

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
جامعة أمحمد بوقرة بومرداس  
Université M'hamed BOUGARA de Boumerdès



**Faculté des Sciences - Département de Chimie**

**Domaine : Sciences de la Matière**

**Filière : Chimie**

**Spécialité : Chimie Organique**

*Mémoire de projet de fin d'études en vue de l'obtention du Diplôme de Master*

*Présenté par :*

**DAHMANI Saadia & DIARBAKERLI Sara**

**Thème**

*Application de la réaction de transestérification dans la production d'un biocarburant par valorisation d'une huile alimentaire usagée*

*Soutenu le 12 septembre 2021 devant le jury composé de :*

<b>M<sup>me</sup>. DJEDDI Amel</b>	<b>Maitre de Conférences (A) FS, UMBB</b>	<b>Présidente</b>
<b>M<sup>me</sup>. TIMHADJELT Lamia</b>	<b>Maitre de Conférence (B) FS, UMBB</b>	<b>Examinatrice</b>
<b>M<sup>me</sup>. DEHAK Karima</b>	<b>Maitre de Conférences (A) FS, UMBB</b>	<b>Promotrice</b>
<b>M<sup>f</sup>. ALLILICHE Mourad</b>	<b>Ingénieur au CRD-Sonatrach</b>	<b>Co-promoteur</b>

**Année universitaire : 2020-2021**

# Remerciements :

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

(لَئِنْ شَكَرْتُمْ لَأَزِيدَنَّكُمْ)

(Verset 07, Sourate Ibrahim)

Merci à Allah qui nous a montré le chemin de la science et de la connaissance et de nous avoir aidées à accomplir notre mission et de mener ce travail à terme.

**M**erci a nos parents et a toutes les personnes qui ont contribué au bon déroulement et à l'aboutissement de ce mémoire.

**E**n premier lieu, nous tenons à exprimer nos profondes gratitudees à Madame **Karima DEHAK** maitre de conférences classe A, pour nous avoir proposé le thème de ce mémoire. Qui nous a donné la chance le réaliser et de le mener à bien dans des conditions exceptionnelles. Nous retenons ses conseils avisés et la disponibilité constante dont elle a toujours fait preuve.

**R**emerciements et profonde gratitude vont également à Mmes **A.DJEDDI** et **L. TIMHADJELT** d'avoir accepté d'examiner notre travail et de l'enrichir avec leurs discussions et propositions. Nous leur exprimons toute notre gratitude.

**C**'est avec chaleur et sincérité que nous saluons notre Co-promoteur M<sup>f</sup> **Mourad ALLILICHE**, ingénieur au département "Géochimie organique", pour sa disponibilité et l'aide précieuse qu'il nous a apporté. Qu'il trouve ici l'assurance de tout notre respect.

Nos sincères remerciements sont adressés à toute l'équipe CRD Boumerdès pour leur aide et la mise en disposition de tous les moyens durant notre court stage chez eux.

**I**mence merci à tous nos enseignants, nous avons eu l'honneur d'être parmi vos étudiants et de bénéficier de votre riche enseignement. Vos qualités pédagogiques et humaines sont pour nous un modèle. Votre gentillesse, et votre disponibilité permanente ont toujours suscité notre admiration.

# Dédicace :

*Je dédie ce mémoire particulièrement à :*

*Mes très chers parents et mes frères. Vous êtes et vous resterez pour moi ma référence, la lumière qui illumine mon chemin. Ce travail est le résultat de l'esprit de sacrifice dont vous avez fait preuve, de l'encouragement et le soutien que vous ne cessez de manifester, j'espère que vous y trouverez les fruits de votre semence et le témoignage de ma grande fierté de vous avoir dans ma vie que Dieu vous protège.*

Saadia

*Ce travail est dédié à mon père, décédé trop tôt, qui m'a toujours poussé et motivé dans mes études. J'espère que du monde qui est sien maintenant, il apprécie cet humble geste comme preuve de reconnaissance de la part sa fille qui a toujours priée pour le salut de son âme. Puisse Dieu, le tout puissant, l'avoir dans son vaste paradis.*

*À ma mère qui a toujours été là pour nous persistante, courageuse et pleine d'affection pour nous. A mes chers frères pour leur appui et leur encouragement.*

Sara

Liste des figures .....	i
Liste des tableaux .....	ii
Liste des abréviations.....	iii
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>3</b>
<b>I.1. LES BIOCARBURANTS.....</b>	<b>3</b>
I.1.1. Définition .....	3
I.1.2. Les différents types de biocarburants.....	3
I.1.3. Classification des biocarburants.....	5
I.1.4. Procédés de production des biocarburants .....	6
<b>I.2. LA TRANSESTERIFICATION.....</b>	<b>6</b>
I.2.1. Définition .....	6
I.2.2. Historique .....	6
I.2.3. Matières premières .....	7
I.2.4. La transestérification des triglycérides.....	9
I.2.5. Paramètres importants de la réaction de transestérification .....	10
<b>I.3. PRINCIPALES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES BIOCARBURANTS</b> <b>.....</b>	<b>15</b>
I.3.1. Propriétés chimiques .....	16
I.3.2. Propriétés physiques.....	16
<b>I.4. SITUATION DU BIODIESEL DANS LE MONDE ET EN ALGÉRIE .....</b>	<b>18</b>
I.4.1. Le biodiesel dans le monde .....	19
I.4.2. Le biodiesel en Algérie .....	21
<b>I.5. VALORISATION DES HUILES DE FRITURE USAGÉES EN BIOCARBURANT</b> <b>.....</b>	<b>22</b>
I.5.1. Les huiles alimentaires .....	22
I.5.2. Les huiles alimentaires usagées.....	22
I.5.3. Valorisation des huiles végétales usagées .....	24
<b>CHAPITRE II MATÉRIELS ET MÉTHODES .....</b>	<b>25</b>
<b>II.1. PRODUCTION DU BIOCARBURANT .....</b>	<b>25</b>
II.1.1. Échantillonnage.....	25
II.1.2. Composition chimique de l'huile Elio® .....	25
II.1.3. Protocole expérimental .....	27
<b>II.2. CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES BIOCARBURANTS .....</b>	<b>30</b>
II.2.1. Analyses chimiques .....	30
II.2.2. Analyses physiques .....	32

---

---

<b>II.3. IDENTIFICATION DES COMPOSANTS CHIMIQUES PAR CHROMATOGRAPHIE.....</b>	<b>34</b>
II.3.1. Définition et principe .....	34
II.3.2. La chromatographie en phase gazeuse (CPG) .....	34
II.3.3. La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM) .....	36
 <b>CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSIONS .....</b>	<b>38</b>
<b>III.1. CARACTERISATION DE L’HUILE USAGEE.....</b>	<b>38</b>
III.1.1. Caractéristiques physico-chimiques .....	38
III.1.2. Analyse de l’huile usagée par CG/SM .....	39
<b>III.2. REACTION DE TRANSESTERIFICATION.....</b>	<b>43</b>
III.2.1. Effet de la concentration du catalyseur sur le rendement .....	44
III.2.2. Effet du ratio molaire méthanol/ huile sur le rendement .....	45
III.2.3. Effet de la température sur le rendement.....	46
<b>III.3. CARACTERISATION DES BIOCARBURANTS OBTENUS.....</b>	<b>47</b>
III.3.1. Caractéristiques physico-chimiques .....	47
III.3.2. Analyse d’un exemple de biocarburant par CG/SM.....	50
 <b>CONCLUSION.....</b>	<b>53</b>
 <b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	
 <b>ANNEXES.....</b>	<b>55</b>
<b>ANNEXE A : Spectres de masse de l’analyse CG/SM de l’huile usagée.....</b>	<b>55</b>
<b>ANNEXE B : Spectres de masse de l’analyse CG/SM du biocarburant N°3.....</b>	<b>60</b>

Figure I. 1 : Les trois générations des biocarburants.....	5
Figure I. 2 : Réaction globale de la transestérification. ....	6
Figure I. 3 : Structure des triglycérides. ....	7
Figure I. 4 : Réaction globale de la transestérification des triglycérides avec un alcool (R-OH) avec R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> et R <sub>3</sub> des groupements alkyles présents dans les acides gras. ....	9
Figure I. 5 : Séquence réactionnelle de la transestérification des triglycérides.....	9
Figure I. 6 : Mécanisme de la transestérification en milieu basique. ....	10
Figure I. 7 : Réaction de saponification des acides gras libres. ....	11
Figure I. 8 : Réaction de salification des acides gras. ....	11
Figure I. 9 : Mécanisme de transestérification en milieu acide. ....	12
Figure I. 10 : Evolution de la consommation mondiale de biocarburants dans les transports routiers. ....	19
Figure I. 11 : Progression de la production de biodiesel (EMAG et HVO) par zone. ....	20
Figure II. 1 : Huile usagée récoltée. ....	25
Figure II. 2 : Composition de l'huile Elio®.....	25
Figure II. 3 : Dispositif de filtration sous vide de l'huile usagée.....	28
Figure II. 4 : Montage de chauffage à reflux.....	28
Figure II. 5 : Purification du biocarburant.....	29
Figure II. 6 : Evaporation du méthanol. ....	29
Figure II. 7 : Appareil de mesure de la teneur en eau (METTLER TOLEDO C20S). ....	32
Figure II. 8 : Densimètre (Anton paar DMA 4500 M).....	32
Figure II. 9 : Viscosimètre (Herzog HVM 472).....	33
Figure II. 10 : Appareil de mesure du point d'éclair NPM 450.....	33
Figure II. 11 : Appareil de mesure du pouvoir calorifique (6200 CALORIMETER).....	34
Figure II. 12 : Principe d'un appareil CPG. ....	35
Figure II. 13 : Chromatographe CG (Agilent technologies 7890 B).....	36
Figure III. 1 : Chromatogramme de l'huile usagée.....	39
Figure III. 2 : Histogramme représentant l'effet de la concentration du catalyseur sur le rendement. ....	44
Figure III. 3 : Histogramme représentant l'effet de la concentration du ratio molaire sur le rendement. ....	45
Figure III. 4 : Histogramme représentant l'effet de la température sur le rendement. ....	46
Figure III. 5 : Chromatogramme CG/SM du biocarburant 3.....	50

Tableau I. 1 : Acides gras contenus dans les diverses huiles comestibles. ....	7
Tableau I. 2 : Propriétés physico-chimiques de l'huile de soja et de son biodiesel.....	18
Tableau I. 3 : Évolution des prix annuels du biodiesel par zone, en \$ par tonne. ....	20
Tableau I. 4 : Réactions de dégradation des huiles lors de la friture.....	24
Tableau II. 1 : Pourcentages et masses molaires des acides gras présents dans l'huile de soja [92]. ....	26
Tableau II. 2 : Conditions opératoires choisies pour les expériences. ....	27
Tableau II. 3 : Conditions opératoires de l'analyse CG/SM. ....	37
Tableau III. 1 : Caractéristiques physico-chimiques des huiles de soja usagée et vierge. ....	38
Tableau III. 2 : Identification de la composition chimique de l'huile usagée établie par CG/SM. ....	40
Tableau III. 3 : Les rendements des 10 expériences.....	43
Tableau III. 4 : Résultats des caractéristiques physico-chimiques des biocarburants.....	47
Tableau III. 5 : Volumes d'HCl des 10 biocarburants. ....	48
Tableau III. 6 : Identification de la composition chimique du biocarburant 3 établie par CG/SM. ....	51

### **A**

**AGL** : Acides Gras Libres.

**ASTM** : American Society for Testing and Materials.

### **B**

**BD** : Biodiesel.

**BLC** : Biomasse Lignocellulosique.

### **C**

**CG/SM** : Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

**CPG** : Chromatographie en Phase Gazeuse.

**cST** : centistokes.

**CTC** : Conversion thermochimique.

### **D**

**DG** : Diglycéride.

### **E**

**EAG** : Ester d'acide gras.

**EEHV** : Ester Ethylique d'Huile Végétale.

**EMAG** : Ester méthylique d'acide gras

**EMHV** : Ester Méthylique d'Huile Végétale.

**EN** : European Norm

### **G**

**G** : Glycérol.

### **H**

**HFU** : Huile de friture usagée.

**HV** : Huile Vierge.

**HVO** : Hydrotreated Vegetable Oil.

### **I**

**IA** : Indice d'acide.

**Ic** : Indice de cétane.

**Is** : Indice de saponification.

### **M**

**MG** : Monoglycéride.

**ML** : Millions de Litres.

**Mt** : Million de tonnes.

**Mtep** : Million de tonnes équivalent pétrole.

### **N**

**NIST** : National Institute of Standards and Technology.

### **P**

**PCS** : Pouvoir Calorifique Supérieur.

**PET** : Polyéthylène téréphtalate.

**ppm** : partie par million.

### **R**

**R&D** : Recherche et Développement

### **T**

**TG** : Triglycéride.

**tr** : temps de rétention.

### **U**

**UE** : Union Européenne.

---

# INTRODUCTION

---

### Introduction

Selon les experts dans le domaine de l'énergie, le monde se retrouve depuis plusieurs années, devant une situation alarmante suite à une augmentation croissante de la demande en énergie. Actuellement, le pétrole demeure encore la principale source, mais cette énergie fossile est en déclin à cause de l'épuisement de ces réserves [1].

