration (ppm)	Pourcentage (%)
K	19 233 122,0	52,41
Al	13 320 281,0	36,29
Ca	20 163 99,0	5,49
Si	14 722 57,0	4,01
Zn	30 151 1,0	0,83
Fe	26 139 8,0	0,71
Sr	38 223,0	0,10
Cu	29 660,0	0,08
Mn	25 878,0	0,07
Rb	37 63,7	0,01

IV.3.5 Analyse du catalyseur par Infra Rouge

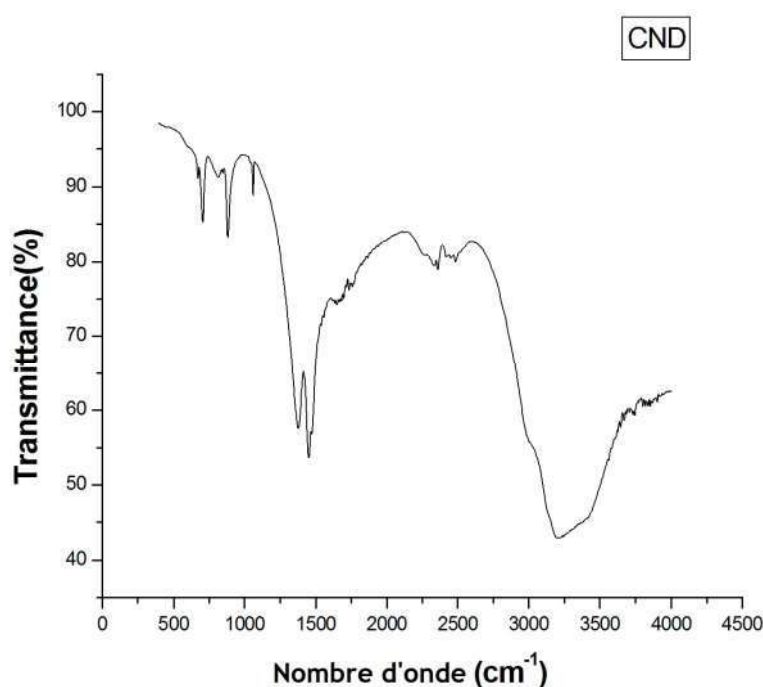


Figure 24 : Spectre IR du catalyseur produit à partir des noyaux de datte

Le spectre IR du catalyseur produit est représenté dans la figure 24, qui présente de nombreuses bandes d'absorption. Les bandes observées sur le spectre dans l'intervalle entre 3000–3600 cm^{-1} sont attribués aux vibrations d'étirement et de flexion O-H de H_2O , tandis que les bandes à 1396, 1200, et 1122 cm^{-1} sont affectés à l'étirement du carbonate C–O et

vibrations de flexion qui suggèrent la présence de carbonate. La bande à environ 1396 cm^{-1} est distincte pour K_2CO_3 (Betiku., 2017).

IV.4 Influence de la température de calcination sur le rendement en biodiesel

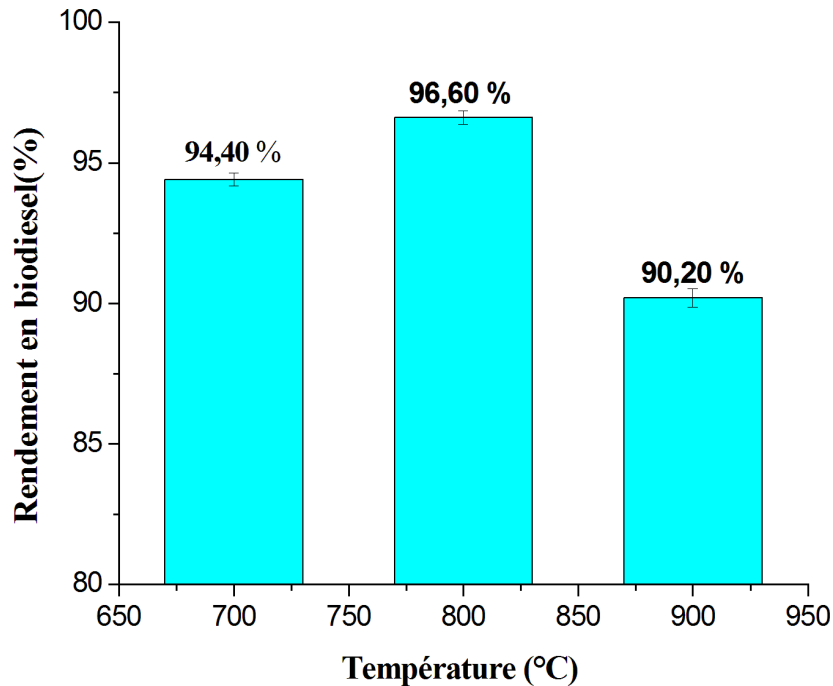


Figure 25 : Effet de la température de calcination sur le rendement en biodiesel en utilisant le NDC comme catalyseur avec un rapport méthanol / huile de 9/1, concentration de catalyseur de 5%, durée de la réaction 2h, vitesse d'agitation 400 tr.mn^{-1} , température de réaction 60 ° C .

L'activité catalytique des noyaux de dattes calcinées (NDC) a été étudiée pour différentes températures de calcination à savoir 700 °C , 800 °C et 900 °C . Comme le montre la figure 25, on peut constater que le meilleur rendement en biodiesel ($96,60\%$) a été obtenu pour une température de calcination de 800 °C , tandis qu'à 900 °C , le rendement en biodiesel diminue de $96,60$ à $90,20\%$.

En se basant sur les résultats de DTP- CO_2 , nous pouvons observer que le catalyseur calciné à 800 °C possède une basicité élevée par rapport au catalyseur calciné à 900 °C . Conformément à Liu et all (Liu, 2021) la forte basicité favorise l'activation du méthanol pour former le groupe méthoxy. De plus, la diminution de l'activité catalytique peut être liée également à la diminution de la surface spécifique du NDC calcinée à 900 °C , comme la montre l'analyse par BET (Tableau 8).

Des travaux réalisés sur des substrats riche en potassium ont montré que la calcination du substrat à des températures proches de 800°C conduit à la formation de catalyseur riche en K_2CO_3 qui est responsable de l'activité catalytique du catalyseur (Betiku., 2016). D'autre part Euripedes G. et al. ont suivi la décomposition du carbonate de potassium (K_2CO_3) par thermogravimétrie et ils ont révélé que lorsque la température dépasse les 800°C le carbonate de potassium K_2CO_3 se transforme en oxyde de potassium K_2O et diminue ainsi l'efficacité catalytique du catalyseur (Euripedes, 2019).

IV.5 Effet du pourcentage du catalyseur

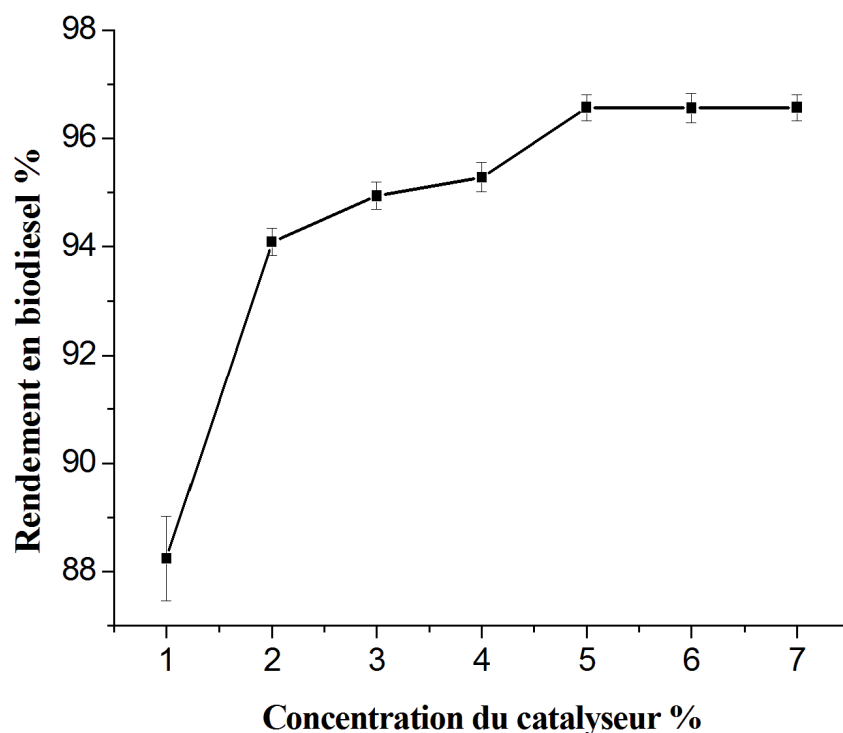


Figure 26 : Effet de la concentration du catalyseur sur le rendement en Biodiesel, température de calcinations 800°C, temps de réaction 120 min, température 60°C, rapport méthanol /huile 9/1, vitesse d'agitation 400 tr/min.

L'effet de la quantité de catalyseur sur le rendement en biodiesel a été étudié en faisant varier son pourcentage de 1,0 à 7,0 % avec un pas de 1% en poids par rapport à l'huile. Le rapport molaire méthanol / huile a été fixé à 9: 1, la température de la réaction à 60 ° C et le temps de réaction 120 min (comme il est montré sur la figure 26), le rendement en biodiesel augmente avec la quantité de catalyseur jusqu'à atteindre un maximum de 96,57 %

pour un pourcentage de 5%, en dépassant cette valeur le rendement reste presque constant. Un pourcentage du catalyseur de 5% convenait bien pour obtenir un rendement important en biodiesel.

Kozu et al. ont rapporté qu'une faible concentration de catalyseur basique et souhaitable pour la réaction de transestérification; cependant une concentration élevée en catalyseur est nécessaire pour la transestérification des huiles à haute teneur en acides gras libres à condition que la quantité de catalyseur ajoutée ne conduit pas à la formation d'une solution visqueuse résistante à l'agitation ce qui conduit ainsi à la diminution du rendement en biodiesel (Kouzu., 2008), (Islam A, 2013).

IV.6 Effet du temps de réaction

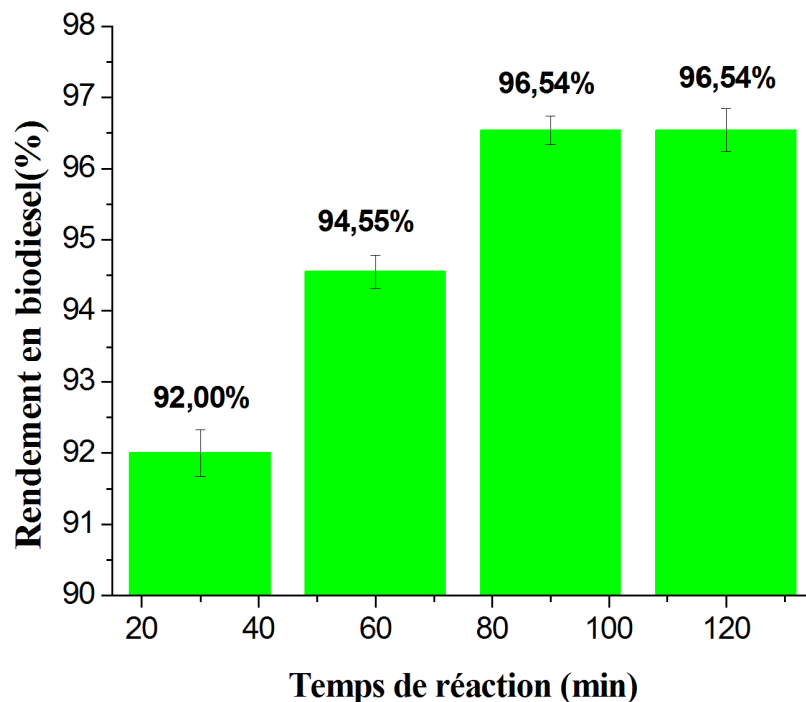


Figure 27 : Effet du temps de réaction sur le rendement en biodiesel, température de calcinations 800°C, température 60°C, concentration du catalyseur 5%, rapport méthanol /huile 9/1, vitesse d'agitation 400 tr/min.

Le temps de réaction joue un rôle important dans la transestérification, dans un intervalle donné le rendement de la réaction est proportionnel au temps, par contre pour une durée prolongée il peut y avoir la formation d'une émulsion blanche ou d'un gel qui peuvent influencer négativement sur le rendement de la réaction (Siow Hwa Teo, 2014).

La figure 27 représente l'évolution du rendement en biodiesel en fonction du temps de réaction. Sur cette figure on remarque bien que le rendement en biodiesel augmente en fonction du temps jusqu'à atteindre 96,54% après 90 min de réaction, au-delà de cette valeur le rendement devient constant.

Dans la littérature, un nombre de chercheurs ont constaté que le rendement en biodiesel diminue après une durée de réaction prolongé tel que l'étude effectuée par Seik Lih Lee et al. sur la transestérification de l'huile de Palm en présence de catalyseur à base d'oxyde de calcium (CaO). Dans cette étude les auteurs ont constaté que le rendement en biodiesel diminue après 6 heures de réaction (Lee., 2015)

IV.7 Effet des AGL sur le rendement en biodiesel

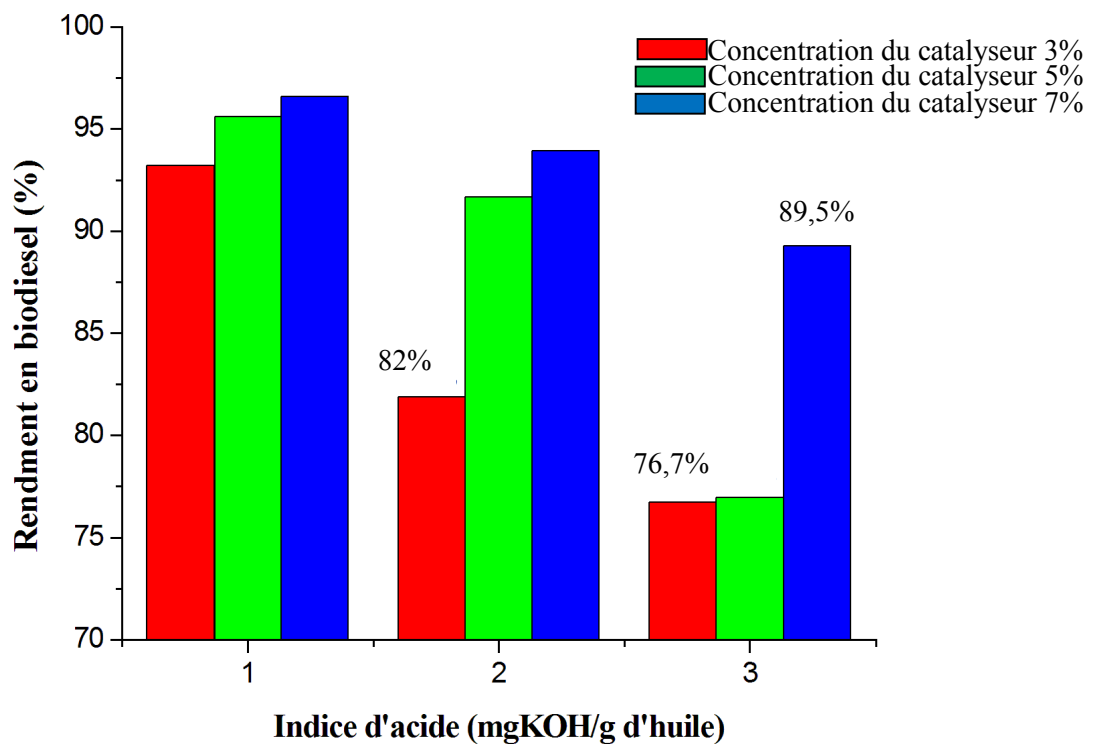


Figure 28 : Effet des AGL sur le rendement en biodiesel pour différentes concentrations du catalyseur, température de calcination 800 °C, temps de réaction 120 min, température de réaction 60°C, rapport méthanol / huile 9/1, vitesse d'agitation 400 tr.min⁻¹

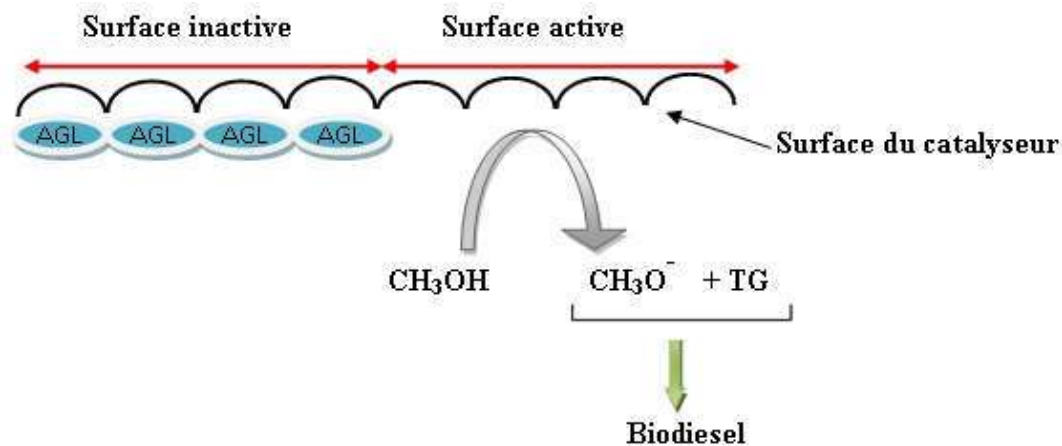


Figure 29 : Diagramme démonstratif de l'effet des AGL sur l'efficacité du catalyseur.

