

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

LAVALEF

Département de Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de Master

Pour l'obtention du diplôme de Master en Génie Chimique.

Thème

**Méthodes de caractérisation physico-chimique
des biodiesels**

Rabia MANSOUR

Sous la direction de : M. Toudert AHMED ZAÏD Professeur à l'ENP

et Mme. Afia MEFTI Maître de conférences A à l'ENP.

Présenté et soutenu publiquement le 21 juin 2016

Composition du Jury :

Président	M A. SELATNIA	Professeur à l'ENP
Rapporteur/ Promoteur	M T. AHMED ZAÏD	Professeur à l'ENP
Rapporteur/ Promoteur	Mme A. MEFTI	Maitre de conférences A à l'ENP
Examineur	Mme S. HADDOUM	Docteur à l'ENP
Examineur	Mme Y. TCHOULAK	Maitre-Assistante à l'ENP

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

LAVALEF

Département de Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de Master

Pour l'obtention du diplôme de Master en Génie Chimique.

Thème

**Méthodes de caractérisation physico-chimique
des biodiesels**

Rabia MANSOUR

Sous la direction de : M. Toudert AHMED ZAÏD Professeur à l'ENP

et Mme. Afia MEFTI Maître de conférences A à l'ENP.

Présenté et soutenu publiquement le 21 juin 2016

Composition du Jury :

Président	M A. SELATNIA	Professeur à l'ENP
Rapporteur/ Promoteur	M T. AHMED ZAÏD	Professeur à l'ENP
Rapporteur/ Promoteur	Mme A. MEFTI	Maitre de conférences A à l'ENP
Examineur	Mme S. HADDOUM	Docteur à l'ENP
Examineur	Mme Y. TCHOULAK	Maitre-Assistante à l'ENP

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à mes parents, pour tous les sacrifices qu'ils ont consentis pour faire de moi ce que je suis maintenant, ma mère qui me dit toujours « tu y arriveras mon fils, qu'Allah te guide dans la bonne voie », « j'y suis maintenant maman ! Le suivant sera encore mieux ! J'espère seulement que j'étais à la hauteur de vos espérances ».

A ma tante Nouara (Lalla) qui était toujours comme une deuxième mère pour moi et à la mémoire de son défunt mari, oncle Mohand (mou3ou), qu'Allah l'accueille dans son vaste paradis.

A ma grande mère, la sage de la famille, qu'Allah le tout-puissant la guérisse.

A mes frères Ghani, qui est comme un père pour moi, et Saïd, l'artiste, informaticien et topographe surdoué.

A mes très chères sœurs : Saïda, Dalila, Ghania et son mari Amer et leurs petits anges Rayane et Mastene, et Rabiâa et son mari Saïd et leur petite perle Elena.

A toute la famille Bouguerra : oncle Ahmed et toute sa famille, oncle Djamel et toute sa famille et leur adorable mère, tante Fatima.

A mes chers amis Hamza Hadji et Hamza Boumerzoug, trop innocents, simples, sympas et aussi très généreux.

A Hamza, mon binôme dans le projet de fin d'études, Romaiassa, Wahiba, Imane et tous mes camarades, je leurs dis merci infiniment pour votre accompagnement le long de cette période très riche.

A toutes personnes que je connais et avec lesquelles j'ai partagé des moments inoubliables.

A tous les habitants d'Ath Mansour et spécialement ceux d'Ath Vouali / M'chedallah/Bouira.

A tous mes amis d'Akbou/Bejaïa.

A tous mes amis de Michelet (Ain El Hammam)/Tizi Ouzou.

Je vous dis, merci à toutes et à tous. Merci pour tout, simplement.

Mr MANSOUR Rabia

Remerciements

Ce projet de Master a été réalisé au sein du département de génie chimique de l'école nationale polytechnique d'Alger/ Algérie, dirigé par Pr AHMED ZAID et Dr MEFTI.

Il serait un sacrilège pour moi, au terme du présent mémoire, de me dérober à cette tradition de remercier celles et ceux qui ont rendu possible l'aboutissement de ce travail, directement ou indirectement d'une manière ou d'une autre.

Avant toutes choses, Je remercie mon seigneur Allah, le tout puissant de m'avoir donné le courage, la patience et la santé pour accomplir ce modeste et passionnant travail.

Il m'est difficile de trouver les mots pour remercier Professeur Toudert AHMED ZAID et Docteur Afia MEFTI, qui ont dirigé ce projet. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes reconnaissances pour les précieux conseils, l'éclairage d'expert et les discussions fructueuses qu'ils me prodiguèrent et sans lesquels ce manuscrit n'aurait jamais vu le jour.

Je remercie particulièrement Pr AHMED ZAID pour son encadrement, sa grande disponibilité de tous les instants et son exigence constante et solide m'ont permis de passer des moments riches d'enseignements et de découvertes. Je lui exprime aussi mes profondes reconnaissances pour sa sympathie et sa gentillesse qu'il m'a fait partager.

Je tiens en particulier à remercier Dr MEFTI pour son encadrement, pour ces conseils scientifiques et pour sa bonne humeur, son soutien, sa patience et tous les encouragements.

Mr A.SELATNIA, *Professeur à l'ENP*, vous avez accepté spontanément de juger ce travail et d'être le président de jury. Veuillez agréer mes respectueux remerciements.

M^{me} S. HADDOUM, *Docteur à l'ENP* et M^{me} Y.TCHOULAK, *maitre-assistante à l'ENP*, je suis très reconnaissant et honoré que vous ayez accepté et de juger mon travail et de participer au jury.

Je tiens à remercier Pr MOHELLEBI, chef de département génie chimique pour sa sympathie et ces différents coups de mains.

Mes remerciements chaleureux s'adressent également à tous mes enseignants qui m'ont accompagné dans les études pendant ces trois années et de m'avoir donné le meilleur qu'ils puissent me donner.

Je dois beaucoup de remerciements pour mes collègues de la promotion GC 2013-2016, mes amis de 3^{ème} et 4^{ème} et mes amis des autres départements, avec qui j'ai passé de très beaux moments et qui ont rendu mon travail au sein du département un vrai plaisir. Je leur remercie pour leur support et leur amitié.

Sans oublier Radia, la technicienne du labo et Fadila, la secrétaire, pour leurs sourires, gentillesse et leurs aides, je leur dis merci infiniment.

Je remercie du fond du cœur ma famille qui m'a soutenue, encouragée et motivée tout au long de ce projet. Merci pour tout, simplement.

*Le savant n'est pas celui qui fournit les vraies réponses ;
c'est celui qui pose les vraies questions.*

Claude LEVI-STRAUSS

*Il ne faut pas que les lois de la physique dépendent de quel côté du laboratoire vous
travaillez.*

Michael MATLOSZ

Le principe d'un modèle, c'est d'avoir des imperfections.

Michel DIRAND

ملخص :

يعتبر وقود الديزل الحيوي وقودا بديلا , له خصائص مشابهة لوقود الديزل. وقود الديزل الحيوي هو وقود مُنتَج من مواد قابلة للتجديد، غير سامة، قابلة للتحلل، ونظريا توازن الكربون مقارب للصفر.

الغرض من هذا العمل هو إعطاء لمحة عامة عن التشخيص الفيزيائي و الكيميائي لوقود الديزل الحيوي وفق منظور المعايير الدولية, وتطبيقها على وقود الديزل الحيوي المنتج من قبلنا عن طريق نفايات الزيت النباتي (زيت القلي). الاختبارات تتركز على الخصائص الفيزيائية والكيميائية: الكثافة، اللزوجة نقطة سحابة، العدد السيتاني وحرارة الاحتراق، القيمة الحمضية، وقيمة اليود، رقم البيروكسيد والتصبن. هذه الخصائص تعطي لنا معلومات مفيدة حول أداء , تخزين وتسويق وقود الديزل الحيوي. وكانت النتائج على نطاق واسع وفق المعايير.

الكلمات الدالة وقود الديزل الحيوي، نفايات الزيت النباتي (زيت القلي) التشخيص الفيزيائي و الكيميائي

Abstract:

Biodiesel considered as an attractive option for the replacement of petroleum diesel because of its interesting physical and chemical properties comparatively to conventional diesel. Biodiesel is renewable, biodegradable, and non-toxic with a neutral carbon balance.

The purpose of the present work is to give an overview on the physicochemical characterization of biodiesel on the one hand and apply them to synthesized biodiesel from waste cooking oil (WCO) on the other hand. The tests carried out are about the physicochemical properties, such as density, viscosity, pour point, cloud point, cetane number and heat of combustion; acid value, iodine number, peroxide number and saponification value. These properties give us useful information about the performance, storage and marketing of biodiesel. The results are consistent with those given in EN 14214 and ASTM D6751.

Key Words: Biodiesel, waste cooking oil (WCO), chemical and physical analysis.

Résumé :

Le Biodiesel, est considéré comme un carburant alternatif grâce à ses caractéristiques comparables à celles du gazole. Le biodiesel est un biocarburant d'origine renouvelable, non toxique, biodégradable, et un bilan de carbone théoriquement nul.

Le but du présent travail est de donner un aperçu sur la caractérisation physico-chimique des biodiesels du point de vue des normes et de les appliquer au biodiesel synthétisé par nos soins à partir de l'huile végétale usagée (HVU). Les tests réalisés portent sur les propriétés physico-chimiques : densité, viscosité, point d'écoulement, point de trouble, indice de cétane et chaleur de combustion, comme caractéristiques physiques ; indice d'acide, indice d'iode, indice de peroxyde et indice de saponification comme caractéristiques chimiques. Ces propriétés nous donnent des informations utiles sur les performances, le stockage et la commercialisation du biodiesel. Les résultats obtenus sont globalement conformes, à ceux donnés par les normes EN 14214 et ASTM D6751.

Mots clés : Biodiesel, huile végétale usagée, analyse physico-chimique.

TABLE DES MATIERES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

LISTE DES ABREVIATIONS

Introduction générale	12
Chapitre 1 : Généralités sur les biodiesels.....	13
1.1) Définition	14
1.2) Matières premières utilisées dans la production du biodiesel.....	14
1.2.1) Les Huiles végétales comestibles	15
1.2.2) Les huiles végétales non comestibles	15
1.2.3) Déchets graisseux animaux et végétaux	17
1.3) Caractéristiques des huiles de fritures.....	17
a) Réactions d'oxydation	17
b) Réactions de polymérisation	18
c) Réactions d'hydrolyse	18
d) Valorisation des huiles alimentaires usagées	18
1.4) Critères de choix de l'huile : Concurrence avec l'alimentation, prix et rentabilité	19
1.5) Procédés de fabrication	20
1.6) Les domaines d'application du biodiesel (MEHV et EEHV).....	21
1.7) Le biodiesel dans les moteurs	21
Chapitre 2 : Le procédé de transestérification pour la production du biodiesel.....	23
2.1) but de la réaction de transestérification	24
2.2) les paramètres d'huiles à considérer pour la transestérification.....	24
2.3) les alcools	24
2.3.1) Le méthanol	24
2.3.2) L'éthanol.....	24
2.4) Les généralités sur les réactions de transestérification.....	25
2.4.1) Equation de la réaction de transestérification.....	25
2.4.2) Facteurs influençant la réaction de transestérification.....	26
a) Les acides gras libres et l'eau	26
b) Type et quantité de catalyseur	27
c) Ratio molaire alcool/huile et type d'alcool.....	30
d) Temps de réaction et température.....	31
e) L'agitation	31

Chapitre 3 : Méthodes d'analyses et de caractérisations des biodiesels.....	32
3.1) Introduction	33
A. Méthodes chromatographiques.....	33
B. Méthodes spectroscopiques	35
C. Autres méthodes	35
3.2) Biodiesel en mélange	36
3.3) La caractérisation physico-chimique des biodiesels	37
3.3.1) Indice de cétane	37
3.3.2) La viscosité du biodiésel.....	38
3.3.3) La Densité du biodiesel	39
3.3.4) Propriétés à temps froid et performances du biodiésel.....	39
3.3.5) La stabilité à l'oxydation	41
3.3.6) Indice d'iode	42
3.3.7) Le pouvoir calorifique ou chaleur de combustion	42
3.3.8) Teneur en eau.....	43
3.3.9) La Biodégradabilité	43
Chapitre 4 : Etude expérimentale.....	48
4.1) Les caractéristiques de la matière première.....	49
4.2) La synthèse du biodiesel.....	50
4.3) Caractérisations physico-chimiques du biodiesel.....	55
4.4) Résultats et discussions	68
4.4.1) Caractérisations physiques	68
4.4.2) Caractérisations chimiques.....	74
Conclusion générale	83
Références bibliographiques.....	84

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1 : <i>Propriétés physico-chimiques de biodiesels produits à partir de diverses matières premières</i>	14
Tableau 1.2 : <i>Comparaison de plusieurs sources de biodiesel</i>	20
Tableau 2.1 : <i>Catalyseurs basiques utilisés dans la transestérification</i>	27
Tableau 2.2 : <i>Catalyseurs acides utilisés dans la transestérification</i>	29
Tableau 4.1: <i>les différents niveaux et les valeurs des paramètres considérés</i>	46
Tableau 4.2 : <i>Les différentes expériences à effectuer</i>	47
Tableau 4.3 : <i>Volume du biodiesel obtenu à partir de 500mL de l'huile</i>	52
Tableau 4.4 : <i>quantité de substance à examiner pour l'indice d'hydroxyle</i>	63
Tableau 4.5 : <i>Caractérisations physiques du biodiesel Obtenu par transestérification d'HFU</i>	65
Tableau 4.6 : <i>Caractérisations chimiques du biodiesel Obtenu par transestérification d'HFU</i>	66
Tableau 4.7 : <i>Les résultats obtenus pour la densité et la viscosité</i>	68
Tableau 4.8 : <i>les résultats obtenus pour le point d'éclair</i>	71
Tableau 4.9 : <i>Les résultats obtenus pour les points de trouble et point d'écoulement</i>	72
Tableau 4.10 : <i>les résultats obtenus pour le pouvoir calorifique, indice de cétane.</i>	73
Tableau 4.11 : <i>Les résultats obtenus pour l'indice d'acide</i>	74
Tableau 4.12 : <i>Les résultats obtenus pour l'indice de peroxyde, indice de saponification et indice d'iode</i>	75
Tableau 4.13 : <i>les résultats obtenus pour l'indice d'hydroxyle et les rendements</i>	76
Tableau 4.14 : <i>évolution des caractéristiques de l'HFU.</i>	81

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 : la transformation des triglycérides en esters méthylique par méthanolyse	26
Figure 2.2 : Schéma de procédé de production du biodiesel par transestérification basique	28
Figure 2.3 : Schéma de procédé de production du biodiesel par transestérification acide	29
Figure 2.4 : Schéma de procédé de production du biodiesel par transestérification enzymatique	30
Figure 3.1 : chromatogramme en phase gazeuse du biodiesel (esters méthyliques d'huile de colza, groupes hydroxyles libres dérivatisé par silylation) pour la détermination quantitative du glycérol et glycérides	34
Figure 4.1 : Photo du montage expérimental	48
Figure 4.2 : Phase de décantation biodiesel/ glycérine	50
Figure 4.3 : Evolution de l'étape de lavage	51
Figure 4.4 : Montage de distillation	51
Figure 4.5 : Le biodiesel synthétisé	52
Figure 4.6 : aéromètre pour la mesure de densité.	54
Figure 4.7 : Viscosimètre Brookfield	55
Figure 4.8 : mobiles LV pour le Brookfield	55
Figure 4.9 : Appareil PENSKY MARTENS	55
Figure 4.10 : La densité en fonction de la concentration du catalyseur.	69
Figure 4.11 : Evolution de la viscosité en fonction de la concentration du catalyseur	69
Figure 4.12 : Relation entre la densité et la viscosité des EMAG	70
Figure 4.13 : Effet de la quantité de catalyseur sur le rendement de la réaction	77
Figure 4.14 : Effet de la température sur le rendement de la réaction	78
Figure 4.15 : Effet de la teneur en ester sur l'indice de cétane	79
Figure 4.16 : Effet de l'indice de peroxyde sur l'indice de cétane	80

LISTE DES ABREVIATIONS

A% : Acidité (%).

ASTM : American Society for Testing and Materials.

AGL : Acides gras libres (FFA : Free Fatty Acids).

AGS : Acides Gras Saturés.

AGI : Acides Gras Insaturés.

BtL : Biomass to Liquid.

BTU : British Thermal Unit.

CG : chromatographie en phase gazeuse

DG : Diglycérides.

EEHV : Ester Ethylique des Huiles Végétales.

EMHV : Ester Méthylique des Huiles Végétales.

EMAG : Ester Méthylique d'Acide Gras (FAME : Fatty Acide Methyl Ester).

EtOH : Ethanol.

EN : Européen Normes.

ETBE: Ethyl tertio-Butyl Ether.

G, GL: Glycérine (Glycérol)

GtL : Gas to Liquid.

GES : gaz à effet de serre.

HV : Huiles végétales.

HFU : Huiles de fritures usagées (WCO : waste cooking oil)

HVB : L'huile végétale brute.

HPLC : Chromatographie en phase liquide à haute performance.

I.A : Indice d'acide (adimensionnel).

I.C : Indice de cétane (CN : Cétane Number).

IFP : Institut français du pétrole.

I.i : Indice d'iode.

I.R : infrarouge

I.S : Indice de saponification.

ISO : International Organization for Standardization.

JAOCS : Journal of the American Oil Chemists' Society.

MG : Monoglycérides.

MPS : Matière Première Secondaire.

NOx : Oxydes d'azote.

NTU : Nephelometric Turbidity Unit.

PCI : Pouvoir Calorifique Inférieur.

PCS : Pouvoir Calorifique supérieur.

PM : Poids Moléculaire.

ROH : Formule générale de l'alcool.

RMN : Résonance magnétique nucléaire

TG (TAG) : Triglycérides.

WHO : world health organization

Introduction générale

Introduction générale

La production de biodiesel a attiré une attention considérable dans le passé récent comme biocarburant pouvant contribuer à diminuer notre dépendance vis-à-vis des carburants fossiles.

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

La réaction de transestérification des huiles est réalisée de façon usuelle avec le méthanol en présence de catalyseurs homogènes basiques tels que la soude ou la potasse. Cette catalyse homogène est efficace à basse température mais elle entraîne la formation de savons et par la suite des problèmes de séparation des produits et en particulier de purification de la glycérine. Ces inconvénients peuvent être contournés par l'emploi d'une catalyse hétérogène, ce qui se fait déjà à l'échelle ou industrielle mais à des températures plus élevées que le procédé homogène.

Etant donné l'importance croissante du biodiesel, il est justifié d'étudier la qualité et les performances du biodiesel par la détermination de ses caractéristiques physico-chimiques.

Ainsi, la haute qualité du biodiesel est une condition préalable à son acceptation sur le marché. Plusieurs paramètres influent sur la qualité du biodiesel : en premier lieu la source d'huile végétale et d'autres produits utilisés dans le procédé de transestérification, les conditions opératoires ainsi que des paramètres de post-production telles que la teneur en eau et sa stabilité au stockage. Dans ce présent travail, nous allons donner un aperçu sur les méthodes de caractérisation des biodiesels données selon les normes, en particulier ASTM D 6751 et EN 14214.

Certaines caractérisations essentielles dans la détermination de la qualité du biodiesel se réfèrent à l'absence d'acides gras libres (indice d'acide), la réaction complète des esters monoalkyliques (essai total de glycérol), l'élimination du glycérol libre (test de glycérol libre), l'alcool réactif (point d'éclair) et le catalyseur résiduel (teneur en cendres). La valeur de l'indice d'acide dépend à la fois des acides gras libres (FFA) contenus dans l'huile végétale de départ et ceux résultant du processus de transestérification.

Étant donné que la source de biodiesel varie selon le lieu et la matière première utilisée (huiles usagées par exemple), les différents profils d'acides gras (longueur de la chaîne, le degré d'insaturation et de ramification de la chaîne) vont influencer les propriétés du biodiesel. Les propriétés importantes du carburant qui sont influencées par le profil des acides gras ainsi que par les caractéristiques structurales des différents esters gras sont l'indice de cétane et les émissions, la chaleur de combustion, l'écoulement à froid, résistance à l'oxydation, la viscosité et la lubricité.

Chapitre 1 :
Généralités sur les biodiesel

1.1) Définition

Le biodiesel est un carburant biodégradable et une alternative écologique au diesel [1]. Le biodiesel est produit par transformation de corps gras d'origine végétale, animale ou usée en esters alkylés. Il permet de réduire les émissions de CO₂ atmosphérique, puisque théoriquement la matière végétale utilisée pour produire du biodiesel, consomme (par photosynthèse) du CO₂ durant sa croissance. Par ailleurs, l'utilisation du biodiesel dans les moteurs peut réduire également les émissions de dioxyde d'azote (NO₂) [2].

La qualité de biodiesel (voir Tableau) dépend de la matière première et du procédé de production utilisés. Par conséquent, un des principaux défis lors de sa production consiste à améliorer ses caractéristiques physico-chimiques, à diminuer sa viscosité et son point de trouble et à augmenter son indice de cétane. Par exemple, la viscosité du biodiesel produit à partir de matières premières telles que les huiles de colza, de soja, de tournesol et d'olive entre autres, varie de 2.83 à 5.12 cSt [3], tandis que la viscosité du pétrodiesel est d'environ 3.0 cSt [4]. Le pouvoir calorifique du pétrodiesel, compris entre 42.5 et 45 MJ/kg, est supérieur à celui du biodiesel [5,6], qui varie entre 35 et 42 MJ/kg [7,2] Le tableau illustre ces différences :

Tableau 1-1 : Propriétés physico-chimiques de biodiesels produits à partir de diverses matières premières.

Source	Masse Volumique (g/L)	Viscosité (cSt à 40°C)	Pouvoir Calorifique (Mj/kg)	Point d'éclair (°C)	Point de trouble (°C)	Point d'écoulement (°C)	Références
Huile de palme	880	5,7	34	164	13	/	[7]
Huile de Soja	885	4,1	40	69	-2	-3	[8]
Huile de colza	882	4,5	37	170	-4	-12	[8]
Huile de tournesol	860	4,6	34	183	1	/	[7]
Huile de microalgues <i>Chlorellaprot othecoides</i>	864	5,2	41	115	-12	-11	[9]

1.2) Matières premières utilisées dans la production du biodiesel

Les matières premières utilisées dans la production de biodiesel varient selon les pays, leurs climats et leurs politiques. Mais en général on peut classer ces matières premières en trois catégories : les huiles végétales comestibles, les huiles végétales non comestibles et les déchets graisseux animaux et végétaux.

1.2.1) Les Huiles végétales comestibles

- *Huile de colza* : est l'une des trois principales huiles alimentaires en Europe et la principale matière première pour la production du biodiesel en Europe et au Canada. La culture de colza est largement répandue dans le monde, essentiellement dans les pays à climats tempérés frais. Cette plante est gourmande en azote [10] et donne un rendement qui varie entre 3,3 et 3,5 tonnes par hectare cultivé et la teneur de ses grains en huile varie entre 40 et 45% en masse. En Europe 63% de l'huile de colza consommée est utilisée dans la production du biodiesel [11].

- *L'huile de soja* : occupe la deuxième place dans la production mondiale des huiles alimentaires. Elle est la source primaire de production des biocarburants aux Etats-Unis qui assurent 33% de la production mondiale suivi par le Brésil (27%) l'Argentine (21%) et la Chine (7%) (FAO 2010). Cette plante originaire de régions chaudes du sud-est d'Asie préfère les régions subtropicales humides, sa production ne consomme pas d'azote et la teneur de ses grains en huile est autour de 18% [10].

- *L'huile de palme* : occupe la première place dans la production mondiale des huiles végétales alimentaires. L'origine des palmiers est l'Afrique, mais les pays du sud-est d'Asie, essentiellement la Malaisie et l'Indonésie, fournissent 80% de la production mondiale de cette huile. Un champ de palmiers produit en moyenne 6000 l/ha d'huile non raffinée qui peuvent produire 4800 litre de biodiesel. Les agriculteurs au Ghana produisent du biodiesel pour leurs tracteurs à partir de l'huile de palme.

- *L'huile de tournesol* : représente 7% de la production mondiale des huiles végétales alimentaires. Il est cultivé dans les régions subtropicales et tempérées. Ses graines contiennent 50% en masse d'huile. Les producteurs essentiels de ce type d'huile sont : la Russie (20%), l'Europe occidentale (19%), l'Ukraine (20%) et l'Argentine (13%) [10]. La composition en acides gras de cette huile varie suivant les variétés. Les plus préférables pour la production du biodiesel sont celles riches en acides oléique ou palmitique. La production de l'huile de tournesol nécessite de grands taux de nutriments ce qui rend son prix relativement élevé par rapport aux autres huiles alimentaires.