De plus, L'utilisation abusive de ce type d'énergie a causé une perturbation énorme liée au fonctionnement naturel de l'écosystème. Il s'impose donc de développer des sources d'énergie alternatives et inépuisables [2].

Dans ce contexte, les biocarburants, ou carburants produits à partir de ressources renouvelables d'origine végétale et/ou animale, ont connu un regain d'intérêt et sont considérés, ces dernières années, comme l'une des solutions adéquates pour réduire la dépendance aux ressources fossiles, aussi bien pour des raisons géostratégiques qu'environnementales [3]. En effet, la production du biodiesel représente une alternative de production de combustibles propres, biodégradables, non toxiques et renouvelables [4].

Les huiles végétales sont des matières premières prometteuses pour le biodiesel, à cause de leur nature renouvelable. Elles comprennent les huiles comestibles (95%) et non comestibles. Cependant, cela peut conduire à des problèmes tels que la concurrence avec le marché des huiles alimentaires, ce qui augmenterait à la fois le coût des huiles comestibles et du biodiesel. De plus, cela provoquerait une déforestation massive dans les pays producteurs.

Afin de surmonter ces inconvénients, de nombreux chercheurs se sont penchés sur les procédés de valorisation d'autres sources naturelles dont certains déchets alimentaires comme les huiles usagées. Cette solution s'avère beaucoup plus respectueuse de l'environnement et du développement durable. D'une part, à cause des graves problèmes écologiques que ces déchets peuvent engendrer et d'autre part, pour le fort potentiel de valorisations de ces huiles en carburants, du fait de leur richesse en triglycérides et en acides gras libres [5].

La réaction de transestérification représente l'une des plus importantes méthodes utilisées pour transformer les huiles végétales en carburant diesel à cause du faible coût et de la simplicité du procédé. Il s'agit d'un procédé dans lequel les triglycérides sont transformés en présence d'un alcool (le plus souvent du méthanol ou de l'éthanol) et d'un catalyseur en esters méthyliques ou éthyliques en produisant du glycérol comme sous-produit. Ce dernier est également valorisable [2 ; 6].

L'objectif de ce présent travail est la valorisation d'une huile usagée issue de la friture de divers gâteaux traditionnels frits comme les makrouts et la zlabiya pour produire un biodiesel. Dans notre cas, l'alcool utilisé est le méthanol et l'hydroxyde de sodium comme catalyseur. Le biodiesel obtenu sera caractérisé et les différents résultats seront comparés aux biodiesels qui répondent aux normes de qualité internationales.

Notre manuscrit s'articule en 3 chapitres :

- **Le chapitre I** présente une synthèse bibliographique comportant des généralités sur les biocarburants, la transestérification et les huiles usagées.
- **Le chapitre II** porte sur les matériels et méthodes. Il regroupe les différentes techniques analytiques mise en œuvre dans la synthèse et la caractérisation des biocarburants.
- **Le chapitre III** comprend les résultats et discussions avec leurs interprétations.

Le manuscrit se clôture par une conclusion générale.

---

# **CHAPITRE I**

## **Synthèse bibliographique**

---

## I.1. LES BIOCARBURANTS

### I.1.1. Définition

Les biocarburants sont des fluides produits à partir de matériaux organiques non fossiles et issus de la biomasse ou matière première considérée comme étant la fraction biodégradable des produits, déchets et résidus provenant de l'agriculture, de la sylviculture<sup>1</sup> et de leurs industries connexes, ainsi que la fraction biodégradable des déchets industriels et municipaux [7].

Les biocarburants représentent une source d'énergie renouvelable, sans grand danger pour l'environnement et constituent ainsi une voie de développement soutenable et durable. En effet, ils contribuent à réduire les émissions de gaz à effet de serre et de ce fait, à améliorer la qualité de l'air [8]. De plus, ils peuvent se substituer aux carburants fossiles [9] et assurer une certaine stabilité économique en réduisant la dépendance énergétique.

### I.1.2. Les différents types de biocarburants

Le terme biocarburant est générique et inclut le bioéthanol, le biodiesel, la bio-huile, le biogaz, les liquides de Fischer-Tropsch<sup>2</sup> et le bio-hydrogène. Le bioéthanol et le biodiesel sont les plus produits et peuvent être synthétisés à partir de la biomasse par l'intermédiaire de la catalyse chimique ou biologique [10].

#### I.1.2.1. Le biodiesel

Le biodiesel est un biocarburant destiné à être utilisé dans les moteurs Diesel et provient de la conversion de lipides (huiles végétales et graisses animales) en carburant. Les sources de matière première les plus utilisées pour la fabrication du biodiesel sont :

- Les huiles végétales, vierges ou usagées ; il s'agit aussi d'un agro-carburant.
- Les huiles extraites d'algues ou de micro algues (algotcarburant).
- Les graisses animales (relativement peu utilisées).

Le biodiesel est très semblable au Diesel conventionnel et peut être utilisé sans modifications majeures des moteurs ; c'est un carburant prometteur moins polluant. Actuellement, il est souvent ajouté au Diesel classique dans des pourcentages variables [11].

---

<sup>1</sup> Sylviculture : Exploitation rationnelle des arbres forestiers.

<sup>2</sup> Fischer-Tropsch : Est une réaction chimique qui permet de synthétiser par catalyse des hydrocarbures à partir de monoxyde de carbone et d'hydrogène.

**I.1.2.2. Le bioéthanol**

Le bioéthanol provient de la fermentation alcoolique par des levures de sucres simples obtenus à partir de la biomasse.

L'éthanol produit par cette fermentation est combustible et peut être ajouté aux carburants conventionnels. Les alcools peuvent être utilisés comme additifs pour les carburants, et dans d'autres cas, ils sont utilisés comme matière première pour la fabrication d'autres carburants dans des moteurs conçus pour cette utilisation. Le taux d'éthanol peut aller jusqu'à 85%, mais même un taux plus faible de 5 à 10% est actuellement ajouté aux carburants des voitures et ce, sans aucune modification nécessaire des moteurs [12].

**I.1.2.3. Le biogaz**

Les biogaz sont les produits gazeux obtenus à partir de la biomasse par différents procédés. Ils sont produits par fermentation (digestion microbienne en l'absence d'oxygène) de la matière organique ; Il en résulte principalement la production du méthane (molécule combustible dans le gaz naturel), du monoxyde de carbone et de l'hydrogène.

Les biogaz peuvent être obtenus soit par méthanisation des déchets organiques [13], soit par gazéification (craquage thermique) du bois [14]. De même, plusieurs processus naturels entraînent la production du biogaz (digestion des ruminants et décomposition naturelle dans les étendues marécageuses). Cependant, les sources générées par l'activité humaine sont également importantes et, plutôt que de représenter des déchets, elles pourraient être utilisées comme matière première pour produire de l'énergie. Ces sources de biogaz sont les déchets solides des sites d'enfouissement sanitaire ou technique (dépotoirs) ou encore les boues des stations d'épuration.

**I.1.2.4. La bio-huile**

Ce sont les produits liquides issus de la solvolysse ou de la pyrolyse de la biomasse (bois, huiles végétales et graisses animales). La bio-huile est un mélange complexe qui contient une grande variété de composés de différentes classes chimiques, tels les acides carboxyliques, les esters, les alcools, les aldéhydes, les cétones, les phénols, les alcènes et les aromatiques. En outre, les bio-huiles sont faciles à stocker et à transporter et peuvent être utilisées comme un biocarburant ou pour la fabrication de produits chimiques de grande valeur [15 ; 16].

### I.1.3. Classification des biocarburants

Les biocarburants obtenus par valorisation de la biomasse peuvent être de première, de deuxième ou de troisième génération.

Les biocarburants de première génération, ou 1G, sont issus des parties alimentaires de plantes de grande culture [17 ; 18]. Ils sont de deux types : le bioéthanol (pour les moteurs à essence) provenant de la fermentation de sucre, de betterave, de canne ou de l'amidon des céréales ; et les esters méthyliques d'huiles végétales (EMHV) qui composent le biodiesel (destiné aux moteurs diesel) produits à partir de différentes sources d'acides gras, notamment les huiles végétales. Seuls ces deux biocarburants sont aujourd'hui produits à l'échelle industrielle grâce à des technologies matures. Cependant leur utilisation reste minime vis-à-vis du pétrole, 3,7 % en 2018 avec un potentiel maximum estimé à 10 % de substitution du pétrole consacré aux transports [19] et leur production représente des perspectives modestes d'améliorations de rendements [20 ; 21].

Les biocarburants de deuxième génération sont définis comme étant issus de la biomasse lignocellulosique (BLC) ressource non alimentaire, disponible en grandes quantités et sous différentes formes (bois, résidus forestiers ou agricoles, coproduits d'industries du bois ou agroalimentaires, cultures dédiées, voire certains déchets ligneux). Ces ressources sont constituées essentiellement de lignine (15 à 20 %), de cellulose (35 à 50 %) et d'hémicellulose (20 à 30 %) [22 ; 23].

Enfin les biocarburants de troisième génération produits à partir de micro-organismes, et notamment de microalgues encore appelés « algocarburant ». Plusieurs vecteurs énergétiques renouvelables peuvent être obtenus à partir des microalgues, notamment du méthane produit par la digestion anaérobie des algues, de l'hydrogène obtenu par photobiologie ainsi que du biodiesel dérivé de l'huile extraite des microalgues dont leur teneur en huile pouvant être 100 fois supérieure à d'autres sources communément utilisées [24 ; 25]. La Figure I.1 suivante regroupe les trois générations des biocarburants :



Figure I. 1 : Les trois générations des biocarburants.

### I.1.4. Procédés de production des biocarburants

Il existe plusieurs voies de valorisation énergétique de la biomasse. Elles diffèrent par la nature de la matière première employée (la biomasse humide, les plantes sucrières, les plantes amylacées, les plantes oléagineuses et la biomasse lignocellulosique) et les différentes réactions physico-chimiques mises en jeu. Parmi les voies de valorisation matures et en phase de recherche et développement (R&D), on peut alors distinguer [26 ; 27] :

La voie biochimique : par méthanisation et fermentation pour la production du biogaz et d'alcool respectivement.

La voie thermo-chimique : par pyrolyse (production de charbon et de bio-huiles, etc.), par gazéification (pour la production de chaleur et d'électricité), et par liquéfaction hydrothermale (transformation de la biomasse en liquides valorisables en biocarburants).

La voie physico-chimique : par exemple pour les procédés d'extraction pour la production d'huiles végétales brutes, qui peuvent être ensuite utilisées pour la production de biodiesel méthylique et éthylique.