TG: Triglycéride

La réaction catalysée par une base est considérée comme étant très sensible à la teneur en acides gras libres (AGL), qui ne doit pas dépasser une certaine limite recommandée pour éviter la désactivation du catalyseur (Y.C. Sharma B. S; 2008). Predojevic et al. (Predojevic, 2008) ont rapporté dans leurs travaux que l'indice d'acide de la matière première destinée pour la transestérification alcaline doit être réduit au moins à 2 mg KOH/g (c'est-à-dire 1 %). L'évolution des rendements en biodiesel pour chaque échantillon d'huile est présentée dans la figure 28. Dans cette figure, on peut constater que le rendement en biodiesel diminue avec l'augmentation de l'indice d'acide (de 82 % à 76,7 % lorsque l'indice d'acide augmente de 2 à 3 mg de KOH.g⁻¹ pour un pourcentage du catalyseur de 3 %. D'autre part, l'augmentation de la quantité du catalyseur améliore le rendement en biodiesel même à des valeurs élevées d'indice d'acide, pour une valeur d'indice de 3 mg KOH.g⁻¹ le rendement passe de 76,7 % à 89,5 % lorsque le pourcentage du catalyseur passe de 3 % à 7 %. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que lorsque le pourcentage des AGL augmente, cela conduit au blocage de la surface active du catalyseur ce qui nécessite l'augmentation de la concentration du catalyseur afin d'augmenter les sites actifs qui catalysent la réaction de transestérification, voir figure 29. Ce résultat montre bien que la présence des AGL réduit la surface active du catalyseur.

IV.8 Etude comparative entre le réacteur oscillatoire IOR et le réacteur STR

L'immiscibilité de l'alcool dans la phase huileuse rend le processus de transestérification hétérogène. En introduisant un catalyseur pour accélérer la vitesse de réaction, le mélange devient plus résistant au transfert de masse (Gupta, 2018) même en

mélangeant l'huile, l'alcool et le catalyseur solide et en les chauffant à une température appropriée, la transestérification des triglycérides n'a lieu que si les réactifs sont exposés à une agitation externe (Karmakar., 2020). Dans la littérature, il a été montré que la vitesse d'agitation vigoureuse augmente l'efficacité de transfert de masse à travers la dispersion d'alcool dans le triglycéride, qui augmente la surface de contact entre les deux réactifs non miscibles et provoquant une initiation plus rapide de la réaction (Frasconi, 2009), (Behzadi, 2009), (Behzadi 2008). De même, plusieurs auteurs ont considéré que la vitesse est le paramètre le plus important et le plus influent affectant le produit final (biodiesel) (Zulqarnain, 2021), (Dhawane SH, 2016).

Afin de déterminer les différences entre les deux réacteurs (le réacteur oscillant inventé et le STR) par rapport aux paramètres mentionnés ci-dessus, seule l'influence de la vitesse d'agitation en présence des deux types de catalyseurs (catalyseur homogène et hétérogène) a été examinée dans cette étude.

Les autres paramètres affectant la réaction de transestérification (tels que pourcentage de catalyseur, rapport méthanol/huile, temps et température) ont été fixés suivant les conditions optimales obtenues dans des études précédentes comme indiqué dans la partie matériel et méthodes. Il est à noter qu'à la fin de la réaction de transestérification et après décantation ou centrifugation du mélange réactionnel, trois couches sont observées dans le cas du catalyseur hétérogène (catalyseur, glycérol, biodiesel), par contre il se forme uniquement deux couches dans le cas du catalyseur homogène (glycérol et biodiesel) comme illustré sur la photo 13, ces observations ont été rapportées par plusieurs auteurs; citant par exemple le travail réalisé par Basumatary et al. (Basumatary, 2021).

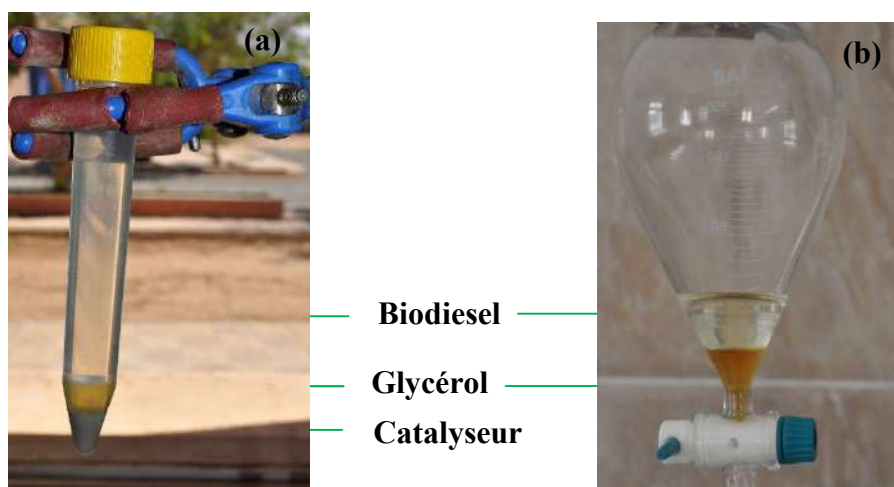
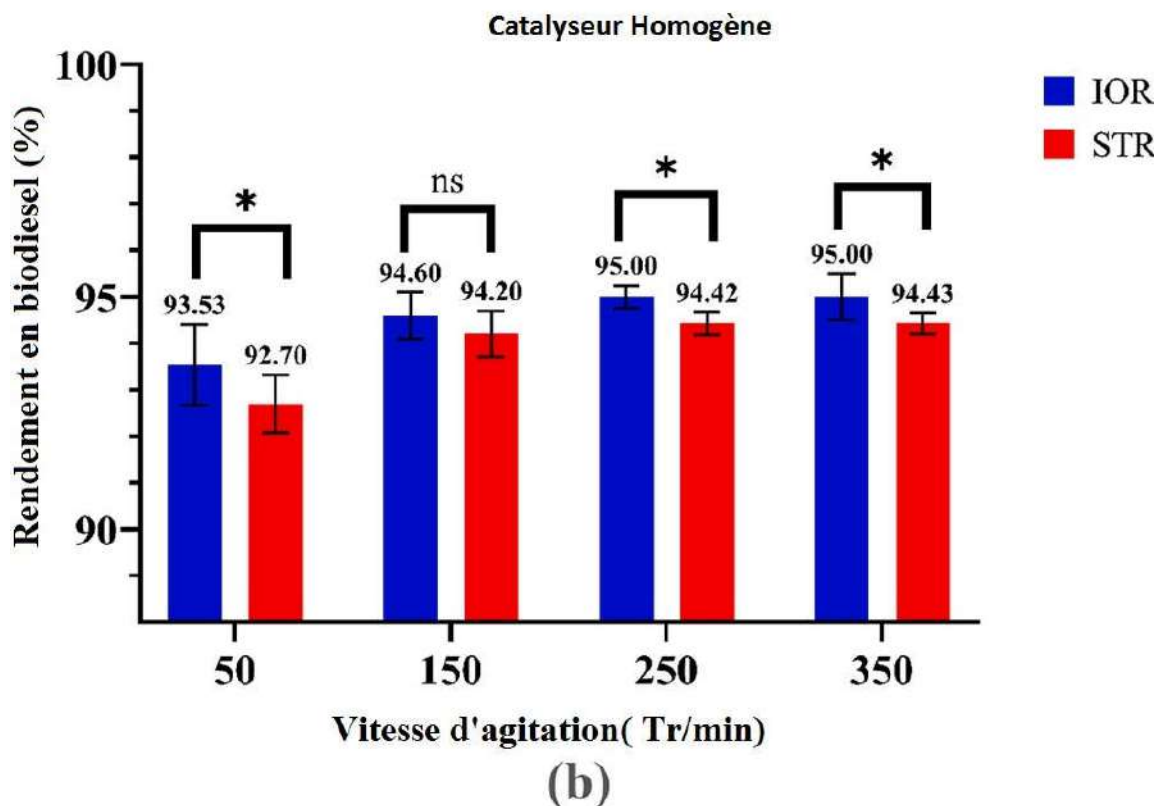
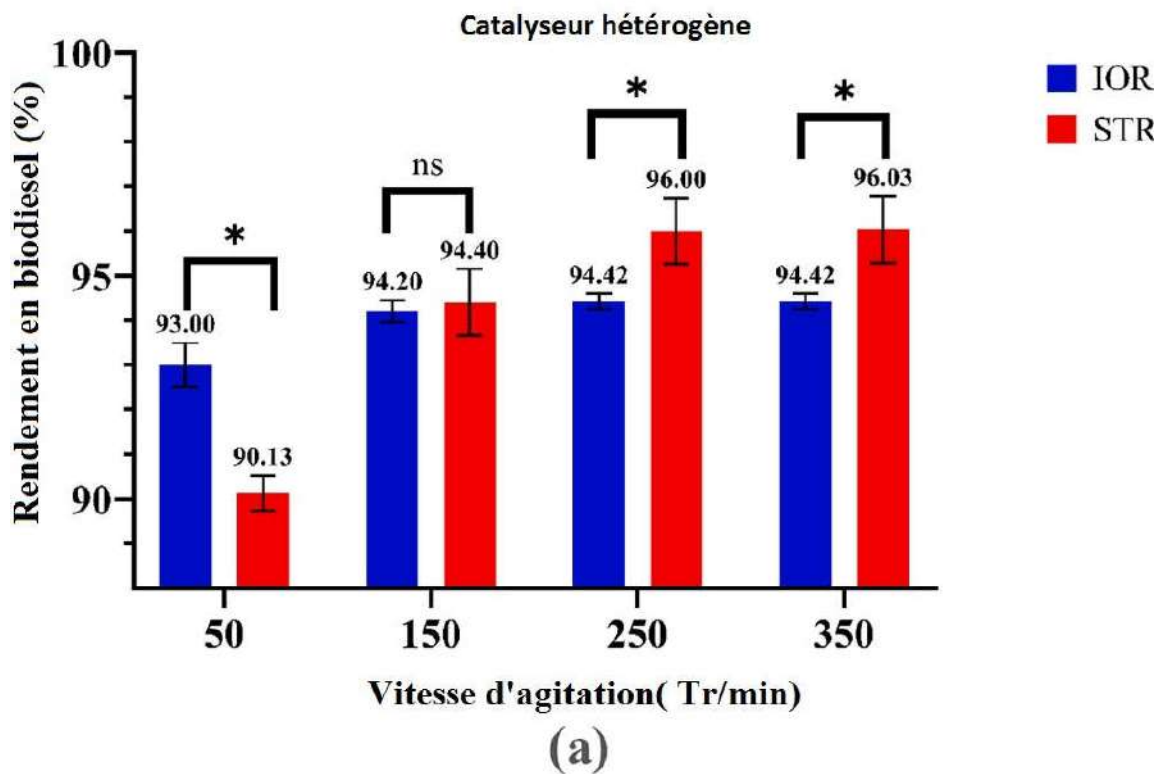


Photo 13: Photos illustrant les différentes phases formées à la fin de la réaction de transestérification; (a) catalyseur hétérogène, (b) catalyseur homogène

IV.8.1 Effet de la vitesse d'agitation sur le rendement en biodiesel pour les deux réacteurs IOR et STR en utilisant un catalyseur hétérogène et un autre homogène

La figure 30 (a) montre le rendement en biodiesel en fonction de la vitesse d'agitation pour les deux réacteurs IOR et STR (cas de catalyseurs hétérogène) avec un intervalle de confiance de 95%. On peut observer que le rendement en biodiesel produit par le réacteur IOR est plus important que celui produit par le réacteur STR pour la vitesse d'agitation la plus faible (50 Tr/min) avec un rendement en biodiesel de 93,00 % contre 90,12 %. Il convient de noter qu'une faible vitesse d'agitation nécessite une faible consommation d'énergie contribuant ainsi, à réduire le coût global de production de biodiesel.



Avec : ns: non significatif, *: significatif

Figure 30 : Rendement en biodiesel on utilisant le réacteur oscillant inventé (IOR) et le réacteur STR classique en présence de catalyseur hétérogène (a) et catalyseur homogène (b)

Différentes vitesses d'agitation entre 150 et 900 tr/min ont été examinées par Supaporn et Yeom (Supaporn P, 2017) pour évaluer leurs effets sur le processus de transestérification. Les résultats des tests ont montré que les vitesses d'agitation au-dessus de 300 tr/min n'affectent pas le rendement en biodiesel. Une légère augmentation de rendement en biodiesel a été enregistrée, de 2,25 % à 3,1 % pour les vitesses de 150 et 300 tr/min respectivement. Dans la présente étude, lorsque les vitesses d'agitation ont été augmentées à 150, 250 et 350 tr/min, respectivement, il a été observé que le rendement en biodiesel s'est légèrement amélioré avec le réacteur STR, qui est devenu légèrement plus efficace que l'IOR. Où les rendements de biodiesel étaient 94,4 %, 96 % et 96 % contre 94,2 %, 94,42 % et 94,42 %, pour les vitesses ci-dessus respectivement.

Les vitesses supérieures à 250 tr/min n'affectent pas le rendement de biodiesel pour les deux réacteurs IOR et le STR et on doit également noter que cette légère augmentation du rendement en biodiesel pour les grandes vitesses est accompagnée d'une augmentation du coût de production, ce qui rend les basses vitesses d'agitation plus économique. De plus, le rendement de 93 % de biodiesel obtenu avec la plus faible vitesse d'agitation de 50 tr/min en utilisant l'IOR était plus proche des résultats des études précédentes utilisant le même substrat et le même rapport alcool/huile molaire de 6:1, température de 60°C et presque la même concentration du catalyseur entre 0,7 et 1,6% avec des vitesses élevées entre 200 et 600 tr/min. On peut citer comme exemple, une étude très récente de John et al. (John M, 2021) sur la production de biodiesel à partir d'huile de tournesol et en présence d'un catalyseur hétérogène où ils ont montré que le rendement le plus élevé de biodiesel dans les conditions optimales d'un rapport molaire alcool/huile de 6:1, concentration de catalyseur 1,6 % en poids avec une vitesse de 200 tr/min pour 1 h 30 de réaction, était de 93,83 %.