- *Autres* : d'autres types d'huile végétales alimentaires sont des sources possibles pour la fabrication des biocarburants comme les huiles d'arachide, de maïs, de noix de coco, du riz, de sésame etc. Mais elles sont plus chères ce qui rend leur utilisation économiquement non faisable [12].

1.2.2) Les huiles végétales non comestibles

Dans les pays en développement la demande en huiles alimentaires est satisfaite par l'importation, ce qui élimine la possibilité de les utiliser comme matières premières de fabrication des biocarburants. D'où la nécessité d'utiliser des plantes et des arbres oléagineux non comestibles et qui poussent de préférence sur des terres marginales. Par exemple l'Inde possède plus que 100 Mha de terrains incultes et dont elle planifie l'exploitation pour la production de biocarburants [10] à partir de :

- *L'huile de Jatropha* : cette plante peut pousser dans des conditions climatiques extrêmes comme les très hautes et les très basses températures dans des climats à hautes ou basses précipitations. Cette plante pousse dans les terres incultes et n'entre pas en compétition avec la production des produits alimentaires. Le rendement de cette plante varie entre 680 et 1700 kg d'huile par hectare suivant les conditions de culture.

- *L'huile de karanja (pongamipinnata)* : l'arbre de Karanja ayant un taux de croissance moyen, il peut atteindre une taille de 15m. Cette plante est originaire des régions humides et des régions subtropicales là où le taux de précipitations est compris entre 500 et 2500 mm et où les températures varient entre 1 et 38°C.

- *L'huile de Mahua* : le Mahua est le fruit des arbres qui poussent dans les forêts tropicales de l'Inde dont la capacité de production annuelle est estimée de 181000 tonnes [13]. Les arbres de Mahua sont de taille moyenne, ils prennent entre 8 et 15 ans pour grandir et peuvent donner des fruits jusqu'à 60 ans [10]

- *L'huile de neem (azadirachtaindica)* : originaire de l'Inde et de Birmanie, ces arbres poussent dans des sols marginaux qui peuvent être pierreux, superficiels et même secs. Ils peuvent tolérer des conditions climatiques extrêmes comme des températures de 45°C et des précipitations inférieures à 350 mm.

- *L'huile de jojoba* : cette plante originaire des déserts de sud-est des Etats-Unis et nord-est du Mexique peut pousser dans des sols incultes, elles peuvent tolérer la sécheresse et ont besoin de petites quantités d'eau, elles supportent la salinité et les températures atteignant 45°C. Dans la littérature, aucun risque de maladies ou d'attaques par les insectes n'est enregistré (Karmakar et al. 2010) [10]. Ses graines contiennent 40 à 50% d'huile. L'huile de jojoba est unique car elle est constituée des mono esters des acides gras à longues chaînes (C20-C44) et ayant un pouvoir calorifique de 42,4 MJ/kg [14].

- *Les microalgues* : les algues sont des plantes marines, elles ont des hautes teneurs en huile qui peuvent atteindre 40 ou 50% en masse. Ces algues ont une capacité de production énorme, en les comparant avec les meilleures plantes en termes de production d'huile par hectare, elles produisent 200 fois plus d'huile. Les microalgues sont des microorganismes photosynthétiques dont le cycle de croissance est de quelques jours. Elles ont le cycle le plus rapide et peuvent produire 46 tonnes d'huile par hectare par an [15]. Jusqu'à maintenant il y a plus que 50000 espèces de microalgues qui ont été découvertes dont 30000 ont été étudiées.

Une grande variété des plantes oléagineuses non comestibles sont étudiées pour la fabrication du biodiesel. Par exemple : l'huile de Sal (*Shorea robusta*), tucum (*Astrocaryum vulgare*), tall-oil, l'huile de ricin [16,17].

1.2.3) Déchets grasseeux animaux et végétaux

Malgré ces précautions, le prix de production des biocarburants à travers des plantes risque d'être plus cher que le pétrole à cause de l'énergie et des ressources dépensées dans l'agriculture, le transport, le pressage et le prétraitement.

Dans la littérature il est reporté que 70–95% du prix du biodiesel est dû au prix de la matière première utilisée [18, 19, 20]. Donc l'utilisation des graisses animales ou des huiles végétales usagées pourrait réduire le prix de ce carburant. En même temps l'utilisation de la graisse animale et des huiles végétales usagées résout un problème environnemental en les éliminant d'une manière écologique. Les déchets grasseeux animaux proviennent soit des restaurants comme les huiles végétales et les graisses animales utilisées pour la friture et la cuisine de la viande et du poisson, soit des abattoirs comme les graisses non comestibles restant après la découpe de carapaces et l'huile de poisson provenant du traitement des produits de pêche. Les graisses sont groupées en deux catégories, graisse jaune dont l'acidité est inférieure à 15% et graisses brunes dont l'acidité est supérieure à 15%. La majorité des graisses brunes provient des bacs à graisse [21] dont disposent les restaurants pour séparer la graisse de l'eau usagée afin d'éviter le colmatage des canalisations.

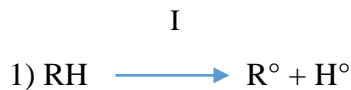
Dans la littérature, plusieurs travaux ont été faits sur la production du biodiesel à partir des huiles de friture usagées suivant plusieurs [22, 23,24], la plupart étant menées sur la transestérification à catalyse basique. D'autres études ont été menées sur des graisses animales à faibles acidité comme le lard et la graisse jaune à faible acidité [25, 26]. Mais les travaux qui ont traité des graisses à très hautes acidités, comme la graisse des bacs, sont très rares et n'ont pas abouti à un procédé de production.

1.3) Caractéristiques des huiles de fritures

A des températures élevées (entre 160 °C et 180 °C), en présence d'eau et d'oxygène, les triglycérides subissent un grand nombre de réactions complexes qui peuvent être classées en trois grandes familles : oxydation, polymérisation et hydrolyse [27].

a) Réactions d'oxydation

Au contact de l'oxygène de l'air, ces réactions provoquent l'apparition d'arômes et des changements de couleur, souvent indésirables, dans les huiles de friture ou dans les produits frits. Les composés d'oxydation indésirables dérivent des hydroperoxydes, composés primaires de l'oxydation. Les réactions en chaînes responsables de leur formation sont autocatalysées, car initiées par l'apparition de composés radicalaires, eux-mêmes issus de l'oxydation des triglycérides du bain. Les cations métalliques comme le fer ou le cuivre peuvent aussi initier et accélérer les réactions d'oxydation. Le mécanisme réactionnel se fait en trois étapes [28] :



Initiation : en présence d'un initiateur (I) les lipides insaturés (RH) perdent un atome d'hydrogène pour former un radical libre centré sur le carbone (R°) (radicale alkyle)



Propagation



Terminaison

b) Réactions de polymérisation

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

c) Réactions d'hydrolyse

Elles sont de loin les plus nombreuses dans les conditions normales de friture. Elles conduisent, au contact de la vapeur d'eau, à la formation d'acides gras libres, de monoglycérides, de diglycérides, voire de glycérol. Ces composés sont alors très sensibles aux réactions d'oxydation et de polymérisation, et les produits qui en dérivent sont responsables de l'altération du goût et de l'odeur de l'huile. La présence de résidus de produits de nettoyage caustique favorise également les réactions d'hydrolyse. Au fur et à mesure de leur dégradation, les corps gras du bain deviennent de plus en plus volatils et le bain d'huile commence à fumer. Le point de fumée est la température à partir de laquelle le bain « fume » régulièrement et signale une dégradation continue et importante des matières grasses du bain. Les corps gras usuels ont des points de fumée initialement compris entre 180 et 230 °C. La dégradation des corps gras conduit à un abaissement significatif du point de fumée (170 °C et en deçà), augmente la viscosité des huiles et accroît la teneur en tensioactifs responsables de la formation de mousse à la surface du bain [29].

d) Valorisation des huiles alimentaires usagées

Les huiles usagées sont collectées dans de nombreux pays par des organismes indépendants afin de protéger l'environnement. Après collecte, les huiles usagées issues de diverses sources sont mélangées entre elles et présentent suivant les approvisionnements, une composition chimique ainsi que des qualités nutritionnelles et sanitaires extrêmement variables. Après collecte, ces matières grasses sont débarrassées de l'eau et des éléments solides. Le produit ainsi

obtenu est appelé Matière Première Secondaire (MPS). Cette Matière Première Secondaire sert de combustible, par exemple en cimenterie, voire de biocarburant pour les moteurs diesel (après transestérification).

Ainsi la valorisation des MPS permet une traçabilité complète des huiles alimentaires usagées qui, n'étant plus considérées comme des déchets, sont ensuite transformés en biodiesel ou en autres ressources utiles à grandes valeurs ajoutées. Un litre de Matière Première Secondaire permet de produire un litre de biodiesel. [30]

1.4) Critères de choix de l'huile : Concurrence avec l'alimentation, prix et rentabilité

La source de biodiesel doit répondre le plus possible à deux critères très importants :

- ✓ bas prix de production
- ✓ une large échelle de production

Le prix des huiles comestibles, comme l'huile de soja par exemple, est plus élevé que le diesel. C'est pourquoi les déchets d'huiles végétales et les huiles végétales non comestibles sont préférés comme source de corps gras pour la production du biodiesel. On peut même utiliser les huiles de friture, d'équarrissage, des huiles animales variées, comme les huiles de poisson, et même des graisses, car pour les esters formés avec ces huiles-là, on peut gagner plus de 10°C en point d'écoulement [31].

D'autre part, pour choisir la source de biodiesel, il est important de prendre en considération le pourcentage d'huile dans la plante et le rendement d'huile par hectare. Prenons l'exemple des US, le remplacement du diesel de transport par le biodiesel nécessite 0.53 billion m³ de biodiesel par année selon la vitesse de la consommation actuelle. Le tableau ci-dessous montre le rendement en huile par hectare pour différentes sources d'huile, les surfaces nécessaires et le pourcentage de la zone de culture de US [32]. Ainsi, pour produire 50% du fuel de transport aux US, il faut consacrer 24% de la surface cultivable du pays pour la culture de l'huile de palme (huile considérée comme la plus rentable). Il est clair que l'huile végétale ne pourrait pas remplacer significativement les dérivés de pétrole dans le futur. Cependant, ce scénario change d'une façon spectaculaire en utilisant les microalgues comme sources. En effet, la surface nécessaire est réduite jusqu'à 1 à 3%.

Tableau 1.2 : Comparaison de plusieurs sources de biodiesel [29]

Culture	Rendement en huile (L/ha)	Surface de terre nécessaire (Mha) ^a	Pourcentage de zone de culture de USa
Maïs	172	1540	846
Soja	446	564	326
Canola	1190	223	122
Jatropha	1892	140	77
Coco	2689	99	54
Palme	5950	45	24
Microalgue^b	136 900	2	1,1
Microalgue^c	58 700	4,5	2,5

^a pour produire 50% du fuel de transport aux US

^b 70% huile (Wt) en biomasse

^c 30% (Wt) en biomasse

Notons que beaucoup d'études sont en cours pour maîtriser la production de l'huile à partir des microalgues [33].

1.5) Procédés de fabrication

Le biodiesel est formé principalement d'esters méthyliques d'acide gras (EMAG). Les EMAG (biodiésels) sont généralement produits à partir de triglycérides tirés des graisses animales ou d'huiles végétales. Les triacylglycérols ont trois molécules d'acide gras fixées sur une molécule de glycérol, ils sont donc une autre sorte d'ester.

Trois procédés différents sont mis en œuvre afin d'obtenir du biodiesel, il s'agit :

- ✦ de la transestérification par le méthanol qui consiste en la réaction d'un ester sur un alcool pour donner un autre ester. Dans le cas du biodiesel, par exemple en utilisant de l'huile de colza, il s'agit de la réaction du trilinoléate de glycéryle par le méthanol qui nous donne de l'EMHV et du glycérol
- ✦ d'un procédé plus récent qui a été développé : la catalyse hétérogène diffère de la transestérification par l'absence de sels dans les produits de réaction, et du fait que le biodiesel et la glycérine obtenus sont plus purs. De plus, la glycérine obtenue peut être valorisée plus facilement, c'est le procédé Esterfip-H [34].
- ✦ de l'hydrogénation qui transforme les triglycérides d'huiles végétales en leurs alcanes correspondants à la place du méthanol on utilise de l'hydrogène. C'est une entreprise finlandaise « Neste » qui détient le brevet de ce procédé.

Le procédé prédominant est celui de la réaction de transestérification des triglycérides. La réaction de transestérification convertit triglycérides en esters méthyliques d'acide gras. Tout ce qu'il faut pour une réaction de transestérification, c'est un alcool et un catalyseur chimique.

Le méthanol est l'alcool le plus utilisé, et la base d'hydroxyde de sodium est le catalyseur le plus utilisé.

1.6) Les domaines d'application du biodiesel (MEHV et EEHV)

A notre connaissance, les EEHV ne sont pas utilisés comme biocarburants car leur procédé de fabrication n'est pas suffisamment performant pour être économiquement rentable. Ils peuvent par contre être produits dans l'industrie (comme chez Stéarinerie-Dubois, par exemple) pour des applications alimentaires, pharmaceutiques ou cosmétiques biologiques [35].

Les esters méthylique d'huiles végétales sont actuellement utilisés comme solvants dans plusieurs secteurs d'activité comme celui des formulations d'encres d'imprimerie, dans des formulations de pesticides et adjuvants phytosanitaires, dans des produits de nettoyage industriels ou ménagers, dans les décapants, dans les produits antigraffitis, dans les dégraissants de pièces métalliques et dans les produits cosmétiques. Ces esters sont souvent associés à d'autres cosolvants et/ou tensioactifs afin de créer une synergie pour améliorer les propriétés de chacun des solvants, accélérer la vitesse d'évaporation ou faciliter un rinçage à l'eau. Les esters polyinsaturés d'huile végétale remplacent aussi les agents fluxants d'origine pétrochimique dans les liants bitumineux et sont utilisés dans les diluants pour l'industrie des peintures et plus généralement des revêtements. Pour ces applications, ces esters siccatifs ne vont pas s'évaporer comme un solvant classique mais vont générer un « séchage » par le biais d'une réaction de polymérisation avec l'oxygène de l'air (« siccatisation »). Associés à une résine alkyde qui peut être d'origine végétale, les esters polyinsaturés assurent une bonne dureté au film de revêtement et limitent son jaunissement. Pour les liants bitumineux, la polymérisation permet d'atteindre une consistance élevée nécessaire aux performances mécaniques requises pour la construction de routes [36]. Les EMHV ont été également utilisés afin d'accélérer le nettoyage final des rochers souillés par une marée noire. Ce solvant est appliqué avant le passage de nettoyeurs haute pression pour ramollir et solubiliser les goudrons et fuels lourds collés sur les rochers [37].

Il est aussi important de souligner que les esters méthyliques d'huile végétale entrent en jeu dans les carburants pour leur conférer un pouvoir lubrifiant plus élevé. Par exemple, un ajout de 1 vol% d'esters d'huile de colza associés à un mélange d'alcools (méthanol/éthanol : 3:3) dans le gazole brut entraîne une augmentation de 20% du nombre sans dimension LN (« *Lubricity Number* ») représentant les propriétés lubrifiantes d'un carburant [38]. Cette amélioration du pouvoir lubrifiant est partiellement due à la présence d'une faible quantité d'esters éthyliques parmi les esters méthyliques : les EEHV ont en effet un meilleur pouvoir lubrifiant que les EMHV provenant d'une même huile [39].

1.7) Le biodiesel dans les moteurs

Afin de valider le biodiesel comme carburant alternatif ou comme complément du gasoil, plusieurs études ont été menées sur son utilisation dans les moteurs diesel en mélanges avec le gasoil ou bien sous forme pure. En général, la plupart des recherches montrent que les performances du moteur diesel avec le biodiesel sont similaires à celles du gasoil mais avec une augmentation de consommation spécifique due à son pouvoir calorifique plus bas. Les

émissions polluantes sont affectées par la présence de l'oxygène combinée à l'indice de cétane plus élevé, qui ont une tendance à améliorer la combustion provoquant la diminution du monoxyde de carbone, des hydrocarbures imbrûlés et des suies mais qui augmentent les émissions des NOx.

Karabektas (2009) [40] a testé l'effet de l'utilisation du biodiesel de colza sur un moteur équipé d'un turbocompresseur. Il a constaté une consommation spécifique plus élevée du biodiesel avec une meilleure efficacité thermique que le gasoil. Cette efficacité s'améliorait avec l'utilisation du turbocompresseur. D'autre part il a constaté l'effet de la teneur d'oxygène dans le biodiesel sur la réduction du dioxyde de carbone et l'augmentation des oxydes d'azote.

Meng et al. (2008) [41], ont étudié l'effet de l'utilisation du biodiesel de l'huile de friture usagée sur un moteur diesel. Pour cela, ils ont utilisé des mélanges contenant 20% et 50% du biodiesel avant le lavage à l'eau et un mélange contenant 20% du biodiesel lavé. Les mélanges de biodiesel non lavé donnaient des performances inférieures celles du biodiesel lavé qui étaient très proches de celles du gasoil. En termes d'émissions polluantes, les mélanges du biodiesel non lavé ont conduit à des émissions de CO et des imbrûlés non satisfaisantes aux normes. Par contre le mélange du biodiesel lavé a diminué les imbrûlés, le CO et le NOx. Les auteurs ont attribué cette différence de performances à la présence de l'excès d'alcool et des traces de glycérine dans le biodiesel non lavé.

Rahimi et al. (2009) [42], ont également étudié l'effet de l'utilisation des mélanges du gasoil, du biodiesel de tournesol et d'éthanol sur un moteur Diesel. Ils ont noté des performances similaires entre le gasoil pur, les mélanges gasoil-biodiesel et le mélange gasoil-biodiesel-alcool. D'autre part les émissions d'hydrocarbures imbrûlés et du dioxyde de carbone les plus basses ont été enregistrées avec les mélanges gasoil-biodiesel-alcool, suivies par les mélanges gasoil-biodiesel puis le gasoil.

Les mélanges de biodiesel avec le diesel sont stables sur le plan thermique, ils ne changent pas de façon significative même en étant exposés à des températures supérieures à 70 °C. Parce qu'il est davantage chargé en oxygène (11 %), le biodiesel assure une meilleure combustion du carburant auquel il est mélangé et diminue les émissions d'hydrocarbures (HC), de monoxyde de carbone (CO) et de particules mais augmente les émissions d'oxydes d'azote (NOx). Actuellement, l'utilisation du biodiesel en mélange avec le diesel à raison de 5%, 10%, et 20 % en volume, montre que les performances du moteur sont presque identiques à celles du diesel pur et que le biodiesel offre également une meilleure sécurité de stockage, de manipulation et d'utilisation par rapport au diesel conventionnel [43].

Chapitre 2 :
Le procédé de transestérification
pour la production du biodiesel

2.1) but de la réaction de transestérification

La décomposition thermique d'une huile, qui est un triester de glycérine, en l'absence d'oxygène conduit à la formation de glycérol et d'un mélange d'esters. L'objectif d'une telle étude est l'utilisation des esters obtenus comme carburant diesel ; l'étude conduit en même temps à :

- 1) l'élimination totale de la glycérine,
- 2) la diminution du point d'ébullition de l'huile,
- 3) la diminution du point éclair de l'huile,
- 4) l'utilisation de la glycérine dans l'industrie chimique,
- 5) l'utilisation des sous-produits dans l'industrie du savon et des détergents.

2.2) les paramètres d'huiles à considérer pour la transestérification

Les spécifications [44] suivantes concernant les huiles ne sont appliquées que pour les catalyses homogènes et sont :

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

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

2.3) les alcools

L'alcool est l'un de deux réactifs mis en jeu lors de la réaction de transestérification.

2.3.1) Le méthanol

Le méthanol de formule CH_3OH est un produit chimique très toxique résultant de la synthèse du dihydrogène avec le monoxyde de carbone. Il fond vers -95°C , bout à $64,7^\circ\text{C}$ et a une densité de 0,79 à la température de 20°C [45].

Peu soluble mais très réactif, le méthanol est utilisé dans beaucoup de synthèses dont celle des EMHV. A cet effet, il doit avoir les caractéristiques suivantes [44]:

- Teneur en méthanol (% poids) $\geq 99,85$;
- Teneur en eau (% poids) $\leq 0,1$.

2.3.2) L'éthanol

De la classe des alcools primaires, l'éthanol de formule $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OH}$ à usage des boissons et usage industriel, est obtenu par fermentation de solutions sucrées, naturelles (jus de raisin, canne à sucre, etc.) ou artificielles (hydrolyse de l'amidon). La majeure partie de l'éthanol à usage industriel est synthétisé à partir de l'éthanal ou de l'éthylène issu du pétrole.

L'éthanol a une température de fusion de $-114,1^{\circ}\text{C}$, une température d'ébullition de $78,3^{\circ}\text{C}$ et une densité de 0,789 à 20°C [45]. L'éthanol est plus soluble mais moins réactif que le méthanol ce qui a un impact positif sur le rendement mais négatif sur la vitesse [46], lors des réactions de transestérification.

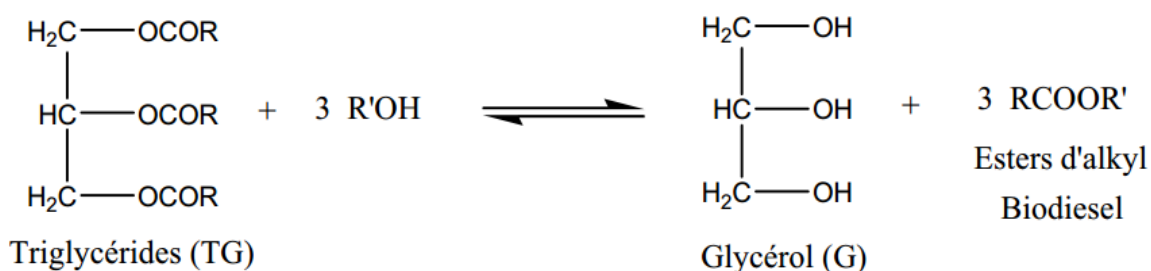
2.4) Les généralités sur les réactions de transestérification

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

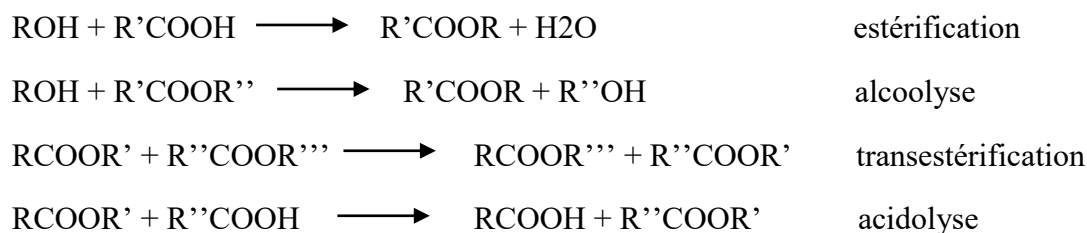
Le passage d'état d'huile à celui d'ester permet de : réduire la masse moléculaire au tiers de celle de l'huile, réduire la viscosité d'un facteur huit, réduire la densité et augmenter sa volatilité [44].

2.4.1) Equation de la réaction de transestérification

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



La formation d'esters constitue l'une des plus importantes classes de réactions dans le traitement des graisses animales et des huiles végétales à valeur ajoutée. Les schémas typiques pour la formation d'esters comprennent :



A l'échelle industrielle, les esters d'alkyle d'acide gras (FAAEs) sont fabriqués soit par estérification directe des acides gras ou par transestérification (également appelé alcoolyse) des triglycérides (TG). L'estérification est réalisée de manière discontinue à $473\text{-}573\text{ K}$ sous pression ; l'eau de réaction doit être éliminée en continu afin d'obtenir des rendements élevés. L'estérification peut aussi être réalisée en continu dans une colonne de réaction à contre-courant en utilisant un alcool surchauffé [47]. Cependant, le procédé prédominant pour la production

des esters d'alkyle d'acide gras (FAAEs) est la transestérification de TGs avec l'alcool, à la température de reflux et à la pression atmosphérique en présence d'un catalyseur.

La réaction de transestérification se déroule bien en présence de certains catalyseurs homogènes tels que l'hydroxyde de potassium (KOH) et de l'hydroxyde de sodium (NaOH) et de l'acide sulfurique, ou des catalyseurs hétérogènes tels que des oxydes ou des carbonates métalliques. L'hydroxyde de sodium est très bien accepté et largement utilisé en raison de son faible coût et rendement élevé du produit obtenu [48]. Pour parvenir à un rendement élevé de l'ester, l'alcool doit être utilisé en excès [49].