## I.2. LA TRANSESTERIFICATION

### I.2.1. Définition

La transestérification est une réaction organique dans laquelle le groupe organique  $R_1$  d'un ester est échangé avec un autre groupe organique  $R_2$  d'un alcool selon un mécanisme appelé alcoolyse. La réaction globale de la transestérification est la suivante :

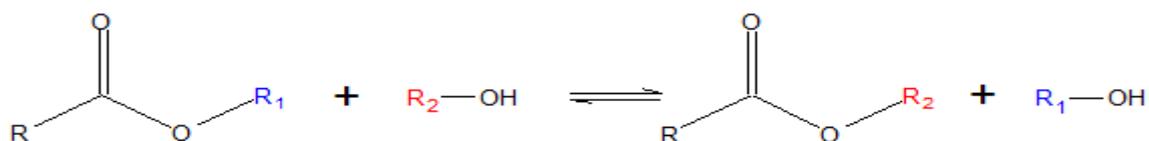


Figure I. 2 : Réaction globale de la transestérification.

### I.2.2. Historique

La transestérification n'est pas un processus nouveau. En effet, elle date de 1853 lorsque Patrick et Duffy ont mené cette réaction bien plutôt avant que le premier moteur Diesel soit fonctionnel [28].

Cette réaction a été l'objet de recherches intensives grâce aux utilisations diverses de ces produits comprenant entre autres la synthèse des polyesters ou PET (Polyéthylène téréphtalate)

dans l'industrie des polymères [29], la synthèse des intermédiaires pour l'industrie pharmaceutique [30], le durcissement des résines dans l'industrie de peinture et dans la production du biodiesel en tant qu'alternatif du diesel.

### I.2.3. Matières premières

#### I.2.3.1. L'huile

Un corps gras, huile ou graisse, appelé également lipide, est composé principalement de triglycérides à hauteur de 95-98 %. Les constituants mineurs présents dans les huiles sont des acides gras libres, des mono et diglycérides, des phospholipides, des tocophérols, des stérols, des colorants naturels ainsi que des composés odorants plus ou moins volatils [31].

Les triglycérides sont constitués d'une molécule de glycérol estérifiée avec 3 molécules d'acides gras semblables ou différents [31].

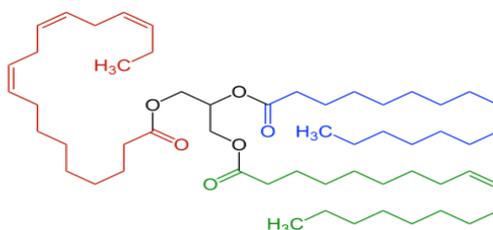


Figure I. 3 : Structure des triglycérides.

Il existe de l'ordre de 20 acides gras dans la nature et leurs nombreuses combinaisons possibles avec les 3 fonctions alcool du glycérol conduisant à l'obtention d'une grande variété de triglycérides et donc d'huiles [31]. Le Tableau I.1 montre les acides gras contenus dans les diverses huiles comestibles :

Tableau I. 1 : Acides gras contenus dans les diverses huiles comestibles [32].

Acide gras	Formule	Classe
<b>Palmitique C16 : 0</b>	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{14} - \text{COOH}$	Saturé
<b>Stéarique C18 : 0</b>	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{16} - \text{COOH}$	Saturé
<b>Oléique C18 : 1</b>	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$	Insaturé
<b>Linoléique C18 : 2</b>	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_4 - \text{COOH}$	Polyinsaturé
<b>Linoléique C18 : 3</b>	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$	Polyinsaturé

### I.2.3.2. L'alcool

Les alcools les plus fréquemment utilisés sont le méthanol et l'éthanol.

#### I.2.3.2.1. Le méthanol

Dérivé du gaz naturel, le méthanol est un hydrocarbure composé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, de formule chimique  $\text{CH}_3\text{OH}$ . C'est un liquide incolore, neutre, polaire et inflammable. Il est miscible à l'eau, aux alcools, aux esters et à la plupart des autres solvants organiques. Il est peu soluble dans les graisses et les huiles [33].

#### I.2.3.2.2. L'éthanol

De la classe des alcools primaires, l'éthanol de formule  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  à usage des boissons et à 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.

#### I.2.3.3. Le catalyseur

Il existe trois grandes classes de catalyseurs [34] :

- Les catalyseurs basiques : hydroxydes, alcoolates ou savons de métaux ou d'alcalinoterreux (Li, Na, K, Ca, Ba, Cs...) et amines de la famille des guanidines.
- Les catalyseurs acides : acides minéraux ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), acides sulfoniques, résines échangeuses d'ions (acides forts), zéolithes, ...
- Les catalyseurs enzymatiques ou autres : alcoolates de titane ( $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ ,  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ ...), oxydes de divers métaux tels que Sn, Mg, Zn, Ti, Pb...

#### I.2.3.4. Spécifications des matières premières

Les Spécifications des huiles végétales et du méthanol qui alimentent la réaction de transestérification sont décrites ci-dessous [31] :

##### a. Huile végétale

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

##### b. Méthanol

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

I.2.4. La transestérification des triglycérides

La transestérification des triglycérides contenus dans une huile végétale avec un alcool conduit à la formation du glycérol et un mélange de monoesters utilisés comme biocarburant. Ce procédé a été largement utilisé pour réduire la viscosité des triglycérides [35].

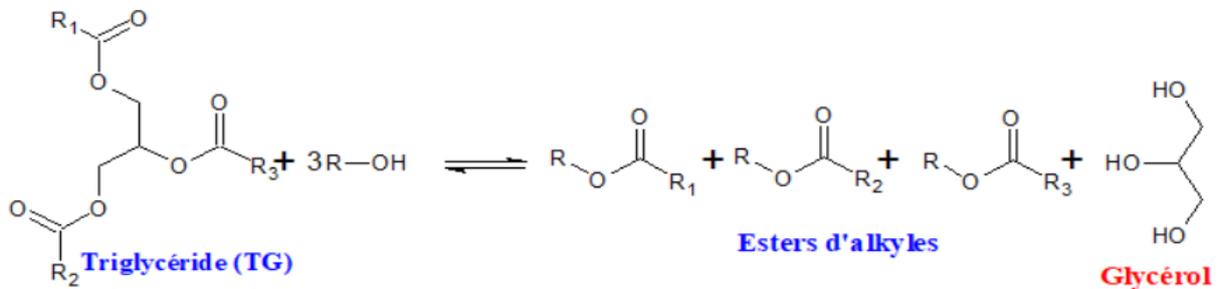


Figure I. 4 : Réaction globale de la transestérification des triglycérides avec un alcool (R-OH) avec R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> des groupements alkyles présents dans les acides gras.

I.2.4.1. Mécanisme

La transestérification des triglycérides se décompose en trois réactions successives et réversibles. La première étape est la conversion des triglycérides (TG) en diglycérides (DG) ; suivie de la conversion des diglycérides en monoglycérides (MG), qui sont finalement transformés en glycérol (G). A chaque étape, une molécule d'esters d'acide gras est formée (Figure I.5) [36] :

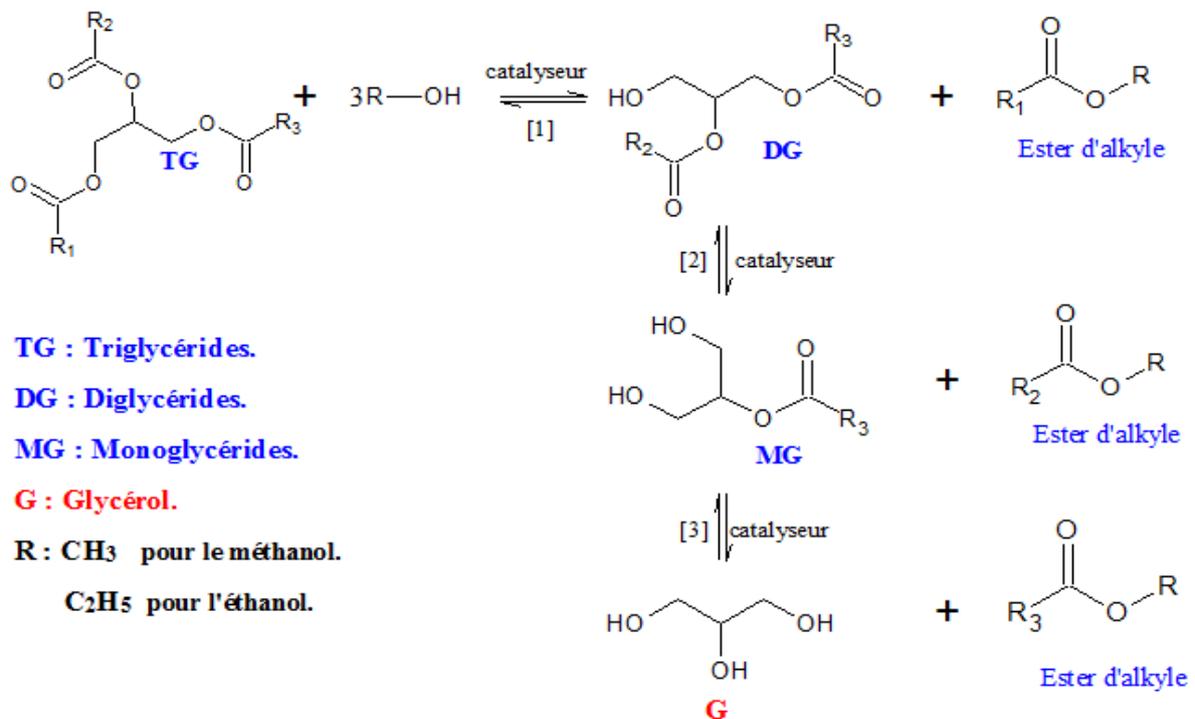


Figure I. 5 : Séquence réactionnelle de la transestérification des triglycérides.

### I.2.5. Paramètres importants de la réaction de transestérification

Plusieurs paramètres influent sur cette réaction, tels que le type et la quantité du catalyseur, le choix de l'alcool, le rapport molaire (alcool : huile), le temps et la température de réaction ainsi que l'agitation [37].

#### I.2.5.1. Type de catalyse

La réaction de transestérification est thermodynamiquement favorable, mais lente, et réversible. Pour augmenter sa vitesse et son rendement elle est généralement facilitée en utilisant un catalyseur [38].

##### I.2.5.1.1. La catalyse homogène

C'est la catalyse la plus utilisée et peut être réalisée avec les catalyseurs basiques ou acides. Les catalyseurs homogènes constituent la dernière voie de catalyse de transestérification des triglycérides avec les alcools. Actuellement, les catalyseurs basiques homogènes sont les plus utilisés dans les procédés industriels de transestérification pour la production de biodiesel, principalement en raison de leur efficacité à des températures relativement modérées et de leur coût moins élevé que les catalyseurs hétérogènes et surtout enzymatiques. Les catalyseurs acides homogènes sont un peu moins utilisés car ils peuvent être à l'origine de problèmes de corrosion [36].