De même, Naureen et al. (Naureen R, 2015) ont obtenu un rendement en biodiesel de 87,33 % dans des conditions optimales de 6:1 rapport molaire méthanol/huile, 0,7 % concentration catalyseur (NaOH) à une vitesse de 600 tr/min et 60°C pendant 1h 30 min et cela en utilisant l'huile de tournesol.

Ces deux pourcentages de rendement en biodiesel (87 % et 93,83 %) étaient très proche des résultats obtenus dans la présente étude, bien que les vitesses d'agitation étaient différentes. En revanche, d'autres études ont montré qu'un rendement élevé en biodiesel compris entre 98 et 99 % peut être obtenu à partir de la même matière première (huiles de tournesol) par le processus de transestérification. Cependant, les coûts de production sont également élevés, car le rapport molaire méthanol/l'huile varie de 15:1 à 24:1, la température

de 50 à 90°C et la vitesse d'agitation de 400 à 700 tr/min pendant une durée qui varie de 25 min à 6 h (Abukhadra, 2020), (Reyero., 2015).

Dans le cas du catalyseur homogène, on a remarqué qu'avec une faible vitesse d'agitation (50tr/min), l'IOR était plus efficace que le réacteur STR classique avec des rendements en biodiesel de 93,5% contre 92,7% (Figure 30 (b)). Ceci est similaire aux résultats obtenus dans le cas d'utilisation de catalyseur hétérogène.

IV.8.2 Test t de student

Les rendements obtenus à partir des échantillons de catalyseur hétérogène et homogène ont été analysés par la méthode Test t pour échantillons indépendants. Selon les résultats présentés dans le tableau 10, toutes les différences se sont avérées statistiquement significatifs ($p < 0,05$) à l'exception des différences entre les échantillons traités à 150 tr/min. A cette vitesse les différences entre les réacteurs IOR et STR sont négligeable ($p > 0,05$) et cela pour les deux catalyseurs homogènes et hétérogènes.

Tableau 10 : Test t de Student pour les deux types de réacteurs (IOR et STR)

Type de catalyseur	Vitesse d'agitation (Tr/min)	Type de réacteur	N	Moyenne	écart-type	moyenne d'erreur standard	T	P
Homogène	50	IOR	3	93,00	0,20	0,12	19,35	<0,01
		STR	3	90,13	0,16	0,09		
	150	IOR	3	94,20	0,10	0,06	-1,10	0,33
		STR	3	94,40	0,30	0,17		
	251	IOR	3	94,42	0,07	0,04	-8,88	<0,01
		STR	3	96,00	0,30	0,17		
	350	IOR	3	94,42	0,07	0,04	-9,03	<0,01
		STR	3	96,03	0,30	0,17		
Hétérogène	50	IOR	3	93,53	0,35	0,20	3,35	0,03
		STR	3	92,70	0,25	0,14		
	150	IOR	3	94,60	0,20	0,12	2,45	0,07
		STR	3	94,20	0,20	0,12		
	250	IOR	3	95,00	0,10	0,06	7,24	<0,01
		STR	3	94,42	0,10	0,05		
	350	IOR	3	95,00	0,20	0,12	4,53	0,01
		STR	3	94,43	0,09	0,05		

En comparant les deux types de catalyseurs (Figure 30), une légère augmentation des rendements en biodiesel a été enregistrée lorsque le catalyseur homogène est utilisé.

Pour une vitesse d'agitation faible 50 tr/min et en utilisant le catalyseur homogène, les rendements en biodiesel sont supérieurs de 0,5% et de 2,7% par rapport au catalyseur hétérogène et cela pour les deux réacteurs IOR et STR respectivement.

Ces différences de rendement en biodiesel entre les deux types de catalyseurs en utilisant la même vitesse d'agitation (50 tr/min) et le même type de réacteur se justifie par le fait que la faible solubilité de l'alcool dans l'huile et le faible transfert de masse qui caractérisent les catalyseurs hétérogènes en général, sont considérés parmi les principaux inconvénients de ce type de catalyseur en plus de la faible vitesse d'agitation qui limite le transfert de masse (Thoai, 2017).

Le rendement important en biodiesel obtenu à faible vitesse d'agitation (faible consommation d'énergie) avec le réacteur IOR par rapport au réacteur STR conventionnel, on utilisant à la fois les catalyseurs homogène et hétérogènes, reflète l'efficacité importante de ce type de réacteur et confirme ses hautes performances ainsi que son intérêt économique. A haute vitesses d'agitation de 150, 250 et 350 tr/min, et contrairement au catalyseur hétérogène, l'IOR a toujours eu une meilleure activité que le classique STR avec des rendements en biodiesel de 94,6 %, 95 % et 95 % contre 94,2 %, 94,42 % et 94,42 %, respectivement. Cela peut s'expliquer par le double effet de la vitesse d'agitation ainsi que du type de catalyseur qui favorise ensemble un transfert de masse efficace entre les phases (Sitepu, 2022).

De plus, pour des vitesses supérieures à 250 tr/min le rendement en biodiesel n'a pas été affecté pour les deux réacteurs IOR et STR. A cette vitesse (250 tr/min), le processus de transestérification était probablement contrôlé par la diffusion des réactifs ; en conséquence, une fois l'équilibre de la réaction atteint, la conversion est restée constante (Naeem, 2021). En ce qui concerne les constatations susmentionnées, on peut conclure que l'IOR est plus efficace que le STR classique sous les conditions de réaction optimales et en présence de catalyseur homogène.

Malgré l'amélioration du rendement en biodiesel avec l'emploi du catalyseur homogène dans l'IOR par rapport au catalyseur hétérogène, le catalyseur homogène a ses propres inconvénients qui limitent son utilisation et le rende non respectueux à l'environnement, y compris l'impossibilité de le réutiliser et leur problème associé avec l'eau polluée générée lors des processus de séparation et de purification (Zailan, 2021). La haute performance catalytique des catalyseurs hétérogènes, leur faible coût de préparation, processus de purification simple et réutilisabilité rend ces types de catalyseurs plus souhaitables (Djaafri, 2020). De même, il existe un potentiel élevé pour examiner le même type de catalyseur préparé à partir d'autres cultivars de palmier dattier (*Phoenix dactylifera L.*)

qui peuvent donner des résultats différents. De nombreuses études ont montré qu'il existe une différence significative dans la composition chimique d'un même substrat provenant de différents cultivars de palmier dattier (Djaafri., 2019), (Mehrez, 2021) , (Souf, 2017).

IV.8.3 Analyse par ANOVA (effet d'interaction)

Pour voir s'il existe une interaction entre la vitesse d'agitation et le type de réacteur sur le rendement en biodiesel, nous avons considéré les vitesses d'agitation (50/150/250/350 tr/min) et le type de réacteur, IOR et STR, comme variables indépendants. Dans cette analyse, le rendement en biodiesel a été utilisé comme variable dépendante. L'analyse a été effectuée séparément pour les deux types de catalyseurs hétérogène et homogène. Le terme d'interaction dans l'analyse ANOVA à deux facteurs (bidirectionnelle) informe si l'effet d'une des variables indépendantes sur la variable dépendante est la même pour toutes les valeurs des autres variables indépendantes et vice versa. Les résultats de l'ANOVA bidirectionnelle sont présentés dans le tableau 11.

Tableau 11 : Résultats de l'analyse ANOVA bidirectionnel (Variable dépendent = rendement en biodiesel).

Type de catalyseur	source	Somme des carrés de type III	df	Le Carré de la moyenne	F	p
Cat. hétérogène	Type de réacteur	0,101	1	0,101	2,274	0,151
	Vitesse d'agitation	53,842	3	17,947	402,444	<0,01*
	Type de réacteur xVitesse d'agitation	19,992	3	6,664	149,428	<0,01*
Cat. homogène	Type de réacteur	2,130	1	2,130	51,174	<0,01*
	Vitesse d'agitation	10,403	3	3,468	83,311	<0,01*
	Type de réacteur xVitesse d'agitation	0,143	3	0,048	1,149	0,360

*Un effet statistiquement significatif sur la variable dépendante ($\alpha = 0,01$)

Pour le catalyseur hétérogène, il existe une interaction entre le type de réacteur et la vitesse d'agitation sur le rendement du biodiesel, $F = 149,428$, $p < 0,01$ comme indiqué dans le tableau 11 et la figure 31 (a). D'autre part, l'analyse a montré qu'il n'y a pas d'interaction significative entre le type de réacteur et la vitesse d'agitation sur les rendements en biodiesel dans le cas du catalyseur homogène comme indiqué dans le tableau 11 et la figure 31 (b).

Aux faibles vitesses d'agitation 50 tr/min, un rendement élevé en biodiesel a été obtenu avec le réacteur IOR par rapport au réacteur STR lors de l'utilisation du catalyseur hétérogène. Cependant, il a été observé que cette interaction a été inversée pour des vitesses d'agitation plus élevées. Pour des vitesses d'agitation élevée, le STR a montré une meilleure performance, et un rendement en biodiesel important par rapport à celui obtenu lors de l'utilisation du réacteur IOR. D'autre part, pas d'effet d'interaction important entre le type de réacteur et la vitesse d'agitation lorsque le catalyseur homogène est utilisé. Dans ce cas, un rendement important de biodiesel a été observé avec l'IOR pour tous les niveaux de vitesse d'agitation comme on le voit sur la Figure 46 (b). On peut conclure que le réacteur IOR est efficace lors de l'utilisation de catalyseur hétérogène et cela pour des faibles vitesses d'agitation.

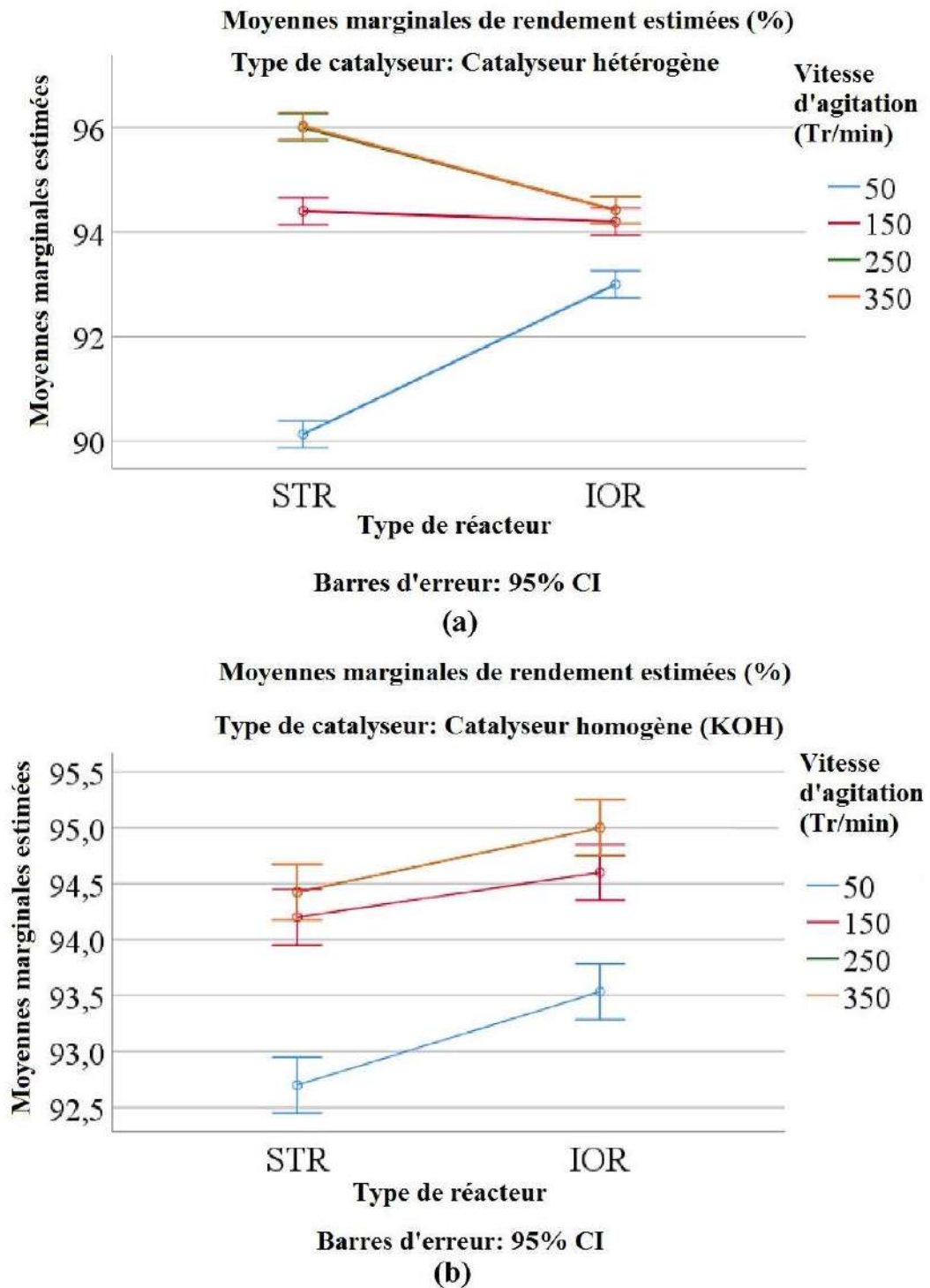


Figure 31 : Variation du rendement en biodiesel selon les types de réacteurs et l'effet d'interaction pour le catalyseur hétérogène (a) et le catalyseur homogène (b)

IV.8.4 Comparaison des résultats obtenus avec la littérature

Sur la base des résultats mentionnés ci-dessus, nous avons obtenu un rendement en biodiesel de 93 % en utilisant le réacteur IOR et en présence de catalyseur hétérogène avec une faible vitesse d'agitation de 50 tr/min. Ce rendement en biodiesel avec le réacteur IOR actuelle est en bon accord avec le système conventionnel ou avec les réacteurs oscillants comme mentionné dans le tableau 12 et cela dans des conditions opératoires presque identiques.