La figure illustre la conversion des triglycérides par la réaction de méthanolyse. La concentration de triglycérides en tant que matière de départ diminue, et la quantité des esters méthyliques comme produit désiré, augmente tout au long de la réaction. Les concentrations des glycérides partiels (à savoir les mono- et diglycérides) atteignent un optimum, comme indiqué dans la figure [50].

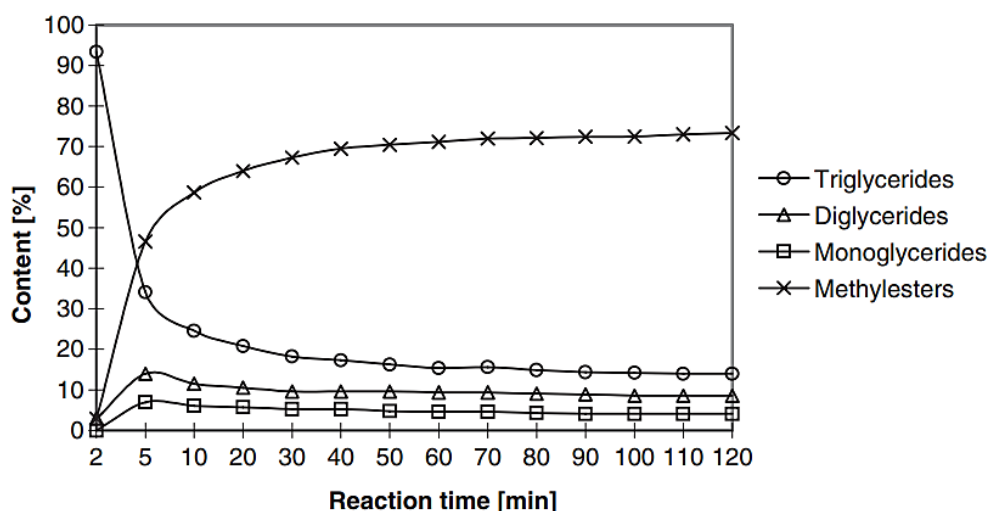


Figure 2.1 : la transformation des triglycérides en esters méthylique par méthanolyse [51].
Conditions : huile de tournesol / méthanol = 3 : 1 (mol/mol), 0,5 % KOH, T=25°C

2.4.2) Facteurs influençant la réaction de transestérification

Beaucoup de paramètres affectent le processus de transestérification et sont : la condition de réaction, le ratio molaire alcool/huile, le type et la quantité de catalyseur, le temps et la température de réaction, la pureté des réactifs, la teneur en acides gras libres et en eau des huiles, etc [52].

a) Les acides gras libres et l'eau

Les acides gras libres et l'eau sont des paramètres-clés dans le processus de transestérification. La teneur en acides gras libres de l'huile entrave la transformation de cette dernière, par la réaction de saponification (formation de savon). C'est pourquoi, l'acidité de l'huile doit être inférieure à 3% [52]. En effet, au cours de la transformation, il se déroule au même moment deux réactions parasites parallèles. Les acides gras réagissent avec un catalyseur (basique) pour

former le savon. De plus, l'eau à son tour, dissocie lorsque la température augmente, les molécules de triglycérides en molécules de glycérides et acides gras [46].

Ces derniers vont renforcer la réaction de saponification en cours. Ce qui, inévitablement réduira le rendement de la conversion d'huile en ester. En somme, plus l'acidité de l'huile est élevée moins le sera le rendement de conversion.

b) Type et quantité de catalyseur

Il existe trois grandes classes de catalyseurs [44] :

- 1) Les catalyseurs basiques : hydroxydes, alcoolates ou savons de métaux ou alcalinoterreux (Li, Na, K, Ca, Ba, Cs...), amines de la famille des guanidines etc...

Le tableau et le schéma suivants montrent quelques catalyseurs basiques utilisés dans la transestérification et le procédé qui convient.

Tableau II.1 : Catalyseurs basiques utilisés dans la transestérification.

Catalyseur basique	Huile	Alcool	Ratio molaire alcool:huile	Conditions opératoires	Conversion d'AG (%)	Rendements en esters alkyliques (% m/m)	Références
NaOH (Hydroxyde de sodium)	Toumesol	Méthanol	6 : 1	60°C; 2h		97	[53]
	Huile de friture	Méthanol	7.5 : 1	70°C; 0.5h		85	[54]
	Huile de friture	Méthanol	6 : 1	65°C; 1.5 h		77	[55]
	Mahua (<i>Madhuca indica</i>)	Méthanol	6 : 1	60°C; 2h	92		[56]
	Suif	Méthanol	2 – 10 : 1	>98°C; 0.5h		90	[57]
KOH (Hydroxyde de potassium)	Huile de friture	Méthanol	6 : 1	65°C; 2 h		94	[55]
	<i>Pongamia pinnata</i>	Méthanol	10:01	60°C; 1.5h	92		[58]
	Karanja	Méthanol	06:01	65°C; 2h		98	[59]
	Colza	Méthanol	06:01	65°C; 2h		95-96	[60]
KF/Al ₂ O ₃ (Fluorure de potassium sur oxyde d'aluminium)	Palme	Méthanol	12:01	65°C; 3h		90	[61]
KF/Eu ₂ O (Fluorure de potassium sur oxyde d'euprium)	Colza	Méthanol	12:01	65°C; 1h	92		[62]

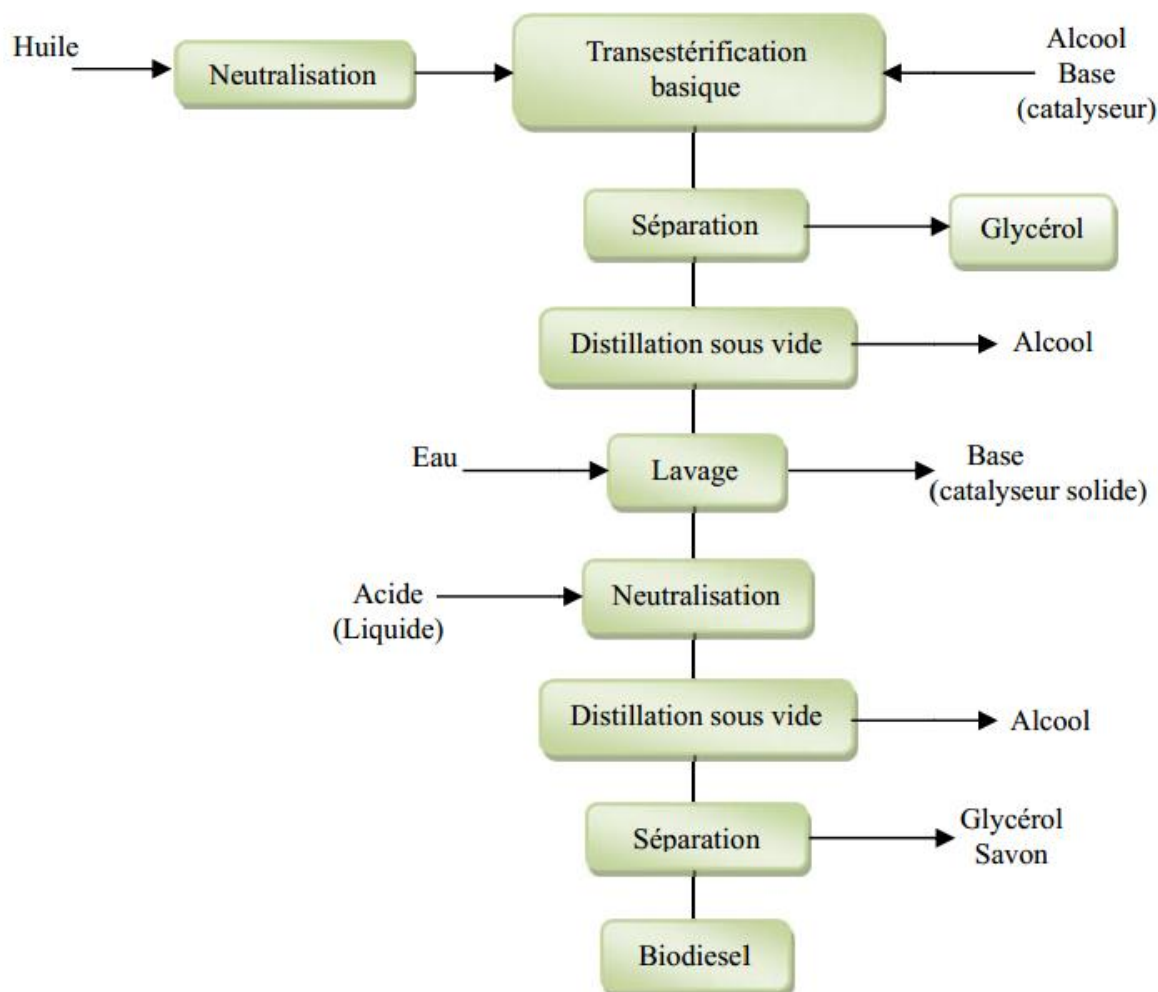


Figure 2.2 : Schéma de procédé de production du biodiésel par transestérification basique

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

Le tableau et le schéma suivants montrent quelques exemples de catalyseurs acides utilisés dans la transestérification et le procédé qui convient.

Tableau 2.2 : *Catalyseurs acides utilisés dans la transestérification.*

Catalyseur acide	Huile	Alcool	Ratio molaire alcool:huile	Conditions opératoires	Conversion d'AG (%)	Rendements en esters alkyliques (% m/m)	Références
H₂SO₄	Jatropha	MeOH	166 : 1	60°C; 24h		99	[63]
	Soja	MeOH	9 : 1	100°C; 12h	98		[64]
	<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	MeOH	164 : 1	110°C; 2h		95	[65]
	Huiles usées	MeOH	16 : 1	95°C; 10h	93		[66]
S-ZrO₂	Soja	MeOH	20 : 1	120°C; 1h		98	[67]
ZnO	<i>Pongamia pinnata</i>	MeOH	10 : 1	120°C; 24h	83		[68]

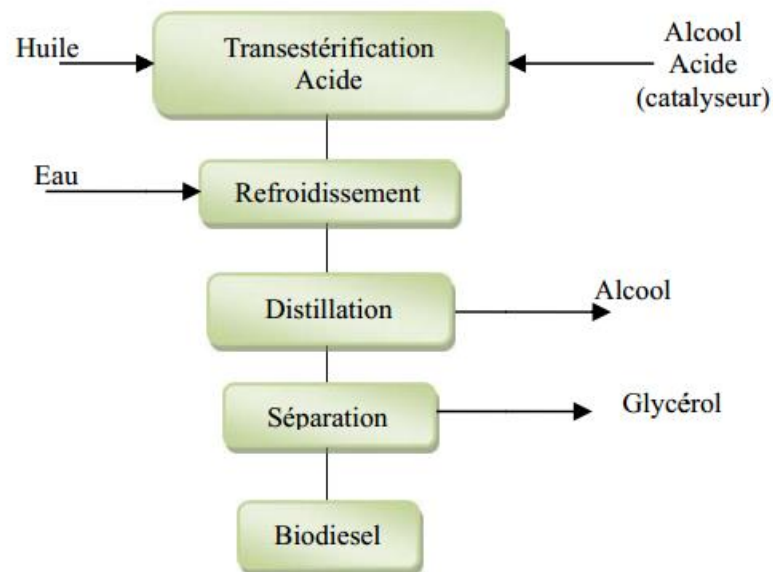


Figure 2.3 : *Schéma de procédé de production du biodiésel par transestérification acide*

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

Le schéma suivant montre le procédé de fabrication par la voie enzymatique :

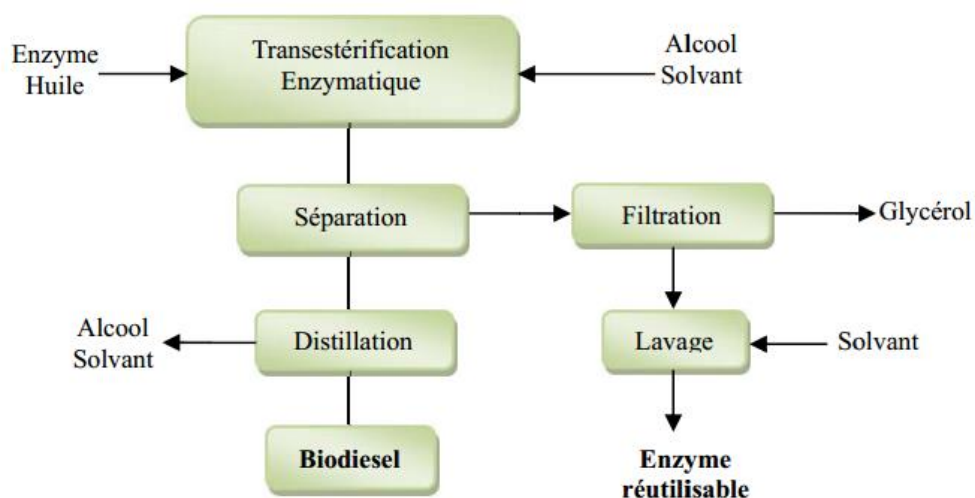


Figure 2.4 : Schéma de procédé de production du biodiésel par transestérification enzymatique

Les catalyseurs basiques utilisés pour la transestérification de triglycéride parmi lesquels NaOH, NaOMe, KOH et KOMe sont les plus efficaces [52]. Par ailleurs, la technique de catalyseurs basiques en milieu homogène est la plus employée par ce qu'elle est la moins coûteuse et peut s'effectuer à de basses températures et pressions. Les catalyseurs acides sont conseillés pour des huiles ayant de teneurs en acides gras et en eau très élevées. Ce type de catalyseur est rarement utilisé du fait de leur moindre réactivité et des risques élevés de corrosion des installations industrielles. La proportion de la quantité du catalyseur à utiliser varie dans une fourchette de 0,5 à 1% de la masse d'huile, pour un rendement de conversion de 94 à 99% [52].

c) Ratio molaire alcool/huile et type d'alcool

Une autre variable importante affectant le rendement de conversion en ester est le ratio molaire alcool/huile végétale. Selon la stœchiométrie de la réaction de transestérification, 3 moles d'alcool réagissent avec 1 mole de triglycéride. Cependant, un excès d'alcool est requis pour déplacer l'équilibre de la réaction vers la droite. Le ratio normal utilisé dans le processus industriel est de 6. Il n'a pas d'effet sur l'indice d'acide, de peroxyde, de saponification l'indice d'iode des esters méthyliques [52]. Cependant, un ratio molaire plus grand interfère dans la séparation de la glycérine car il accroît sa solubilité. A cet effet, la glycérine résiduelle ramène l'équilibre de la réaction vers la gauche, du coup, baisse le rendement.

La transestérification éthanolique de l'huile de cynara avec de ratios variant entre 3 :1 et 15 :1, donne de meilleurs résultats pour des ratios compris entre 9 :1 et 12 :1. Pour un ratio molaire moins de 6 :1, la réaction est incomplète. Pour un ratio de 15 :1, la séparation de glycérine est difficile et le rendement apparent décroît à cause du glycérol résiduel. Alors, le meilleur semble être obtenu pour le ratio 9:1 [69].

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

d) Temps de réaction et température

La littérature (Freedman et al 1984) [70, 80] révèle que la température a une forte influence sur la vitesse de réaction (effet cinétique). L'augmentation de température permet d'atteindre rapidement l'état d'équilibre [81].

Cependant, cet équilibre peut être atteint même avec une température ambiante mais nécessitera un temps assez long. Pour un temps donné, on atteint l'équilibre à des températures de 60 – 70°C.

L'étude réalisée sur l'optimisation des esters méthyliques de l'huile de jatropha par Chitra et al (2005) [82, 83] a considéré les temps de réaction entre 30 – 120 mn. Elle montre que le rendement de biodiesel augmente avec le temps avec un maximum en 90 mn de réaction [84].

e) L'agitation

L'agitation favorise un bon contact entre les réactifs et homogénéise le milieu réactionnel. Il est très important que l'huile et le catalyseur se mélangent bien dans une réaction de transestérification. Cependant, Une mauvaise diffusion entre les phases se traduit par une diminution de la vitesse de réaction lorsque la réaction est contrôlée par la diffusion. L'effet de l'intensité de l'agitation du mélange sur le déroulement de la réaction de transestérification continue a été étudié par Nouredini et al [85]. Une agitation vigoureuse du mélange a un effet favorable sur la conversion globale.

La réaction de transestérification permet de raffiner l'huile puisque la plus grande partie des phospholipides et des acides gras libres seront éliminés. Les acides gras libres sont éliminés complètement avec les catalyseurs basiques. En catalyse acide, l'ester reste encore acide, ce qui risque de poser des problèmes. L'indice d'iode des esters méthyliques est pratiquement le même que celui des huiles brutes ; l'indice de saponification ne change pas. L'indice de peroxyde et l'acidité doivent être mesurés à nouveau. Lorsque la réaction est incomplète, il peut y avoir présence de mono et diglycérides dans les esters. Il faut alors éliminer les monoglycérides par filtration. Si l'alcool reste dans les esters, certaines de leurs caractéristiques peuvent être améliorées (qualité à froid, courbe de distillation, viscosité), mais au détriment de l'indice de cétane et du point éclair [86].

Chapitre 3 :
Méthodes d'analyses et de
caractérisations du biodiesel

3.1) Introduction

Au cours du processus de transestérification, les intermédiaires comme les glycérols, mono- et diglycérides, sont formés et peuvent se retrouver dans le biodiesel final (méthyle ou un autre ester d'alkyle). En plus de ces glycérides partielles, les triacylglycérols n'ayant pas réagi ainsi que le glycérol non séparé, des acides gras libres (FFA), de l'alcool résiduel et le catalyseur, peuvent contaminer le produit final. Les contaminants peuvent conduire à des problèmes lors de l'utilisation du biodiesel (problèmes de dépôts, colmatage du filtre, altération du carburant). C'est pourquoi les normes européennes (EN 14214, EN 14213) et américaine (ASTM D6751) limitent la quantité des contaminants dans le carburant biodiesel. En vertu de ces normes, les restrictions sont placées sur les contaminants individuels, sur le point d'éclair pour limiter la teneur en alcool résiduel, sur la valeur de l'indice d'acide pour limiter la teneur en acides gras libres (FFA), et la teneur en cendres pour limiter les traces de catalyseur résiduelles. La détermination de la qualité du carburant est donc une question essentielle pour la commercialisation du produit. Une qualité irréprochable est une condition préalable à l'acceptation du biodiesel sur le marché.

Les principales méthodes d'analytiques du biodiesel se déclinent en méthodes chromatographiques, spectroscopiques et d'autres méthodes, de mesure de propriétés physiques.

Pour répondre aux exigences des normes du biodiesel, la quantification des composés individuels dans le biodiesel n'est pas nécessaire, mais la quantification des classes de composés l'est (par exemple teneur en acides gras libres, en eau...).

En raison de l'utilisation croissante des mélanges de biodiesel avec le diesel classique, la détection des niveaux de mélange est rapidement devenue un autre aspect important dans l'analyse du biodiesel. Différentes méthodes pour diverses situations ont été mises au point. Cela inclut la détection de la composition du mélange en cours d'utilisation dans un moteur.

A. Méthodes chromatographiques

Les méthodes chromatographiques (CPG, HPLC) ont été rapportées pour l'analyse du biodiesel. La chromatographie par perméation de gel (GPC) pour l'analyse des produits de transestérification a été signalée également. A ce jour, la plupart des analyses chromatographiques ont été appliquées à des esters méthyliques et non aux esters à chaînes plus longues, éthyliques ou iso-propylique par exemple. La plupart des méthodes devraient probablement être modifiées pour une analyse correcte des esters à chaînes supérieures. Par exemple, lors de la réalisation d'analyses GC, les changements dans les programmes de température ou d'autres paramètres peuvent être nécessaires. Les travaux de Freedman et al [87], ont porté sur la détermination par chromatographie phase gazeuse des esters méthyliques et butylique d'huile de soja.

À ce jour, la CPG a été la méthode la plus largement utilisée pour l'analyse du biodiesel en raison de sa précision pour la quantification des composants mineurs.

D'autres articles traitent la détermination individuelle ou combinée d'autres contaminants potentiels tels que le glycérol libre ou le méthanol. Un document décrit la quantification simultanée de glycérol et de méthanol [88]. D'autres auteurs ont également rapporté la détermination du glycérol [89].

Une extension supplémentaire des documents mentionnés ci-dessus est la détermination simultanée du glycérol, ainsi que des mono-, di- et triglycérols (triglycérides) par CPG [90]. La figure III.1 représente une analyse du biodiesel par GC des glycérols et acylglycérols (glycérides) de la littérature [90].

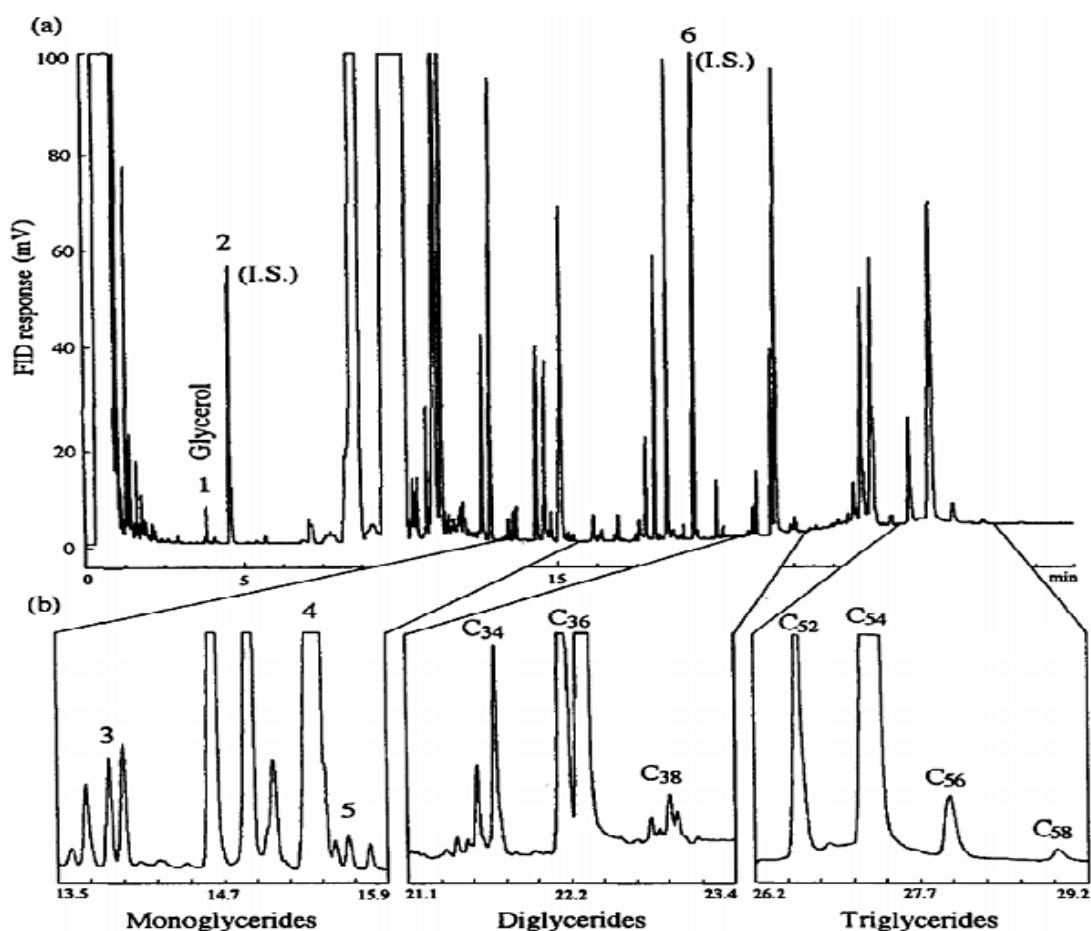


Figure 3.1 : chromatogramme en phase gazeuse du biodiesel (esters méthyliques d'huile de colza, groupes hydroxyles libres dérivatisé par silylation) pour la détermination quantitative du glycérol et glycérides. Les numéros inscrits se réfèrent aux pics attribués : 1 = glycérol ; 2 = 1, 2,4 butanetriol ; 3 = mono palmitine ; 4 = mono oléine, mono linoléine, mono linolénine ; 5 = mono stéarine ; et 6 = tricaprine (étalon interne). Dans les portions agrandies en b), di- et triglycérides contenant un nombre spécifique de carbones sont également inscrits [90].