#### a. Catalyse homogène basique

Les catalyseurs basiques sont les plus utilisés grâce à leur grande réactivité et leur caractère non corrosif des installations industrielles. Le mécanisme réactionnel qui a lieu en utilisant l'hydroxyde de sodium (NaOH), est décrit sur la **Figure I.6** suivante :

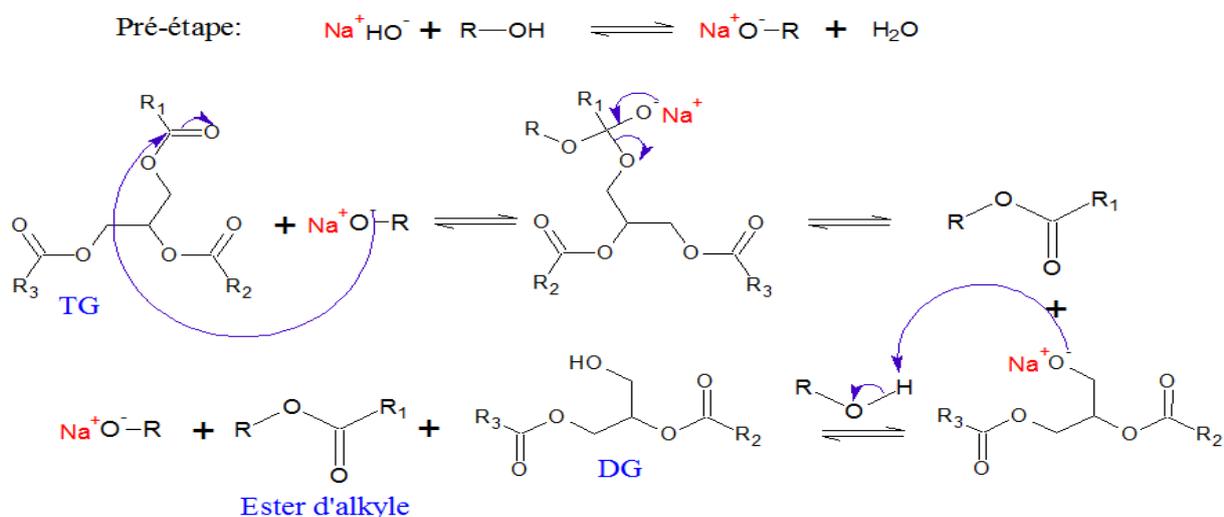


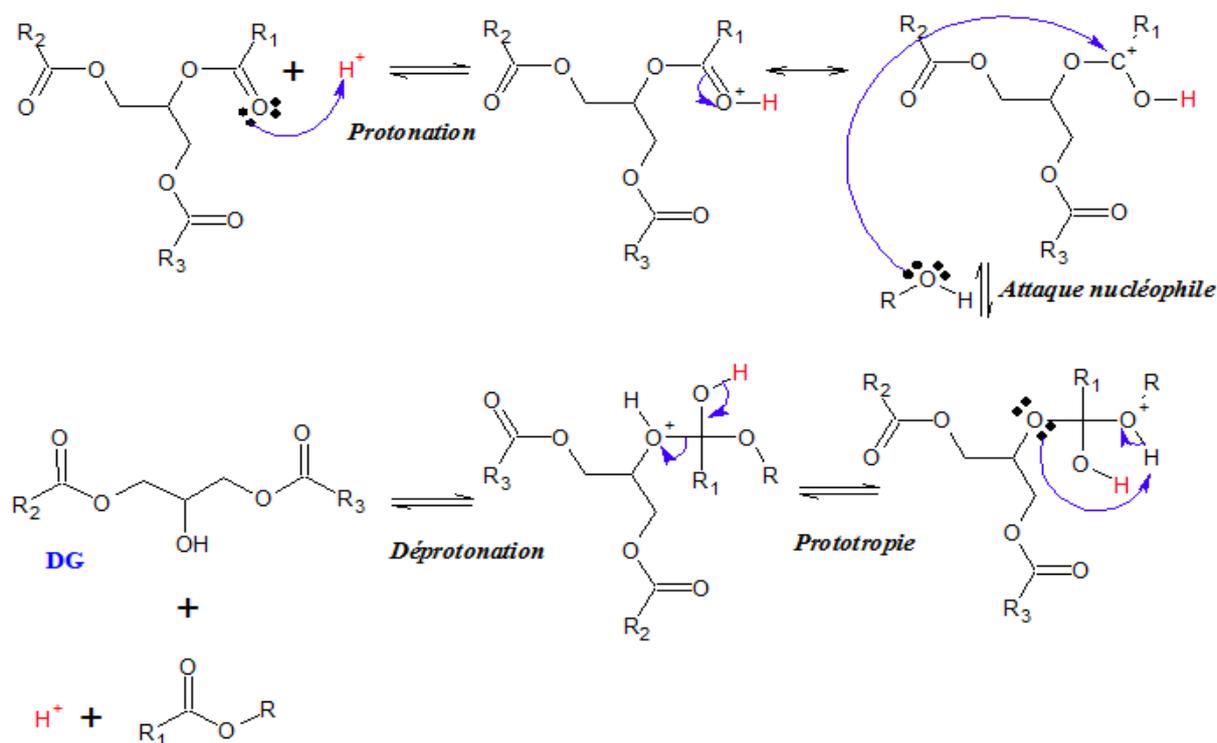
Figure I. 6 : Mécanisme de la transestérification en milieu basique.



## b. Catalyse homogène acide

La réaction de transestérification catalysée par un acide est beaucoup plus lente que celle qui est catalysée par une base. Cependant, l'utilisation d'un catalyseur acide présente certains avantages tels que l'absence de la réaction de saponification qui inhibe la réaction de transestérification (cas de la catalyse basique). En outre, les matériaux acides sont capables de catalyser simultanément les réactions de transestérification et d'estérification de l'huile en biodiesel même en présence d'une quantité élevée en acides gras libres [41 ; 42].

La **Figure I.9** présente un mécanisme réactionnel de transestérification en milieu acide.



**Figure I. 9 : Mécanisme de transestérification en milieu acide.**

La première étape correspond à la protonation de l'oxygène du groupement carbonyle de l'une des trois fonctions ester du triglycéride. L'intermédiaire ainsi formé est soumis à une attaque nucléophile de l'alcool. Un phénomène de prototropie a ensuite lieu, améliorant le caractère nucléofuge du groupe  $[O - CH(CH_2 - OCOR_2) - CH_2 - OCOR_3]$ . Le départ du diglycéride est accompagné de la formation de l'ester protoné dont la déprotonation permet de régénérer le catalyseur.

### I.2.5.1.2. Catalyse enzymatique

Au cours des dix dernières années, la catalyse enzymatique dans les réactions de transestérification a fait l'objet de recherches accentuées, en particulier dans le cas de

l'utilisation de la lipase. Cet engouement s'explique par l'intérêt d'une alternative faisable et du travail dans des conditions respectueuses de la chimie verte et de l'écologie [10].

En effet, les enzymes possèdent plusieurs avantages : Elles sont biodégradables, sélectives [43], ce qui permet d'augmenter les rendements de la réaction tout en diminuant la production des sous-produits de la réaction. Les conditions de la réaction sont relativement douces (température et pression basses) ce qui diminue le prix en terme d'énergie et d'équipements et tend vers des coûts de gaspillage plus faibles. Dans le cas de la catalyse enzymatique on n'a ni le problème des acides libres ni la sensibilité à l'eau ; on peut bien travailler dans un milieu aqueux ou non aqueux. Notons bien que l'enzyme peut être immobilisée sur un support [43].

Mais la catalyse enzymatique est dotée de certains inconvénients : en effet, l'enzyme est trop chère (par exemple la lipase est plus cher qu'un catalyseur basique) et possède une activité instable. Aussi, la réaction est trop lente [43] et est donc limitée industriellement car elle dure entre 4-16 h pour atteindre une conversion de 95 %.

#### **1.2.5.1.3. La catalyse hétérogène**

La corrosion des moteurs due aux particules des catalyseurs acides dissoutes dans le biocarburant, ou les réactions secondaires diminuant le rendement dans la catalyse homogène basique, la difficulté de récupération et de régénération de ce type de catalyseur, ainsi que les étapes de purification qui sont très délicates (notamment d'étape de lavage) ont conduit à chercher d'autres solutions pour contourner tous ces inconvénients :

La catalyse hétérogène s'avère être l'une des solutions. Leur intérêt principal est leur séparation aisée du milieu réactionnel par simple filtration ainsi que leur durée de vie plus ou moins élevée selon le catalyseur. En effet, la possibilité de les réutiliser dans plusieurs cycles de réaction présente un avantage non négligeable pour la production de biodiesel à l'échelle industrielle. La réduction de la consommation des catalyseurs implique une réduction des coûts de production et de traitement [44]. Il est à noter que les catalyseurs solides utilisés se divisent en deux types : acides comme ZrO et TiO et basiques : MgO et CaO [94].

Néanmoins, cette technique demande une modification des conditions opératoires (augmentation de la température et de pression qui sont élevées de 180 à 220°C sous 40 à 60 bars [98], du temps de réaction et du rapport alcool : huile) et la réaction se révèle plus lente en comparaison avec la catalyse homogène [37].

### I.2.5.2. Influence de la quantité du catalyseur

La quantité de catalyseur utilisée est fonction des autres paramètres de la réaction (température, temps, ratio alcool/huile). Elle peut d'une part influencer positivement le rendement de conversion en accélérant la cinétique de la réaction, ou d'autre part négativement en provoquant des effets de lessivage du catalyseur [45]. Utilisé en excès, le catalyseur peut entraîner des réactions secondaires d'hydrolyse ou de saponification [46 ; 47]. Le rendement de conversion augmente en fonction de la quantité de catalyseur dans le milieu réactionnel jusqu'à atteindre un optimum au-delà duquel le rendement n'augmente plus et a même tendance à baisser par l'effet d'une viscosité élevée du milieu réactionnel [48 ; 49].

### I.2.5.3. Le choix de l'alcool

Les alcools utilisés pour cette réaction sont le méthanol, l'éthanol, le 1-propanol, le 2-propanol (iso-propanol), le 1-butanol, le 2-butanol, le 2-méthyl-1-propanol (iso-butanol) et le 2-méthyl-2-propanol (tert-butanol), mais les plus fréquemment utilisés sont le méthanol et l'éthanol, du fait de leur faible coût et de leurs propriétés physico-chimiques avantageuses (alcools à chaîne courte, polaires) [10]. Pour notre étude nous avons utilisé le méthanol.

### I.2.5.4. Le rapport molaire huile/alcool

L'une des variables les plus importantes affectant le rendement en esters est le rapport molaire entre l'huile (les triglycérides) et l'alcool. Dans les conditions stœchiométriques de la réaction chimique, une mole d'huile réagit avec trois moles d'alcool, c'est-à-dire un ratio molaire huile/alcool de 1:3.

Mais, comme c'est une réaction réversible, un excès d'alcool est nécessaire pour déplacer l'équilibre de la réaction vers les produits. Ainsi, pour qu'il y ait formation d'ester, la réaction s'effectue toujours avec un excès d'alcool, le plus souvent à partir d'un ratio molaire huile/alcool 1:6 [50]. Dans la transestérification à catalyse basique, un rapport molaire d'au moins 1:6 est suggéré par de nombreuses études [51] afin de maximiser le rendement. Un rapport molaire plus grand que 1:6 conduit à une séparation plus difficile des esters.

En effet, elle devient plus difficile car la miscibilité du glycérol (dans la phase enrichie en esters) augmente en raison d'une quantité plus élevée en alcool. Cette quantité de glycérol peut alors réagir avec l'ester, pour déplacer l'équilibre de réaction vers la formation des triglycérides, impliquant une diminution de rendement [36].

### **I.2.5.5. L'influence de la température, la pression et le temps de réaction**

La plupart des réactions de transestérification sont conduites au voisinage de la température d'ébullition de l'alcool utilisé. Les températures d'ébullition du méthanol et de l'éthanol étant respectivement de 65°C et 78°C, les réactions sont réalisées généralement à 60°C avec le méthanol et à 70-75°C avec l'éthanol [36].

La transestérification est habituellement réalisée à pression atmosphérique. Cependant, certains procédés industriels, comme le procédé Henkel par exemple, peuvent se dérouler à 90 bars et 240°C [52]. Les procédés en milieu supercritique (très grand excès d'alcool) sont également conduits sous pression.

La cinétique de la réaction de transestérification d'une huile végétale est sensible à la température et au temps de réaction. Il a été rapporté que la transestérification de l'huile de soja avec le méthanol en milieu basique conduit à des rendements en esters méthyliques de 95 % et 64 % à 60°C et 45°C respectivement après 6 min de réaction [97 ; 52]. Alors qu'après une heure de réaction, les rendements en esters méthyliques sont du même ordre de grandeur pour les deux températures.

### **I.2.5.6. La vitesse d'agitation**

Afin d'obtenir une conversion importante lors de la transestérification, le milieu biphasique de la réaction impose une agitation suffisamment vigoureuse pour que la surface d'échange entre les deux phases soit la plus grande possible. De plus, la vitesse d'agitation est non seulement importante lors de l'amorçage de la réaction de transestérification, mais également durant le déroulement du processus réactionnel. Pour certains auteurs [96], l'étude de ce paramètre à trois vitesses d'agitation (110, 220 et 330 tr/min) en fonction du temps de réaction (1, 2 et 3 min), a montré que, pour une durée de réaction donnée les rendements sont maximums, pour une durée de réaction donnée, à la vitesse d'agitation la plus élevée [10].