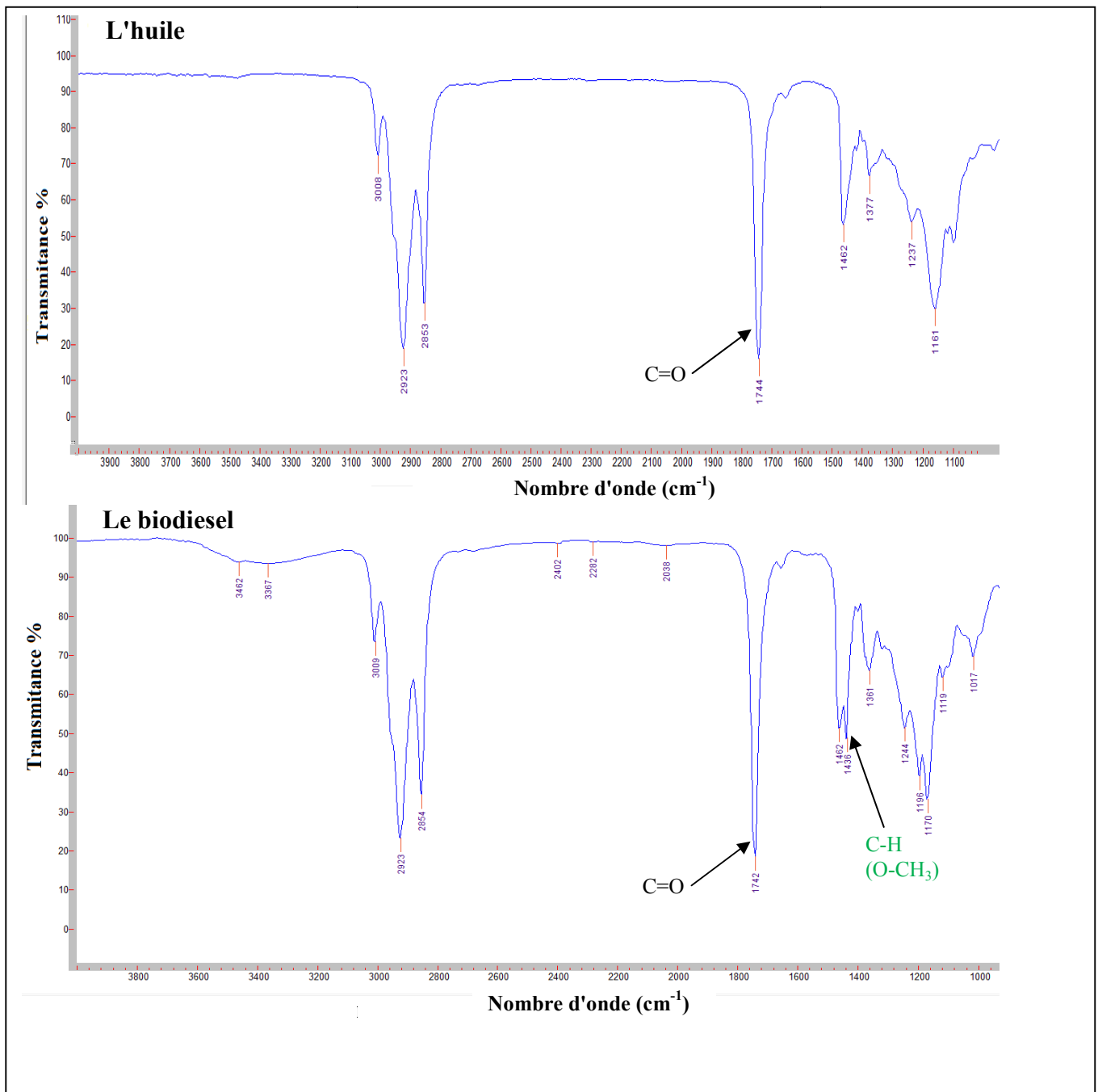
Tableau 12 : Effet de différentes conditions opératoires sur le rendement en biodiesel (comparaison).

Type de réacteur	Huile	Vitesse d'agitation	Méthanol / Huile	Temp.	Temps	Rdt. biodiesel	Ref
Réacteur oscillant	Tournesol	50	6:1	60 °C	2 h	93%	Présente étude
Réacteur oscillant à déflecteur	Huile usagée	4,1 Hz	6:1	60 °C	5 min	81,9%	(Souf, 2017)
Réacteur mécano-chimique	Tournesol	en remuant	4:1	50 °C	4h	90%	(Malpartida., 2020)
Réacteur discontinu		200 Tr/min	6:1	60 - 65°C	1h:30min	93,83%	(Reyero., 2015)
Réacteur à flux oscillant	Distillat d'acides gras de palme	6 Hz	9:1	60 °C	50 min	94,21%	(Mavakumba, 2019)

IV.9 Caractérisation du biodiesel

IV.9.1 Analyse par Infrarouge IR

L'interprétation du spectre Infrarouge a été effectuée en se basant sur la littérature et le data book de spectrométrie infrarouge. Selon la littérature, les différences observées entre les spectres infra rouges des huiles et de leurs biodiesel correspondants se situent dans l'intervalle allant de 1500 cm^{-1} jusqu'à 1000 cm^{-1} (Abdelrahman., 2016).



La figure 32 regroupe les deux spectres infra rouges, celui de l'huile de tournesol et celui de son biodiesel correspondant.

La bande d'absorption la plus importante correspond au groupement carbonyle (C=O) des esters est observée à 1742 cm^{-1} alors que celle de l'huile apparaît à 1744 cm^{-1} .

La bande d'absorption à $3008\text{--}2923\text{ cm}^{-1}$ pourrait être attribuée aux vibrations d'élongation symétriques et asymétrique des groupements CH_2 , alors que la bande à $1462\text{--}1436\text{ cm}^{-1}$ correspond à la flexion de $-\text{CH}_3$ du groupement O-CH_3 . Les pics d'absorption dans la plage de 1244 à 1170 cm^{-1} sont attribués à la vibration d'élongation du groupement ester (C-O-C).

Les groupes fonctionnels de l'huile mère subissent un changement au cours de la transestérification en ses esters correspondants.

Ainsi et selon Abdelrahman et al., après transformation de l'huile en biodiesel, les bandes d'étirement de C=O et C-H subissent un petit déplacement vers les énergies inférieures ou supérieures, ceci est attribué à la substitution du glycérol par le radical méthoxy O-CH_3 qui apparaît dans le spectre IR du biodiesel au alentour de 1436 cm^{-1} (Abdelrahman., 2015), (Abdelrahman. Fadhil, 2016).

IV.9.2 Détermination de la composition en acides gras du biodiesel par analyses GC/MS:

Les principales compositions en acides gras du biodiesel produit (déterminées par GC-MS) sont regroupées dans le tableau 13. Le tableau 14 montre les pourcentages totaux des produits saturés et insaturés composant le biodiesel. On remarque que les principaux composés du biodiesel sont le linoléate de méthyle (69,19%) ($\text{C}_{19:2}$) et l'ester méthylique d'acide octadécénoïque (21,73%) ($\text{C}_{19:1}$). Ces résultats sont similaires à ceux rapportés par Refaat et al, (Refaat., 2008).

Les deux principaux composants du biodiesel de tournesol sont classés en acides gras insaturés (mono et polyinsaturés). Le pourcentage total d'acide gras insaturé est de 90,92%. Par conséquent, la valeur de DI est élevée 160,11. Les acides gras saturés existent sous la forme d'une chaîne linéaire d'atomes de carbone avec une simple liaison. Alors que, l'acide gras insaturé se trouve sous forme de chaînes carbonées qui ont un ou plusieurs doubles liaisons (Giakoumis, 2013). Une seule double liaison est reliée au groupe CH dans un acide gras mono-insaturé. A température ambiante, les acides gras saturés sont solides avec un point de fusion élevé, alors que l'acide gras insaturé est liquide avec un point de fusion inférieur (Folayan A. P., 2019). Par conséquent, le tournesol produit un biodiesel à des propriétés d'écoulement à froid plus faibles en raison de la valeur élevée de DI. La présence de doubles liaisons dans le linoléate de méthyle et l'ester méthylique de l'acide octadécénoïque abaissent les points de fusion (Fadhil., 2014), (Demirbas., 2009).

Tableau 13 : Composition en acides gras du biodiesel produit à partir d'huile de tournesol.

Produit	Nombre de carbone : nombre de double liaison	Poids moléculaire (g/mole)	Point de fusion (°C)	Pourcentage (%)
C ₁₇ H ₂₈ O ₂	C17:0	228,4	6,5	4,22
C ₁₉ H ₃₈ O ₂	C19:0	298,5	39,1	2,29
C ₁₉ H ₃₆ O ₂	C19:1	296,5	- 19,9	21,73
C ₁₉ H ₃₄ O ₂	C19:2	294,5	- 35	69,19
C ₂₁ H ₄₂ O ₂	C21:0	326,6	54,5	0,16
C ₂₃ H ₄₆ O ₂	C23:0	354,6	54,0	0,49
Autres	-	-	-	1,91
			Total	100

Avec :

C₁₇H₂₈O₂ : Methyl Hexadecanoate, Hexadecanoic acid methyl ester

C₁₉H₃₈O₂ : Methyl Stearate, Octadecanoic acid methyl ester

C₁₉H₃₆O₂ : Methyl Oleate, Oleic acid methyl ester

C₁₉H₃₄O₂ : Methyl Linoleate, Linoleic acid methyl ester

C₂₁H₄₂O₂ : Methyl arachidate, Eicosanoic acid methyl ester

C₂₃H₄₆O₂ : Methyl Behenate Docosanoic acid methyl ester

Tableau 14 : Pourcentage en acides gras saturés et insaturés dans le biodiesel produit à partir d'huile de tournesol.

Composé	Valeur
Acides gras saturés	7,16%
Acides gras monoinsaturés	21,73%
Acides gras polyinsaturés	69,19%
Acides gras insaturés total	90,92%
DI	160,11

IV.9.3 Propriétés physico-chimiques du biodiesel

Les propriétés physico-chimiques du biodiesel, produit à partir de l'huile de tournesol sont regroupées dans le tableau 15 et comparés à la norme ASTM D6751.

La densité du biodiesel s'est avérée être de $0,887 \text{ g/cm}^3$, ce qui est proche de celui produites à partir de l'huile de moutarde (Fadhil., 2014) et de l'huile de palme (tableau 16).

La viscosité cinématique du biodiesel est fortement influencée par le type de matière première. Elle doit être aussi faible que possible, car une viscosité élevée du carburant entraîne une mauvaise atomisation de la pulvérisation de carburant ce qui affecte le fonctionnement des injecteurs de carburant (Demirbas., 2009).

Tableau 15 : Propriétés Physico-chimiques du biodiesel produit à partir d'huile de tournesol

Propriété	Biodiesel	Normes ASTM
Densité à 15°C (g.cm^{-3})	0,887 ($\pm 0,001$)	-
Viscosité à 40°C ($\text{mm}^2.\text{S}^{-1}$)	4,26 ($\pm 0,03$)	1.9–6.0
Point d'éclair (°C)	180 ($\pm 1,6$)	Min 130
Point d'écoulement (°C)	-5,8 ($\pm 0,16$)	-
Point trouble (°C)	-0,3 ($\pm 0,12$)	-
Indice de cétane	49,5 ($\pm 1,6$)	Min 47
Indice de réfraction à 20°C	1,4603 ($\pm 0,0001$)	-
IS (mg KOH/g biodiesel)	172,12	-
Ii (mg I ₂ /100g biodiesel)	138	-
OS (h)	2,83	-
PCS (MJ/kg)	42,32	-

La viscosité cinématique du biodiesel produit s'est avérée être de $4,26 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$; cette valeurs se situe dans la plage spécifiée par les normes ASTM. En comparaison avec les travaux précédents, le biodiesel produit à partir de l'huile de Palm présente une valeur de VC très proche de celle de notre produit (tableau 16).

Dans les pays à climats froid, le point d'écoulement est un facteur important durant le démarrage du moteur diesel (George, 2009). Dans la norme ASTM, la valeur du point d'écoulement n'est pas spécifiée, car elle diffère d'un pays à un autre. Le point d'écoulement est de $-5,8^\circ\text{C}$ pour le biodiesel. Un résultat proche du notre a été rapporté par Folayan et al., relatif au biodiesel produit à partir de l'huile d'olive avec un point d'écoulement de -4°C (Folayan A. P., 2019).

L'indice de cétane de notre biodiesel est supérieur à la valeur minimale fixé par les normes ASTM. Il est à noter qu'un indice de cétane élevé, fait augmenter la puissance de sortie du moteur et réduire les fumées d'échappement et améliore les propriétés de démarrage à froid (Hyun Kyu Suh, 2016). Par contre, une faible valeur de l'indice de cétane d'un carburant peut également provoquer des ratés d'allumage, une combustion incomplète, des

émissions nocives et de la fumée. La qualité d'un carburant pour moteur diesel est évaluée par son indice de cétane, ce qui reflète ces propriétés d'allumage (Saravanan S, 2012).

Le point d'éclair est un facteur important pour classer les carburants pour le transport et le stockage en fonction du niveau de danger. Par conséquent, des températures minimales de point d'éclair sont requises pour une sécurité, une manipulation et un stockage sûrs.

Généralement, le point d'éclair d'un mélange diesel/biodiesel augmente à mesure que le pourcentage du biodiesel augmente.

Par conséquent, le biodiesel pur et les mélanges de biodiesel avec du diesel fossile sont plus sûrs à stocker, à manipuler et à utiliser que le diesel fossile pure (Hyun Kyu Suh, 2016).

Dans notre étude le point d'éclair du biodiesel est élevé et il est bien dans les normes ASTM, sa valeur est proche de celle du biodiesel issu de l'huile de la plante *Jatropha* et de la plante *Karanja* (Tableau 16).

Tableau 16: Propriétés physiques de certains carburants biodiesel
(Haziratul Mardhiah, 2017)

Biodiesel	VC (mm² /s) 40°C	Indice de cétane	Point d'éclair (°C)	Densité (15°C, g/cm³)
Graine de caoutchouc	5,81 – 5,96	37,00 – 49,00	130 - 140	0,860 – 0,881
Ricin	14,82	37,50	-	0,927
<i>Jatropha</i>	3,70 - 5,80	46,00 – 55,00	163-238	0,864 - 0,880
Palme	3,94	51,00	160	0,880
Colza	3,32	61,50	107	0,875
<i>Karanja</i>	4,37 – 9,60	52,00 - 58,00	163 - 187	0,876 – 0,890

L'indice de saponification IS est en relation directe avec le poids moléculaire qui est lié à la longueur de la chaîne de l'acide gras. Un acide gras à longue chaîne présente une faible valeur de IS (Folayan A. P., 2019). La même corrélation a été observée entre les acides gras insaturés et l'indice de saponification (Giakoumis, 2013).

Dans la littérature, la valeur de l'indice de saponification IS des esters méthyliques se situe dans l'intervalle 254,9 mg KOH/g et 165,8 mg KOH/g et cela en fonction de la matière première utilisée telle que, le biodiesel à partir de l'huile de noix de coco avec un IS de 254,2 mg de KOH/g (Folayan A. P., 2019), biodiesel à partir de l'huile de soja 191,4 mg de KOH/g (Folayan A. P., 2019) et 165,8 mg KOH/g pour biodiesel produit à partir de l'huile de canola (Hariprasath, 2019). L'indice de saponification de notre biodiesel produit à partir de tournesol est de 172,12 mg de KOH/g de biodiesel, ce qui est en bon accord avec la littérature existante (Winayanuwattikun, 2008).

L'indice d'iode I_i est un autre paramètre qui est en relation directe avec le degré d'insaturation DI. Le Biodiesel produit à partir d'huile végétale avec un pourcentage élevé en acides gras insaturés (I_i élevé) est le carburant moteur idéal utilisé sous sa forme liquide sans solidification à basse température.

Cependant, Il convient également de noter que la réaction d'oxydation pourrait être un problème difficile à résoudre lors du stockage de biodiesel, car la stabilité à l'oxydation est inversement liée à l'indice d'iode (Singh, 2021). De plus, l'ester méthylique d'acide gras avec degré d'insaturation élevé entraînerait la polymérisation des glycérides lors du processus de chauffage du moteur, ce qui entraîne la formation de dépôts et la détérioration du lubrifiant. L'indice d'iode du biodiesel produit est de 138 mg I₂/100g de biodiesel.

Le OS du biodiesel est de 2,83h. Dans la littérature, la stabilité à l'oxydation des esters méthyliques du tournesol a été rapportée entre 1,3 h et 3,4 h (Giakoumis, 2013), (Mittelbach, 2003).

Le pouvoir calorifique est la quantité de chaleur dégagée par la combustion complète d'un combustible. Le pouvoir calorifique est lié à la viscosité avec une corrélation positive (Ramírez-Verduzco, 2012) de plus, Folayan et al. (Folayan A. P., 2019) ont rapporté que le pouvoir calorifique augmente avec la longueur de la chaîne des acides gras alors qu'il diminue avec l'augmentation de la teneur en doubles liaisons. Dans cette étude le PCS du biodiesel a atteint 42,32 MJ/kg, cette valeur est en accord avec les études rapportées dans la littérature (Giakoumis, 2013), (Ramírez-Verduzco, 2012).

En fin, les propriétés physico-chimiques du biodiesel produit par le réacteur IOR prouvent la faisabilité de cette nouvelle conception de réacteur dans laquelle le biodiesel produit à partir d'huile de tournesol possède des propriétés conformes aux normes ASTM.