Les mélanges réactionnels obtenus par transestérification catalysée par une lipase ont été analysés par HPLC en utilisant un détecteur évaporatif à diffusion de lumière (ELSD : evaporative light scattering detector) [91]. Cette méthode est capable de quantifier les esters produits, les acides gras libres (FFA), et les différentes formes d'acylglycérols (glycérides). Un système de solvants formé par l'éther de tert-butyle et méthyle hexane (chacun avec de l'acide acétique 0,4 %) avec un profil de gradient d'élution a été utilisé. Elle peut être appliquée à des esters de chaînes supérieures que le méthyle comme indiqué plus haut.

B. Méthodes spectroscopiques

Les procédés spectroscopiques pour l'analyse de biodiesel et/ou le suivi de la réaction de transestérification sont la RMN du proton et du carbone 13 et la spectroscopie du proche infrarouge (NIR). Le premier rapport sur la détermination spectroscopique du rendement d'une réaction de transestérification par RMN du proton a utilisé par Gelbard et al. [92].

Ces auteurs ont utilisé les protons du groupe méthylène adjacent à la fraction ester en triglycérides et les protons dans la partie alcool des esters méthyliques produits pour surveiller le rendement. Une simple équation donnée par les auteurs est la suivante :

$$C = 100 \times (2A_{ME}/3A_{\alpha-CH_2})$$

Dans laquelle C : est la conversion en l'ester méthylique des triglycérides de la charge (huile végétale) ; A_{ME} est la valeur d'intégration des protons de l'ester méthylique (le pic fort), et $A_{\alpha-CH_2}$ est la valeur d'intégration des protons méthylène. Les facteurs 2 et 3 découlent du fait que le carbone de méthylène possède deux protons et le carbone de l'alcool (méthanol dérivé) a trois protons liés.

C. Autres méthodes

C-1) Viscosimétrie

La différence de viscosité entre les triglycérides d'huiles végétales et leurs esters méthyliques correspondants est d'environ un ordre de grandeur. C'est cette chute de viscosité qui justifie la nécessité de la transestérification, les huiles brutes ayant généralement des viscosités élevées, incompatibles avec le fonctionnement des pompes d'injection. La différence de viscosité constitue par ailleurs la base d'une méthode d'analyse, la viscosimétrie est appliquée à la détermination des esters méthyliques lors de la conversion d'une huile végétale [93]. Les viscosités déterminées à 20 et 37,8 ° C étaient en bon accord avec des analyses CPG effectuées pour vérification. La méthode viscosimétrique, en particulier les résultats obtenus à 20 ° C, est particulièrement adaptée à des fins de contrôle de processus en raison de sa rapidité (32).

C-2) La titration

Titration est une technique d'analyse très utile et pratique pour déterminer un certain nombre de propriétés de biodiesel importantes. Un système de titrage multi-fonction est une solution rentable pour le contrôle de la qualité des produits du biodiesel.

Titration pour la détermination des acides gras libres (FFA) : Des méthodes de titrage pour la détermination de l'indice d'acide (A.V) (ou de neutralisation) (NN) du biodiesel ont été décrites. Les titrages potentiométriques peuvent être utilisés pour déterminer les propriétés acides ou basiques, y compris le nombre total d'acide (TAN) ou l'indice de neutralisation (NN) appelé également indice d'acide, et la teneur en acide gras libres (FFA).

La méthode potentiométrique est plus fiable même avec l'utilisation de deux indicateurs, les valeurs de l'indice d'acide dérivées de la méthode de titrage sont 10-20% plus élevées par rapport à l'acidité réelle de l'échantillon.

La titration Colorimétrique peut être utilisée pour déterminer la teneur en savon du biodiesel (indice de saponification), où l'échantillon est titré avec une solution de HCl standard (dans de l'acétone) avec le bleu de bromophénol comme indicateur coloré. Le titrage colorimétrique non aqueux selon la méthode ASTM D 974 utilise KOH / i-PrOH comme titrant et la p-naphtholbenzein comme indicateur pour l'analyse de l'indice d'acide. Les titrages redox peuvent être utilisés pour indiquer les quantités relatives d'hydrocarbures insaturés dans un échantillon donné, tel qu'il est exprimé par l'indice d'iode (IV), qui est un indicateur de la stabilité du combustible.

C-3) Autres méthodes

Un procédé enzymatique pour l'analyse de glycérol dans le biodiesel a été décrit pour tester l'intégralité de la réaction de transestérification [95]. L'extraction en phase solide du mélange réactionnel avec l'analyse enzymatique ultérieure a été appliquée. Cette méthode a été initialement conçu comme une méthode simple pour la détermination de glycérol, mais des préoccupations de la reproductibilité de la méthode existent [89, 96]. Récemment, un procédé enzymatique pour la détermination de glycérol libre et total est devenu une méthode commerciale [97].

3.2) Biodiesel en mélange :

La spectroscopie dans le moyen infrarouge (mid-IR spectroscopy) a été utilisée pour la détermination de biodiesel dans l'huile [98] de lubrification pour la détermination directe des niveaux de mélange du biodiesel avec le diesel [99]. Le pic utilisé est celui de la fraction carbonyle à $\sim 1740 \text{ cm}^{-1}$. La détection du niveau de mélange par IR en utilisant ce pic est la base de la norme européenne EN 14078 [Détermination des esters méthyliques d'acides gras (EMAG)].

Bien qu'il n'existe encore aucun rapport, la chromatographie phase gazeuse d'un mélange de biodiesel et de gasoil serait susceptible de produire des chromatogrammes très complexes en raison des nombreux composés du gasoil.

Une autre méthode de détection de niveau de mélange de biodiesel utilise la valeur de saponification [89]. De même, l'indice d'ester, défini comme étant la différence entre la valeur de saponification et l'indice d'acide, des carburants mixtes a été déterminée et la fraction d'ester méthylique est déterminée en utilisant un poids moléculaire moyen des esters méthyliques [100]. Si le poids moléculaire moyen du biodiesel est inconnu, l'oléate de méthyle peut être utilisé comme référence [100]. La méthode de l'indice d'ester a donné des résultats comparables à ceux de l'IR [100].

3.3) La caractérisation physico-chimique des biodiesels

Les biodiesels sont caractérisés du point de vue de la viscosité, la densité, l'indice de cétane, les points de trouble et d'écoulement, le point d'éclair, la teneur en eau, la teneur en cendres (ash content), la teneur en soufre, le résidu de carbone, l'indice d'acide, l'indice d'iode, la corrosion du cuivre, et le pouvoir calorifique supérieur (PCS). Les variables les plus importantes qui affectent le rendement de l'ester au cours de la réaction de transestérification sont le rapport molaire de alcool/huile végétale et la température de réaction. La viscosité des esters méthyliques de l'huile végétale diminue fortement après transestérification. Les valeurs des points d'éclair des esters méthyliques de l'huile végétale sont nettement inférieures à celles des huiles végétales.

3.3.1) Indice de cétane

Généralement, le nombre de cétane (CN) est un descripteur adimensionnel de la qualité d'auto-inflammation d'un gasoil. C'est un indicateur essentiel de la qualité du gasoil.

Une échelle pour le CN, conceptuellement similaire à l'échelle d'octane utilisé pour l'essence, a été créée pour décrire la qualité d'allumage de pétro diésel ou de ses composants. En général, un composé qui a un indice d'octane élevé a tendance à avoir un faible CN et vice-versa. L'indice de cétane (CN) d'un gasoil est déterminé par le retard à l'allumage, à savoir, le temps écoulé entre l'injection du carburant dans le cylindre et le début d'allumage. Plus ce retard est petit, plus l'indice de cétane est grand et vice-versa. Trop haut ou trop bas, le CN peut causer des problèmes opérationnels. Si un CN est trop élevé, la combustion peut se produire avant que le carburant et l'air ne soient bien mélangés, ce qui entraîne une combustion incomplète et formation de fumée. Si un CN est trop faible, les conséquences sur la durée de vie du moteur sont inéluctables. La plupart des fabricants de moteurs aux Etats-Unis fixent un intervalle d'indices de cétane à respecter, habituellement 40-50.

L'échelle de cétane nous indique pourquoi les triglycérides que l'on trouve dans les huiles végétales ou dans les graisses animales sont appropriés comme des solutions alternatives pour le gasoil. Les longues chaînes linéaires et non ramifiées d'acides gras sont semblables à celles des n-alcane du gasoil.

Des normes ont été établies dans le monde entier pour la détermination de l'indice de cétane par exemple, ASTM D613 aux États-Unis et la norme ISO 5165 de l'Organisation internationale de normalisation (ISO). La norme ASTM D975 pour le diesel classique nécessite un CN minimum de 40, alors que les normes pour le biodiesel prescrivent un minimum de 47 (ASTM D6751) ou 51 (EN14214 norme européenne). En raison d'un indice de cétane plus élevé de nombreux composés gras qui peut dépasser l'échelle de cétane, le terme " indice de qualité de la combustion des lipides » pour ces composés a été suggéré [101].

Récemment, des études sur les corps gras ont été menées en utilisant un testeur de qualité d'allumage IQT (Ignition Quality Tester). La méthode IQT qui est à la base de la procédure ASTM D6890, donne des résultats reproductibles comparables à ceux obtenus par la norme ASTM D613 [102].

$$CN_{IQT} = 83.99 (ID - 1.512)^{0.658} + 3.547$$

CN : indice de cétane

ID : (Ignition Delay) retard à l'allumage = le temps entre l'injection du carburant dans le cylindre du moteur et le début d'allumage.

L'utilisation du biodiesel réduit les émissions de gaz d'échappement les plus réglementées pour un moteur diesel. Les espèces réduites comprennent le monoxyde de carbone, les hydrocarbures et les matières particulaires (PM). Les oxydes d'azote (NOx) sont légèrement augmenté, cependant. Lors du mélange de biodiesel avec du gasoil, l'effet du biodiesel est approximativement linéaire au niveau de mélange. Un rapport résumant les essais d'émissions de gaz d'échappement avec le biodiesel est disponible [103], et d'autres résumés sont donnés dans les références. [104, 105].

3.3.2) La viscosité du biodiesel

La viscosité, qui est une mesure de la résistance à l'écoulement d'un liquide due à la friction interne d'une partie d'un fluide en mouvement au-dessus de l'autre, affecte l'atomisation d'un carburant lors de l'injection dans la chambre de combustion et, par conséquent, et est à l'origine de la formation de dépôts dans le moteur. Plus la viscosité n'est grande, plus la tendance du carburant à causer de tels problèmes est grande. La viscosité d'une huile transestérifiée, à savoir, le biodiesel, est d'environ un ordre de grandeur inférieur à celle de l'huile de départ. La viscosité élevée des huiles végétales est à l'origine de l'abandon de ces huiles en tant que carburant diesel alternatif. La viscosité cinématique (ν), qui est liée à la viscosité dynamique (η) par la densité, est incluse en tant que spécification dans les normes de biodiesel. Elle peut être déterminée par

des normes telles que la norme ASTM D445 ou ISO 3104. Les valeurs de la viscosité cinématique de nombreux composés d'acides gras, notamment les esters méthyliques ont été rapportés [106, 107, 108, 109].

La différence de viscosité entre l'huile de départ et les esters d'alkyles dérivés peut être utilisée pour contrôler la production de biodiesel [110]. L'effet sur la viscosité d'un mélange biodiesel et le carburant diesel conventionnel a, également, été étudiée [111], et une équation a été élaborée pour le calcul de la viscosité de ces mélanges.

La prédiction de la viscosité des matières grasses a reçu une attention considérable dans la littérature. Les valeurs de la viscosité des mélanges d'esters de biodiesel / gras, ont été prédites à partir de la viscosité des composants individuels par une équation logarithmique de la viscosité dynamique [112]. La viscosité augmente avec la longueur de chaîne (nombre d'atomes de carbone), et avec l'augmentation du degré de saturation. Cela vaut également pour la partie alcool parce que la viscosité des esters d'éthyle est légèrement supérieure à celle des esters méthyliques. Des facteurs tels que la configuration de la double liaison influence la viscosité (configuration cis de la double liaison donnant une viscosité inférieure à trans), alors que la position de la double liaison affecte moins sur la viscosité. Les ramifications dans la partie ester, cependant, n'a que peu ou pas d'influence sur la viscosité [102].

3.3.3) La Densité du biodiesel

La densité est une autre propriété importante du biocarburant. La masse volumique est la masse par unité de volume d'un liquide à une température donnée. La densité est le rapport entre la masse volumique d'un liquide à la masse volumique de l'eau. La densité à une importance dans la performance du moteur diesel puisque l'injection de carburant fonctionne sur un système de mesure de volume. En outre, la densité du produit liquide est nécessaire pour l'estimation de l'indice de cétane [102].

3.3.4) Propriétés à temps froid et performances du biodiesel

En dépit des nombreux avantages du biodiesel, la performance par temps froid peut affecter sa viabilité commerciale durant toute l'année dans les climats à température modérée. Bien que les études sur le terrain pour la performance du biodiesel à basse température soient rares, il est évident que l'utilisation de l'ester méthylique d'huile de soja sous forme de biodiesel (fabriqué par transestérification d'huile de soja et de méthanol) soulève des problèmes de performances lorsque la température ambiante approche 0-2 ° C. Comme les températures durant la nuit tombent dans cette gamme, les esters méthyliques saturés au sein des esters méthyliques d'huile de soja forment des cristaux solides.

a) Point de trouble et point d'écoulement

Dans un premier temps, les températures basses provoquent la formation des cristaux solides qui sont à l'échelle submicronique et invisible à l'œil humain. Un abaissement de la température permet à ces cristaux de croître. La température à laquelle les cristaux deviennent visibles

[diamètre (d) $\geq 0,5 \mu\text{m}$] est définie comme étant le point de trouble (CP) parce que les cristaux forment habituellement une suspension trouble ou laiteuse [113]. En raison de la structure cristalline orthorhombique, la croissance cristalline incontrôlée continue rapidement en deux dimensions formant de grandes lamelles de plaquettes [114]. A des températures inférieures au point de trouble CP, de plus gros cristaux ($d \sim 0,5\text{-}1 \text{ mm} \times 0,01 \text{ mm}$ d'épaisseur) fusionnent et forment de gros agglomérats qui peuvent restreindre ou couper l'écoulement à travers les conduites de carburant et les filtres et causer des problèmes de démarrage et de performance le lendemain matin (1, 2, 4, 5, 8,11-15). La température à laquelle le cristal agglomération est assez étendu pour empêcher l'écoulement libre du fluide est déterminée par la mesure de son point d'écoulement (Pour Point, PP) (3,6-8).

b) Propriétés à froid du biodiesel

La transestérification ne modifie pas la composition en acides gras des charges. Par conséquent, le biodiesel fabriqué à partir de charges contenant des concentrations plus élevées d'acides gras saturés à longue chaîne et à haut point de fusion, a tendance à avoir des propriétés d'écoulement à froid relativement médiocres.

En raison de sa teneur en composés saturés, les esters méthyliques de suif présentent un point de trouble (Cloud Point, CP) de $17 \text{ }^\circ\text{C}$ [115]. Un autre exemple est l'ester méthylique de l'huile de palme dont le CP = $13 \text{ }^\circ\text{C}$ [116]. En revanche, les charges d'alimentation ayant des concentrations relativement faibles d'acides gras à longue chaîne saturés donnent généralement un biodiesel ayant des CP et PP beaucoup plus faibles. Ainsi, des charges d'alimentation telles que les huiles de lin, d'olive, de colza et de carthame ont tendance à produire du biodiesel ayant des CP $\leq 0 \text{ }^\circ\text{C}$ [117].

L'utilisation d'esters ramifiés tels que les esters d'iso-propyle, iso-butyle, 2 -butyle au lieu d'esters méthyliques [117] constitue une approche pour améliorer les propriétés à froid du biodiesel. Les esters ramifiés ont des points de fusion faibles dans leur forme pure. Les CPs et PPs ont été abaissés par addition d'esters à chaîne ramifiée. Ainsi, le CP de l'ester isopropylique de soja est de $-9 \text{ }^\circ\text{C}$ [118], et celui de l'ester isobutylique à $-12 \text{ }^\circ\text{C}$ [117]. A titre de comparaison, le CP de l'ester méthylique est d'environ $0 \text{ }^\circ\text{C}$ [119]. Cependant, du point de vue économique, seuls les esters isopropyliques semblent plus attrayants que les esters à chaîne ramifiée, bien qu'ils soient un peu plus chers que les esters méthyliques. Par ailleurs, la ramification dans la chaîne ester n'a pas d'effet négatif sur l'indice de cétane de ces composés.

D'autres travaux [120], rapportent que les amines et les amides gras tertiaires sont efficaces pour l'amélioration des qualités d'auto-inflammation du biodiesel sans incidence négative sur les propriétés à froid. En outre, les alcools gras saturés de longueur de chaîne $> \text{C}_{12}$ accroissent sensiblement le PP.

3.3.5) La stabilité à l'oxydation

La stabilité à l'oxydation du biodiesel a fait l'objet de nombreuses recherches [121,122]. Ce problème affecte principalement le biodiesel pendant un stockage prolongé. L'influence des paramètres tels que la présence d'air, la chaleur, des traces de métaux, des antioxydants, et des peroxydes ainsi que la nature du récipient de stockage a été étudiée dans ces études [121,122]. En général, les facteurs tels que la présence d'air, des températures élevées, ou la présence de métaux facilitent l'oxydation. Des études réalisées avec la méthode de l'indice de stabilité automatique de l'huile (OSI :oilstabilityindex) ont confirmé l'effet catalytique des métaux sur l'oxydation. Cependant, l'influence de la structure des esters d'acides gras, en particulier celle des insaturations mentionné plus haut, était encore plus grande [123].

Deux méthodes simples pour évaluer la qualité du biodiesel stocké sont l'indice d'acide et la viscosité puisque les deux augmentent d'une manière continue avec l'augmentation de la dégradation du biocarburant. L'indice de peroxyde est moins approprié car il atteint un maximum puis il peut diminuer de nouveau en raison de la formation des produits secondaires d'oxydation [124].

L'indice d'acidité exprime le nombre de milligrammes de potasse, KOH, nécessaires pour saturer les acides gras libres contenus dans 1 gramme de la matière, graisse ou cire, essayée. On n'effectue généralement pas la caractérisation qualitative des acides gras libres ; toutefois il est évident que l'on devra toujours vérifier l'absence d'acides minéraux libres. La teneur des matières grasses en acides gras libres est extrêmement variable ; elle est très fortement influencée par le mode d'obtention de la matière grasse, par son âge et par son mode de conservation.

L'auto-oxydation se produit en raison de la présence de doubles liaisons dans les chaînes de nombreux composés gras. Celle-ci a lieu à des degrés variables selon le nombre et la position des doubles liaisons [125]. Les taux relatifs d'oxydation donnés dans la littérature [126] sont 1 pour oléates (esters méthylique ou éthyliques), 41 pour les linoléates, et 98 pour les linolénates. Ceci est essentiel car la plupart des carburants biodiesel contiennent des quantités significatives d'esters d'acides oléique, linoléique ou linoléique, qui influent sur la stabilité à l'oxydation des carburants. Les espèces formées au cours du processus d'oxydation entraînent la détérioration du combustible.

Une norme européenne (EN 14112 ; méthode Rancimat) pour la stabilité à l'oxydation a été incluse dans les normes de biodiesel américaines et européennes (ASTM D6751 et EN 14214). Les deux normes de biodiesel recommandent de déterminer la stabilité à l'oxydation à 110 °C, cependant, EN 14214 prescrit un temps d'induction minimal de 6 h par la méthode Rancimat, alors que ASTM D6751 prescrit 3 h. La méthode Rancimat est presque identique à la méthode

OSI (Oil Stability Index), qui est une méthode de AOCS (*American Oil Chemists' Society*, AOCS).

En plus de prévenir l'exposition de la matière grasse à l'air, l'ajout d'antioxydants est une méthode courante pour traiter la question de la stabilité à l'oxydation. Les antioxydants courants sont des matériaux synthétiques tels que la tertio butyle Hydroquinone (TBHQ), le butylhydroxy toluène (BHT), le butylhydroxyanisole (BHA) et le Gallate de propyle (PG), ainsi que des matériaux naturels tels que les tocophérols. Les antioxydants retardent l'oxydation, mais ne l'empêchent pas, l'oxydation commence une fois que l'antioxydant dans un matériau a été consommé.

3.3.6) Indice d'iode

L'indice d'iode (IV) a été inclus dans les normes européennes de biodiesel pour aborder la question de la stabilité à l'oxydation. L'indice d'iode est une mesure d'insaturation totale d'une matière grasse mesurée en g d'iode / 100 g d'échantillon lors de l'addition d'iode aux doubles liaisons. L'indice d'iode d'une huile végétale ou de graisse animale est presque identique à celle des esters méthyliques correspondants. Toutefois, l'indice d'iode des esters alkyliques diminue avec les alcools de chaînes supérieures.

L'indice d'iode renseigne sur la propension d'une huile ou graisse à s'oxyder, il indique également la tendance de l'huile ou de la graisse à se polymériser, ce qui engendre des dépôts dans les moteurs. Ainsi, un indice d'iode de 120 max a été spécifié dans la norme EN 14214 et 130 max dans la norme EN 14213. Cela exclut d'office les huiles végétales telles que celle soja et de tournesol comme charge pour la production de biodiesel qui dépassent les valeurs requises.

3.3.7) Le pouvoir calorifique ou chaleur de combustion

Le pouvoir calorifique ou chaleur de combustion (noté $\Delta_c H^0$, en anglais Heating Value) d'une matière combustible est l'enthalpie de réaction de combustion par unité de masse dans les conditions normales de température et de pression. C'est l'énergie dégagée sous forme de chaleur par la réaction de combustion par le dioxygène (autrement dit la quantité de chaleur). Le plus souvent, on considère un hydrocarbure réagissant avec le dioxygène de l'air pour donner du dioxyde de carbone, de l'eau et de la chaleur. Bien que le CN détermine les performances de combustion, c'est la chaleur de combustion, ainsi que des critères thermodynamiques, qui définissent la puissance maximale fournie [127]. Les chaleurs de combustion des esters gras et triglycérides varient entre 1300–3500 kg-cal/mol pour C8– C22 [128, 129].

Les valeurs calorifiques supérieures (HHVs : higher heating values) des échantillons d'huile sont mesurées dans une bombe calorimétrique selon la méthode standard ASTM D2015.

L'analyse élémentaire d'une huile végétale renseigne sur les pourcentages en poids de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. Les teneurs en carbone, en hydrogène et en oxygène des différentes

huiles végétales courantes sont de 74,5 à 78,4, 10,6 à 12,4, et 10,8 à 12,0 en % poids respectivement. Les HHVs des huiles végétales et des esters dérivés [130] vont de 37,27 à 40,48 MJ/kg ; elles sont légèrement inférieures à celles de l'essence (46 MJ/kg) et du gazole (43 MJ/kg).

L'indice de saponification (SV) d'une huile diminue à mesure que son poids moléculaire augmente. D'autre part, les pourcentages de carbone et d'hydrogène dans l'huile augmentent lorsque le poids moléculaire diminue. L'augmentation de l'indice d'iode (IV) (à savoir, une double liaison carbone-carbone, $-C = C-$) se traduit par une diminution du pouvoir calorifique d'une huile [131].

3.3.8) Teneur en eau

La connaissance de la teneur en eau d'un carburant est nécessaire pour déterminer avec précision le volume net des carburants à la vente, pour la fiscalité, et les différentes transactions commerciales [132]. Diverses méthodes sont utilisées pour la détermination de la teneur en eau dans les échantillons d'huile telles que des méthodes d'évaporation, des procédés de distillation, le procédé au xylène, la méthode de titrage de Karl-Fischer, etc., des procédés d'évaporation se fondent sur la mesure de la masse d'eau dans une masse connue d'échantillon. La teneur en eau est déterminée en mesurant la masse d'un échantillon d'huile avant et après que l'eau est éliminée par évaporation. Des procédés de distillation sont basés sur la mesure directe de la quantité d'eau éliminée à partir d'un échantillon d'huile par évaporation. La méthode de titrage de Karl-Fischer est souvent utilisée pour déterminer la teneur en humidité des huiles qui ont une teneur en eau faible.

Le savon peut empêcher la séparation du biodiesel de la fraction de glycérol [133]. Dans les procédés catalytiques de conversion des huiles, la présence d'eau a un effet négatif sur les rendements en esters méthyliques. Cependant, la présence d'eau influe positivement sur la formation d'esters méthyliques dans le procédé utilisant le méthanol supercritique [134].

3.3.9) La Biodégradabilité

La biodégradabilité des divers carburants biodiesel dans les milieux aquatiques et le sol a été examinée par la méthode de l'évolution du CO₂, la chromatographie en phase gazeuse (GC), et la germination des graines. Les combustibles examinés comprenaient l'huile de colza pure (NR : neatrapssed), l'huile de soja pure (NS neat soja), les esters méthyliques et éthyliques d'huile de colza et l'huile de soja, et le gazole de référence Phillips 2-D. Les mélanges de biodiesel / gazole à différents rapports volumétriques, y compris les 80/20, 50/50, 20/80, ont également été examinés dans la phase aquatique.