## **I.3. PRINCIPALES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES BIOCARBURANTS**

Il est clair que les propriétés physiques changent énormément quand on passe de l'huile à son ester correspondant. On se rapproche par la suite des propriétés du gazole. Il existe des normes européennes EN 14214 et américaines ASTM D 6751 qui contrôlent ces propriétés chimiques et physiques [53].

### I.3.1. Propriétés chimiques

#### I.3.1.1. Indice d'acide $I_A$

L'indice d'acide noté ( $I_A$ ) est un paramètre important qui représente la teneur en matières grasses d'une huile. Il mesure la masse d'hydroxyde de potassium nécessaire pour neutraliser les acides gras libres contenus dans un gramme d'échantillon [10].

Les valeurs limites de l'indice d'acide sont de 0.8 et 0,5 mg KOH/g respectivement selon les normes ASTM D 664 et Pr EN 14104 [54].

#### I.3.1.2. Indice de saponification $I_S$

L'indice de saponification ( $I_S$ ) est donc la quantité de potasse (KOH), exprimé en mg nécessaire pour saponifier 1 g de corps gras. Cet indice prend aussi en compte la longueur moyenne des chaînes des acides gras constituant le corps gras [55].

#### I.3.1.3. Teneur en eau

La présence de l'eau dans le carburant est une cause d'une mauvaise combustion surtout aux charges partielles. Elle peut contribuer à la corrosion des pièces du moteur [56]. La valeur maximale de la teneur en eau est fixée à 500 ppm (0,05%) selon la norme EN ISO 12937 [54].

### I.3.2. Propriétés physiques

#### I.3.2.1. Densité

La densité est définie comme étant la masse du produit contenu dans un volume fixe, dans des conditions de pression et de température bien déterminées [10]. Et elle varie peu entre les différentes huiles végétales, mais est supérieure à celle du gazole d'environ 10% [57]. La comparaison de la densité d'une huile usagée avec celle de l'huile neuve permet de détecter d'éventuelles pollutions [58]. Selon la méthode EN ISO 3675 l'intervalle de densité est de l'ordre de (860-900 kg/m<sup>3</sup>) [54].

#### I.3.2.2. Viscosité cinématique

Elle s'exprime en mm<sup>2</sup>/s (ou cST).

La viscosité généralement définie comme étant la caractéristique de la résistance à l'écoulement d'un fluide. Lorsque la viscosité augmente, la capacité du fluide à s'écouler

diminue. Pour un liquide, la viscosité tend généralement à diminuer lorsque la température augmente [59].

La viscosité à 40°C est déterminée selon les normes ASTM D445 et EN ISO 3104 qui exigent respectivement un intervalle de (1,9-6,0 mm<sup>2</sup>/s) et (3,5-5,0 mm<sup>2</sup>/s) [54].

### **I.3.2.3. Indice de cétane I<sub>c</sub>**

L'indice de cétane est un repère permettant de situer les carburants par rapport à une référence. C'est une valeur globale, traduisant en un seul nombre la capacité d'un carburant à s'auto-enflammer dans des conditions physico-chimiques prédéfinies. L'utilisation de cet indice est limitée à certains carburants dont la composition est proche des carburants de référence [60].

Les carburants de référence sont constitués d'un mélange :

- De n-cétane (ou hexadécane normal), dont l'inflammabilité est bonne et auquel on affecte l'indice 100.
- D'heptaméthylnonane, dont l'inflammabilité est mauvaise et auquel on affecte l'indice 15.

Dans des conditions expérimentales rigoureusement fixées. L'indice de cétane est défini par les standards ASTM D613 et EN ISO 5165, les valeurs minimales de celui-ci sont de l'ordre de 47 et 51 respectivement [54].

### **I.3.2.4. Point d'éclair**

Le point éclair est la température à laquelle la vapeur d'un carburant s'enflamme en présence de l'air sous l'effet d'une étincelle. En d'autres termes il est un indice de la présence des matières volatiles et inflammables dans le carburant. Un point éclair élevé indique que la matière présente moins de risques de s'enflammer lors du stockage ou de la manipulation [56].

La détermination du point d'éclair s'effectue selon les normes ASTM D93 et ISO CD3679e, qui exigent un point d'éclair supérieur à 130,0 et 101,1°C respectivement [54].

### I.3.2.5. Pouvoir calorifique supérieur

Le pouvoir calorifique représente la quantité d'énergie par unité de masse ou de volume de carburants lors de la réaction chimique de combustion complète conduisant à la formation de CO<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>O. Le carburant est pris, sauf mention contraire à une température de référence, généralement 25°C. L'air et produits de combustion sont considérés à cette même température [93].

Les propriétés physico-chimiques de l'huile de soja ainsi que son biodiesel sont regroupées dans le **Tableau I.2** suivant :

*Tableau I. 2 : Propriétés physico-chimiques de l'huile de soja et de son biodiesel.*

Propriétés	Huile de soja	Esters méthyliques de l'huile de soja (biodiesel)
Indice d'acide (mg KOH/g)	0,2 <sup>[54]</sup>	0,15 <sup>[54]</sup>
Indice de saponification (mg KOH/g)	-	201 <sup>[54]</sup>
Teneur en eau (%)	0,23 <sup>[61]</sup>	-
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	0,91 <sup>[54]</sup>	0,885 <sup>[54]</sup>
Viscosité (mm <sup>2</sup> /g)	32,9 <sup>[54]</sup>	4,5 <sup>[53]</sup>
Point d'éclair (°C)	219 <sup>[53]</sup>	178 <sup>[53]</sup>
Indice de cétane	38,5 <sup>[53]</sup>	45 <sup>[53]</sup>
Pouvoir calorifique (MJ/kg)	39,6 <sup>[54]</sup>	40 <sup>[54]</sup>

## I.4. SITUATION DU BIODIESEL DANS LE MONDE ET EN ALGERIE

Dans le monde, le volume de biocarburants consommés dans les transports est en constante progression depuis 2011 (**Figure I.10**). Si les taux de croissance de l'éthanol et du biodiesel EMAG (Ester méthyliques d'acide gras) ont connu des ralentissements autour de 2015-2016, la consommation de biodiesel repart à la hausse notamment avec l'émergence du marché des HVO (Hydrotreated Vegetable Oil) [62].

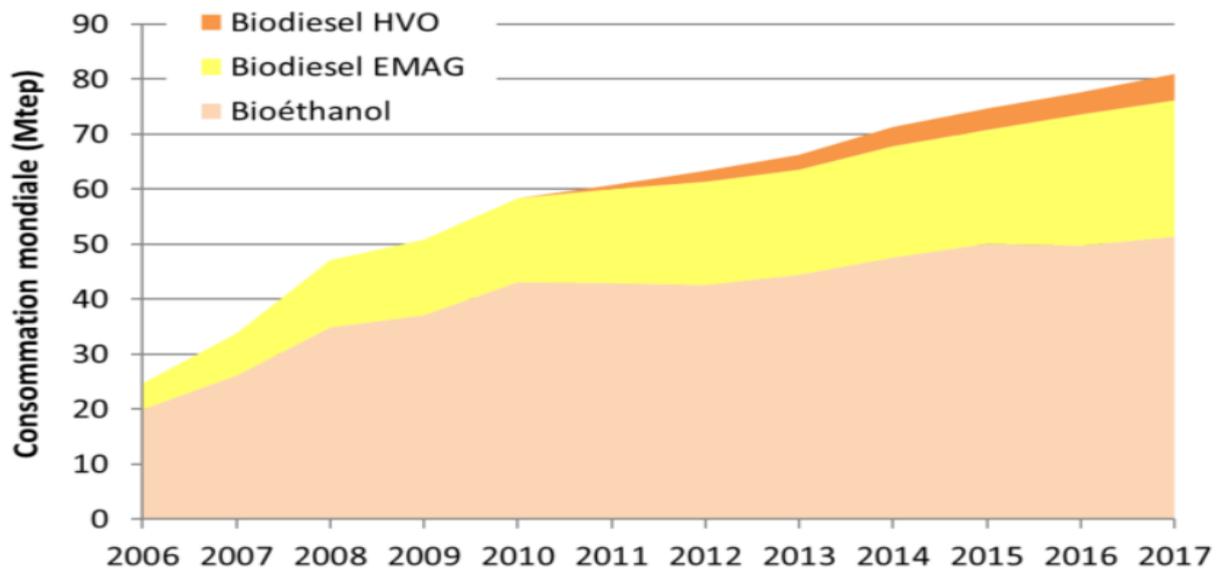


Figure I. 10 : Evolution de la consommation mondiale de biocarburants dans les transports routiers [62].

#### I.4.1. Le biodiesel dans le monde

On trouve aujourd'hui deux principaux biocarburants incorporés au pool gazole routier : les EMAG et les HVO. Dans les États membres européens, les EMAG ont, jusqu'à fin 2017, été communément mélangés au gazole sans affichage jusqu'à 7 % en volume. Depuis fin 2018, la distribution avec affichage du **B7** et du **B10** a fait son apparition dans les stations-service. Les HVO, dont le marché est en début de déploiement, est un gazole obtenu par hydrotraitement d'acides gras et peut être incorporé sans limite de mélange dans le gazole conventionnel, il est qualifié de carburant drop-in. Ces deux produits, EMAG et HVO, mobilisent des ressources biomasses contenant des acides gras comme les cultures oléagineuses (colza, palme, soja, etc.) ou encore les huiles usagées ou les graisses animales [62].

En termes de marchés des commodités agricoles, les stocks de soja américain ont plus que doublé entre 2017 et 2018 après une récolte record. Par ailleurs, les stocks d'huile de palme asiatique sont restés élevés compte tenu des réticences croissantes à l'usage de l'huile de palme, notamment en Europe. Les biodiesels américains et asiatiques ont alors connu une baisse de leurs prix de marché (**Tableau I.3**). Néanmoins, la consommation locale progresse avec des mandats prévus à la hausse dès 2019 et 2020. En Europe, la demande en biodiesel augmente avec la croissance de la consommation de gazole [62].

Tableau I. 3 : Évolution des prix annuels du biodiesel par zone, en \$ par tonne [62].

US\$/tonne	Biodiesel de colza	Biodiesel de soja	Biodiesel de palme
	Europe	Argentine	Malaisie-Indonésie.
2015	866	827	589
2016	902	869	662
2017	956	907	678
2018	1007	882	585

La consommation est passée de presque 13 Mtep en 2017 à 15 Mtep (Million de tonnes équivalent pétrole) en 2018 (**Figure I.11**). L'UE fait néanmoins face à une pénurie de matières premières pour la production de biodiesel ayant pour effet une hausse du prix de marché de ce produit et d'importants recours aux importations, avec près de 3,5 Mt d'EMAG et plus de 1,2 Mt d'huiles usagées importées en 2018 [62].