CONCLUSION

CONCLUSION

Les résultats de cette étude ont révélé que le catalyseur synthétisé à partir des noyaux de datte possède une activité catalytique importante dans la transestérification de l'huile de tournesol pour la production de biodiesel. L'efficacité catalytique de ce catalyseur dépend de la variété de datte utilisée. L'utilisation de ce type de catalyseur peut réduire le coût de production du biodiesel ainsi que la pollution résultant du processus de purification de ce dernier. Les conditions de réaction catalytique optimales ont été considérées comme étant un rapport molaire de 9/1 méthanol / huile, température de réaction de 60°C, temps de réaction de 2 heure et concentration de catalyseur de 5 %. Dans de telles conditions, le rendement du biodiesel a atteint 96,6 %. De plus, l'effet négatif des AGL sur la production de biodiesel peut être réduit en augmentant la concentration du catalyseur qui conduit à augmenter sa surface active.

Aussi, dans ce travail nous avons conçu un nouveau réacteur oscillatoire (IOR), son efficacité a été testée dans la réaction de transestérification pour différentes vitesses d'agitations.

L'effet des vitesses d'agitation sur le rendement en biodiesel on utilisant les deux réacteurs (STR et IOR) et en présence de deux types de catalyseurs (un catalyseur homogène et un catalyseur vert hétérogène) a été étudié. Un rendement élevé en biodiesel a été obtenu pour une faible vitesse d'agitation (faible consommation d'énergie) avec utilisation du réacteur IOR (93% et 93,5%) par rapport au réacteur STR classique (90,10% et 92,7%) et cela en présence respectivement de catalyseur hétérogène et homogène.

Dans le cas de vitesses d'agitation plus élevées (consommation d'énergie élevée), le rendement en biodiesel atteint par le système conventionnel est légèrement supérieur à celui du réacteur oscillant lors de l'utilisation du catalyseur hétérogène (94,42% vs 96%), alors que l'inverse a été observé lors de l'utilisation de catalyseur homogène (95% contre 94,42%). Néanmoins, cette légère amélioration du rendement en biodiesel à grande vitesse est compensée par l'augmentation des coûts de production rendant ainsi les basses vitesses plus rentables. Les propriétés du biodiesel obtenu sont en accord avec les normes ASTM.

En fin et selon les résultats obtenus, on peut dire que la nouvelle conception du réacteur IOR a améliorée la surface de contact, ce qui le rend plus efficace et plus rentable que le réacteur STR conventionnel.

En perspectives, nous proposons d'élargir notre étude à d'autres variétés de noyaux de dattes du large patrimoine phoenicicole algérien.



CONCLUSION

Concernant le dispositif il est possible d'améliorer son rendement par rapport à la réaction de transestérification et cela par introduction de déflecteurs à l'intérieur du tube de réaction.

Aussi, il est intéressant d'optimiser le rendement du biodiesel en appliquant des méthodes numériques et d'établir des plans d'expériences.

Aussi, il serait intéressant d'optimiser le rendement du biodiesel en appliquant des méthodes numériques et de travailler avec le plan d'expérience.

Par ailleurs dans une perspective d'une économie circulaire, il serait complémentaire de valoriser le produit secondaire issu de la transestérification: le glycérol en explorant les possibles voies de valorisation cosmétiques et énergétiques.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- A. Anwar, A. G. (2016). Challenges and opportunities of enhancing cold flow properties of biodiesel via heterogeneous catalysis. *Fuel* , 173, 189–208.
- A.A. Refaat, S. S. (2008). Optimum reaction time, performance and exhaust Emissions of Biodiesel Produced by Microwave Irradiation. *International Journal of Environmental Science & Technology* , 5, 315-322.
- A.A. Vertes, N. Q. (2010). *Biomass To Biofuels*. Wiels, US.
- A.E. Atabani, A. S. (2012). A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. *Renew. Sustain. Energy Rev.* , 16 , 2070–2093.
- AA Refaat, A. N. (2008). Production optimization and quality assessment of biodiesel from waste vegetable oil. *Int J Environ Sci Technol* , 5, 75-82.
- Abdelrahman B. Fadhil, A. I. (2015). Ethanolysis of fish oil via optimized protocol and purification by dry washing of crude ethyl esters. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* , 000, 1-13.
- Abdelrahman B. Fadhil, A. M. (2016). Potassium acetate supported on activated carbon for transesterification of new non-edible oil, bitter almond oil. *Fuel* , 170, 130-140.
- Abdelrahman B. Fadhil, A. M.-T. (2016). Biodiesel production from *Silybum marianum* L. seed oil with high FFA content using sulfonated carbon catalyst for esterification and base catalyst for transesterification. *Energy Conversion and Management* , 108, 255-265.
- Abdul Hai, G. B. (2019). Date seeds biomass-derived activated carbon for efficient removal of NaCl from saline solution. *Process Safety and Environmental Protection* , 129, 103-111.
- Abebe K. Endalew, Y. K. (2011). Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils. *biomasse and bioenergy* , 35, 3787-3809.
- Abrar Inayat, M. S. (2012). Heat integration modeling of hydrogen production from date seeds via steam gasification. *International Journal of Hydrogen Energy* , 46, 30592-30605.
- Abukhadra MR, M. M.-S. (2020). Effective transformation of waste sunflower oil into biodiesel over novel K⁺ trapped clay nanotubes (K⁺/KNTs) as a heterogeneous catalyst; responsesurface studies. *Microporous Mesoporous Mater* , 306, 110465.
- Acharya DP, H. P. (2012). Progress in microemulsion characterization. *Curr Opin Colloid Interface Sc* , 17, 274–780.
- Adetola E. Ogungbenro, D. V.-A.-Z. (2017). Activated carbon from date seeds for CO₂ capture applications . *Energy Procedia* , 114 , 2313 – 2321.
- Ahmad AL, Y. N. (2011). Microalgae as a sustainable energy source for biodiesel production: a review. *Renew Sustain Energy Rev* , 15, 584-593.
- Ahmed Boulal. (2017). *Contribution à l'étude de la microflore des dates conservées par des méthodes traditionnelles (Btana), et valorisation des dattes de faible valeur marchande*. Université d'Oran 1: These Doctorat.

- Ahmed El Nemr, A. K.-S. (2008). Treatment of wastewater containing toxic chromium using new activated carbon developed from date palm seed. *Journal of Hazardous Materials* , 152, 263–275.
- Ahmed, M. J. (2016). Preparation of activated carbons from date (*Phoenix dactylifera* L.) palm stones and application for wastewater treatments: Review. *Process Safety and Environment Protection* , 102, 168-182.
- Akeria MR, F. M. (2014). Influence of different factors on the stability of biodiesel: a review. *Renew Sustain Energy Rev* , 30, 154-163.
- Alhassan FH, Y. R. (2013). Production of biodiesel from mixed waste vegetable oils using Ferric hydrogen sulphate as an effective reusable heterogeneous solid acid catalyst. *Appl Catal A: Gen* , 456, 182–187.
- Almerindo GI, P. L. (2011). Magnesium oxide prepared via metal–chitosan complexation method: application as catalyst for transesterification of soybean oil and catalyst deactivation studies. *J Power Sources* , 196, 8057–8063.
- Alok Patel, N. A. (2017). Assessment of fuel properties on the basis of fatty acid profiles of oleaginous yeast for potential biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* , 77, 604–616.
- Alptekin E, C. M. (2012). Evaluation of leather industry wastes as a feedstock for biodiesel production. *Fuel* , 95, 214–220.
- Amit, S. (2012). *Biodiesel Production and Properties*. Amritsar, Amritsar College of Engineering and Technology, Amritsar, India: Edition Royal Society of Chemistry (RSC).
- Anietie O. Etim, E. B. (2018). Potential of Ripe Plantain Fruit Peels as an Ecofriendly Catalyst for Biodiesel Synthesis: Optimization by Artificial Neural Network Integrated with Genetic Algorithm. *Sustainability* , 10, 707.
- Asghar Molaei Dehkordi, M. G. (2012). Transesterification of waste cooking oil to biodiesel using Ca and Zr mixed oxides as heterogeneous base catalysts. *Fuel Processing Technology* 97 (2012) 45–51 , 97, 45-51.
- Asmare, M. G. (2014). Synthesis and characterization of biodiesel from castor bean as alternative fuel for diesel engine. *Am. J. Energy Eng.* , 2, 1-15.
- Atabani AE, M. S. (2018). Valorization of spent coffee grounds recycling as a potential alternative fuel resource in Turkey: An experimental study. *J Air Waste Manag Assoc* , 68, 196–214.
- Atabani AE, S. A. (2012). A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. *Renew Sustain Energy Rev* , 16, 2070-2093.
- Atabani AE, S. S. (2019). Integrated valorization of waste cooking oil and spent coffee grounds for biodiesel production: Blending with higher alcohols, FT–IR, TGA, DSC and NMR characterizations. *Fuel* , 244, 419–430.
- B. Karmakar, G. H. (2019). Progress and future of biodiesel synthesis : Advancements in oil extraction and conversion technologies. *Energy Convers. Manag.* , 182, 307-339.
- Badday AS, A. A.-T. (2013). Optimization of biodiesel production process from *Jatropha* oil using supported heteropolyacid catalyst and assisted by ultrasonic energy. *Renew Energy* , 50, 427–432.

- Basumatary B, B. S. (2021). Waste Musa paradisiaca plant : An efficient heterogeneous base catalyst for fast production of biodiesel. *J Clean Prod* , 305, 127089.
- Behzadi S, F. M. (2009). Production of biodiesel using a continuous gas – liquid reactor. *Bioresour Technol* , 100, 683-689.
- Berchmans HJ, H. S. (2008). Biodiesel production from crude Jatropha curcas L. seed oil with a high content of free fatty acids. *Bioresour Technol* , 99, 1716–1721.
- Berna, H. (2009). Transestérification des huiles végétales par l'éthanol en conditions douces par catalyses hétérogènes acide et basique. *These doctorat* . UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1, France.
- Betiku E, A. S. (2014). Modeling and optimization of Thevetia peruviana (yellow oleander) oil biodiesel synthesis via Musa paradisiacal (plantain) peels as heterogeneous base catalyst: a case of artificial neural network vs. response surface methodology. *Ind Crops Prod* , 53, 314-22.
- Birla A, S. B. (2012). Kinetics studies of synthesis of biodiesel from waste frying oil using a heterogeneous catalyst derived from snail shell. *Bioresour Technol* , 106, 95–100.
- Biswas S, M. P. (2014). Studies on co-cracking of jatropha oil with bagasse to obtain liquid, gaseous product and char. . *Renew Energy* , 63, 308-316.
- Boey PL, M. G. (2009). Biodiesel production via transesterification of palm olein using waste mud crab (*Scylla serrata*) shell as a heterogeneous catalyst. *Bioresour Technol* , 100, 6362–6368.
- Boey PL, M. G. (2011). Utilization of waste cockle shell (*Anadara granosa*) in biodiesel production from palm olein: optimization using response surface methodology. *Fuel* , 90, 2353–2358.
- Boro J, T. A. (2011). Solid oxide derived from waste shells of turbonilla striatula as a renewable catalyst for biodiesel production. *Fuel Process Technol* , 92, 2061–2067.
- Buelguedj, M. (2002). les ressources génétiques du palmier dattier caractéristiques des cultivars de dattier dans les palmeraies du Sud-Est Algérien. *Revue annuelle de l'INRAA N°1* , pp. 28-289.
- C. Sronsri, W. S.-y. (2020). Optimization of biodiesel production using magnesium pyrophosphate. *Chemical Engineering Science* , 226, 115884.
- Çağlar, E. (2007). Biodiesel Production Using Co-solvent, in: B. Abstr. Eur. Congr. Chem. Eng. Copenhagen .
- Canakci M, V. G. (2001). Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. *Trans Am Soc Agric Eng* , 44, 1429–1436.
- Cerveró JM, Á. J. (2014). Novozym, 435-catalyzed synthesis of fatty acid ethyl esters from soybean oil for biodiesel production. *Biomass Bioenergy* , 61, 131–137.
- Chattopadhyay S, S. R. (2013). Development of a novel integrated continuous reactor system for biocatalytic production of biodiesel. *Bioresour Technol* , 147, 395–400.
- Chen CL, H. C. (2012). Biodiesel synthesis via heterogeneous catalysis using modified strontium oxides as the catalysts. *Bioresour Technol* , 113, 8–13.
- Chinmoy Baroi, E. K. (2009). biodiesel production from curcas oil using potassium carbonate as an unsupported catalyst. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* , 7, 1-17.

- Cho YB, S. G. (2010). High activity of acid-treated quail eggshell catalysts in the transesterification of palm oil with methanol. *Bioresour Technol* , 101, 8515-8519.
- Chouhan APS, S. A. (2013). Biodiesel production from *Jatropha curcas* L. oil using *Lemna perpusilla* Torrey ash as heterogeneous catalyst. *Biomass Bioenergy* , 55, 386-9.
- Chung K-H, K. J.-Y. (2009). Biodiesel production by transesterification of duck tallow with methanol on alkali catalysts. *Biomass Bioenergy* , 33, 155–158.
- Correia LM, S. R.-C. (2014). Characterization of calcium oxide catalysts from natural sources and their application in the transesterification of sunflower oil. *Bioresour Technol* , 151, 207–213.
- D.M. Marinkovic, M. S. (2016). Calcium oxide as a promising heterogeneous catalyst for biodiesel production: current state and perspectives. , *Renew. Sustain. Energy Rev.* , 56, 1387–1408.
- D.Y.C. Leung, Y. G. (2006). Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production. *Fuel Processing Technology* , 87, 883 – 890.
- Dan Bahadur Pal, A. S. (2021). Low-cost biochar adsorbents prepared from date and delonix regia seeds for heavy metal sorption. *Bioresour Technol* , 339, 125606.
- Darnoko D. and Cheryan M. (2000). Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor. *Journal of the American Oil Chemists' Society* , 77, 1263-1267.
- Demirbas A., D. (2009). Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Convers Manag* , 50, 14-34.
- Dhawane SH, K. T. (2016). Parametric effects and optimization on synthesis of iron (II) doped carbonaceous catalyst for the production of biodiesel. *Energy Convers Manag* , 122, 310-320.
- Di Serio, M. T. (2008). Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production. *Energy & Fuels* , 22, 207–217.
- Dias JM, A.-F. M. (2008). Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality. *Fuel* , 87, 3572–3578.
- Djaafri M, K. S. (2019). Bioconversion of dried leaves from algerian date palm (*Phoenix dactylifera* L.) to biogas by anaerobic digestion. *Int J Eng Res. Africa* , 41, 131-144.
- Djaafri M, K. S. (2020). Enhanced Methane Production from Dry Leaflets of Algerian Date Palm (*Phoenix dactylifera* L.) Hmira Cultivar, by Alkaline Pretreatment. *Waste Biomass Valorization* , 11, 2661-2671.
- Djerbi, M. (1994). *Précis de phoeniciculture*. FAO.
- Domingues C, C. M. (2013). Vanadium phosphate catalysts for biodiesel production from acid industrial by-products. *J Biotechnol* , 164, 433–440.
- E. Elnajjar, M. M.-O. (2021). Experimental investigations of bio-syngas production using microwave pyrolysis of UAE'S palm date seed pits,. *Fuel* , 303, 121348.
- E.F. Aransiola, T. O.-O. (2014). A review of current technology for biodiesel production: State of the art,. *biomasse and bioenergy* , 61, 276-297.