Il existe de nombreuses méthodes d'essai pour accéder à la biodégradabilité d'un composé organique. Parmi elles, le test de dégagement de CO₂ (système de flacon shaker) et l'analyse

chromatographique en phase gazeuse (GC) sont les plus fréquentes et ont été employées comme méthodes principales pour l'évaluation de la biodégradabilité des huiles en milieu aqueux et dans le sol, respectivement. Une différence importante entre les deux est que l'évolution du CO₂ mesure la dégradation ultime (minéralisation), dans lequel une substance se décompose aux produits finaux, CO₂ et de l'eau, tandis que les analyses chromatographiques GC mesurent seulement la dégradation primaire dans laquelle la substance n'est pas nécessairement transformée en produits finaux. Enfin, parce que la revégétalisation des sols contaminés par des déversements de carburants est souvent un objectif souhaitable, la germination des graines a été utilisée pour évaluer la toxicité du biodiesel sur les plantes dans le sol [102].

Les propriétés du biodiesel sont fortement influencées par les propriétés des esters d'acides gras individuels ainsi que celles de certains composants mineurs. Deux composés, acide gras et alcool, ont une influence considérable sur les propriétés des carburants tels que le CN, les émissions, les propriétés à froid, la stabilité à l'oxydation, et la viscosité. Il apparaît donc raisonnable d'enrichir les esters gras ayant certaines propriétés souhaitables dans le combustible, afin d'améliorer les propriétés de l'ensemble de combustible. Par exemple, à partir des données actuellement disponibles, il apparaît que les esters d'iso-propyle, ont de meilleures propriétés de carburant que les esters méthyliques. L'inconvénient majeur est le prix élevé de l'isopropanol par rapport au méthanol, en plus des modifications qu'il faut apporter à la conduite de la réaction de transestérification.

Chapitre 4 :
Etude expérimentale

Dans cette partie, nous allons étudier la réaction de transestérification en vue de la synthèse de biodiesel à partir d'huile de friture usagée d'une part, et d'autre part, nous allons procéder aux analyses physico-chimiques du biodiesel obtenu. Plusieurs paramètres expérimentaux influencent le rendement en esters et la qualité du produit obtenu :

- ✓ La température de la réaction ;
- ✓ La concentration du catalyseur ;
- ✓ Le rapport molaire alcool/huile ;
- ✓ La teneur en acide gras de l'huile de départ ;
- ✓ La durée de la réaction ;
- ✓ L'agitation...etc.

Dans le présent travail, nous étudierons l'influence de deux paramètres opératoires, température et concentration en catalyseur sur le rendement en esters méthyliques et la qualité du produit.

Les paramètres maintenus constants durant les manipulations sont :

- ✓ La durée de la réaction (90 min) ;
- ✓ La vitesse d'agitation (600 tr/min) ;
- ✓ Le rapport molaire méthanol/huile (6 :1).

Pour cette étude, nous avons mis en œuvre un plan de surface (plan composite centré). Il s'agit donc d'une caractérisation physico-chimiques qui optimisation le rendement et de la qualité du biodiesel obtenu.

Tableau 4.1: *les différents niveaux et les valeurs des paramètres considérés*

Facteurs étudiés	Domaine d'étude		
	Niveau -1	Niveau 0	Niveau +1
La température de la réaction	35	45	55
La quantité du catalyseur en % (g de catalyseur / g d'HFU)	0,5	1	1,5

Ainsi le nombre total d'essais effectués : 8 plus trois points centraux

Tableau 4.2 : *Les différentes expériences à effectuer.*

Exp No	Exp Name	cat	temp
1	N1	-1	-1
2	N2	1	-1
3	N3	-1	1
4	N4	1	1
5	N5	-1,414	0
6	N6	1,414	0
7	N7	0	-1,414
8	N8	0	1,414
9	N9	0	0
10	N10	0	0
11	N11	0	0

4.1. Les caractéristiques de la matière première

4.1.2. Huile de friture usagée

L'huile de friture usagée utilisée dans cette étude a été collectée auprès de différents restaurants à Alger. Elle date de 4 ans. Le restaurant utilise l'huile de deux façons différentes : la première est utilisée dans la préparation des frites et la deuxième est utilisée à la cuisson de la viande et du poisson. La friture normalement se fait à des températures comprises entre 180 et 200°C, à ces températures et en présence de l'humidité provenant des aliments à frire, l'huile va subir une hydrolyse. L'hydrolyse d'une molécule est sa décomposition en présence d'eau lors de sa réaction avec les ions H_3O^+ et OH^- . Dans le cas des triglycérides (huile végétale), ces derniers vont se décomposer en acides gras libres et glycérides [133]. De plus, les doubles liaisons très réactives à haute température sont le siège de réactions d'oxydation d'où la formation de composés polaires. L'huile de friture a été prétraitée et débarrassée de toutes les particules ayant une taille supérieure à 5 microns par passage à travers une poche filtrante.

4.1.3. Méthanol

- Température d'ébullition : 65 °C
- Masse molaire : 32 g.mol⁻¹
- Masse volumique à 25 °C : 0,79 g.cm⁻³
- Toxique
- Fabriqué par : FLUKA

4.1.4. Hydroxyde de potassium (KOH)

- Température de fusion : 380°C
- Solubilité dans l'eau à 25°C : 1100 g.L⁻¹
- Masse volumique : 2,04 g.cm⁻³
- Fabriqué par : FLUKA Chemika

4.2. La synthèse du biodiésel

4.2.1 Appareillage

L'appareil utilisé durant nos expériences, consiste en un réacteur en verre de 1 L de capacité, muni d'un réfrigérant, et d'un thermomètre. Le réacteur est immergé dans un bain marie qui est chauffé à l'aide d'une plaque chauffante avec agitation magnétique.



Figure 4.1 : *Photo du montage expérimental*

Mode opératoire

1) Etape réactionnelle

- Mettre à chauffer un bain marie sur une plaque chauffante ;
- Immerger le réacteur dans le bain marie ;
- Introduire 500 mL de l'huile de friture usagée et mettre en route le chauffage ;
- dissoudre le catalyseur dans un peu d'alcool jusqu'à dissolution totale pour obtenir un mélange alcoxyde.
- Le mélange alcoxyde obtenu sera versé dans le ballon contenant l'huile de friture chaude.

- Le mélange est agité à l'aide du barreau magnétique préalablement introduit dans le ballon (600 tr/min) tout en chauffant jusqu'à la température de consigne ;
- Maintenir la température consigne pendant 90 minutes puis arrêter la réaction.

Exemple de calcul

a) Volume du méthanol

Volume de l'huile de friture usagée (HFU) = 500 mL

$d_{\text{HFU}} = 0,925$ (25°C)

$m_{\text{HFU}} = 500 \cdot 0,925 = 462,5$ g ; $M = 879$ g.mol⁻¹ (assimilée à du trilinoléate de glycéryle)

$$n = \frac{m}{M} = \frac{462,5}{879} = 0,526 \text{ mol.}$$

$d_{\text{méthanol}} = 0,7918$ $MM_{\text{méthanol}} = 32$ g.mol⁻¹

Rapport molaire huile/méthanol est de 1/6

$$0,526 \cdot 6 = 3,156 \text{ mol}$$

$$32 \cdot 3,156 = 100,99 \text{ g}$$

$$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow V = \frac{m}{\rho} = \frac{100,99}{0,7918} \Rightarrow \boxed{V_{\text{méthanol}} = 127,5 \text{ mL}}$$

b) Masse du catalyseur

$$m_{\text{catalyseur}} = m_{\text{HFU}} \cdot \% \text{ Catalyseur}$$

% catalyseur : c'est le rapport massique catalyseur / huile usagée (m/m).

2) Etape de séparation

A la fin de la réaction, le contenu du ballon sera versé dans une ampoule à décantation et laisser au repos pour quelques heures. Durant ce temps-là, la glycérine qui est immiscible avec les esters se dépose au fond de l'ampoule en gardant la majorité de catalyseur. La phase supérieure contenant les esters ou le biodiesel contenant des traces d'alcool, sera récupéré.



Figure 4.2 : *Phase de décantation biodiesel/ glycérine*

3) Etape de neutralisation

Après récupération du biodiésel, ce dernier sera neutralisé avec une solution d'acide acétique jusqu'à pH neutre. Le pH est contrôlé à l'aide de papier pH.

4) Etape de lavage ou purification

L'étape de lavage de biodiésel est destinée à éliminer les impuretés du biodiesel telles que la glycérine résiduelle et l'excès du méthanol, les traces du catalyseur, savons et sels formés par le catalyseur. Le lavage se fait en ajoutant l'eau au biodiesel dans une ampoule à décantation. Agiter d'une manière à créer un vortex pour assurer un rinçage optimal, et répéter cette étape jusqu'à ce que l'eau de lavage soit claire (figure IV.3 ci-dessous).



Figure 4.3 : *Evolution de l'étape de lavage*

5) Etape de distillation

Pour éliminer les traces d'alcool et les quantités d'eaux restantes pendant le lavage, l'étape de distillation est primordiale pour améliorer les caractéristiques du biodiesel obtenues.

La distillation consiste à chauffer l'échantillon lentement jusqu'à température d'ébullition de l'eau, ainsi on s'assure que l'eau et le méthanol sont évaporés (T_{eb} du méthanol = 65°C).



Figure 4.4 : *Montage de distillation*

La figure suivante montre le produit final après séparation, neutralisation et lavage.



Figure 4.5 : *Le biodiesel synthétisé*

Tableau 4.3 : *Volume du biodiesel obtenu à partir de 500mL de l'huile.*

Expériences N°		Masse de catalyseur en %	Température de la réaction (°C)	Volume du biodiesel récupéré (mL)
0		1	50	468
1		0,5	35	238
2		1,5	35	380
3		0,5	55	382
4		1,5	55	465
5		0.293	45	365
6		1.707	45	462
7		1	30,86	500
8		1	59,14	476
9		1	45	476
10		1	45	482
11		1	45	450
12		2	45	411

Remarque :

- ✓ Pendant la synthèse des biodiesel, nous avons remarqué que l'essai N°1 a nécessité beaucoup de lavage par rapport aux autres et la formation d'une grande couche de savon.
- ✓ Dans l'essai 5, nous avons remarqué que la quantité du glycérol formé est petite par rapport aux autres essais, sa densité est également plus élevée.
- ✓ Pour les essais effectués en présence de faibles quantités de catalyseur, la décantation est obtenue au bout d'un temps beaucoup plus long
- ✓ Il faut mentionner que les volumes des biodiesels obtenus ne représentent pas les rendements de la réaction de transestérification. Le véritable rendement tel que défini par la norme ASTM D 6751 et EN 14214 se mesure par la teneur en esters méthyliques (FAME).
- ✓ Notons que les essais N°0 et N°12 sont optionnels. Nous les avons ajoutés pour voir l'influence du catalyseur et la température hors les niveaux pris.

4.3. Caractérisations physico-chimiques du biodiesel

4.3.1 Caractérisations physiques

4.3.1.1. Densité

Appareillage

- Un aéromètre ;
- Un thermomètre ;
- Une éprouvette d'essai.

Mode opératoire

Il est possible de mesurer la densité en utilisant des aéromètre suivant la norme : NF T60- 101, ASTM D 1298).

Pour ce faire, il faut verser 200 mL de l'échantillon dans une éprouvette de 250 mL, puis immerger l'aéromètre dans l'éprouvette. Une fois l'aéromètre s'est stabilisé, lire la valeur de la graduation correspondante à la surface du liquide (Figure ...).

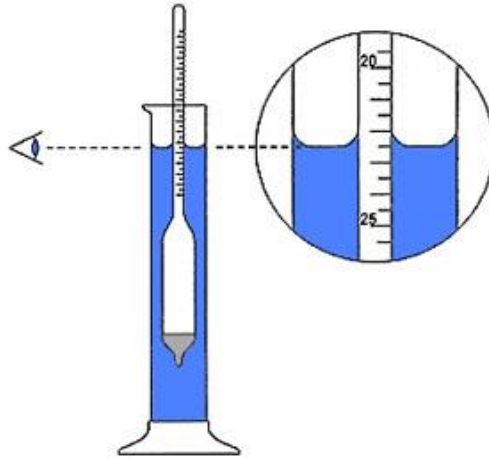


Figure 4.6 : *aéromètre pour la mesure de densité.*

4.3.1.2. Viscosité

La viscosité peut être définie comme la résistance à l'écoulement uniforme et sans turbulence se produisant dans la masse d'une matière.

Mesure de viscosité à l'aide du rhéomètre Brookfield

Le principe de mesure de la viscosité retenu par Brookfield est d'appliquer une force de mouvement à un produit en mettant en rotation à vitesse fixe, un mobile de taille fixe. La résistance du produit au mouvement de rotation du mobile est enregistrée à l'aide d'un ressort spiralé interne, puis convertie en unité viscosimétrique. Afin d'élargir les plages viscosité mesurables, plusieurs mobiles, vitesses et types de ressort sont utilisés. Les viscosimètres de types LV sont livrés avec un jeu de quatre mobile. Les modèles RV, HA et HB avec un jeu de 6 mobiles [134].

Mode opératoire

- Mettre en marche le viscosimètre Brookfield ;
- Choisir le mobile approprié et étalonner l'appareil. Pour notre cas, il a été plus approprié de travailler avec le mobile LV 4 avec 60 tr/min.
- Prendre dans un bécher une quantité de l'échantillon à mesurer ;
- Immerger le mobile de Brookfield jusqu'au trait du mobile et mettre en marche ;
- Lire la valeur indiquée sur l'écran de l'appareil.



Figure 4.7 : *Viscosimètre Brookfield*



Figure 4.8 : *mobiles LV pour le Brookfield*

4.3.1.3. Point d'éclair

Le point d'éclair (en anglais : *flash point*) est la température minimale à laquelle il faut porter la prise d'essai pour que les vapeurs émises s'allument momentanément en présence d'une flamme, dans les conditions normalisées (NF M 07-019).

Appareillage

Appareil PENSKY MARTENS (vase fermé), (pour point d'éclair > 50°C)



Figure 4.9 : *Appareil PENSKY MARTENS*

Mode Opérateur

- Nettoyer et sécher soigneusement toute les parties de vase et les accessoires ;
- Remplir le vase avec le biodiesel jusqu'au niveau indiqué par la marque de remplissage ;
- Poser le couvercle sur le vase et mettre à chauffer ;
- Actionner l'agitateur à une vitesse de 90 à 120 tr/min ;
- Allumer la flamme d'essai et ajuster à grosseur de la perle ;
- Appliquer la flamme d'essai et prendre comme point d'éclair la température indiquée par le thermomètre au moment où la flamme d'essai produit une lueur distincte dans le vase.

4.3.1.4. Point de trouble

Le point trouble du biodiesel ou Cloud point et la température à laquelle le biodiesel commence à se solidifier lorsqu'il est refroidi dans des conditions normalisées.

4.3.1.5. Point d'écoulement

Le point d'écoulement est la température la plus basse à laquelle le produit coule encore dans des conditions normalisées.

La mesure de ces deux températures sont régies par la norme NF T60-105. La connaissance de ces points nous renseigne sur les limites de températures à respecter lors du pompage du produit, particulièrement en période d'hiver.

Appareillage

- Un tube à essai ;
- Un thermomètre ;
- Sel
- Un bain réfrigérant.

Mode opératoire

- On place un échantillon de biodiesel dans une éprouvette à fond plat. Cette éprouvette est munie d'un bouchon portant un thermomètre et est placée dans un bain de glace additionnée de chlorure de sodium, servant de réfrigérant.
- On observe l'état du produit et la température qui baisse progressivement jusqu'à apparition du trouble, on note la température d'apparition de ce trouble.
- On retire l'éprouvette du bain de glace, on l'incline horizontalement pendant 5 secondes. Si le produit s'écoule durant cet intervalle de temps, on note la température.

4.3.1.8. Pouvoir calorifique (Pc)

Le pouvoir calorifique est la quantité de chaleur libérée dans certaines conditions par la combustion d'un kilogramme de produit. Il s'exprime en Méga.Joule/Kg. Les normes ASTM D 240 et NF 07-030 décrivent une méthode de mesure de cette propriété en brûlant un échantillon de produit dans une bombe à oxygène appelée calorimètre. Le pouvoir calorifique est dit supérieur (PCS) si l'on suppose ramenés à 25°C tous les produits de la combustion, la vapeur d'eau étant alors condensée. Le pouvoir calorifique est inférieur lorsque tous les produits sont à l'état vapeur. Les huiles végétales ont de 5 à 18% moins d'énergie que le gazole. Une équation empirique a été utilisée pour évaluer la chaleur de combustion en kcal/kg, à partir des indices de saponification (Is) et d'iode (Ii) [135] :

$$Pc = 11380 - Ii - 9.15 * Is$$

Pc = pouvoir calorifique supérieur en kcal/kg (avec 1 kcal/kg = 4.18 kJ/kg),

Ii = indice d'iode,

Is = indice de saponification.

4.3.1.9 Indice de cétane

L'indice de cétane évalue l'aptitude à l'auto inflammation d'un carburant sur une échelle de 0 à 100. Il est important pour les moteurs Diesel où le carburant doit s'auto-enflammer sous l'effet de la compression. Le Biodiesel a, généralement un indice de cétane plus élevé (en moyenne 50) par rapport au carburant diesel, ce qui rend le biodiésel un carburant plus propre [135]. Les valeurs de l'indice de cétane sont déterminées selon la norme ASTM D976, et à partir de la distillation simulée à la valeur de 50% (ASTM D2887).

La façon la plus rapide pour détermination de l'indice de cétane est l'utilisation de l'équation de Klopfenstein [136]. Cette équation peut également s'obtenir à partir des indices d'iode et de saponification des esters méthyliques déterminés expérimentalement [135].

$$I_{\text{cétane}} = 58,1 + 2,8 * \frac{n-8}{2} - 15,9 * N$$

$$I_{\text{cétane}} = 46,3 + \frac{5458}{x} - 0,225 * y$$

n = nombre de carbone

N = nombre de doubles liaisons

x = indice de saponification

y = indice d'iode

L'indice de saponification et l'indice d'iode seront traités dans la partie caractéristiques chimiques.

Récemment, des études sur les corps gras ont été menées en utilisant un testeur de qualité d'allumage IQT (Ignition Quality Tester). La méthode IQT qui est à la base de la procédure

ASTM D6890, donne des résultats reproductibles comparables à ceux obtenus par la norme ASTM D613 [138].

$$CN_{IQT} = 83.99 (ID - 1.512)^{0.658} + 3.547$$

CN : indice de cétane

ID : (Ignition Delay) retard d'allumage = le temps entre l'injection du carburant dans le cylindre du moteur et le début d'allumage

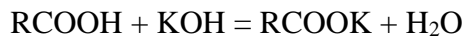
4.3.2. Caractérisations chimiques

4.3.2.1. Indice d'acide (NF ISO 14104)

C'est la quantité, en milligrammes de KOH nécessaire à la neutralisation des acides gras libres contenus dans 1 gramme de matière grasse.

Principe :

Neutraliser les acides libres dans la matière grasse par une solution standard de KOH :



Matériels utilisés

- Burette 25 ml.
- Erlen Meyer 250ml.
- Pipete en verre.
- Eprouvette de 50ml.

Solutions utilisées

- Phénolphtaléine.
- Solution KOH 0,1N.
- Solvants : mélange volume à volume 25 ml d'éther di-éthylique + 25 ml d'éthanol.

Mode opératoire

- Peser 20g de biodiesel sur une balance analytique ;
- Ajouter 50 ml du mélange d'éther di-éthylique + éthanol ;
- Ajouter quelques gouttes de phénolphtaléine ;
- Titrer gouttes à gouttes avec une solution de KOH 0,1N, jusqu'à l'obtention d'un virage (couleur rose).

Pour exprimer les résultats l'indice d'acidité se calcule par la relation suivante :

$$\text{Indice d'acidité} = \frac{56,1 * V(KOH) * C(KOH)}{m}$$

Ou :

m : masse de biodiesel.

C : Concentration de KOH.

V : Volume du titre.

Finalement, l'acidité se calcule par la relation suivante :

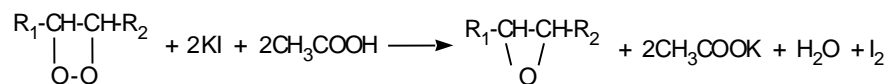
$$\text{Acidité} = \frac{\text{Indice d'acidité}}{2}$$

4.3.2.2. L'indice de peroxyde (NF EN ISO 3960)

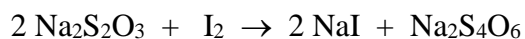
C'est la quantité d'iode exprimée en grammes qui peut réagir avec l'hydrogène actif des peroxydes présents dans 100g de matière grasse. Autrement dit, l'indice de peroxyde est la quantité d'iode en g libéré par la réaction de KI avec des peroxydes présents dans 100g de matière grasse.

Principe

Les peroxydes (issus de la décomposition de matière grasse) peuvent réagir avec KI en milieu acide en libérant I₂ :



L'iode formé est titré par une solution standard de Na₂S₂O₃ :



Matériels utilisés

- Erlenmeyer de 250 mL
- Burette
- Pipette
- Eprouvette graduée
- Balance analytique

Solutions utilisées

- Acide acétique glaciale
- Chloroforme
- Solution de thiosulfate de sodium
0,01 N
- Empois d'amidon

Mode opératoire

Dans un erlenmeyer contenant une prise d'essai de 2 gramme ,10 millilitre (ml) de chloroforme et 15 mL d'acide acétique préalablement dégazés y sont introduit. A ce mélange, 1 ml d'iode de potassium est ajouté. Ce mélange est mis à l'obscurité pendant 5 minutes.75 ml d'eau distillée dégazée est ajoutée et le mélange est mis sous agitation. On titre l'iode libéré par les peroxydes avec une solution de thiosulfate de sodium 0,01N pour passer de couleur jaune orangée à jaune pale. Enfin, en présence de 0,5 mL d'empois d'amidon comme indicateur coloré ; poursuivre le titrage jusqu'au virage du violet à l'incolore. Arrêter le titrage d »s que la solution est incolore pendant 30 secondes.

Répéter la même manipulation avec l'échantillon témoin (test à blanc).

Expression des résultats

Exprimé en milliéquivalents d'oxygène actif par kg d'échantillon est égal à :

$$\text{Indice de peroxyde} = \frac{V_1 - V_0}{m} * T * 1000$$

V_0 : Volume en mL, de la solution titrée de thiosulfate de sodium utilisé pour l'essai à blanc ;

V_1 : Volume en mL de la solution titrée de thiosulfate de sodium utilisé pour la détermination ;

T : normalité de la solution de thiosulfate de sodium utilisée ;

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

4.4.2.3.L'indice d'iode (NF EN ISO 660)

C'est la quantité en grammes d'iode fixée par addition par 100g de matière grasse en solution chloroformique (les doubles liaisons des acides gras insaturés sont capables de subir une réaction d'addition soit avec I_2 , soit avec d'autres halogènes). L'indice d'iode fournit un moyen pour mesurer le degré d'insaturation de la matière grasse.

La détermination de l'indice d'iode peut s'exécuter d'après 3 méthodes :

- méthode Vijs utilisant le réactif acétique de monochlorure d'iode ;

- méthode Hanus utilisant le réactif bromure d'iode ;
- méthode Hübl, utilisant le réactif iode alcoolique en présence du catalyseur HgCl₂.

Principe

Le principe de ces trois méthodes est de faire réagir une solution non-aqueuse de matière grasse avec un excès connu de réactif, à l'abri de la lumière, pendant le temps nécessaire. L'excès de réactif (qui, en général, doit être égal à la moitié de la quantité introduite) est ensuite titré par une solution standard de Na₂S₂O₃ et on en déduit la quantité d'iode qui a été fixée par le biodiesel.

Matériels utilisés

- 2 erlenmeyers de 250 mL
- Pipette jaugée de 10 mL
- Burette graduée
- Eprouvette graduée de 50 mL
- Balance analytique

Solutions utilisées

- Réactif de Wijs ; solution de chlorure d'iode de concentration molaire 10⁻¹ mol.L⁻¹ dans l'acide acétique.
- Solution d'iodure de potassium de concentration massique 100 g.L⁻¹ (10%).
- Solution de thiosulfate de sodium de concentration molaire 0,1 mol.L⁻¹.
- Empois d'amidon.
- Cyclohexane.