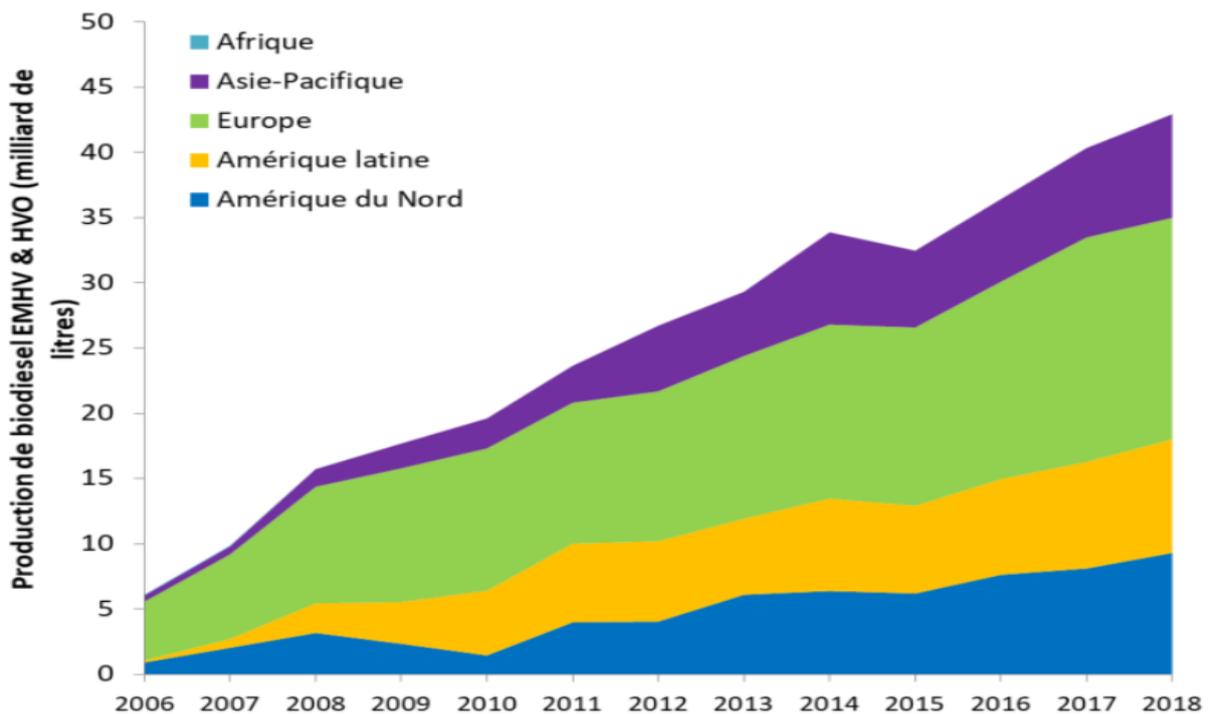


Figure I. 11 : Progression de la production de biodiesel (EMAG et HVO) par zone [62].

Avec la volonté globale d'améliorer les bénéfices environnementaux de la filière biodiesel, les huiles organiques résiduelles (huiles de cuisson usagées, graisses animales, huiles acides, tall oil, etc.) restent la ressource privilégiée à l'échelle mondiale (10,1 kt en 2018) devant l'huile de soja (9,7 kt) et l'huile de palme (8,6 kt), et représentent 35 % des huiles utilisées en Europe, en seconde position derrière le colza [62].

### I.4.2. Le biodiesel en Algérie

Certains pays africains ont davantage besoin d'accès à des sources d'énergie propres et renouvelables. Les nations productrices de pétrole comme l'Algérie, comptent sur cette source énergétique afin de satisfaire aux besoins énergétiques et optimiser ses intérêts économiques et industriels. D'autres pays africains dépendent des carburants fossiles, le bois de chauffe et le charbon de bois. Cette situation limite fortement le développement économique et social. À l'heure actuelle, l'industrie africaine des biocarburants paraît être une des solutions aux problèmes énergétiques et économiques du continent [10].

En ce qui concerne les cultures énergétiques, matières premières pour la production des biocarburants, dans le cas de l'Algérie, il n'est pas possible d'avoir recours à des sources comestibles pour cette tâche. Il serait alors plus judicieux de se retourner vers les biocarburants de deuxième génération produits à partir de sources non alimentaires, de la cellulose et de déchets [63].

La réglementation sur les biocarburants en Algérie s'inscrit dans le cadre du programme national pour la promotion des énergies renouvelables qui a pour objectifs :

- De protéger l'environnement, en favorisant le recours à des sources d'énergie non polluantes.
- De contribuer à la lutte contre le réchauffement climatique en limitant les émissions de gaz à effet de serre.
- De participer à un développement durable par la préservation et la conservation des énergies fossiles.
- De contribuer à la politique nationale d'aménagement du territoire par la valorisation des gisements d'énergies renouvelables, en généralisant leurs utilisations.

L'énergie de la biomasse est une des filières de conversion relevant de cette loi [63].

## **I.5. VALORISATION DES HUILES DE FRITURE USAGÉES EN BIOCARBURANT**

La production des biocarburants de 1<sup>ère</sup> génération (à partir de la transestérification des huiles végétales) rentre en compétition avec l'alimentation d'où vient l'avantage d'utiliser les huiles alimentaires usagées.

### **I.5.1. Les huiles alimentaires**

Ce sont les huiles végétales utilisées en cuisine comme huiles de cuisson ou pour des fritures. Pour chaque huile, il existe une température critique ou (point de fumage) au-dessus de laquelle il ne faut pas la chauffer. Quand l'huile atteint la température critique, ses composants se dégradent, forment des composés toxiques et l'huile fume. C'est pour cela que certaines huiles comme l'huile de noix dont la température critique est faible sont déconseillées pour la cuisson [64].

### **I.5.2. Les huiles alimentaires usagées**

On entend par huiles alimentaires usagées, les résidus de matières grasses, majoritairement d'origine végétale, utilisées lors des opérations de friture destinées à l'alimentation humaine, en industries agroalimentaires ou en restauration commerciale mais également par les particuliers. Aujourd'hui le procédé de friture, l'un des plus anciens procédés d'élaboration d'aliments, absorbe la majorité des huiles alimentaires produites et consommées dans le monde. Notre société actuelle est une grande consommatrice d'huiles alimentaires et produit par conséquent des huiles alimentaires usagées que sont les huiles de friture. L'évolution de nos modes de vie, la restauration hors foyer, l'éloignement du travail ont contribué à la diversification des produits frits dans l'industrie agro-alimentaire et dans la restauration [65].

#### **I.5.2.1. La friture**

La friture est un procédé de cuisson des aliments puisqu'il agit à des températures supérieures au point d'ébullition entre 155 et 190 °C [66]. La friture permet donc une évaporation de l'eau à la surface des aliments qui permet de déshydrater la surface et former une croûte [67].

### I.5.2.1.1. Réactions de dégradation des huiles lors de la friture

Pendant la friture, diverses réactions provoquent un spectre de changements physiques et chimiques. En présence d'oxygène (de l'air ou du produit), humidité des aliments et à haute température, l'huile subit trois réactions délétères : hydrolyse provoquée par l'eau, oxydation, et l'altération thermique causée par l'oxygène et la chaleur [67].

#### a. L'oxydation

L'oxydation des huiles végétales est un processus chimique complexe [68]. Elle a lieu plus vite sous l'effet de la chaleur et de la lumière. Cette réaction conduit à plusieurs transformations, telles que l'apparition d'arômes indésirables, le changement de couleurs (rancissement) et la diminution de la qualité nutritionnelle [69 ; 70].

La réaction de l'oxygène sur les acides gras insaturés forme d'abord des produits primaires appelés les hydroperoxylipides. Ces composés sont très réactifs et se décomposent rapidement [68].

#### b. L'hydrolyse

Les réactions d'hydrolyses 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 le glycérol. Ces composés sont alors très sensibles aux réactions précédemment citées (réactions d'oxydation et de polymérisation) et les produits qui en dérivent sont responsables des principaux défauts de goût ou d'odeur [71].

#### c. La polymérisation

Cette réaction a lieu à des températures élevées ; des composés comme les alcanes, les alcènes, les cétones et les acides gras libres sont produits à partir des acides gras saturés, tandis que des composés, tels que les dimères et les polymères, peuvent être formés réaction de Diels-Alder entre deux acides gras insaturés [72] et conduisent à l'augmentation de la viscosité apparente de l'huile [73].

Le **Tableau I.4** suivant englobe les réactions de dégradation des huiles lors de la friture.

Tableau I. 4 : Réactions de dégradation des huiles lors de la friture [74].

Réaction	Description	Composés formés
<b>Hydrolyse</b>	Clivage des liaisons entre le glycérol et les acides gras.	Monoglycérides, diglycérides, acides gras libres (AGL), glycérol.
	Primaire Réaction de l'oxygène avec l'huile à hautes températures.	Formation des hydroperoxydes et des diènes conjugués.
<b>Oxydation</b>	Secondaire Fission des hydroperoxydes à haute température.	Alcools, carbonyles, AGL.
	Tertiaire Polymérisation des produits de l'oxydation secondaire	Polymères, augmentation de la viscosité, changement de couleur.
<b>Polymérisation thermique</b>	Polymérisation	Polymères.

### I.5.3. Valorisation des huiles végétales usagées

Les industries agroalimentaires et les ensembles de restauration collective produisent de grandes quantités d'huile de cuisson. Ces huiles usagées sont déversées de manière anarchique dans notre pays et finissent par atteindre, en fin de parcours, les écosystèmes aquatiques qu'elles polluent. Leur collecte à grande échelle et leur prétraitement permettrait de disposer d'une matière première pour la production du biodiésel tout en préservant l'environnement. Ainsi, l'utilisation des huiles usagées s'avère être une voie qui permet à la fois leur recyclage et la réduction du coût de production du biodiésel [37].

---

# **CHAPITRE II**

## **Matériels et méthodes**

---

Le présent travail a été mené majoritairement au département de géochimie organique de l'ex CRD (**Division Technologie et Développement**) de la SONATRACH sis à la ville de Boumerdes. Quelques étapes de synthèse et de caractérisation ont été réalisées aux laboratoires de pédagogie du département de Chimie de la faculté des Sciences de l'UMBB.

Notre travail a consisté principalement en la préparation de plusieurs échantillons de biocarburants en utilisant la réaction de transestérification d'une huile usagée, et ce en faisant varier 3 facteurs (% du catalyseur, ratio alcool/huile et température).

Dans ce chapitre sont présentés les matériels et les techniques expérimentales utilisés aussi bien dans la transestérification que dans la caractérisation physico-chimique des biocarburants obtenus.

## II.1. PRODUCTION DU BIOCARBURANT

### II.1.1. Echantillonnage

La matière première qui a servi à notre étude est un échantillon obtenu en mélangeant des équivalents d'huiles de friture usagées (de la marque Elio®) collectées auprès de 5 différents fabricants de gâteaux traditionnels et de la zlabiya situés à différentes régions des wilayas d'Alger et de Boumerdes.



*Figure II. 1 : Huile usagée récoltée.*

### II.1.2. Composition chimique de l'huile Elio®

Elle est composée essentiellement d'huile de soja (**Figure II.2**).



*Figure II. 2 : Composition de l'huile Elio®.*

Le **Tableau II.1** présente les pourcentages massiques et les masses molaires des différents acides gras présents dans l'huile de soja.

Tableau II. 1 : Pourcentages et masses molaires des acides gras présents dans l'huile de soja [92].

Acide gras	Nomenclature	Pourcentage massique	Masse molaire (g/mol)
myristique	14 :0	0.1	228.371
palmitique	16 :0	11	256.424
palmitoléique	16 :1	0.1	254
stéarique	18 :0	4	284.478
oléique	18 :1	23.4	282
linoléique	18 :2	53.2	280
linoléinique	18 :3	7.8	278
arachidique	20 :0	0.3	312.5
béhénique	22 :0	0.1	341

➤ **Calcul de la masse molaire approximative de l'huile Elio®**

En supposant que l'huile de soja est composée essentiellement de triglycérides et tenant compte de l'Equation II.1 et le Tableau II.1, le profil de cette huile en acides gras nous a permis de déterminer sa masse molaire approximative, déduite à partir de la structure moléculaire de l'huile en associant les masses molaires de l'eau, des acides gras et du glycérol [10]. Notons qu'une analyse élémentaire aurait été un meilleur moyen de déterminer plus exactement cette masse.

$$M_{\text{huile}} = (3 \times M_{\text{agi}} \times \alpha_i + M_{\text{glycérol}}) - 3 \times M_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{Equation II.1}$$

Avec :  $M_{\text{agi}}$  : Masse molaire de l'acide gras  $i$  (g/mol)

$\alpha_i$  : Pourcentage massique de l'acide gras  $i$  (%)

$M_{\text{glycérol}}$  : Masse molaire du glycérol = 92,094 g/mol

$M_{\text{H}_2\text{O}}$  : Masse molaire de l'eau = 18.015 g/mol

La masse molaire approximative de l'huile de soja est de **872.33 g/mol**.