- Eimad dine Tariq Bouhlali, C. A. (2017). Phytochemical compositions and antioxidant capacity of three date (*Phoenix dactylifera* L.) seeds varieties grown in the South East Morocco. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences* , 16, 350-357.
- El- Naggar, E. A. (2016). Physicochemical Characteristics of Tiger Nut Tuber (*Cyperus esculentus* Lam) Oil. 6, 1003–1011.
- Eriola Betiku, ., A. (2017). Two-Step Conversion of Neem (*Azadirachta indica*) Seed Oil into Fatty Methyl Esters Using a Heterogeneous Biomass-Based Catalyst: An Example of Cocoa Pod Husk. *Energy Fuels* , 6, 6182-6193.
- Eriola Betiku, A. M. (2016). Banana peels as a biobase catalyst for fatty acid methyl esters production using Napoleon's plume (*Bauhinia monandra*) seed oil: A process parameters optimization study. *Energy* , 103, 797-798.
- Eriola Betiku, S. O. (2014). Modeling and optimization of *Thevetia peruviana* (yellow oleander) oil biodiesel synthesis via *Musa paradisiacal* (plantain) peels as heterogeneous base catalyst: A case of artificial neural network vs.response surface methodology. *Industrial Crops and Prod* , 53, 314-322.
- Espiard, E. (2002). *Introduction à la transformation industrielle des fruits*. France: Ed.Tech et Doc-Lavoisier.
- Estanove, P. (1990). Note technique: Valorisation de la datte . In *Options méditerranéennes, série A, N°11. Systèmes agricoles oasiens* , pp. 301-318.
- Euripedes G. Silveira Junior, V. H.-L. (2019). Biodiesel production from heterogeneous catalysts based K_2CO_3 supported on extruded $\gamma-Al_2O_3$. *Fuel* , 241, 311–318.
- Ezebor F, K. M. (2014). Oil palm trunk and sugarcane bagasse derived heterogeneous acid catalysts for production of fatty acid methyl esters. *Energy* , 70, 493-503.
- F. Su, C. P.-L.-J. (2016). Biodiesel production from woody oil catalyzed by *Candida rugosa* lipase in ionic liquid, *Renew. Energy* , 90, 329-335.
- Fabiyi M.E., S. R. (2000). Photocatalytic mineralisation of methylene blue using buoyant TiO_2 -coated polystyrene beads. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* , 132, 121-128.
- Fadhil AB, A. L. (2013). Alkaline-catalyzed transesterification of *Silurus triostegus* Heckel fish oil: optimization of transesterification parameters. *Renew Energy* , 60, 481–488.
- Fadhil AB, A. W. (2014). Transesterification of mustard (*Brassica nigra*) seed oil with ethanol: Purification of the crude ethyl ester with activated carbon produced from de-oiled cake. *Energy Convers Manag* , 77, 495-503.
- Fahmi Othmana, A. A. (2017). Green fuel as alternative fuel for diesel engine: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* , 80, 694-709.
- Feng-Jiao Li, H.-Q. L.-G. (2015). Waste carbide slag as a solid base catalyst for effective synthesis of biodiesel via transesterification of soybean oil with methanol. *Fuel Processing Technology* , 131, 421-429.
- Fiego, D. M. (2016). Calculating the iodine value for Italian heavy pig subcutaneous adipose tissue from fattyacid methyl ester profiles. *Meat Sci.* , 122, 132-138.
- Folayan AJ, A. P. (2019). Experimental investigation of the effect of fatty acids configuration, chain

length, branching and degree of unsaturation on biodiesel fuel properties obtained from lauric oils, high-oleic and high-linoleic vegetable oil biomass. *Energy Rep* , 5, 793-806.

Folayan AJ, A. P. (2019). Experimental investigation of the effect of fatty acids configuration, chain length, branching and degree of unsaturation on biodiesel fuel properties obtained from lauric oils, high-oleic and high-linoleic vegetable oil biomass. *Energy Reports* , 5, 793–806.

Francis Ezebor, M. K. (2014). Esterification of oily-FFA and transesterification of high FFA waste oils using novel palm trunk and bagasse-derived catalysts. *Energy Conversion and Management* , 88, 1143-1150.

Frascari D, Z. M. (2009). Optimization of mechanical agitation and evaluation of the mass-transfer resistance in the oil transesterification reaction for biodiesel production. *Ind Eng Chem Res* , 16, 7540-7549.

G. Chen, R. S. (2015). Biodiesel production from palm oil using active and stable K doped hydroxyapatite catalysts. *Energy Convers. Manage.* , 98, 463–469.

G. Guan, K. K. (2009). Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using acid catalysts in the presence of dimethyl ether. *Fuel* , 88, 81-86.

G. Knothe, J. V. (2005). *The Biodiesel Handbook*. AOCS Press.

G.B. Shinde, V. S. (2011). Transesterification by Reactive Distillation Distillation for Synthesis and Characterization of Biodiesel, in: Dr. Margarita Stoytcheva (Ed.), Biodiesel Feed. Process. . *Technol., InTech* , 29.

G.N. Tiwari, R. M. (2011). *Advanced Renewable Energy Sources*. RSC.

García-Sancho C, M.-T. R.-R.-G.-L.-T. (2011). Niobium-containing MCM-41 silica catalysts for biodiesel production. *Appl Catal B: Environ* , 108, 161–167.

Gebresilassie Asnake Ewunie, O. I. (2021). Characterizing the potential and suitability of Ethiopian variety *Jatropha curcas* for biodiesel. *production: Variation in yield and physicochemical properties of oil across different growing areas Energy Reports* , 7, 439–452.

George Anastopoulos, Y. Z. (2009). Transesterification of Vegetable Oils with Ethanol and Characterization of the Key Fuel Properties of Ethyl Esters. *Energies* , 2, 362-376.

Giakoumis, E. ., (2013). A statistical investigation of biodiesel physical and chemical properties, and their correlation with the degree of unsaturation. *Renew Energy* , 50, 858-878.

Gupta AR, R. V. (2018). Waste cooking oil and waste chicken eggshells derived solid base catalyst for the biodiesel production: Optimization and kinetics. *Waste Manag* , 79, 169–178.

H. Haziratul Mardhiah, H. C. (2017). A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* , 67, 1225-1236.

H. Mohr, J. W. (2015). Projection of world fossil fuels by country. *fuel* , 141, 120-135.

H.M. Habib, W. I. (2009). Nutritional quality evaluation of eighteen date pit varieties. *60*, 99-111.

Hamza Ourradi, S. E. (2021). Proximate composition of polyphenolic, phytochemical, antioxidant activity content and lipid profiles of date palm seeds oils (*Phoenix dactylifera* L.). *Journal of*

Agriculture and Food Research 6 () 100217. , 6, 100217.

Hariprasath P, S. S. (2019). Comparative analysis of cashew and canola oil biodiesel with homogeneous catalyst by transesterification method . *Mater Today Proc* , 16, 1357-1362.

Harvey A.P., M. M. (2003). Process intensification of biodiesel production using a continuous oscillatory flow reactor. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* , 78, 338-341.

Hayyan A, A. M. (2011). Reduction of high content of free fatty acid in sludge palm oil via acid catalyst for biodiesel production. . *Fuel Process Technol* , 92, 920–924.

Hayyan A, M. F.-Z. (2011). Ethanesulfonic acid-based esterification of industrial acidic crude palm oil for biodiesel production. *Bioresour Technol* , 102, 9564–9570.

Ho WWS, N. H. (2014). Evaluation of palm oil mill fly ash supported calcium oxide as a heterogeneous base catalyst in biodiesel synthesis from crude palm oil. *Energy Convers Manag* , 88, 1167-1678.

Hu S, W. Y. (2011). Utilization of waste freshwater mussel shell as an economic catalyst for biodiesel production. *Biomass Bioenergy* , 35, 3627–3635.

Hyun Kyu Suh, C. S. (2016). A review on atomization and exhaust emissions of a biodiesel-fueled exhaust emissions of a biodiesel-fueled compression ignition engine. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* , 58, 1601-1620.

I. Reyes, G. C. (2012). Novel sequential batchmembrane reactor to increase fatty acid methyl esters quality at low methanol to oil molarratio. *Chem. Eng. J.* , 197, 459-467.

Islam A, T.-Y. Y. (2013). Studied on design of heterogeneous catalysts for biodiesel production. *Process Safe Environ* , 91, 131-144.

J. Saleh, A. T. (2010). Glycerol removal from biodiesel using membrane separation technology. *Fuel* , 89, 2260–2266.

J. Saleh, A. T. (2010). Glycerol removal from biodiesel using membrane separation technology. *Fue* , 89, 2260–2266.

J.P. da Costa Evangelista, A. G. (2016). Alumina supported potassium compounds as heterogeneous catalysts for biodiesel production: a review,. *Renew. Sustain.Energy Rev* , 59, 887–894.

Jairam S, K. P.-S. (2012). Ki-impregnated oyster shell as a solid catalyst for soybean oil transesterification. *Bioresour Technol* , 104, 329-335.

Jayasinghe P, H. K. (2012). A review of bio-oils from waste biomass: focus on fish processing waste. *Renewable Sustainable Energy Rev* , 16, 798–821.

Jeon H, K. D. (2013). Synthesis of mesoporous MgO catalyst templated by a PDMS–PEO comb-like copolymer for biodiesel production. *Fuel Process Technol* , 116, 325–31.

JM. Marchetti. (2010). *Biodiesel production technologies*. New York: Nova science publisher, Inc. 1st ed.

JM. Marchetti, J. (2013). Influence of economical variables on a supercritical biodiesel production process. *Energy Convers Manag* , 75, 658–663.

- JM. Marchetti, M. V. (2007). Possible methods for biodiesel production. *Renew Sustain Energy Rev* , 11, 1300–1311.
- John Kanayo Chukwu Nduka, P. O. (2021). Effect of heating time on the physicochemical properties of selected vegetable oils. *Arabian Journal of Chemistry* , 14, 10306.
- John Kanayo Chukwu Nduka, P. O. (2021). Effect of heating time on the physicochemical properties of selected vegetable oils. *Arabian Journal of Chemistry* , 14, 10306.
- John M, A. M.-H. (2021). Techno-economical and energy analysis of sunflower oil biodiesel synthesis assisted with waste gingerleaves derived catalysts. *Renew Energy* , 168, 815-828.
- Karabas, H. (2013). Biodiesel production from crude acorn (*Quercus frainetto* L.)oil: an optimisation process using the Taguchi method, *Renew. Energy* , 53, 384–388.
- Karavalakis G, A. G. (2010). Biodiesel production using tetramethyl- and benzyltrimethyl ammonium hydroxides as strong base catalysts. *Fuel Process Technol* , 91, 1585–1590.
- Karavalakis G, A. G. (2011). Tetramethylguanidine as an efficient catalyst for transesterification of waste frying oils. *Appl Energy* , 88, 3645–3650.
- Karmakar B, S. S. (2020). heterogeneous catalyzed two-step biodiesel production from *Pongamia pinnata* oil using methanol and 2-propanol. *J. Clean Prod.* , 255, 120313.
- Kawashima A, M. K. (2009). Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production. *Bioresour Technol* , 100, 696–700.
- Kazemian H, T. B. (2013). Biodiesel production using cesium modified mesoporous ordered silica as heterogeneous base catalyst. *Fuel* , 103, 719–724.
- Keera ST, E. S. (2011;). Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using alkaline catalyst. *Fuel* , 90, 42–47.
- Knothe G, R. L. (2017). Biodiesel fuels. *Prog Energy Combust Sci* , 58, 36–59.
- Koh MY, M. G. (2011). A review of biodiesel production from *Jatropha curcas* L. oil . *Renew Sustain Energy Rev* , 15, 2240–2251.
- Kondamudi N, M. S. (2011). Quintinite as a bifunctional heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis. *Appl Catal A: Gen* , 393, 36–43.
- Kouzu M, K. T. (2008). Active phase of calcium oxide used as solid base catalyst for transesterification of soybean oil with refluxing methanol. *Appl Catal A: Gen* , 334, 357-365.
- Kouzu M, T. M. (2010). Solid base catalysis of calcium oxide for a reaction to convert vegetable oil into biodiesel. *Adv Powder Technol* , 21, 488–494.
- Kozliak E, M. R. (2013). Noncatalytic cracking of jojoba oil to produce fuel and chemical by-products. *Ind Crop Prod* , 43, 386–392.
- Kumar R, R. K. (2011). Microwave assisted alkalicatalyzed transesterification of *Pongamia pinnata* seed oil for biodiesel production. *Bioresour Technol* , 102, 6617–6620.

- Leandro Marques Correia, R. M.-C. (2014). Characterization of calcium oxide catalysts from natural sources and their application in the transesterification of sunflower oil. *Bioresource Technology* , 151, 207-213.
- Lee, S. L. (2015). Transesterification of palm oil to biodiesel by using waste obtuse horn shell-derived catalyst. *Energy Conversion and Management* , 93, 282-288.
- Li Y, Q. F. (2012). Transesterification of soybean oil and analysis of bioproduct. *Food Bioprod Process* , 90, 135–140.
- Li Y, Z. X.-D.-G.-H. (2010). Solid superacid catalyzed fatty acid methyl esters production from acid oil. *Appl Energy* , 87, 2369–2373.
- Liu X, X. S. (2021). Highly active and durable Ca-based solid base catalyst for biodiesel production. *Fuel* 2021;302: Fuel , 302, 121094.
- Lotero, E. L. (2005). Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. *Ind. Eng. Chem. Res* , 44, 5353-5363.
- M. Balat. (2011). Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: a review. *Energy Convers Manag* , 52, 858-875.
- M. Surya Abadi Ginting, M. T. (2012). Alkaline in situ ethanolysis of *Jatropha curcas*. *Fuel* , 93, 82–85.
- M.A. Dubé, A. T. (2007). Biodiesel production using a membrane reactor. *Bioresour. Technol.* , 98, 639-647.
- M.E. Borges, L. D. (2012). Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* , 2012, 2839–2849.
- M.R. Avhad, J. M. (2015). A review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* , 50, 696–718.
- M.S. Rahman, S. K.-K.-M. (2007). Composition characterisation and thermal transition of date pits powders. *J. Food Eng* , 80, 1-10.
- Malpartida I, M.-T. P.-M. (2020). Semi-continuous mechanochemical process for biodiesel production under heterogeneous catalysis using calcium diglyceroxide. *Renew Energy* , 159, 117–126.
- Margaretha YY, P. H. (2012). Calcium oxide from *Pomacea* sp. shell as a catalyst for biodiesel production. *Int J Energy Environ Eng* , 3, 1–9.
- Martino Di Serio, R. T. (2008). Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production. *Energy & Fuels* , 22, 207–217.
- Mavakumba H, Y. R.-y. (2019). Enhanced biodiesel synthesis from palm fatty acid distillate and modified sulfonated glucose catalyst via an oscillation flow reactor system. *J Environ Chem Eng* , 7, 102993.
- Meeta Sharma a, A. A. (2012). Wood ash as a potential heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis. *Biomasse and Bioenergy* , 41, 94-106.
- Meher LC, D. V. (2006). Optimization of alkali-catalyzed transesterification of *Pongamia pinnata* oil for production of biodiesel. *Bioresour Technol* , 97, 1392–1397.