Mode opératoire

- Peser 0,2g du biodiesel et verser dans un Erlenmeyer ;
- Ajouter 25ml de la solution de Wijs + 10ml de cyclohexane ;
- Mélanger le tout, fermer l'Erlenmeyer avec un bouchon et le laisser dans l'obscurité pendant 1 heure.
- Après ce temps, ajouter 20 ml de la solution d'iodure de potassium et 150 ml d'eau.
- Titrer avec la solution de thiosulfate de sodium jusqu'à ce que la couleur jaune due à l'iode ait presque disparu. Ajouter quelques gouttes de l'empois d'amidon et poursuivre le titrage jusqu'au moment où la couleur bleu disparaît après avoir agité très vigoureusement.
- Effectuer, en même temps, un essai à blanc dans les mêmes conditions.

Expression des résultats

$$L'indice\ d'iode = 12,69 * \frac{V_0 - V_1}{m} * T_1$$

Où :

T_1 est la normalité exacte de la solution de thiosulfate de sodium utilisée ;

V_3 est le volume, en millilitres, de la solution de thiosulfate de sodium, utilisé pour essai à blanc ;

V_4 est le volume, en millilitres, de la solution de thiosulfate de sodium utilisé pour la détermination ;

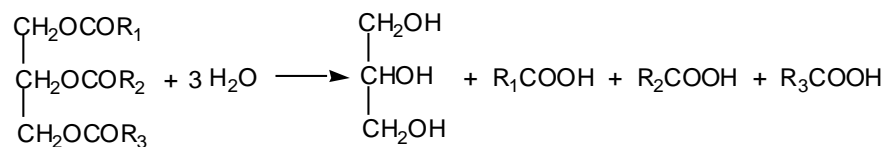
m : est la masse, en grammes, de la prise d'essai.

4.3.2.4. L'indice de saponification (ISO 3657)

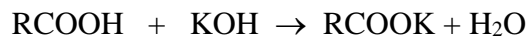
C'est la quantité en milligrammes de KOH nécessaire à la saponification des glycérides et à la neutralisation des acides gras libres présents dans 1 gramme de matière grasse. De cet indice, on peut déduire la quantité des acides totaux, à l'état libre et à l'état combiné contenus dans le biodiesel.

Principe :

Faire bouillir le lipide avec un volume précis et en excès de la solution standard de KOH :



Les acides gras libérés réagissent avec KOH :



L'excès de KOH est titré par une solution titrée de HCl.

Mode opératoire

- Peser 2g du biodiesel et verser dans un Erlenmeyer ;
- Ajouter 25 ml de la solution basique (cette solution contient 40g de KOH pour 11 d'éthanol) ;
- Mettre le tout dans un ballon et le placer dans un bac rempli d'eau ; Chauffer le bain.
- Placer un réfrigérant en forme de serpent au-dessus du ballon pour éviter l'évaporation de l'éthanol ;
- Laisser le tout chauffer entre 80 et 90 °C pendant une heure
- Après une heure de chauffage, on ajoute 3 à 5 gouttes de phénolphtaléine et on titre avec du HCl 0,5 N pour déterminer le volume de titration V.

Expression des résultats

$$\text{Indice de saponification} = \frac{V_0 - V}{P} * 56,1 * N$$

V_0 : le volume d'acide chlorhydrique nécessaire pour l'essai à blanc.

V : le volume d'acide chlorhydrique nécessaire pour l'échantillon.

P : la prise d'essai en gramme.

N : la normalité de la solution d'acide chlorhydrique.

4.3.2.6. Indice d'acétyle (indice d'hydroxyle), (recommandée par AOCS et WHO Pharmacopoeia Library)

L'indice d'acétyle exprime le nombre de milligrammes de potasse caustique nécessaires pour la neutralisation de l'acide acétique libéré par la saponification de 1 gramme de graisse ou de cire préalablement acétylée. Il donne une mesure de la teneur d'une graisse en oxyacides gras ou en alcools supérieurs. Tout groupe oxhydryle alcoolique présent dans une graisse, par ébullition avec de l'anhydride acétique, absorbe quantitativement un groupe acétyle avec déplacement d'hydrogène. En saponifiant ensuite le composé acétylé, on met en liberté l'acide acétique qui avait ainsi été fixé.

Mode opératoire

Peser avec précision la quantité de substance à examiner indiquée dans le tableau ci-dessous. L'introduire dans un flacon d'acétylation de 150 ml muni d'un condenseur à air et ajouter le volume correspondant de mélange de pyridine / acide acétique anhydride (50/50, m/m).

Tableau 4.4 : quantité de substance à examiner pour l'indice d'hydroxyle.

L'indice d'hydroxyle présumé	Quantité de la substance (g)	Volume de pyridine/ anhydride acétique (mL)
10-100	2.0	5.0
100-150	1.5	5.0
150-200	1.0	5.0
200-250	0.75	5.0
250-300	0.60 or 1.20	5.0 or 10.0
300-350	1.0	10.0
350-700	0.75	15.0
700-950	0.5	15.0

Chauffer le ballon à une température voisine de 100 °C pendant 1 heure dans un bain d'eau, en maintenant le niveau de l'eau de 2 à 3 cm au-dessus du niveau du liquide contenu dans le flacon. Retirer le flacon et le condenseur, laisser refroidir et ajouter 5 ml d'eau par le haut du condenseur. Si un trouble apparaît, ajoutez suffisamment de pyridine pour obtenir un liquide clair, en notant le volume ajouté. Agiter le flacon, le placer dans un bain-marie pendant 10 minutes, retirer et laisser refroidir. Rincer le condenseur et les parois de la fiole avec 5 ml d'éthanol neutralisé. Titrer avec l'hydroxyde de potassium / éthanol (0,5 mol / l), en utilisant 0,2 ml de phénolphtaléine/éthanol comme indicateur. Répétez la procédure, en omettant la substance en cours d'examen (essai à blanc).

Expression des résultats

L'indice d'hydroxyle est donné par la formule suivante :

$$\text{IH} = \frac{56,1 * T * (V_0 - V)}{m} + AV$$

Où V : est le nombre de mL de la solution d'hydroxyde de potassium éthanolique normalisée utilisée pour la prise d'essai ;

V₀ : est le nombre de mL de la solution d'hydroxyde de potassium éthanolique standardisé utilisée pour l'essai à blanc ;

T : est la normalité exacte de la solution éthanolique d'hydroxyde de potassium utilisée ;

m : est la masse, en g. de la portion d'essai ;

et A.V. est l'indice d'acide (Acid Value) de l'échantillon

	Densité	Viscosité (en Cp à T=11 °C)	Point d'éclair (°C)	Point trouble (°C)	Point d'écoulement (°C)	Pouvoir calorifique (MJ/kg)
N°0	0.884	14 (2,8%)	> 150	+6	-8	39,72
N°1	0.901	27,5 (5,5%)	> 150	+6	-5	39,51
N°2	0.844	11,5 (2,3%)	> 150	-3	-8	39,45
N°3	0.895	19 (3,2%)	> 150	+4	-7	38,78
N°4	0.899	9,5 (1,7%)	> 150	+6	-6	39,29
N°5	0.911	56 (11,2%)	> 150	+13 (la T au labo est 13 °C, on remarque des troubles)	-10 (-9)	40,18
N°6	0.882	10,5 (2,1%)	> 150	+4	-6	39,81
N°7	0.884	11 (2,2%)	> 150	+7	-9	40,08
N°8	0.885	11 (2,2%)	> 150	+1	-8	39,49
N°9	0.883	11 (2,2%)	> 150	+4	-7	39,54
N°10	0.883	11,5 (2,3%)	> 150	+4	-6	39,55
N°11	0.881	11 (2,2%)	> 150	+3	-6	39,40
N°12	0.861	6 (T=20°C)	205	/	-6	39,48

Tableau 4.5 : *Caractérisations physiques du biodiesel Obtenu par transestérification d'HFU*

	Indice d'acide (mg de KOH/ g)	Acidité (%)	Indice de peroxyde (méq d'O₂/1000g)	Indice d'iode (mg I₂/100 g)	Indice de saponification (mg de KOH/ g)	Indice de cétane
N°0	1,15	0,58	28,00	107,87	193,55	50,23
N°1	1,56	0,78	27,25	117,38	197,75	47,49
N°2	1,51	0,76	20,50	106,60	200,56	49,53
N°3	1,78	0,89	26,50	112,31	217,39	46,14
N°4	0,97	0,48	14,75	105,96	204,77	49,11
N°5	0,77	0,39	22,25	124,36	179,52	48,72
N°6	1,32	0,66	18,25	111,67	190,74	49,79
N°7	1,14	0,57	15,00	111,04	183,73	51,02
N°8	1,01	0,50	11,00	111,04	199,16	48,72
N°9	0,79	0,39	19,00	111,04	197,75	48,92
N°10	0,98	0,49	18,00	109,13	197,75	49,35
N°11	1,09	0,55	19,00	118,97	200,56	46,75
N°12	1,26	0,63	21,50	125,95	197,75	45,56
HUILE (HFU)	1,82	0,91	35,00	123,73	190,74	47,08

Tableau 4.6 : *Caractérisations physiques du biodiesel Obtenu par transestérification d'HFU*

Résultats et discussions

4.4) Résultats et discussions

4.4.1) Caractérisations physiques

4.4.1.1) Densité et Viscosité

Tableau 4.7 : Les résultats obtenus pour la densité et la viscosité.

Expériences N°	Masse de catalyseur en %	Température de la réaction (°C)	Densité	Viscosité (en Cp à T=11 °C)
0	1	50	0,884	14
1	0,5	35	0,901	27,5
2	1,5	35	0,884	11,5
3	0,5	55	0,895	19
4	1,5	55	0,899	9,5
5	0.293	45	0,911	56
6	1.707	45	0,882	10,5
7	1	30,86	0,884	11
8	1	59,14	0,885	11
9	1	45	0,883	11
10	1	45	0,883	11,5
11	1	45	0,881	11
12	2	45	0,861	6 (T=20°C)
HFU	/	/	0,923	94

a) Densité

Les densités obtenues après transestérification sont inférieures à celle de l'huile friture de départ ce qui nous indique que la réaction de transestérification a bien réduit la longueur des chaînes moléculaire des triglycéride.

La densité est un paramètre important pour l'injection du carburant diesel dans le système, les différentes densités que nous avons trouvées, sont en général dans les normes [0,860-0,900] selon la norme européenne EN 14214. À l'exception des deux essais 1 et 5 pour lesquels les densités se rapprochent de celle de l'huile de départ.

Pour ces deux essais, la valeur de la température de réaction ou de la concentration en catalyseur est à un niveau faible.

On remarque que les densités des biodiesels obtenues sont toutes supérieures à celle Gazole qui est de 0,840.

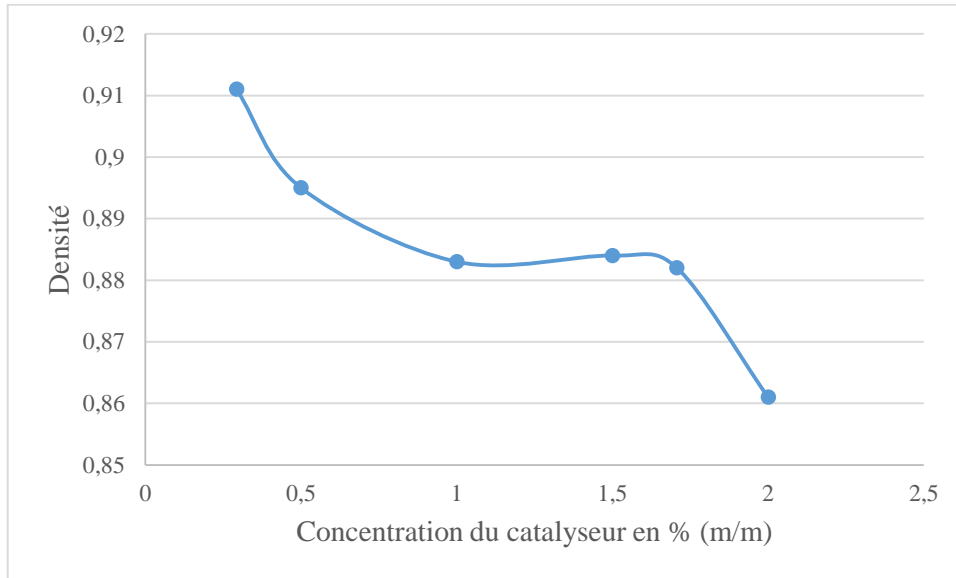


Figure 4.10 : *La densité en fonction de la concentration du catalyseur.*

b) Viscosité

La viscosité des biodiesels est néanmoins nettement inférieure à celle de l'huile de départ (en général, une réduction d'un facteur de neuf).

Les essais 1 et 5 présentent des valeurs de viscosités très grandes, est ceci peut être expliqué par le fait que la réaction de transestérification n'est pas complète, ce que montre la teneur en ester, calculée ultérieurement, qui est de 80% seulement.

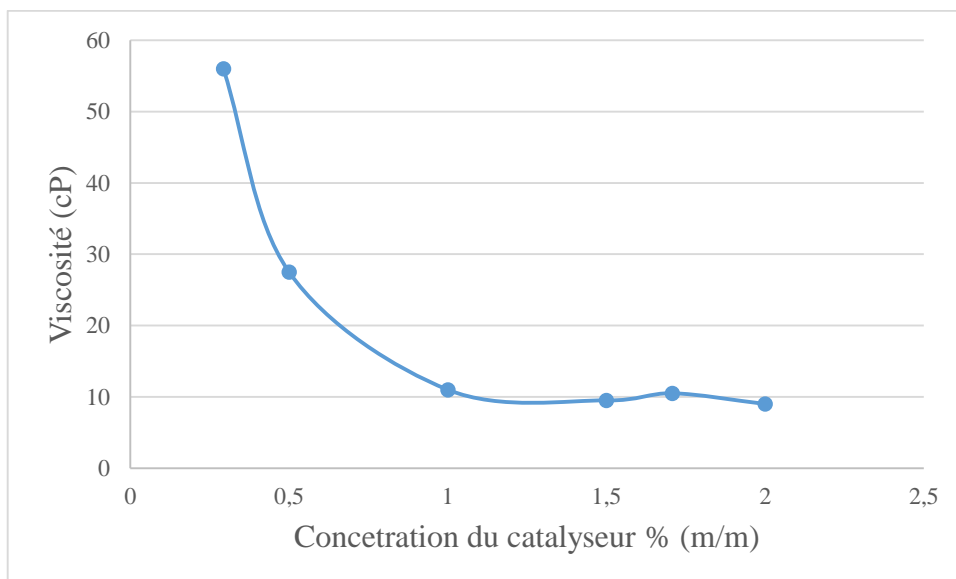


Figure 4.11 : *Evolution de la viscosité en fonction de la concentration du catalyseur.*

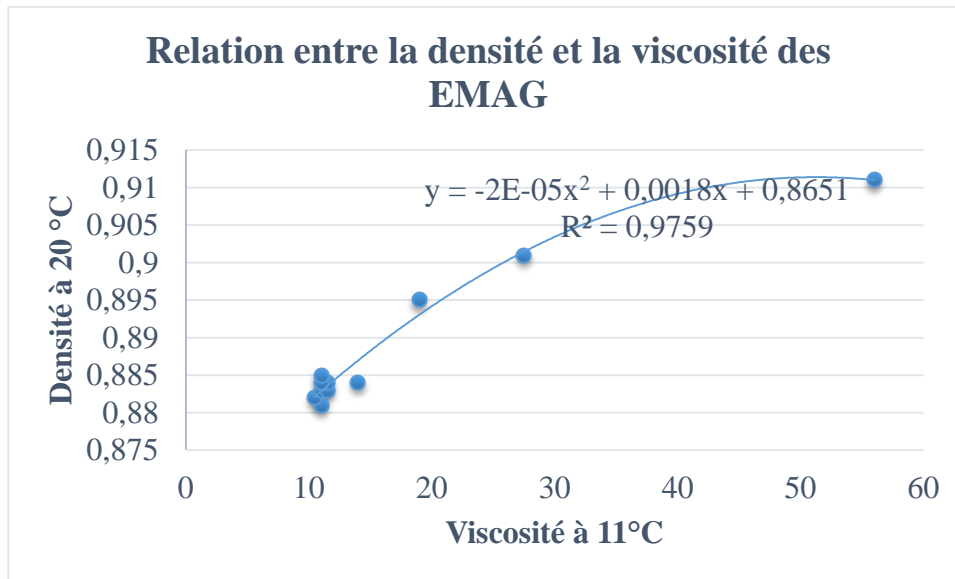


Figure 4.12 : Relation entre la densité et la viscosité des EMAG

Cette figure montre la relation entre la viscosité et la densité les esters méthyliques d'huile végétale.

$$D = -2 \cdot 10^{-05} \cdot V^2 + 0,0018 \cdot V + 0,8651,$$

Où D représente la densité et V est la viscosité d'un échantillon de biodiesel. Il y a une forte régression entre les valeurs de viscosité et de densité d'échantillons de biodiesel ($R^2 = 0,9757$).

4.4.1.2) Point d'éclair

Tableau 4.8 : les résultats obtenus pour le point d'éclair.

Expériences N°	Masse de catalyseur en %	Température de la réaction (°C)	Point d'éclair (°C)
0	1	50	> 150
1	0,5	35	> 150
2	1,5	35	> 150
3	0,5	55	> 150
4	1,5	55	> 150
5	0.293	45	> 150
6	1.707	45	> 150
7	1	30,86	> 150
8	1	59,14	> 150
9	1	45	> 150
10	1	45	> 150
11	1	45	> 150
12	2	45	205
HFU	/	/	> 250

On remarque que les points d'éclair des biodiesels dépassent tous 150 °C ; ils sont donc conformes aux normes (130 °C min selon ASTM D6751 et 120 °C min selon EN 14214). Les points d'éclair des biodiesels obtenus sont supérieurs à ceux du gasoil, ainsi le biodiesel présente moins de risques que le gasoil. D'autre part, les points d'éclair des biodiesels obtenus sont inférieurs à celui de l'huile de départ.

4.4.1.3) Point de trouble et Point d'écoulement

Tableau 4.9 : Les résultats obtenus pour les points de trouble et point d'écoulement.

Expériences N°	Masse de catalyseur en %	Température de la réaction (°C)	Point de trouble (°C)	Point d'écoulement (°C)
0	1	50	+6	-8
1	0,5	35	+6	-5
2	1,5	35	-3	-8
3	0,5	55	+4	-7
4	1,5	55	+6	-6
5	0.293	45	+13	-10
6	1.707	45	+4	-6
7	1	30,86	+7	-9
8	1	59,14	+1	-8
9	1	45	+4	-7
10	1	45	+4	-6
11	1	45	+3	-6
12	2	45	/	-6
HFU	/	/	-5	-10

(Exp 5 : (la T au labo est 13 °C, on remarque déjà des troubles) et l'Exp 12 est totalement trouble)

L'essai N°5 donne un point de trouble élevé (+13°C) pour une faible concentration du catalyseur qui est de 0,293 % massique. De même, l'essai N°7 donne un point de trouble de +7°C pour une faible température de la réaction qui de 30,86 °C.

Le point de trouble des biodiesels obtenus est nettement supérieur à celui de HFU et nous remarquons que l'essai 5 n'est pas en conformité avec les normes. Le point de trouble des biodiesel dépend de la composition en ester et il varie de -3 °C à +11 °C. A très basse température, le biodiesel devient solide ce qui crée des problèmes dans les filtres et injecteurs des moteurs et reste l'un des inconvénients des biodiesels. C'est pour cela qu'il est préconisé d'utiliser ces produits en mélange avec le gazole. On incorpore en plus des additifs antigels [139].

Le point d'écoulement trouvé est dans les normes, selon ASTM D6751 et EN 14214 (0°C au maximum), ce qui permet de dire que les biodiesels obtenus peuvent être pompés sans risque de congélation même à très basse température.

4.4.1.4) Pouvoir calorifique et indice de cétane :

Tableau 4.10 : les résultats obtenus pour le pouvoir calorifique, indice de cétane.

Expériences N°	Masse de catalyseur en %	Température de la réaction (°C)	Pouvoir calorifique (MJ/kg)	Indice de cétane
0	1	50	39,72	50,23
1	0,5	35	39,51	47,49
2	1,5	35	39,45	49,53
3	0,5	55	38,78	46,14
4	1,5	55	39,29	49,11
5	0.293	45	40,18	48,72
6	1.707	45	39,81	49,79
7	1	30,86	40,08	51,02
8	1	59,14	39,49	48,72
9	1	45	39,54	48,92
10	1	45	39,55	49,35
11	1	45	39,40	46,75
12	2	45	39,48	45,56
HFU	/	/	39,76	47,08

Le pouvoir calorifique obtenu est semblable à celui trouvé dans la littérature [140,136], il est dans la fourchette de 38-40 MJ/kg.

L'indice de cétane est l'un des principaux indicateurs de la qualité du gazole. Il caractérise l'aptitude à l'auto-inflammation du carburant lors de son injection dans la chambre de combustion.

On remarque d'après ce tableau que l'indice de cétane varie entre 45 et 52. Différentes spécifications existent selon les régions : 47, 49, et 51, respectivement aux USA (ASTM D 6751), en Allemagne (DIN V 51606) et en Europe (EN 14214) [139].

En général, l'indice de cétane des biodiesels produits est dans les normes. Cependant l'essai N°12 présente un indice faible, seul indice en notre possession où la concentration en catalyseur était élevée (2%). Pour une grande concentration du catalyseur qui est de 2% massique. On peut avancer que l'excès du catalyseur a favorisé la réaction de saponification (d'où la grande valeur de la turbidité enregistrée pour cet essai) sachant que l'indice de cétane et inversement proportionnel par rapport à l'indice de saponification comme l'indique la corrélation utilisée pour sa détermination. L'indice de cétane des biodiesels est supérieur à celui du gasoil.

4.4.2) Caractérisations chimiques

4.4.2.1) Indice d'acide

Tableau 4.11 : Les résultats obtenus pour l'indice d'acide.

Expériences N°	Masse de catalyseur en %	Température de la réaction (°C)	Indice d'acide (mg de KOH/ g)	Acidité (%)
0	1	50	1,15	0,58
1	0,5	35	1,56	0,78
2	1,5	35	1,51	0,76
3	0,5	55	1,78	0,89
4	1,5	55	0,97	0,48
5	0.293	45	0,77	0,39
6	1.707	45	1,32	0,66
7	1	30,86	1,14	0,57
8	1	59,14	1,01	0,50
9	1	45	0,79	0,39
10	1	45	0,98	0,49
11	1	45	1,09	0,55
12	2	45	1,26	0,63
HFU	/	/	1,82	0,91

Notre huile de friture usagée a une teneur en acides gras libres un peu élevée, 1,82 mg de KOH/g de huile. En générale, l'huile de friture usagée doit avoir une teneur en acides gras libres inférieure à 1% [69]. Une teneur en AG libres élevée favorise la formation de savons qui compliquera l'étape de séparation du biodiesel. Les hautes teneurs en acides organiques favorisent la corrosion des pièces des moteurs.

L'indice d'acide a diminué après la réaction de transestérification des HFU et ceci peut être expliqué par la réaction de la base forte avec les acides gras libres ce qui réduit teneur en AG libres. Notons que l'HFU utilisée a séjourné longtemps au Laboratoire puisqu'elle a été collectée en 2012.

L'indice d'acidité trouvé permet de faire une première estimation de la quantité de catalyseur alcalin pouvant être consommée lors de la réaction de transestérification de l'huile de friture usagée.

4.4.2.2) Indice de peroxyde, indice de saponification et indice d'iode :

Tableau 4.12 : Les résultats obtenus pour l'indice de peroxyde, indice de saponification et indice d'iode.

Expériences N°	Masse de catalyseur en %	Température de la réaction (°C)	Indice de peroxyde (még d'O ₂ /1000g)	Indice de saponification (mg de KOH/g)	Indice d'iode (mg I ₂ /100 g)
0	1	50	28,00	193,55	107,87
1	0,5	35	27,25	197,75	117,38
2	1,5	35	20,50	200,56	106,60
3	0,5	55	26,50	217,39	112,31
4	1,5	55	14,75	204,77	105,96
5	0.293	45	22,25	179,52	124,36
6	1.707	45	18,25	190,74	111,67
7	1	30,86	15,00	183,73	111,04
8	1	59,14	11,00	199,16	111,04
9	1	45	19,00	197,75	111,04
10	1	45	18,00	197,75	109,13
11	1	45	19,00	200,56	118,97
12	2	45	21,50	197,75	125,95
HFU	/	/	35,00	190,74	123,73

L'indice de peroxydes révèle l'état d'oxydation des acides gras insaturés d'une substance. Les peroxydes s'obtiennent par fixation d'oxygène sur les doubles liaisons des acides gras insaturés. Le degré d'oxydation de L'HFU est supérieur aux degrés d'oxydation de biodiesel.