L'ensemble des conditions utilisées (masse du catalyseur, masse du méthanol, température) dans les expériences ont été sélectionnées sur la base de travaux antérieurs de la littérature [10 ; 46 ; 75].

### ➤ Calcul des masses du méthanol et du catalyseur

La quantité de méthanol à utiliser pour chaque expérience est déterminée en utilisant l'équation II.2 suivante :

$$m_{\text{MeOH}} = M_{\text{MeOH}} \cdot \text{rapport} \cdot \frac{m_{\text{huile}}}{M_{\text{huile}}} \quad \text{Equation II.2}$$

Avec :  $M_{\text{MeOH}}$  : masse molaire du méthanol = 32.04g/mol

$m_{\text{huile}}$  : masse de l'huile (utilisée pour chaque expérience) = 200g.

$M_{\text{huile}}$  : Masse molaire de l'huile (g/mol).

Rapport : ratio molaire MeOH/huile.

La masse du catalyseur à utiliser pour chaque expérience est calculée en fonction du pourcentage de celui-ci par rapport à la masse d'huile (200 g) suivant l'équation II.3 ci-dessous :

$$m_{\text{cat}} = \left( \frac{m_{\text{huile}} \times \%_{\text{cat}}}{100} \right) \quad \text{Equation II.3}$$

Le **Tableau II.2** suivant résume les conditions opératoires choisies pour les expériences menées :

*Tableau II. 2 : Conditions opératoires choisies pour les expériences.*

% Catalyseur (NaOH)	Masse du catalyseur (g)	Ratio molaire MeOH / huile	Masse du méthanol (g)	Température °C
0,4	0,8	5 :1	36,72	44
0,8	1,6	7,5 :1	55,09	52
1,2	2,4	10 :1	73,25	60

#### II.1.3. Protocol expérimental

Nous avons réalisé 10 expériences. Elles ont toutes été réalisées suivant le même protocole en faisant varier les quantités du catalyseur, du méthanol et de la température et en fixant la durée de la réaction à 90 min [95]. Les étapes suivies sont décrites dans ce qui suit.

### II.1.3.1. Prétraitement de l'huile usagée

#### a- Filtration sous vide

Afin d'éliminer les impuretés solides contenus dans l'huile usagée, celle-ci a été, dans un premier temps, filtrée sous vide, comme c'est montré sur la **Figure II.3** ci-contre.

#### b- Séchage

La présence d'eau dans l'huile diminue le rendement de la synthèse, d'où la nécessité de sécher l'huile avant la réaction en utilisant un agent desséchant comme du  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .



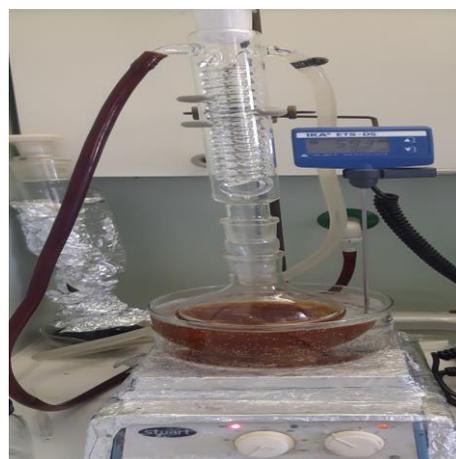
*Figure II. 3 : Dispositif de filtration sous vide de l'huile usagée.*

### II.1.3.2. Préparation du mélange catalyseur/méthanol

Une masse du catalyseur est pesée dans un erlenmeyer. Le catalyseur est dissout dans un volume adéquat (**Équation II.2**) de méthanol sous agitation magnétique et chauffage modéré.

### II.1.3.3. Réaction de transestérification

La solution méthanolique de catalyseur obtenue est ajoutée à l'huile préchauffée dans un ballon à la température  $T$  de la réaction (**Tableau II.2**). La durée de la réaction est fixée à 90 min pour toutes les expériences. Un montage de chauffage à reflux thermostaté est utilisé toute en assurant une agitation magnétique et en contrôlant la température comme l'illustre la **Figure II.4** ci-contre :



*Figure II. 4 : Montage de chauffage à reflux.*

### II.1.3.4. Purification du biocarburant

#### a- Décantation

Après la formation des esters au cours de la transestérification, une étape de décantation du mélange hétérogène est nécessaire. En effet, la réaction génère deux nouveaux produits, le glycérol et le biodiesel. Le glycérol de (couleur marron foncé) plus dense que le biodiesel se condense dans la partie basse. Les deux phases peuvent être séparées en soutirant le glycérol par le bas de l'ampoule à décanter (**Figure II.5.a**).

### b- Lavage

Le biodiesel obtenu doit être lavé afin d'éliminer l'excès d'alcool et de catalyseur résiduels. Pour cela, le biodiesel est placé dans une ampoule à décanter puis un volume de 100 mL d'eau distillée est additionné lentement (**Figure II.5.b**). Cette opération est délicate, elle doit être réalisée avec le moins d'agitation possible au risque de provoquer la formation d'une émulsion qui diminuerait le rendement de la synthèse.



*Figure II. 5 : Purification du biocarburant.*

*a) Décantation du mélange obtenu ; b) Lavage.*

### c- Séchage

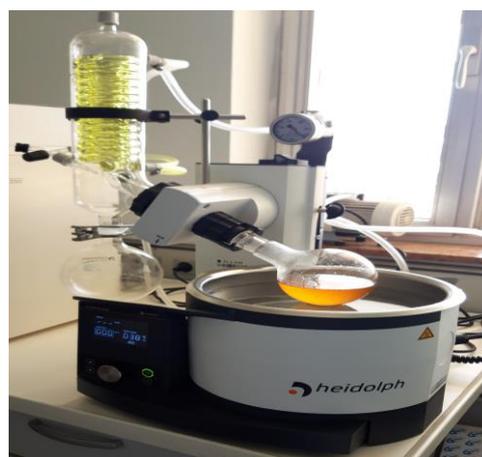
Suite à la séparation des phases organique (biodiesel) et aqueuse, le biodiesel est séché avec du  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  puis ce dernier est récupéré par filtration.

### d- Evaporation du méthanol

Le MeOH est évaporé sous vide à  $65^\circ\text{C}$  par un évaporateur rotatif de type heidolph (**Figure II.6**).

Les biocarburants obtenus à l'issue des différentes expériences sont pesés pour pouvoir déterminer le rendement de conversion au moyen de la formule suivante :

$$R = \frac{m_{\text{biodiesel}}}{m_{\text{huile}}} \times 100 \quad \text{Equation II.4}$$



*Figure II. 6 : Evaporation du méthanol.*

## II.2. CARACTERISATION PHYSICO-CHEMIQUE DES BIOCARBURANTS

### II.2.1. Analyses chimiques

#### II.2.1.1. Indice d'acide

##### a- Principe

Il s'agit de dissoudre la matière grasse dans de l'éthanol chaud neutralisé, puis titrer les acides gras libres (AGL) présents au moyen d'une solution titrée de KOH en présence de phénolphaléine comme indicateur coloré.

##### b- Mode opératoire

- Pour réaliser ce test, une solution de KOH éthanolique (0,1 M) et 50 mL de solvant constitué d'éther di-éthylique et d'éthanol dans des proportions de volume à volume sont préparées au préalable.
- La prise d'essai est mise en solution dans 12,5 mL d'un mélange d'éthanol et d'éther di-éthylique auquel sont ajoutés quelques gouttes de phénolphaléine puis dosé par la solution basique d'hydroxyde de potassium à 0,1M jusqu'à l'apparition d'une couleur rose persistante.

L'indice d'acide est calculé par l'équation II.5 suivante :

$$I_A = \frac{V \times 56,1 \times N}{m} \quad \text{Equation II.5}$$

56,1 : Masse molaire de KOH.

V : Volume de KOH en mL.

C : Concentration de la solution de KOH (0,1mole /L).

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

#### II.2.1.3. Indice de saponification

##### a- Principe

Un excès d'hydroxyde de potassium dans un alcool est chauffé avec un échantillon de corps gras solubilisé dans un solvant jusqu'à saponification complète. L'excès d'alcalin est ensuite titré avec une solution d'acide chlorhydrique.

**b- Mode opératoire**

- 2 solutions de KOH à 0,5 M et de HCl (0,5 M) sont préparées au préalable.
- Une masse d'1g du corps gras pesée dans un bécher est solubilisée dans 12,5 mL du même solvant utilisé pour l'indice d'acide, puis 25 mL de KOH (0,5 M) sont ajoutés en prenant soin de maintenir une bonne agitation. Cette solution du corps gras est placée dans un bain marie bouillant pendant 45 à 60 minutes. A l'issue de cette étape, la solution est refroidie puis 2 à 3 gouttes de phénolphtaléine lui sont additionnées.
- Nous notons ici qu'un essai à blanc (sans le corps gras) est traité dans les mêmes conditions. L'excès de potasse est ensuite dosé par la solution de l'acide chlorhydrique (0,5 M) sous agitation magnétique jusqu'au virage ou à la décoloration de la phénolphtaléine aussi bien pour la solution de biocarburant que de l'essai à blanc.

Les volumes d'HCl utilisés pour les divers essais ont permis grâce à l'équation II.6 suivante de calculer les indices de saponification correspondant.

$$I_S = \frac{V_0 - V}{m} \times C_{\text{HCl}} \times 56,1 \quad \text{Equation II.6}$$

$V_0$  : Volume en ml de HCl utilisé pour l'essai à blanc.

$V$  : Volume en ml de HCl utilisé pour l'échantillon à analyser.

$m$  : Masse du corps gras.

$C_{\text{HCl}}$  : Concentration de la solution de HCl.

56,1 : Masse molaire de KOH.

**II.2.1.2. Teneur en eau (Karl Fischer)****a- Principe et appareillage**

La teneur en eau des biocarburants obtenus est déterminée par la méthode de Karl Fisher. Cette méthode repose sur la réaction entre l'eau, l'iode et le dioxyde de soufre, en présence de méthanol et de pyridine. Il s'agit d'un dosage volumétrique dont la détermination est faite à l'aide d'un potentiomètre [29].

Cette mesure a été réalisée à l'aide d'un titrateur METTLER TOLEDO C20S. Le résultat de la mesure est donné très précisément et directement en pourcentage d'eau (massique) dans le produit.

- 1- Electrode génératrice d'iode.
- 2- Electrode à double pointe en platine.
- 3- Agitateur magnétique.
- 4- Echantillon à analyser.



*Figure II. 7 : Appareil de mesure de la teneur en eau (METTLER TOLEDO C20S).*

### b- Mode opératoire

- Après introduction du réactif dans la cellule (il s'agit du chloroforme et de l'hydranal), l'échantillon est également introduit (en précisant la masse de la prise d'essai) dans la cuve de mesure puis titré. Le résultat est affiché automatiquement.

## II.2.2. Analyses physiques

### II.2.2.1. Densité

#### a- Principe et appareillage

Le principe des densimètres numériques s'appuie sur le maintien en oscillation d'un tube en U généralement en verre borosilicate (volume environ 1 mL) dont la mesure de la fréquence résultante est directement proportionnelle à la masse volumique du liquide ou gaz injecté. Afin de mesurer la densité de nos échantillons nous avons utilisé un densimètre de type Anton paar DMA 4500 M (Figure II.8).



*Figure II. 8 : Densimètre (Anton paar DMA 4500 M).*

#### b- Mode opératoire

- Après la mise en marche du bain thermostaté, la température de mesure est stabilisée à 20°C, puis la pompe à air est mise en fonctionnement et la cellule est nettoyée. Cette opération est nécessaire afin d'enlever toutes les saletés adhérentes aux parois du tube en U. En second lieu, une prise d'essai d'1 mL est injectée à l'aide d'une seringue dans le trou d'injection inférieur, puis la mesure est lancée et l'appareil nous affiche directement la valeur de la densité de l'échantillon.