- Mehrez I, D. M. (2021). Influence of dilute acid, alkali and hydrothermal pretreatments on methane improvement from date palm waste “Takarbout” cultivar. *Biomass Convers Biorefnery* , 13, 2067-2077.
- Melero JA, B. L.-V. (2010). Biodiesel production from crude palm oil using sulfonic acid-modified mesostructured catalysts. *Chem Eng J* , 161, 323–331.
- Mengxing Su, R. ., (2013). Biodiesel production from hempseed oil using alkaline earth metal oxides supporting copper oxide as bi-functional catalysts for transesterification and selective hydrogenation. *Fuel* , 103, 398–407.
- Michal C, M. H. (2010). Relationships among flash point, carbon residue, viscosity and some impurities in biodiesel after ethanolysis of rapeseed oil. *Bioresour Technol* , 101, 7397-7401.
- Mittelbach M, S. S. (2003). The influence of antioxidants on the oxidation stability of biodiesel. *JAACS, J Am Oil Chem Soc* , 80, 817-823.
- Moina Athar, S. Z. (2020). A review of the feedstocks, catalysts, and intensification techniques for sustainable biodiesel production. *Journal of Environmental Chemical Engineering* , 8, 104523.
- N. Abas, A. K. (2015). Review of fossil fuels and future energy. *Futures* , 69, 31-49.
- N. Azcan, A. D. (2007). Alkali catalyzed transesterification of cottonseed oil by microwave irradiation. *Fuel* , 86, 2939-2644.
- N. De Lima Da Silva, C. S. (2010). Biodiesel production from integration between reaction and separation system: Reactive distillation process. *Appl. Biochem. Biotechnol.* , 161 , 245-254.
- Naeem MM, A.-S. E. (2021). One-pot conversion of highly acidic waste cooking oil into biodiesel over a novel bio-based bi-functional catalyst. *Fuel* , 283, 118914.
- Naik M, M. L. (2008). Production of biodiesel from high free fatty acid Karanja (*Pongamia pinnata*) oil. *Biomass Bioenergy* , 32, 354–357.
- Nair P, S. B. (2012). Synthesis of biodiesel from low Ffa waste frying oil using calcium oxide derived from mereterix as a heterogeneous catalyst. *J Cleaner Prod* , 29, 3082–3090.
- Nakatani N, T. H. (2009). Transesterification of soybean oil using combusted oyster shell waste as a catalyst. *Bioresour Technol* , 100, 1510-1513.
- Naksuk A, S. D. (2009). Microemulsion-based palm kernel oil extraction using mixed surfactant solutions. *Ind Crop Prod* , 30, 194–198.
- Naoko Ellis, F. G. (2008). "Monitoring biodiesel production (transesterification) using in situ viscosimeter. *Chemical Engineering Journal* , 138 , 200–206.
- Naureen R, T. M. (2015). Synthesis, spectroscopic and chromatographic studies of sunflower oil biodiesel using optimized base catalyzed methanolysis. *Saudi J Biol Sci* , 22, 332–339.
- Ngo TP, L. A. (2013). Efficient transformation of grease to biodiesel using highly active and easily recyclable magnetic nanobiocatalyst aggregates. *Bioresour Technol* , 145, 233–239.
- Nguyen T, D. L. (2010). Biodiesel production via peanut oil extraction using diesel-based reverse-micellar microemulsions. *Fuel* , 89, 2285–2291.

- Obadiah A, S. G. (2012). Biodiesel production from palm oil using calcined waste animal bone as catalyst. *Bioresour Technol* , 116, 512–516.
- Ofori-Boateng C, L. K. (2013). The potential of using cocoa pod husks as green solid base catalysts for the transesterification of soybean oil into biodiesel: effects of biodiesel on engine performance. *Chem Eng J* , 220, 395-401.
- Olusegun D. Samuel, M. K. (2022). Performance comparison of empirical model and Particle Swarm Optimization & its boiling point prediction models for waste sunflower oil biodiesel, *Case Studies in Thermal Engineering*, 33, 101974.
- Ong LK, K. A. (2013). Transesterification of leather tanning waste to biodiesel at supercritical condition: kinetics and thermodynamics studies. *J Supercrit Fluid* , 75, 11–20.
- P. Cao, A. T. (2007). Effect of Membrane Pore Size on the Performance of a Membrane Reactor for Biodiesel Production. *Ind. Eng. Chem. Res.* , 46, 52-58.
- P. Cao, M. D. (2008). High-purity fatty acid methyl ester production from canola, soybean, palm, and yellow grease lipids by means of a membrane reactor. *Biomass and Bioenergy* , 32, 1028-1036.
- P. Cao, M. D. (2008). Methanol recycling in the production of biodiesel in a membrane reactor. *Fuel* , 87, 825–833.
- P.R. Gogate, A. K. (2009). A review of applications of cavitation in biochemical engineering/biotechnology. *Biochem. Eng. J.* , 44, 60-72.
- Patel A, B. V. (2013). Biodiesel production by esterification of free fatty acid over sulfated zirconia. *Renew Energy* , 51, 227–333.
- Peng-Lim Boeya, S. G. (2012). Catalysts derived from waste sources in the production of biodiesel using waste cooking oil. *Catalysis Today* , 190, 117–121.
- Predojevic, Z. J. (2008). . The production of biodiesel from waste frying oils: A comparison of different purification steps. *Fuel* , 87, 3522–3528.
- Ptasinski, K. (2016). *Efficiency of Biomass Energy* (First edition). John Wiley and Sons. Inc.
- Qadeer MU, A. M. (2021). Review of biodiesel synthesis technologies, current trends, yield influencing factors and economical analysis of supercritical process. *J Clean Prod* , 309, 127388.
- Qi DH, B. C. (2013). Combustion and emission characteristics of a direct injection compression ignition engine using rapeseed oil based micro-emulsions. *Fuel* , 107, 570–577.
- R. Shan, G. C. (2015). Porous CaO-based catalyst derived from PSS-induced mineralization for biodiesel production enhancement. *Energy conversion and management* , 106, 405-413.
- Ramachandran K, S. T. (2013). Recent developments for biodiesel production by ultrasonic assist transesterification using different heterogeneous catalyst: a review. *Renew Sustain Energy Rev* , 22, 410–408.
- Ramírez-Verduzco LF, R.-R. J.-J. (2012). Predicting cetane number, kinematic viscosity, density and higher heating value of biodiesel from its fatty acid methyl ester composition. *Fuel* , 91, 102-111.
- Rashtizadeh E, F. F. (2014). Synthesis and characterization of Sr₃Al₂O₆ nanocomposite as catalyst for biodiesel production. *Bioresour Technol* , 154, 32-37.

- Refaat, A. (2010). Different techniques for the production of biodiesel from waste vegetable oil. *Int. J. Environ. Sci. Tech.* , 7, 183-213.
- Reyero I, A. G. (2015). Kinetics of the NaOH-catalyzed transesterification of sunflower oil with ethanol to produce biodiesel. *Fuel Process Technol* , 129, 147-155.
- Rezaei R, M. M. (2013). Optimization of biodiesel production using waste mussel shell catalyst. *Fue* , 109, 534–541.
- RICHARD, R. (2011). Transestérification éthanolique d'huile végétale dans des microréacteurs : transposition du batch au continu. *Thèse doctorat* . Université de Toulouse,, France.
- Rodríguez-Guerrero JK, R. M. (2013). Production of biodiesel from castor oil using sub and supercritical ethanol: effect of sodium hydroxide on the ethyl ester production. *J Supercrit Fluids* , 83, 124–132.
- Rubio-Caballero JM, S.-G. J.-R.-T.-C.-A. (2013). Calcium zincate derived heterogeneous catalyst for biodiesel production by ethanolysis. *Fuel* , 105, 518-522.
- S. Baroutian, M. A. (2011). A packed bed membrane reactor for production of biodiesel using activated carbon supported catalyst. *Bioresour. Technol.* , 102, 1095-1102.
- S. Baroutian, M. A. (2010). Potassium hydroxide catalyst supported on palm shell activated carbon for transesterification of palm oil. *Fuel Process. Technol* , 91, 1378-1385.
- S. Sakthivel, S. H. (2013). Influence of Co-Solvent on the Production of Biodiesel in Batch and Continuous Process. *Int. J. Green Energy.* , 10, 876-884.
- S. Shafiee, E. T. (2009). When will fossil fuel reserves be diminished? *Energy Policy* , 39, 181-189.
- S.H. Shuit, K. L. (2010). Reactive extraction of *Jatropha curcas* L. Seed for production of Biodiesel: Process optimization study. *Environ. Sci. Technol.* , 44, 4361–4367 .
- S.M. Abdulkarim, K. L. (2005). Some physico-chemical properties of *Moringa oleifera* seed oil extracted using solvent and aqueous enzymatic methods. *Food Chemistry* , 93, 253–263.
- Samuel Erhigare Onoji, S. E. (2017). Transesterification of Rubber Seed Oil to Biodiesel over a Calcined Waste Rubber Seed Shell Catalyst: Modeling and Optimization of Process Variables 31, 6109. *Energy Fuels* , 31, 6109.
- Santiago-Torres N, R.-I. I. (2014). Sodium zirconate (Na₂ZrO₃) as a catalyst in a soybean oil transesterification reaction for biodiesel production. *Fuel Process Technol* , 120, 34-39.
- Santos ALF, M. D. (2010). Agroindustrial residues as low-price feedstock for diesel-like fuel production by thermal cracking . *Bioresour Technol* , ;101, 6157–6162.
- Saravanan S, N. G. (2012). Correlation for thermal NO_x formation in compression ignition (CI) engine fuelled with diesel and biodiesel. *Energy* , 42, 401- 410.
- Saryono, W. ,. (2020). Anti-inflammatory activity of date palm seed by downregulating interleukin-1b, TGF-b, cyclooxygenase-1 and -2: A study among middle age women. *Saudi Pharmaceutical Journal* , 28, 1014-1018.
- Saydut A, E. S. (2016). Process optimization for production of biodiesel from hazelnut oil, sunflower oil and their hybrid feedstock. *Fuel* , 183, 512–517.

- Shahbazi MR, K. B. (2012). Biodiesel production via alkali-catalyzed transesterification of Malaysian RBD palm oil – characterization, kinetics model. *J Taiwan Inst Chem Eng*, 43, 504–510.
- Sharma M, K. A. (2012). Wood ash as a potential heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis. *Biomass Bioenergy*, 41, 94-106.
- Sharma Y.C., B. S. (2008). Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. *Fuel*, 87, 2355–2373.
- Sharma YC, S. B. (2008). Development of biodiesel from karanja, a tree found in rural India. *Fuel*, 87, 1740-1742.
- Shobana R, V. S. (2021). Biodiesel production from Capparis spinosa L seed oil using calcium oxide as a heterogeneous catalyst derived from oyster shell. *Materials Today Proceedings*.
- Singh, D. S. (2021). A comprehensive review of physicochemical properties, production process, performance and emissions characteristics of 2nd generation biodiesel feedstock: Jatropha curcas. *Fuel*, 285, 119110-28.
- Siow Hwa Teo, U. R.-Y. (2014). Green nano-catalyst for methanolysis of non-edible Jatropha oil. *Energy Conversion and Management*, 87, 618–627.
- Sitepu EK, S. Y.-k. (2022). Homogenizer-intensified room temperature biodiesel production using heterogeneous palm bunch ash catalyst. *South African J Chem Eng*, 40, 240-245.
- Souf MD, G. B. (2017). Optimization of methyl ester production from waste cooking oil in a batch tri-orifice oscillatory baffled reactor. *Fuel Process Technol*, 167, 641-647.
- Suh HK, L. C. (2016). A review on atomization and exhaust emissions of a biodiesel-fueled compression ignition engine. *Renew Sustain Energy Rev*, 58, 1601-1620.
- Sun H, D. Y. (2010). Transesterification of sunflower oil to biodiesel on ZrO₂ supported La₂O₃ catalyst. *Bioresour Technol*, 101, 953–958.
- Supaporn P, Y. S. (2017). Optimization of a one-step direct process for biodiesel production from blended sewage sludge. *Korean J Chem Eng*, 34, 360-305.
- Suppalakpanya K, R. S. (2010). Production of ethyl ester from crude palm oil by two-step reaction with a microwave system. *Fuel*, 89, 2140–2144.
- Suryaputra W, W. I. (2013). Waste capiz (Amusium cristatum) shell as a new heterogeneous catalyst for biodiesel production. *Renew Energy*, 50, 795–799.
- Syahirah Yahya, S. K. (2020). Optimization of Biodiesel Production from Waste Cooking Oil Using Fe-Montmorillonite K10 by Response Surface Methodology. *Renewable Energy*, 157, 164-172.
- Syam AM, Y. R. (2012). Synthesis of Jatropha curcas oil-based biodiesel in a pulsed loop reactor. *Ind Crops Prod*, 37, 514–519.
- Thoai DN, T. C. (2017). A novel two-step transesterification process catalyzed by homogeneous base catalyst in the first step and heterogeneous acid catalyst in the second step. *Fuel Process Technol*, 168, 97-104.
- Tonetto GM, M. J. (2010). Transesterification of soybean oil over Me/Al₂O₃ (Me=Na, Ba, Ca, and K) catalysts and monolith K/Al₂O₃-cordierite. *Top Catal*, 53, 755–762.

- U. Rashid, F. A. (2008). Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil. *Fuel*, 87, 265-273.
- U. Rashid, M. I.-Y. (2013). Biodiesel from *Citrus reticulata* (mandarin orange) seed oil, a potential non-food feedstock. *Ind. Crops Prod.*, 45, 355-359.
- Uzun BB, K. M. (2012). Biodiesel production from waste frying oils: optimization of reaction parameters and determination of fuel properties. *Energy*, 44, 347-751.
- V. G. Gude, P. P.-G. (2013). Microwave energy potential for biodiesel production. *Sustain. Chem. Process.*, 5, 1-31.
- V. Lertsathapornsuk, R. P. (2008). Microwave assisted discontinuous biodiesel production from waste frying palm oil and its performance in a 100 kW diesel generator. *Fuel Process. Technol.*, 89, 1330-1336.
- V.B.V. Ivana B., B.-I. ' (2012). Biodiesel production from nonedible plant oils. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 16, 3621-3647.
- Vadery V, N. B. (2014). Room temperature production of jatropha biodiesel over coconut husk ash. *Energy*, 70, 588-94.
- Varma, R. (2001). Solvent-free accelerated organic syntheses using microwaves. *Pure Appl. Chem*, 73, 193-198.
- Viola E, B. A. (2012). Biodiesel from fried vegetable oils via transesterification by heterogeneous catalysis. *Catal Today*, 197, 185-190.
- Viriya Empikul N, K. P. (2010). Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalysts. *Bioresour Technol*, 101, 3765-3767.
- Wei Z, X. C. (2009). Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production. *Bioresour Technol*, 100, 2883-2885.
- Winayanuwattikun P, K. C. (2008). Potential plant oil feedstock for lipase-catalyzed biodiesel production in Thailand. *Biomass Bioenergy*, 32, 1279-1286.
- Y. Groisman, A. G. (2008). Continuous flow, circulating microwave system and its application in nanoparticle fabrication and biodiesel synthesis. *J. Phys. Chem. C*, 112, 8802-8808.
- Y.C. Sharma, B. S. (2008). Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. *Fuel*, 87, 2355-2373.
- Yang L, Z. A. (2009). Shrimp shell catalyst for biodiesel production. *Energy Fuels*, 23, 3859-3865.
- Yano Surya Pradana, A. H. (2017). Biodiesel production in a reactive distillation column catalyzed by heterogeneous potassium catalyst. *Energy Procedia*, 143, 742-747.
- Yao J, J. L. (2010). Low boiling point organic amine-catalyzed transesterification of cottonseed oil to biodiesel with trace amount of KOH as co-catalyst. *Fuel*, 89, 3871-3875.
- Z. Qiu, L. Z. (2010). Process intensification technologies in continuous biodiesel production. *Chem. Eng. Process.*, 49, 323-330.

Z. Zhao, Y. X. (2017). Reaction conditions of ultrasound-assisted production of biodiesel: A review. *Int. J. Energy Res.* , 41, 1081–1095.

Zailan Z, T. M. (2021). A review of sulfonic group bearing porous carbon catalyst for biodiesel production. *Renew Energy* , 175, 430-542.

Zainab Ibrahim Jibril, A. R. (2020). Phoenix dactylifera L. Seed Pretreatment for Oil Extraction and Optimization Studies for Biodiesel Production Using Ce-Zr/Al-MCM-41 Catalyst. *Catalysts* , 10, 764-783.