Nous remarquons aussi que l'indice de saponification de biodiesel est plus élevé que celui d'huile de friture usagé de départ dans, presque tous les cas.

Notons que la valeur de saponification a été déterminée dans cette étude aux seuls fins de calcul de l'indice de cétane selon Krisnangkura [141].

La valeur de l'indice de saponification n'est pas une propriété spécifiée pour le biodiesel restreinte selon l'UE.

Selon Zlatica J. Predojevic l'explication adéquate de la valeur élevée de l'indice saponification des biodiesels produits par rapport à l'huile de friture usagée ne peut être établie à l'heure actuelle [47].

L'indice d'iode permet de mesurer le nombre de doubles liaisons qui se trouvent dans le biodiesel, la présence de ces liaisons favorise les réactions d'oxydation.

Les résultats enregistrés pour l'indice d'iode sont dans les normes, inférieures à 120 selon la norme EN 14214 à l'exception des essais N° 5 et 12 pour lesquels des quantités de catalyseur de 0.5% et 2 % respectivement ont été utilisées.

4.4.2.3) Indice d'hydroxyle et rendements en esters

Tableau 4.13 : les résultats obtenus pour l'indice d'hydroxyle et les rendements.

Expériences N°	Masse de catalyseur en %	Température de la réaction (°C)	Indice d'hydroxyle	rendement (%)
0	1	50	116,85625	94
1	0,5	35	366,771	80
4	1,5	55	4,47625	100
6	1.707	45	307,626	84
8	1	59,14	319,097	83
10	1	45	377,972	79,8

Le rendement du biodiesel dépend de la matière première. Le rendement en ester méthylique d'acide gras (FAME), la consommation du méthanol et de production de glycérol / eau peuvent être calculés à l'aide de corrélations pour une matière première donnée [142]. Les paramètres de base sont l'indice d'acide (AV), l'indice de saponification (SV), l'indice d'ester (EV) et l'indice d'hydroxyle (HV), l'indice d'ester (EV) représente le nombre de groupes hydroxyle qui sont estérifiés et l'indice d'hydroxyle (HV) indique le nombre de groupes hydroxyle libres. Par conséquent, leur somme représente le total nombre de groupes hydroxyle.

Toute matière première utilisée pour la production de biodiesel peut être évaluée à partir des paramètres suivant : l'AV, SV, EV et HV. Il a été démontré que le rendement en ester méthylique (FAME) peut être calculée comme suite [142] :

$$\text{FAME (kg)} = \frac{W}{3000 \text{ K}} (3000 \text{ K} + 4\text{SV} + 38\text{AV} - 92\text{HV})$$

Où :

W : La masse en (Kg)

K : Masse molaire du KOH (K= 56,1 g.mol⁻¹)

a) Effet du catalyseur :

La figure ci-dessous montre l'évolution du rendement en ester méthylique en fonction de la concentration en catalyseur.

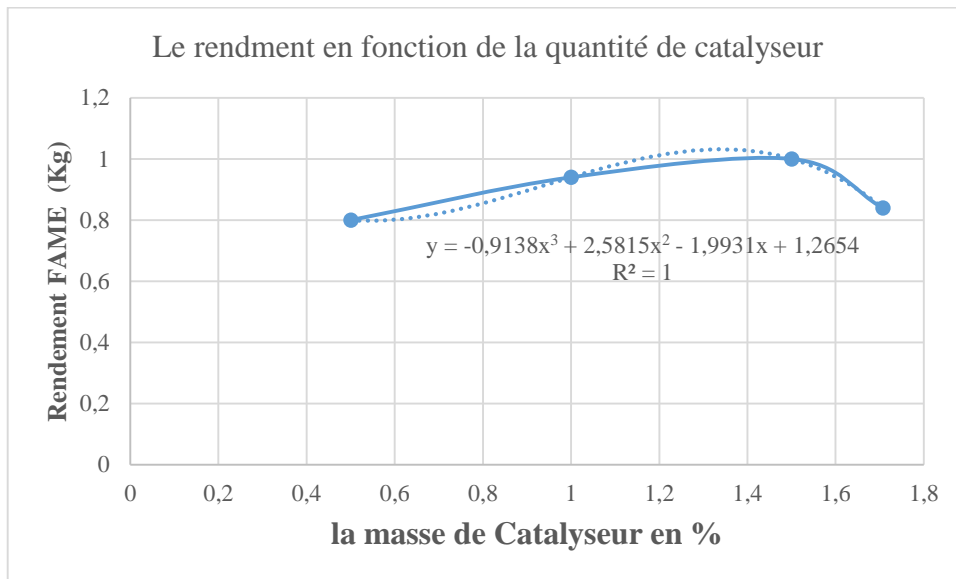


Figure 4.13 : Effet de la quantité de catalyseur sur le rendement de la réaction

Comme on peut le voir sur cette figure, le rendement augmente pour arriver à 100% avec l'augmentation de la concentration du catalyseur, mais après une certaine concentration de catalyseur (1,5%), il commence à diminuer.

La relation entre la teneur en ester et la quantité du catalyseur en % massique est la suivante :

$$\text{FAME} = -0,9138 \cdot \text{CAT}^3 + 2,5815 \cdot \text{CAT}^2 - 1,9931 \cdot \text{CAT} + 1,2654$$

$$R^2 = 1$$

La concentration du catalyseur est un paramètre essentiel pour l'optimisation des processus pour les rendre réalisable. Comme on le voit dans la figure, l'augmentation continue de la concentration du catalyseur conduit à des rendements bas en biodiesel. D'après les résultats expérimentaux, le rendement en biodiesel maximal a été obtenu sous la forme de 100% en poids avec du KOH à 1,5%. Il se peut que l'addition d'une quantité excessive de catalyseur favorise la formation de savons (par réactions de saponification et de salification) et provoque ainsi la formation d'une émulsion, les savons se réorganisant en structures micellaires, « emprisonnant

» ainsi le reste de la phase organique grasse à l'intérieur des micelles [143]. Ce phénomène augmente la viscosité du milieu réactionnel et peut même mener à la formation de gels [144]. Et une baisse des rendements de biodiesel. Ce résultat est en accord avec les travaux précédents trouvés dans la littérature [133, 134].

b) Effet de la température :

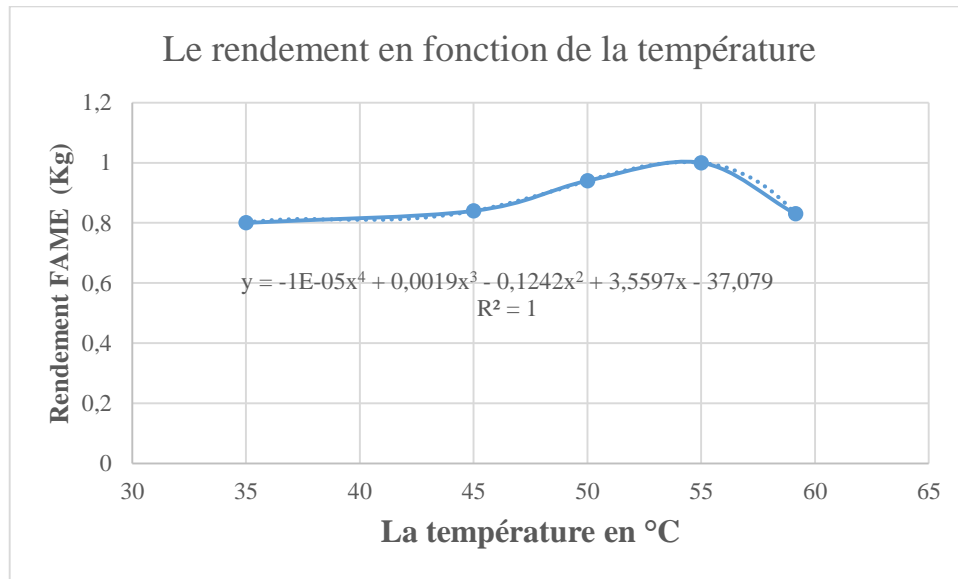


Figure 4.14 : Effet de la température sur le rendement de la réaction

La relation entre la teneur en ester et la température est la suivante :

$$\text{FAME} = -1 \cdot 10^{-05} \cdot T^4 + 0,0019 \cdot T^3 - 0,1242 \cdot T^2 + 3,5597 \cdot T - 37,079$$

$$R^2 = 1$$

Nous remarquons que le rendement de la réaction est faible à basse température, il croît avec son augmentation jusqu'à atteindre la température optimale de la réaction qui est de 55°C. Après ce point, il y avait une légère diminution des rendements de biodiesel. Ce comportement peut s'expliquer par le fait que la température de réaction proche du point d'ébullition de l'alcool tend à accélérer la saponification de glycérides par le catalyseur alcalin avant la fin de l'alcoolyse, ce qui est un résultat indésirable [147].

D'un point de vue cinétique, ce comportement peut s'expliquer comme suit : à basse température, l'énergie d'activation de la réaction n'est pas atteinte, et la viscosité élevée de l'huile joue en défaveur d'un mélange parfait de la phase liquide. En augmentant la température de la réaction, l'énergie d'activation est atteinte et la viscosité de l'huile augmente favorisant un meilleur avancement de la réaction. En augmentant d'avantage cette température, la réaction de saponification pourrait atteindre son énergie d'activation et arrêter la transestérification ou la limiter [145]. Dans notre cas, ce comportement est peut être renforcé à cause de la présence

d'acides gras libres et des impuretés qui peuvent altérer la cinétique des réactions chimiques établies pour l'huile pure.

Les résultats expérimentaux sont en accord avec ceux trouvés dans la littérature [145].

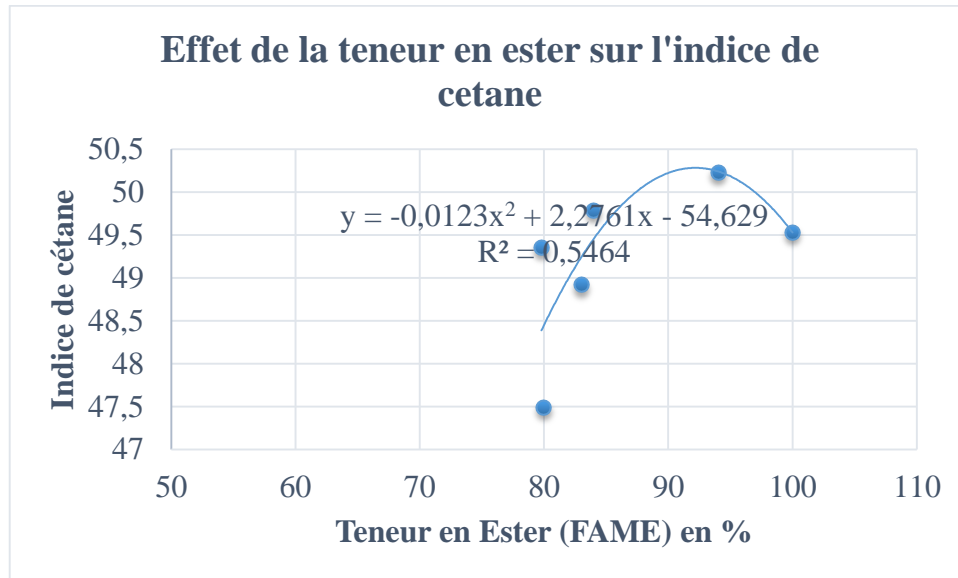


Figure 4.15 : *Effet de la teneur en ester sur l'indice de cétane*

L'effet de la teneur en ester sur l'indice de cétane est donné par la relation suivante :

$$\text{CN} = -0,0123 \cdot \text{FAME}^2 + 2,2761 \cdot \text{FAME} - 54,629$$

$$R^2 = 0,5464$$

Où CN : indice de cétane (Cetane Number) et FAME et la teneur en esters méthyliques d'acides gras.

On remarque que l'indice de cétane augmente avec l'augmentation de la teneur en esters méthyliques d'acides gras.

Ces données suggèrent que les composés de plus de longueur de chaîne ont une réponse cétane plus élevée que les composés de longueurs de chaînes plus courtes et des composés saturés ont une réponse cétane supérieure à celui des composés insaturés. Cela confirme les observations par d'autres chercheurs [148].

La stabilité à l'oxydation diminue avec la présence des liaisons doubles et triples dans les acides gras.

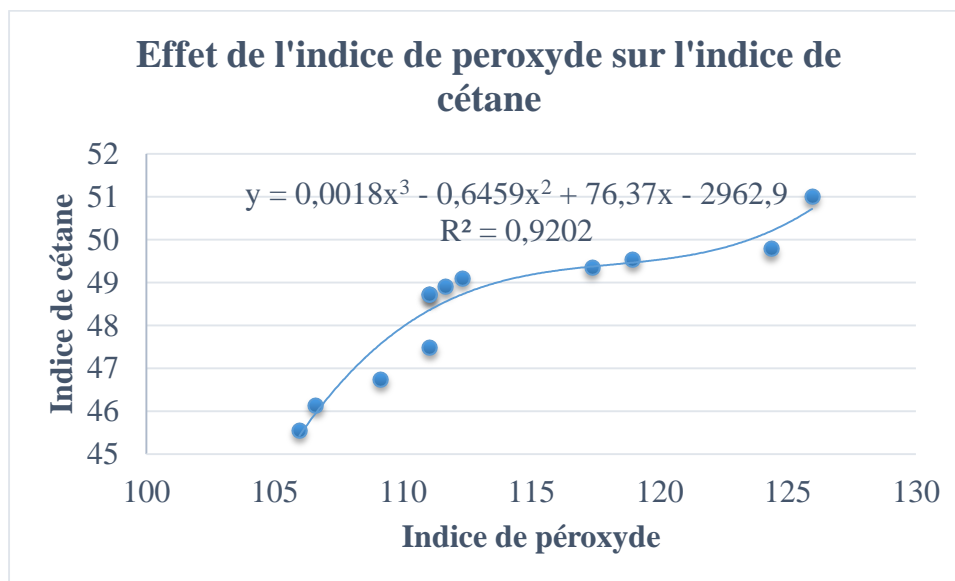


Figure 4.16 : Effet de l'indice de peroxyde sur l'indice de cétane

L'effet de l'indice de peroxyde sur l'indice de cétane est donné par la relation suivante :

$$\text{CN} = 0,0018 \cdot \text{IP}^3 - 0,6459 \cdot \text{IP}^2 + 76,37 \cdot \text{IP} - 2962,9$$

$$R^2 = 0,9202$$

Où CN : indice de cétane et IP : indice de peroxyde.

Les esters sont soumis à une oxydation par contact avec l'oxygène de l'air. Lorsque ce processus se produit à des températures ordinaires, les produits de départ sont des hydroperoxydes formés par l'addition d'oxygène à un atome de carbone adjacent à une double liaison carbone-carbone [149]. En général, à cette étape, la double liaison est laissée intacte. L'étendue de ce niveau d'oxydation peut être caractérisée par l'indice de peroxyde. Etant des produits d'oxydation instables, les peroxydes peuvent évoluer et former des aldéhydes et des acides à chaîne courte.

Bien que la raison de l'augmentation de l'indice de cétane ne soit pas tout à fait sûre, il est probable que les hydroperoxydes formés au cours de l'oxydation des esters sont responsables. Les dialkyles se sont révélés être des activateurs puissants de l'indice cétane [150] et les hydroperoxydes sont susceptibles d'augmenter l'indice de cétane aussi.

4.5) Effet de la matière première sur les propriétés physiques et chimiques du biodiesel

La production du biodiesel, le choix de la méthode de traitement et les conditions opératoires sont fortement liés à la matière première utilisée. La présence de l'humidité ou des acides gras libres réduisent le rendement de la transestérification à catalyse basique ce qui nécessite des prétraitements ce qui augmente le prix de production. D'autre part la composition chimique des huiles joue un rôle très important dans la définition des caractéristiques physiques et chimiques du biocarburant résultant.

Une petite comparaison a été faite sur l'huile de friture utilisée en 2013 [151] et en 2016 (c'est la même huile qui a vieilli au laboratoire), montre d'une manière significative que l'acidité a augmentée de 0,88 jusqu'à 1,82. L'oxydation est indiquée par l'indice de peroxyde qui a diminué de 78,7 jusqu'à 35, et l'indice d'iode qui a diminué aussi légèrement de 131,09 à 123,73 ce qui montre que les doubles liaisons présentent dans l'huile de friture réagissent que ce soit par addition ou par substitution.

Tableau IV.14 : évolution des caractéristiques de l'HFU.

	Densité	Viscosité (cP)	Indice d'acide	Indice de saponification	Indice de cétane	Indice d'iode	Indice de peroxyde	Point d'éclair (°C)
Analyse actuelle	0,920	94	1,82	190,74	47,08	123,73	35	>250
Analyses précédentes [151]	0,920	67	0,88	183,42	46	131,09	78,7	210

Indice d'acide exprimé en (mg de KOH/ g)

Indice de peroxyde exprimé en (méc d'O₂/1000g)

Indice de saponification exprimé en (mg de KOH/ g)

Indice d'iode exprimé en (mg I₂/100 g)

Conclusion générale

Conclusion générale

L'utilisation de biocarburants fabriqués à partir de la biomasse représente une alternative plus « propre » que le pétrole, qui présente le double avantage de réduire la consommation de pétrole et de réduire les émissions de gaz à effet de serre.

Actuellement, les procédés durables et écologique sont privilégiés un peu partout dans le monde et la récupération des huiles alimentaires usagées et leur valorisation en biocarburant sont mises en œuvre à l'échelle commerciale dans beaucoup de pays. Ceci résoud le problème posé par ces déchets au niveau des stations d'épuration des eaux résiduaires.

Les données bibliographiques indiquent clairement que la transestérification paraît être la méthode la plus indiquée pour la valorisation de ces HVU.

Néanmoins, avant d'envisager une utilisation à grande échelle de ce type de carburant alternatif, il est primordial de procéder aux analyses physico-chimiques pour voir leurs conformités avec les normes EN 14214 et ASTM D6751.

L'objectif majeur de ce travail de master était de donner un aperçu global sur la caractérisation physico-chimique des biodiesels, et de faire ces caractérisations aux biodiesels produits à partir d'un échantillon d'huile de friture.

Dans notre partie expérimentale, la transestérification d'un échantillon d'huile de friture usagée a été mise en œuvre en présence d'un catalyseur homogène (KOH) et de méthanol avec un rapport molaire Alcoool/huile fixé à 6 :1 et une durée de réaction de 90 min. Les différents produits obtenus sont analysés du point de vue de leurs propriétés physicochimiques.

Nous avons pu constater que la densité des biodiesel obtenus est inférieure à celle de l'huile de départ et la viscosité a été réduite d'un rapport de 9. Le pouvoir calorifique calculé à l'aide d'une corrélation est voisin de 40 MJ/kg tandis que l'indice de cétane calculé est proche de 49. Notre huile de friture usagée a une acidité un peu élevée, 0,91% mais les biodiesels obtenu ont des acidités dans les normes. S'agissant des rendements, nous avons obtenus des teneurs en esters (calculées) relativement élevées atteignant 100% pour certains essais.

L'indice de cétane augmente avec l'augmentation de la teneur en esters méthyliques d'acides gras et augmente également avec l'augmentation de l'indice de peroxyde.

La stabilité à l'oxydation diminue avec la présence des liaisons doubles et triples dans les acides gras.

Globalement, les caractéristiques physiques et chimiques mesurées du biodiesel produit à partir de cette huile sont conformes aux normes Européennes (EN 14214) et ASTM D6751 pour les caractéristiques contrôlées. Le biodiesel synthétisé est par ailleurs destiné à être utilisé en mélange à hauteur de 20% avec du gazole.

Les huiles friture usagées sont une alternative économique pour la production de biodiesel Il faut tenir compte des bénéfices environnementaux associés au recyclage de ces huiles usagées qui, sont rejetées à l'égout, nuisent au bon fonctionnement des systèmes de traitement des eaux résiduaires et en accroissent le coût.



Références bibliographiques

- [1] Nikiema, J., Heitz, M. Biodiesel. I. Characteristics, assets and limitations - A synthesis, *Canadian Journal of Civil Engineering*, volume 35, n° 1, 2008. p. 95-106.
- [2] Sahoo, P. K., Das, L.M., Babu, M.K.G., Naik, S.N. Biodiesel development from high acid value *polanga seed* oil and performance evaluation in a CI engine. *Fuel*, volume 86, n° 3, 2007. p. 448-454.
- [3] Demirbas, A. Relationships derived from physical properties of vegetable oil and biodiesel fuels. *Fuel*, volume 87, n° 8-9, 2008. p. 1743-1748.
- [4] Pereira, R.G., Oliveira, C.D., Oliveira, J.L., Oliveira, P.C.P., Fellows, C.E., Piamba, O.E. Exhaust emissions and electric energy generation in a stationary engine using blends of diesel and soybean biodiesel. *Renewable Energy*, volume 32, n° 14, 2007 p. 2453-2460.
- [5] Qi, D.H., Chen, H., Geng, L.M., Bian, Y.Z., Ren, X.C. Performance and combustion characteristics of biodiesel-diesel-methanol blend fuelled engine. *Applied Energy*, volume 87, n° 5, 2010. p. 1679-1686.
- [6] Kulkarni, M.G., Dalai, A.K., Bakhshi, N.N. Transesterification of canola oil in mixed methanol/ethanol system and use of esters as lubricity additive. *Bioresource Technology*, volume 98, n° 1, 2007. p. 2027-2033.
- [7] Srivastava, A., Prasad, R. Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, volume 4, n° 2, 2000. p. 111-133.
- [8] Ramadhas, A.S., Jayaraj, S., Muraleedharan, C. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. *Fuel*, volume 84, n° 4, 2005 p. 335-340
- [9] Miao, X., Wu, Q. Biodiesel production from heterotrophic microalgal oil. *Bioresource Technology*, volume 97, n° 6, 2006 p. 841-846.
- [10] Karmakar A., Karmakar S., Mukherjee S., Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production, *Bioresource Technology* 2010;101: 7201–7210
- [11] Krautgartner R., Henard M-C., Lieberz S., Boshnakova M., Flach B., Wilson J., Wideback A., Bettini O., Guerrero M., Bendz K., and the group of FAS oilseeds specialists in the EU, *Oilseeds and Products Annual - Modest Rebound in EU-27 Oilseeds Production*, USDA Foreign agricultural service 2011
- [12] Sary AWAD. Contribution à l'étude de la valorisation énergétique des résidus graisseux et de leur combustion dans les moteurs à combustion interne. 190 p. THÈSE DE DOCTORAT. Discipline : Sciences pour l'ingénieur, Spécialité : Énergétique. UNIVERSITÉ DE NANTES/ Ecole polytechnique de l'Université de Nantes. *Le 06 Octobre 2011*.
- [13] Ghadge S. V., Raheman H., Biodiesel production from mahua (*Madhuca indica*) oil having high free fatty acids, *Biomass and Bioenergy* 2005; 28:601–605

- [14] Al-Widyan M. I., Al Muhtaseb M. A., Experimental investigation of jojoba as a renewable energy source, *Energy Conversion and Management* 2010; 51:1702–1707
- [15] Demirbas A., Political, economic and environmental impacts of biofuels: A review, *Applied Energy* 2009 a; 86: 108–117
- [16] Keskin A., Guru M., Altiparmak D., Influence of tall oil biodiesel with Mg and Mo based fel additives on diesel engine performance and emission, *Bioresource Technology* 2008; 99:6434–6438
- [17] Valente O. S., Duarte Pasa V. M., Pereira Belchior C. R., Sodr  J. R., Physical–chemical properties of waste cooking oil biodiesel and castor oil biodiesel blends. *Fuel* 2011 ; 90: 1700–1702
- [18] Kraemer V., Araujo W., Hamacher S., Scavarda L. F., Economic assessment of biodiesel production from waste frying oils, *Bioresource Technology* 2010; 101:4415–4422
- [19] Lam M. K., Lee K. T., Mohamed A., Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review, *Biotechnology Advances* 2010; 28: 500–518
- [20] Zhang Y., Dub  M.A., McLean D.D., Kates M., Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis, *Bioresource Technology* 2003; 90:229– 240
- [21] Canakci M., The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks, *Bioresource Technology* 2007; 98: 183–190
- [22] Zhang Y., Dub  M.A., McLean D.D., Kates M., Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment, *Bioresource Technology* 2003; 89:1–16
- [23] Araujo V. K. W. S., Hamacher S., Scavarda L. F., Economic assessment of biodiesel production from waste frying oils, *Bioresource Technology* 2010; 101(12):4415-4422
- [24] Valente O. S., Duarte Pasa V. M., Pereira Belchior C. R., Sodr  J. R., Physical chemical properties of waste cooking oil biodiesel and castor oil biodiesel blends. *Fuel* 2011; 90: 1700–1702
- [25] Da Cunha M. E., Krause L. C., Aranda Moraes M. S., Faccini C. S., Jacques R. A., Almeida S. R., Alves Rodrigues M. R., Caram o E. B., Beef tallow biodiesel produced in a pilot scale, *Fuel Processing Technology* 2009; 90:570–575
- [26] Montefrio M. J., Xinwen T., Jeffrey Philip Obbard, Recovery and pre-treatment of fats, oil and grease from grease interceptors for biodiesel production, *Applied Energy* 2010; 87: 3155– 3161

- [27] Dobarganes C. Formation and analysis of high molecular-weight compounds in frying fats and oils. OCL, Vol. 5, n°1, 1998. p. 41-47
- [28] Yaacoub, R, Impact nutritionnel et sanitaire de la torréfaction des fruits et grains oléagineux ; l'intérêt de la fluorescence comme outil de contrôle des composés néoformés ; thèse de doctorat ; Institut des sciences et industries du vivant et de l'environnement (agro paris tech), N° 2009AGPT 0048.
- [29] Blumenthal MM. The science and technology of frying. Food Technology International, 1997. p. 69-70.
- [30] JULIEN G.transformation par voie thermique de triglycerides et d'acides gras. application a la valorisation chimique des dechets lipidiques. 320 p. these doctorat, génie des procédés. E.N.S.I.C. – Nancy.2006.
- [31] Stern, R., Hillion, G., Rouxel, J.J., Leporq, S., US patent 5,908,946, 1999.
- [32] Chisti, Y., Biotechnology Advances, 2007. 25: p. 294–306
- [33] HAMAD Berna. Transestérification des huiles végétales par l'éthanol en conditions douces par catalyses hétérogènes acide et basique.199 p. Thèse de Doctorat. l'université Claude Bernard - Lyon 1. Le 9 décembre 2009.
- [34] http://www.webstyle.fr/ifp/Panorama2007/ESTERFIP_H_L_BOURNAY_PANORAM//vid.html. [En ligne]. [consulté le 13juin 2016].
- [35] Romain Richard. transestérification éthanolique d'huile végétale dans des microréacteurs : transposition du batch au continu. 262 p.
Thèse de doctorat. Sciences des Agroressources. INP Toulouse. Le mardi 13 décembre 2011.
- [36] De Caro P. and Thiebaud-Roux S., 2008. *Biosolvents*. Techniques de .l'Ingénieur ; IN102, 1-9.
- [37] Gateau P., *Note technique sur l'utilisation pratique des esters méthyliques d'huiles végétales (EMHV) dans le nettoyage des côtes souillées par un déversement accidentel d'hydrocarbures (marée noire)*. PROLEA, l'ONIDOL, World [En ligne]. (2011). [consulté le 18 juin 2016]. Disponible sur : <<http://www.ademe.fr/htdocs/actualite/dossier/erika2.htm>>
- [38] Dalai A.K., Kulkarni M.G. and Meher L.C., 2006. *Biodiesel Productions from Vegetable Oils Using Heterogeneous Catalysts and Their Applications as Lubricity Additives* in EIC Climate Change Technology, IEEE. Ottawa, Ontario, Canada
- [39] Drown D.C., Harper K. and Frame E., 2001. *Screening vegetable oil alcohol esters as fuel Lubricity enhancers*. Journal of the American Oil Chemists' Society; 78(6), 579- 584

- [40] Karabektas M., The effects of turbocharger on the performance and exhaust emission of a diesel engine fuelled with biodiesel, *Renewable Energy* 2009; 34: 989–993
- [41] Meng X., Chen G., Wang Y., Biodiesel production from waste cooking oil via alkali catalyst and its engine test, *Fuel processing technology* 2008;89: 851 – 857
- [42] Rahimi H., Ghobadian B., Yusaf T., Najafi G., Khatamifar M., Diesterol: An environment-friendly IC engine fuel, *Renewable Energy* 2009;34: 335–342
- [43] Hayet BENNADJI. Biodiesel : Combustion des esters éthyliques d’huiles végétales comme additifs au pétrodiesel.199 p.
Thèse de doctorat. Spécialité : Génie des procédés et des produits. Institut Nationale Polytechnique De Lorraine. Le 07/10/2010.
- [44] Daniel Ballerini avec la collaboration de Nathalie Alazard-Toux. Les biocarburants, Etat des lieux, perspectives et enjeux du développement, IFP Ed. Technip, Paris, 2006. 348 p. Le raffinage du pétrole.ISBN 2-7108-0869 2.
- [45] ENCARTA, *Encyclopédie Microsoft Encarta 2006*.
- [46] NTSOUKPOE.K.E, *Modélisation phénoménologique d’un réacteur de transesterification pour la production de biodiesel comme combustible pour les moteurs diesel*. Mémoire de fin d’études du cycle d’ingénieur du 2ie, Institut International d’Ingénierie de l’Eau et de l’Environnement Burkina Faso 2008.
- [47] Predojevic´ Z. J.,The production of biodiesel fromwastefryingoils: A comparison of different purification steps, 2008, p. 3524.
- [48] Demirbas, A. “Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: A survey.” *Energy Conversion and Management*. 2003. 44:2093–2109.
- [49] Schuchardt, U., Ricardo Sercheli, R., Vargas, R.M. Transesterification of vegetable oils: a review. *J Braz Chem Soc* 9.1998:199–210.
- [50] WIM SOETAERT & ERICK J. VANDAMME BIOFUELS. Ed, John Wiley & Sons, Ltd. Grande Bretagne, 2009. 242 p. ISBN 978-0-470-02674-8.
- [51] M. Mittelbach and B. Trathnigg. Kinetics of alkaline catalysed methanolysis of sunflower oil. *Fat Science and Technology* 92: 1990: 145–8.
- [52] MURUGESAN.A et.al, *Production analysis of biodiesel from non-edible oil*. A review. February 2008
- [53] Rashid, U., Anwar, F., Moser, B.R., Ashraf, S. Production of sunflower oil methyl esters by optimized alkali-catalyzed methanolysis. *Biomass and Bioenergy*, volume 32, n° 12, 2008 p. 1202-1205.

- [54] Leung, D.Y.C., Guo, Y. Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production. *Fuel Processing Technology*, volume 87, n° 10, 2006 p. 883-890.
- [55] Encinar, J.M., González, J.F., Rodríguez-Reinares, A. Biodiesel from used frying oil. Variables affecting the yields and characteristics of the biodiesel. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, volume 44, n° 15, 2005 p. 5491-5499
- [56] Puhan, S., Vedaraman, N., Ram, B.V.B., Sankarnarayanan, G., Jeychandran, K. Mahua oil (*Madhuca Indica* seed oil) methyl ester as biodiesel preparation and emission characteristics. *Biomass and Bioenergy*, volume 28, n° 1, 2005 p. 87-93.
- [57] Muniyappa, P.R., Brammer, S.C., Nouredini, H. Improved conversion of plant oils and animal fats into biodiesel and co-product. *Bioresource Technology*, volume 56, n° 1, 1996 p. 19-24.
- [58] Karmee, S.K., Chadha, A. Preparation of biodiesel from crude oil of *Pongamia pinnata*. *Bioresource Technology*, volume 96, n° 13, 2005 p. 1425-1429.
- [59] Meher, L.C., Dharmagadda, V.S.S., Naik, S.N. Optimization of alkalicatalyzed transesterification of *Pongamia pinnata* oil for production of biodiesel. *Bioresource Technology*, volume 97, n° 12, 2006 p. 1392-1397.
- [60] Rashid, U., Anwar, F. Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil. *Fuel*, volume 87, n° 3, 2008 p. 265- 273.
- [61] Bo, X., Guomin, X., Lingfeng, C., Ruiping, W., Lijing, G. Transesterification of palm oil with methanol to biodiesel over a KF/Al₂O₃ heterogeneous base catalyst. *Energy and Fuels*, volume 21, n° 6, 2007 p. 3109-3112
- [62] Sun, H., Hu, K., Lou, H., Zheng, X. Biodiesel production from transesterification of rapeseed oil using KF/Eu₂O₃ as a catalyst. *Energy and Fuels*, volume 22, n° 4, 2008 p. 2756-2760.
- [63] Shuit, S.H., Lee, K.T., Kamaruddin, A.H., Yusup, S. Reactive extraction and in situ esterification of *jatropha curcas* L. seeds for the production of biodiesel. *Fuel*, volume 89, n° 2, 2009 p. 527-530.
- [64] Goff, M.J., Bauer, N.S., Lopes, S., Sutterlin, W.R., Suppes, G.J. Acidcatalyzed alcoholysis of soybean oil. *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society*, volume 81, n° 4, 2004 p. 415-420.
- [65] Miao, X., Li, P., Li, R., Zhong, J., (2011). In situ biodiesel production from fastgrowing and high oil content *Chlorella pyrenoidosa* in rice straw hydrolysate. *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, 2011.

- [66] Wang, Y., Ou, S., Liu, P., Xue, F., Tang, S. Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, volume 252, n° 1-2, 2006 p. 107-112.
- [67] Garcia, C.M., Teixeira, S., Marciniuk, L.L., Schuchardt, U. Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zirconia. *Bioresource Technology*, volume 99, n° 14, 2008 p. 6608-6613.
- [68] Karmee, S.K., Chadha, A. Preparation of biodiesel from crude oil of *Pongamia pinnata*. *Bioresource Technology*, volume 96, n° 13, 2005 p. 1425-1429.
- [69] ENCIAN.J.M, GONZALIZ.J.F, RODRIGUEZ.J.J, TAJEDOR.A. *Biodiesels fuels from vegetable oils, transesterification of Cynara cardunculus L. oils with ethanol*. *Energy fuel* 2002 ; 16 :443-50.
- [70] Freedman, B., E. H. Pryde, and T. L. Mounts. 1984. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *JAACS* 61(10): 1638-1643
- [80] F. Ma, L. D. Clements, M. A. Hanna. The Effects of Catalyst, Free Fatty Acids, and Water on Transesterification of Beef Tallow. Industrial Agricultural Products Center. 1-1-1998
- [81] ISSARIYAKUL.T, *Biodiesel production from fryer grease*. Thèse de doctorat. Department of chemical engineering of the university Saskatchewan. Canada. 2006. 173p.
- [82] Chitra, P., P. Venkatachalam and A. Sampathrajan. 2005. Optimisation of experimental conditions for biodiesel production from alkali-catalysed transesterification of *Jatropha curcus* oil. *Energ. Sust. Develop.* 9: 13-18.
- [83] UMER RASHID, FAROOQ ANWAR, AMER JAMIL AND HAQ NAWAZ BHATTI. *JATROPHA CURCAS SEED OIL AS A VIABLE SOURCE FOR BIODIESEL*. *Pak. J. Bot.*, 42(1): 575-582, 2010.
- [84] LAMU.O.J, WAHEED. M.A, JEKAYINFA.S.O, AKINTOLA.T.A, *Optimal transesterification duration for biodiesel production from Nigeria palm kernel oil*. *Agricultural engineering international: the CIGR Ejournal*. Manuscript EE 07 018.Vol. XI. December, 2007.
- [85] Nouredini H. and D. Zhu, "Kinetics of Transesterification of Soybean Oil". *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 74, 1997. pp. 1457-1463
- [86] Aliou Ousmane Haidara. Valorisation d'une huile végétale tropicale : l'huile de pourghère : Mémoire de maîtrise des sciences appliquées ; Spécialité Génie chimique. Sherbrooke (Quebec), Canada. Aout 1996
- [87] Freedman, B., W.F. Kwolek, and E.H. Pryde, Quantitation in the Analysis of Transesterified Soybean Oil by Capillary Gas Chromatography, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1986, 63: 1370-1375.

- [88] Mittelbach, M., G. Roth, and A. Bergmann, Simultaneous Gas Chromatographic Determination of Methanol and Free Glycerol in Biodiesel, *Chromatographia*, 1996, 42:431–434.
- [89] Bondioli, P., C. Mariani, A. Lanzani, and E. Fedeli, Vegetable Oil Derivatives as Diesel Fuel Substitutes. Analytical Aspects. Note 2: Determination of Free Glycerol, *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, 1992, 69: 7–9.
- [90] Plank, C., and E. Lorbeer, Simultaneous Determination of Glycerol, and Mono-, Di-, and Triglycerides in Vegetable Oil Methyl Esters by Capillary Gas Chromatography, *J. Chromatogr. A*, 1995, 697: 461–468.
- [91] Foglia, T.A., and K.C. Jones, Quantitation of Neutral Lipid Mixtures Using High Performance Liquid Chromatography with Light Scattering Detection, *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* 1997, 20: 1829–1838.
- [92] Gelbard, G., O. Brès, R.M. Vargas, F. Vielfaure, and U.F. Schuchardt, ¹H Nuclear Magnetic Resonance Determination of the Yield of the Transesterification of Rapeseed Oil with Methanol, *J. Am. OilChem. Soc.* 1995, 72: 1239–1241.
- [93] De Filippis, P., C. Giavarini, M. Scarsella, and M. Sorrentino, Transesterification Processes for Vegetable Oils: A Simple Control Method of Methyl Ester Content, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1995, 72: 1399–1404.
- [94] Komers, K., F. Skopal, and R. Stloukal, Determination of the Neutralization Number for Biodiesel Fuel Production, *Fett/Lipid*, 1997. 99:52–54.
- [95] Bailer, J., and K. de Hueber, Determination of Saponifiable Glycerol in “Bio-Diesel,” *Fresenius J. Anal. Chem.* 340: 186 (1991)
- [96] Lozano, P., N. Chirat, J. Graille, and D. Pioch, Measurement of Free Glycerol in Biofuels, *Fresenius J. Anal. Chem.* 1996, 354: 319–322.
- [97] Anonymous, Glycerine, *Chem. Market Reporter* 263, No. 21 (May 26, 2003), p. 12.)
- [98] Sadeghi-Jorabchi, H., V.M.E. Wood, F. Jeffery, A. Bruster-Davies, N. Loh, and D. Coombs, Estimation of Biodiesel in Lubricating Oil Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy Combined with a Mid-Infrared Fibre Optic Probe, *Spectroscopy Eur.* 1994, 6: 16,18,20–21.
- [99] Bírová, A., E. Švajdlenka, J. Cvengroš, and V. Dostálíková, Determination of the Mass Fraction of Methyl Esters in Mixed Fuels, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2002, 104: 271–277.
- [100] Knothe, G., Determining the Blend Level of Mixtures of Biodiesel with Conventional Diesel Fuel by Fiber-Optic NIR Spectroscopy and ¹H Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2001,78: 1025–1028.

- [101] Freedman, B., M.O. Bagby, T.J. Callahan, and T.W. Ryan III, Cetane Numbers of Fatty Esters, Fatty Alcohols and Triglycerides Determined in a Constant Volume Combustion Bomb, SAE Technical Paper Series 900343, SAE, Warrendale, PA, 1990
- [102] Knothe G., Gerpen J. Van et Krahl J., *The Biodiesel Handbook*, AOCS Press 2005. 303 p. ISBN 0-000000-00-00 (acid-free paper).
- [103] U.S. Environmental Protection Agency. A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions, Draft Technical Report EPA420-P-02-00, October 2002; [En ligne]. [Disponible sur]: <www.epa.gov/oms/models/analysis.p02001.pdf> (Consulté le 18/06/2016)
- [104] R. L. McCormick and T. L. Alleman. Effect of biodiesel fuel on pollutant emissions from diesel engines, In: *The Biodiesel Handbook*, Knothe, G., Van Gerpen, J., and Krahl, J., (Eds.), Champaign, IL: AOCS Press, 2005 pp. 165–174.
- [105] J. Krahl, A. Munack, O. Schröder, H. Stein, and J. Bünger. Influence of biodiesel and different petrodiesel fuels on exhaust emissions and health effects, In: *The Biodiesel Handbook*, Knothe, G., Van Gerpen, J., and Krahl, J. (Eds.), Champaign, IL: AOCS Press, 2005, pp. 175–182.
- [106] Gouw, T.H., J.C. Vlughter, and C.J.A. Roelands, Physical Properties of Fatty Acid Methyl Esters. VI. Viscosity, *J. Am. OilChem. Soc.* 1966. 43: 433–434.
- [107] Valeri, D., and A.J.A. Meirelles, Viscosities of Fatty Acids, Triglycerides, and Their Binary Mixtures, *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 1997. 74: 1221–1226.
- [108] Bonhorst, C.W., P.M. Althouse, and H.O. Triebold, Esters of Naturally Occurring Fatty Acids, *Ind. Eng. Chem.* 1948. 40: 2379–2384.
- [109] Formo, M.W., Physical Properties of Fats and Fatty Acids, in *Bailey's Industrial and Oil Products*, Vol. 1, 4th edn., John Wiley & Sons, New York, 1979, pp. 177–232.
- [110] De Filippis, P., C. Giavarini, M. Scarsella, and M. Sorrentino, Transesterification Processes for Vegetable Oils: A Simple Control Method of Methyl Ester Content, *J. Am. OilChem. Soc.* 1995. 71: 1399–1404.
- [111] Tat, M.E., and J.H. Van Gerpen, The Kinematic Viscosity of Biodiesel and Its Blend with Diesel Fuel, *J. Am. OilChem. Soc.* 1999. 76: 1511.
- [112] Allen, C.A.W., K.C. Watts, R.G. Ackman, and M.J. Pegg, Predicting the Viscosity of Biodiesel Fuels from Their Fatty Acid Ester Composition, 1999. *Fuel* 78: 1319–1326.
- [113] Fernandez-Martin, F., and F. Montes, Viscosity of Multicomponent Systems of Normal Fatty Acids : Principle of Congruence, *J. Am. OilChem. Soc.* 1976. 53: 130–131.

- [114] Formo, M.W., Physical Properties of Fats and Fatty Acids, in *Bailey's Industrial and Oil Products*, Vol. 1, 4th edn., John Wiley & Sons, New York, 1979, pp. 177–232.
- [115] G. Knothe, R. O. Dunn, M. W. Shockley, and M. O. Bagby. Synthesis and characterization of some long-chain diesters with branched or bulky moieties, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 77, 865–871, 2000.
- [116] R. O. Dunn, M. W. Shockley, and M. O. Bagby. Improving the low-temperature properties of alternative diesel fuels: Vegetable oil derived methyl esters, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 73, 1719–1728, 1996.
- [117] I. Lee, L. A. Johnson, and E. G. Hammond. Use of branched-chain esters to reduce the crystallization temperature of biodiesel, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 72, 1155–1160, 1995
- [118] W. E. Klopfenstein. Effect of molecular weights of fatty acid esters on cetane numbers as diesel fuels, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 62, 1029–1031, 1985.
- [119] R. O. Dunn and M. O. Bagby. Low-temperature properties of triglyceride-based diesel fuels: Transesterified methyl esters and petroleum middle distillate/ester blends, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 72, 895–904, 1995.
- [120] S. Stournas, E. Lois, and A. Serdari. Effects of fatty acid derivatives on the ignition quality and cold flow of diesel fuel, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 72, 433–437, 1995.
- [121] L. M. Du Plessis. Plant oils as diesel fuel extenders: Stability tests and specifications on different grades of sunflower seed and soyabean oils, *CHEMSA* 8, 150–154, 1982
- [122] G. Knothe. Analysis of oxidized biodiesel by ¹H-NMR and effect of contact area with air, *European Journal of Lipid Science and Technology* 108, 493–500, 2006
- [123] G. Knothe and R. O. Dunn. Dependence of oil stability index of fatty compounds on their structure and concentration and presence of metals, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 80, 1021–1026, 2003.
- [124] M. Canakci, A. Monyem, and J. Van Gerpen. Accelerated oxidation processes in biodiesel, *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers* 42, 1565–1572, 1999
- [125] E. N. Frankel. *Lipid Oxidation*, Brigdwater, England: The Oily Press, 2005.
- [126] Labuza T, Dugan L. Kinetics of lipid oxidation in foods. *CRC Critical Reviews in Food Technology* 1971; 2 : 355-405.
- [127] Song, C. Introduction to chemistry of diesel fuels. In: Song, C., Hsu, C.S., Moshida, I. (eds.) *Chemistry of Diesel Fuels*. Taylor and Francis, London, 2000 p. 13.

- [128] Freedman, B., and M.O. Bagby, Heats of Combustion of Fatty Esters and Triglycerides, *J. Am. OilChem. Soc.* 66: 1601–1605 (1989)
- [129] Weast, R.C., M.J. Astle, and W.H. Beyer, *Handbook of Chemistry and Physics*, 66th edn., CRC Press, Boca Raton, FL, 1985–1986, pp. D-272–D-278.
- [130] Goering, E., Schwab, W., Daugherty, J., Pryde, H., Heakin, J. 1982. Fuel properties of eleven vegetable oils. *Trans ASAE* 25, 1472–1483.
- [131] Ayhan Demirbas .*Biodiesel: A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines*. Ed. Springer. British Library Cataloguing in Publication Data. 2008. e-ISBN 978-1-84628-995-8
- [132] Madras, G., Kolluru, C., Kumar, R. 2004. Synthesis of biodiesel in supercritical fluids. *Fuel* 83:2029–2033.
- [133] Lam M. K., Lee K. T., Mohamed A., Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review, *Biotechnology Advances* 2010; 28: 500– 518
- [134] LABOMAT instrument et spécialités. Viscosité / Rhéologie. Viscosimètres Brookfield. [En ligne]. [Dernière Consultation : le 13juin 2016]. Disponible sur <http://www.labomat.eu/?page=CAT&sc=6>
- [135] Aliou Ousmane Haidara. Valorisation d'une huile végétale tropicale : l'huile de pourghère : Mémoire de maîtrise des sciences appliquées ; Spécialité Génie chimique. Sherbrooke (Quebec), Canada. Aout A996.
- [136] Klopfenstein W.E. - JACKS Vol.59, n°12 (décembre 1982). p.533
- [137] Kusdiana D. et Saka S., *Bioresource Technology*, 91: 2004, p. 289–295136
- [138] G. Knothe, A. C. Matheaus, and T. W. Ryan III. Cetane numbers of branched and straight-chain fatty esters determined in an ignition quality tester, *Fuel* 82, 971–975, 2003
- [139] Bhale PV, Deshpande NV, Thombre SB. Improving the low temperature properties of biodiesel fuel. *Renewable Energy* 2009 ; 34:794–800.
- [140] Enweremadu CC, Mbarawa MM. Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil. *Renew Sustain Energ Rev* 2009 ; 13 : 2205e24.
- [141] Krisnangkura K. A simple method for estimation of cetane index of vegetable oil methyl esters. *JAOCS* 1986 ; 3:552–3.
- [142] Jan C.J. Bart, Natale Palmeri and Stefano Cavallaro. *Biodiesel science and technology- From soil to oil*. Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC. British Library Cataloguing in Publication Data. UK. 2010. 840 p. ISBN 978-1-84569-776-1 (e-book).

- [143] Fillières R. *Les esters éthyliques d'huile de colza : un biocarburant potentiel d'origine agricole. Etude de l'influence de l'hydratation relative de l'éthanol sur la réaction de transestérification*. Thèse PhD. Université de Toulouse. 1995.
- [144] Demirbas, A., Springer-Verlag (London), 2008.
- [145] Phan AN, Phan TM. Biodiesel production from waste cooking oils. *Fuel* 2008 ; 87:3490–6.
- [146] Utlu Z. Evaluation of biodiesel fuel obtained from waste cooking oil. *Energy Sources A Recov Util Environ Effects* 2007 ; 29:1295–304.
- [147] Basak Burcu Uzun, Murat Kılıç, Nurgül Özbay, Ayse E. Pütün, Ersan Pütün. Biodiesel production from waste frying oils: Optimization of reaction parameters and determination of fuel properties. *Energy* 44 (2012) 347-351
- [148] Freedman, B. and M.O. Bagby. 1990. Predicting Cetane Numbers of n-Alcohols and Methyl Esters from Their Physical Properties. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 67(9) :565-571.
- [149] Bailey, A.E. 1945. *Industrial Oil and Fat Products*, Interscience, New York. 3. Baxley, C.H. and T.B. Rendel. 1938. Report of the Volunteer Group for Compression Ignition Fuel Research. *S.A.E. Journal (Transactions)*. 42(1) :27-36.
- [150] Liotta, F.J., Jr. 1993. A Peroxide Based Cetane Improvement Additive with Favorable Blending Properties. SAE Paper No. 932767. Society of Automotive Engineers, Warrendale, PA.
- [151] BELLAHSENE.Lyna_MIMOUN.Aghiles.
Projet de Fin d'Etudes : Transestérification des huiles de fritures usagées et évaluation des esters obtenus. Ecole Nationale Polytechnique d'Alger/Algérie .2013