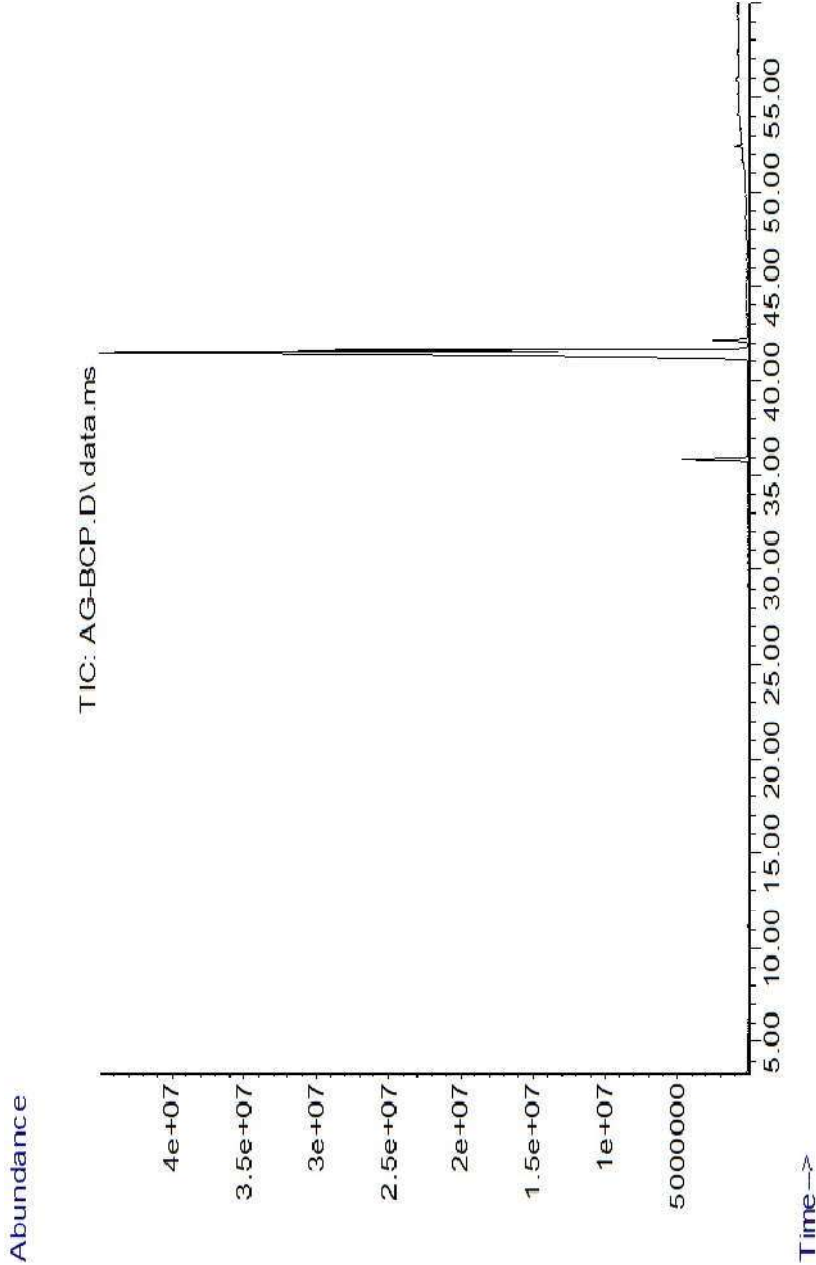
Zhang Y, W. W.-T.-F. (2014). Biodiesel production via esterification of oleic acid catalyzed by chlorosulfonic acid modified zirconia. *Appl Energy* , 116, 191–198.

Zulqarnain, Y. M. (2021). Solvent extraction and performance analysis of residual palm oil for biodiesel production: Experimental and simulation study. *J Environ Chem Eng* , 9, 105519.

ANNEXE

ANNEXE

Résultat d'analyse du Biodiesel par GC.MS



Chromatogramme du Biodiesel produit

Identification

Library Search Report

Data Path : \\Gc3-pc\HPCHEM\1\DATA\
Data File : AG-BCP.D
Acq On : 27 Feb 2020 11:22 (#1); 27-02-2020 11:22:19 (#2)
Operator :
Sample : FORMATION 2019 ADRAR
Misc :
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\NIST02.L Minimum Quality: 0

Unknown Spectrum: Apex
Integration Events: Chemstation Integrator - autoint1.e

Pk#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
1	35.907	4.23	C:\Database\NIST02.L			
			Hexadecanoic acid, methyl ester	100708	000112-39-0	93
			Hexadecanoic acid, methyl ester	100711	000112-39-0	93
2	41.456	69.20	C:\Database\NIST02.L			
			9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester	114386	000112-63-0	99
			9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester	114387	000112-63-0	99
3	41.599	21.73	C:\Database\NIST02.L			
			11-Octadecenoic acid, methyl ester	115447	052380-33-3	99
			9-Octadecenoic acid, methyl ester, (E)-	115459	001937-62-8	99
4	42.182	2.29	C:\Database\NIST02.L			
			9-Octadecenoic acid, methyl ester	115431	002462-84-2	99
			Octadecanoic acid, methyl ester	116666	000112-61-8	99
5	48.704	0.17	C:\Database\NIST02.L			
			Octadecanoic acid, methyl ester	116665	000112-61-8	97
			Octadecanoic acid, methyl ester	116657	000112-61-8	96
6	51.670	-0.17	C:\Database\NIST02.L			
			Eicosanoic acid, methyl ester	130939	001120-28-1	89
			Nonadecanoic acid, 11-methyl-ester	130961	055334-33-3	70
6	51.670	-0.17	C:\Database\NIST02.L			
			Eicosanoic acid, methyl ester	130935	001120-28-1	62
			Z,Z-10,12-Hexadecadien-1-ol acetat	106298	1000130-89-5	56
			1,5,9,13-Tetradecatetraene	49291	051487-38-8	42
			Cyclododecyne	31957	001129-90-4	42

Identification

7	52.436	0.49	C:\Database\NIST02.L Docosanoic acid, methyl ester	142869	000929-77-1	97
			Docosanoic acid, methyl ester	142872	000929-77-1	97
			Docosanoic acid, methyl ester	142873	000929-77-1	95
8	53.533	0.62	C:\Database\NIST02.L Decanoic acid, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-dodecafluoroheptyl ester	167644	018770-61-1	17
			Perseitol heptaacetate	169019	019147-10-5	9
			Pregn-16-ene-11,14,18,20-tetrol, 3,9-epoxy-3-methoxy-, 11,20-diacetate, (3.alpha.,5.beta.,11.alpha.,14.beta.,20R)-	167017	038774-56-0	9
9	53.756	0.15	C:\Database\NIST02.L Cyclopropane carboxamide, 2-cyclopropyl-2-methyl-N-(1-cyclopropylethyl)-	60920	331416-19-4	49
			17-(1,5-Dimethylhexyl)-10,13-dimethylhexadecahydrocyclopenta[a]phenanthrene-3,5,6-triol	160347	1000211-20-2	49
			Oxonin, 4,5,6,7-tetrahydro-, (Z,Z)	10222	017123-56-7	47
10	54.099	0.41	C:\Database\NIST02.L 11,13-Eicosadienoic acid, methyl ester	129034	056599-57-6	96
			8,11-Eicosadienoic acid, methyl ester	129032	056599-56-5	91
			1,E-11,Z-13-Octadecatriene	87364	080625-36-1	90
11	55.139	0.58	C:\Database\NIST02.L 1,3,12-Nonadecatriene	95828	1000131-11-1	47
			Heneicosanoic acid, 18-propyl-, methyl ester	152022	055334-67-3	38
			E,Z-1,3,12-Nonadecatriene	95830	1000131-11-3	35
12	55.951	0.31	C:\Database\NIST02.L 9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, 2-hydroxy-1-(hydroxymethyl)ethyl ester	142780	003443-82-1	55
			D-Glucitol, 1,3:2,4-bis-O-(phenylene)-, diacetate	163404	074842-25-4	25
			1,3,5,7-Tetrazocine, octahydro-1,3,5,7-tetranitro-	115598	002691-41-0	17

DEFAULT.M Wed Jul 22 14:58:56 2020

Surface

Area Percent Report

Data Path : \\Gc3-pc\HPCHEM\1\DATA\
Data File : AG-BCP.D
Acq On : 27 Feb 2020 11:22 (#1); 27-02-2020 11:22:19 (#2)
Operator :
Sample : FORMATION 2019 ADRAR
Misc :
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e
Integrator: ChemStation 6890 Scale Mode: Large solvent peaks clipped

Method : C:\msdchem\1\METHODS\DEFAULT.M
Title :

Signal : TIC: AG-BCP.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	35.907	5634	5707	5761	BB 2	4547546	290991123	6.11%	4.225%
2	41.456	6563	6678	6690	BV 3	43209448	4765598523	100.00%	69.199%
3	41.599	6690	6703	6763	VB 2	30935481	1496608520	31.40%	21.732%
4	42.182	6772	6805	6852	BB 5	2484783	157936952	3.31%	2.293%
5	48.704	7889	7946	7983	BB 5	147973	11394367	0.24%	0.165%
6	51.670	8029	8465	8522	BV 5	129482	-11774881	-0.25%	-0.171%
7	52.436	8522	8599	8620	VV 4	580944	33723564	0.71%	0.490%
8	53.533	8620	8791	8813	VV 4	122575	42512004	0.89%	0.617%
9	53.756	8813	8830	8858	VV 4	75104	10202641	0.21%	0.148%
10	54.099	8858	8890	8928	VV 4	206631	28357410	0.60%	0.412%
11	55.139	8928	9072	9102	VB 4	169542	39781390	0.83%	0.578%
12	55.951	9155	9214	9267	BV 4	235425	21471893	0.45%	0.312%

Sum of corrected areas: 6886803507
Signal : AG-BCP.D\CC11A.CH

peak #	R.T. min	Start min	End min	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
--------	----------	-----------	---------	-------	-------------	------------	--------------	------------

No peaks were detected using the method integration parameters!

DEFAULT.M Wed Jul 22 14:58:48 2020

Resultat d'analyse du catalyseur par BET

3Flex 1.02	3Flex Version 1.02 Serial # 170 Unit 1 Port 3	
------------	--	--

Sample: CND 800

Operator: Fiza

Submitter: Khelafi (Prof Dr Taufiq-FS)

File: C:\3Flex\data\examples\Run analysis\000-502.SMP

Started: 1/12/2016 2:51:53 PM	Analysis Adsorptive: N2
Completed: 2/12/2016 12:25:02 PM	Analysis Bath Temp.: 77.275 K
Report Time: 5/12/2016 3:54:40 PM	Thermal Correction: No
Sample Mass: 0.1539 g	Warm Free Space: 16.0019 cm ³ Entered
Cold Free Space: 58.4118 cm ³	Equilibration Interval: 10 s
Low Pressure Dose: None	Sample Density: 1.000 g/cm ³
Automatic Degas: Yes	

Sample Prep: Stage	Temperature (°C)	Ramp Rate (°C/min)	Time (min)
1	90	10	60
2	150	10	600

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at P/Po = 0.268977149: 2.9279 m²/g

BET Surface Area: 2.9481 m²/g

Pore Volume

Single point adsorption total pore volume of pores

less than 842.856 Å radius at P/Po = 0.988500000: 0.157626 cm³/g

Single point desorption total pore volume of pores

less than 919.996 Å radius at P/Po = 0.989478096: 0.172931 cm³/g

Pore Size

Adsorption average pore diameter (4V/A by BET): 2,138.6559 Å

Desorption average pore diameter (4V/A by BET): 2,346.3169 Å

3Flex 1.02	3Flex Version 1.02 Serial # 170 Unit 1 Port 1	
------------	--	--

Sample: CND 900

Operator: Fiza

Submitter: Khelafi (Prof Dr Taufiq-FS)

File: C:\3Flex\data\examples\Run analysis\000-501.SMP

Started: 1/12/2016 2:51:53 PM Completed: 2/12/2016 12:25:02 PM Report Time: 5/12/2016 3:51:19 PM Sample Mass: 0.1906 g Cold Free Space: 59.6294 cm ³ Low Pressure Dose: None Automatic Degas: Yes	Analysis Adsorptive: N2 Analysis Bath Temp.: 77.275 K Thermal Correction: No Warm Free Space: 16.2980 cm ³ Measured Equilibration Interval: 10 s Sample Density: 1.000 g/cm ³
--	--

Sample Prep: Stage	Temperature (°C)	Ramp Rate (°C/min)	Time (min)
1	90	10	60
2	150	10	600

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at P/Po = 0.269914405: 1.7661 m²/g

BET Surface Area: 1.9272 m²/g

Pore Volume

Single point adsorption total pore volume of pores
less than 842.856 Å radius at P/Po = 0.988500000: 0.139551 cm³/g

Single point desorption total pore volume of pores
less than 849.641 Å radius at P/Po = 0.988593264: 0.141026 cm³/g

Pore Size

Adsorption average pore diameter (4V/A by BET): 2,896.4043 Å

Desorption average pore diameter (4V/A by BET): 2,927.0113 Å

PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS

Publications internationales :

- **Mostefa Khelaf, Mohammed Djaafri, Slimane Kalloum, M.R. Atelge, Serdar Abut, Abdeldjalil Dahbi, Mesut Bekirogullari, A.E. Atabani** "Effect of stirring speeds on biodiesel yield using an innovative oscillatory reactor and conventional STR (A comparative study)" *Fuel*; 325 (2022) 124856.
- **M. Djaafri, S. Kalloum, Ahmed Elamine Soulimani, M. Khelafi**, "Bioconversion of Dried Leaves from Algerian Date Palm (*Phoenix dactylifera* L.) to Biogas by Anaerobic Digestion" *International Journal of Engineering Research in Africa*, vol 41, pp 131-144, (2019) doi : 10.4028/www.scientific.net/JERA.41.131.
- **A. Boulal, A.E. Atabani, M.N. Mohammed, M. Khelafi, Gediz Uguz, Sutha Shobana, Awais Bokhari, Gopalakrishnan Kumar** « Integrated valorization of *Moringa oleifera* and waste *Phoenix dactylifera* L. dates as potential feedstocks for biofuels production from Algerian Sahara: An experimental perspective » *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, (2019), doi.org/10.1016/j.bcab.2019.101234.

Communications internationales :

- **K. Hadri, M. Khelafi** "Etude de la transesterification d'huile végétale par utilisation de catalyseur synthétisé à partir de noyau de Datte variété Elgarss" Conférence international sur les matériaux, le patrimoine et l'environnement en zones arides, université Ahmed Draia - Adrar- 2019.
- **Mostefa Khelafi, Sliman Kalloum, Oumar Boulghiti, Abdelmalek Hachemi, Kamel Hadri**. Production of biodiesel from cottonseed oil from Adrar city. the first International Conference on Sustainable Energy and Advanced Materials IC-SEAM'21 Ouargla, ALGERIA, April, 2021.
- **S. Kalloum, M. Khelafi**, " Synthèse de catalyseur issu des noyaux de dattes "Application biodiesel""The first International Conference on Catalysis Thechnology for Oil and Gas Industry, Institut Algérien de pétrole March 2022, Oran, Algeria.

Communications nationales :

- **Djaber Abdelkrim, Boudjemaa Benali, Motefa Khelafi, Maamar Younssi, Ahmed Boulal** "Valorisation de la plante spontanée Ricin (Ricinus communis) dans la région d'Adrar par la production de biodiesel" Deuxième journée d'étude sur les structures et développement durable (JSDD'2019) centre universitaire El-Wancharissi, Tissemsilt 2019.

Brevet:

- **Khelafi Mostefa, Hadri Kamel, Boulal Ahmed, Sliman Kalloum**" Catalyseur hétérogène dérivé des noyaux de Datte, variété Teggaza" N°:190099, Mars 2019.