### II.2.2.2. Viscosité

#### a- Principe et appareillage

C'est la mesure de temps d'écoulement par gravité d'un volume de liquide dans un viscosimètre à capillaire calibré sous une charge de liquide reproductible et à une température contrôlée (**Figure II.9**). La viscosité cinématique est le produit du temps d'écoulement mesuré par la constante d'étalonnage du viscosimètre.

Cette méthode permet la détermination de la viscosité cinématique des produits liquide, opaque et transparent selon la norme ASTM D445.



*Figure II. 9 : Viscosimètre (Herzog HVM 472).*

#### b- Mode opératoire

- Les biodiesels préparés sont placés dans des échantillonneurs automatiques intégrés à 26 positions (un échantillonneur par bain), qui prélève automatiquement l'échantillon directement à partir d'un flacon de 18 mL. Une fenêtre de programmation s'ouvre automatiquement lorsque les échantillons sont placés, permettant à l'utilisateur de saisir l'ID de l'échantillon et de commencer les tests. L'échantillon est aspiré le long d'un tube capillaire en mesurant le temps nécessaire en seconde pour qu'il s'écoule par gravité à travers ce tube.
- Les résultats s'affichent immédiatement sur l'afficheur numérique local.

### II.2.2.3. Point d'éclair

#### a- Principe et appareillage

Le test du point d'éclair consiste à chauffer doucement un échantillon à un rythme constant d'élévation de température et avec une agitation continue. À chaque degré d'augmentation de température, une flamme est introduite dans la vapeur produite au-dessus de l'échantillon (**Figure II.10**). La plus basse température à laquelle les vapeurs s'enflamment est le point d'éclair.



*Figure II. 10 : Appareil de mesure du point d'éclair NPM 450.*

### b- Mode opératoire

- Pour réaliser ce test, l'échantillon est vigoureusement agité manuellement juste avant de prélever une aliquote de l'échantillon, laquelle est introduite dans la cuve d'essai jusqu'à la marque de remplissage (environ 65 mL). Dès que l'échantillon est versé dans la cuve d'essai, installer cette dernière dans l'appareil puis replacer immédiatement le couvercle et insérer le thermomètre dans le porte thermomètre. Le système de blocage est ensuite enclenché, si un point d'éclair se produit, la température est aussitôt lue.

#### II.2.2.4. Pouvoir calorifique

##### a- Principe et appareillage

Le pouvoir calorifique est déterminé en brûlant une quantité d'échantillon connu dans une bombe calorimétrique contenant un excès d'oxygène sous pression. Ce pouvoir est calculé à partir de la variation de la température observée durant la combustion de l'échantillon.

L'appareil de mesure du pouvoir calorifique supérieur est représenté dans la **Figure II.11**.



*Figure II. 11 : Appareil de mesure du pouvoir calorifique (6200 CALORIMETER).*

## II.3. IDENTIFICATION DES COMPOSANTS CHIMIQUES PAR CHROMATOGRAPHIE

### II.3.1. Définition et principe

La chromatographie est une méthode de séparation des constituants présents dans des mélanges variés. Elle sert en analyse pour identifier et quantifier des composés au sein d'échantillons divers. Le principe de base repose sur les équilibres de concentrations qui apparaissent lorsqu'un composé est mis en présence de deux phases non miscibles l'une, dite stationnaire, est emprisonnée dans une colonne ou fixée sur un support et l'autre, dite mobile, se déplace au contact de la première. Si plusieurs composés sont présents, ils se trouvent entraînés à des vitesses différentes, provoquant leur séparation [76].

### II.3.2. La chromatographie en phase gazeuse (CPG)

La CPG est une méthode d'analyse par séparation qui s'applique aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition [77]. Elle fournit le pourcentage relatif de chaque signal par rapport à l'ensemble des signaux du mélange analysé,

et permet, également, une analyse qualitative sur la base des temps de rétention. Ceux-ci, bien que spécifiques d'un composé, ont tendance à varier d'une analyse à l'autre, notamment du fait du vieillissement des colonnes [78].

### II.3.2.1. Principe

Cette technique permet la séparation des constituants d'un mélange en phase gazeuse par vaporisation dans un injecteur. A l'issue de cette vaporisation, le gaz vecteur entraîne l'échantillon à travers une colonne placée dans un four thermostaté.

La colonne est un tube capillaire de très faible diamètre enroulé sur lui-même (**Figure II.12**) et contenant la phase stationnaire, polaire ou apolaire. La séparation des analytes repose sur leurs affinités avec la phase stationnaire (colonne). Cette affinité est liée à leurs propriétés intrinsèques (taille, structure, polarité,...) ainsi chaque soluté séjourne pendant un temps propre à lui dans les conditions d'analyse. Cette grandeur importante est le temps de rétention d'un soluté (i). A l'issue de la séparation sur la colonne, le détecteur mesure en continu la quantité de chacun des solutés qu'il reçoit. De nombreux types de détecteurs existent et sont sélectionnées selon les types de molécules à analyser ainsi que le but de l'analyse ciblé. Les plus communs sont le détecteur à ionisation de flamme (D.I.F ou FID (en anglais), très intéressant car il permet une quantification des constituants du mélange ainsi que le spectromètre de masse CG/SM [79].

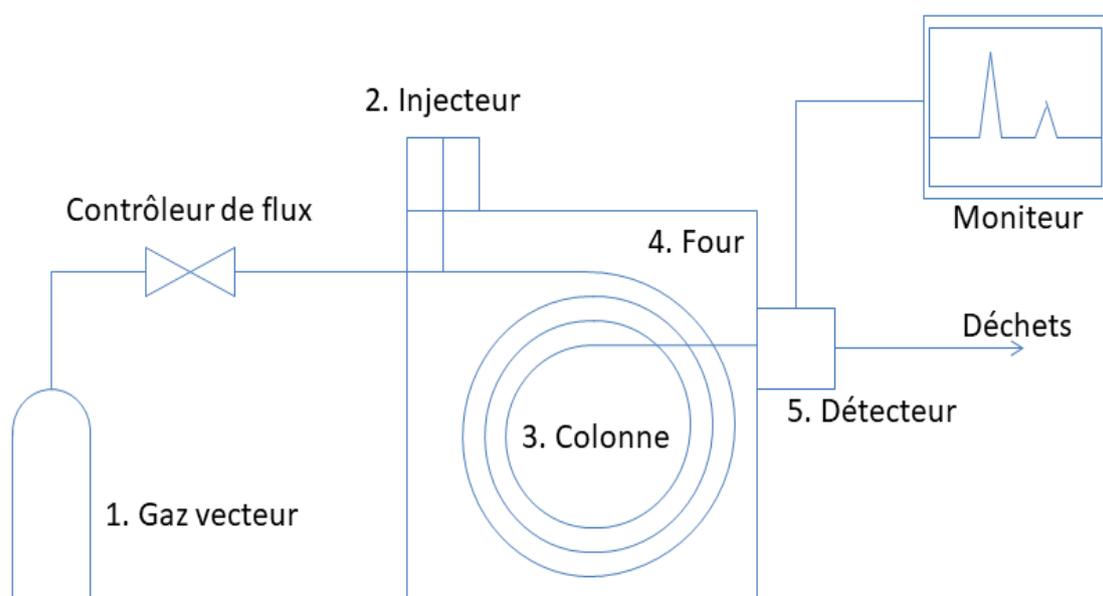


Figure II. 12 : Principe d'un appareil CPG [80].

### II.3.3. La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM)

L'utilisation d'un spectromètre de masse comme détecteur en chromatographie en phase gazeuse est, aujourd'hui, une technique de référence [77]. En effet, le couplage de la chromatographie en phase gazeuse avec la spectrométrie de masse (CPG/SM) permet d'effectuer simultanément la séparation et l'identification des différents constituants d'un mélange complexe [78].

#### II.3.3.1. Conditions opératoires de l'analyse CG/SM

L'appareillage utilisé pour ce travail est un chromatographe de type (Agilent technologies 7890 B) équipé d'un passeur d'échantillon, couplé à un spectromètre de masse (Agilent technologies 5977 A) (**Figure II.13**).



*Figure II. 13 : Chromatographe CG (Agilent technologies 7890 B).*

Les conditions opératoires sélectionnées pour mener les 2 analyses chromatographiques ont été récapitulées dans le **Tableau II.3**.

L'identification des constituants des huiles a été réalisée automatiquement à l'aide du logiciel Chemstation qui assure la comparaison des spectres de masse inconnus obtenus aux spectres de masse de référence donnés dans les bibliothèques de spectres (spectrothèques) telles que la NIST, la Wiley, ...

Tableau II. 3 : Conditions opératoires de l'analyse CG/SM.

<b>Appareillage :</b>	<b>GC</b>	<b>Agilent technologies 7890 B</b>
	SM	Agilent technologies 5977 A
<b>Colonne :</b>	HP5-MS	30 m ×250 µm×0.25 µm (5% phényle 95% méthyle polysiloxane)
<b>Conditions :</b>	T° de l'injecteur (°C):	250
	T° de l'auxiliaire (°C) :	120
	T° du quadripôle (°C) :	150
	T° de la source (°C) :	230
<b>Programmation de la température du four :</b>	100°C pendant 2 min, une augmentation de 4°C/min jusqu'à 290°C, une isotherme finale de 14 min.	
<b>Energie d'ionisation :</b>	70 ev	
<b>Gaz vecteur :</b>	Hélium (débit 0,5mL/min)	
<b>Mode d'injection :</b>	Split 1/20	
<b>Mode d'analyse :</b>	Scan balayage de 50 à 550 uma	
<b>Volume injecté :</b>	1 µL	

---

# **CHAPITRE III**

## **Résultats et discussions**

---

### III.1. CARACTERISATION DE L'HUILE USAGEE

#### III.1.1. Caractéristiques physico-chimiques

Quelques caractéristiques physico-chimiques de l'huile usagée utilisée dans notre étude ont été déterminées parallèlement à l'huile vierge afin de pouvoir les comparer. Il s'agit de la densité, la viscosité et l'indice d'acide. Les valeurs obtenues sont données dans le **Tableau III.1.**

*Tableau III. 1 : Caractéristiques physico-chimiques des huiles de soja usagée et vierge.*

	Huile de soja	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Viscosité à 40 °C (mm <sup>2</sup> /s)	Indice d'acide (mg KOH/g)
<b>Notre travail</b>	Huile usagée	0,9111	47,84	1,1
	Huile vierge	0,9321	31,46	0,5
<b>Littérature [54]</b>	Huile usagée	0,90	44,7	2,5
	Huile vierge	0,91	32,9	0,2

- Densité

La densité de l'huile usagée est légèrement inférieure à celle de l'huile vierge. Nos résultats sont en accord avec ceux de la littérature [54].

- Viscosité

Les valeurs de la viscosité obtenues dans notre travail sont proches de celles de la littérature et ce, aussi bien pour l'huile usagée que pour l'huile de soja vierge. Cependant, l'huile de friture usagée montre une viscosité supérieure à celle de l'huile vierge. Ces résultats montrent que l'huile usagée ne peut pas être utilisée directement comme carburant dans un moteur Diesel, il est donc impératif de réduire sa viscosité à une valeur similaire à celle caractérisant le Diesel conventionnel.

La viscosité de l'huile augmente avec les jours de friture. L'augmentation de la viscosité est due à la formation de polymères de haut poids moléculaire. Plus l'huile de friture est visqueuse, plus le degré de détérioration est élevé. La couleur et la viscosité sont les facteurs physiques les plus courants utilisés pour évaluer l'étendue de la détérioration de l'huile de friture dans la friture commerciale et domestique [81].

- Indice d'acide

L'indice d'acide de l'huile usagée obtenu est de 1,1 mg KOH/g, il est nettement supérieur à celui de l'huile vierge. Nos valeurs sont en accord avec celles données dans la littérature. La

différence enregistrée entre l'indice d'acide de l'huile vierge et l'huile usagée est due à l'hydrolyse des triglycérides en acides gras libres lors de la friture.

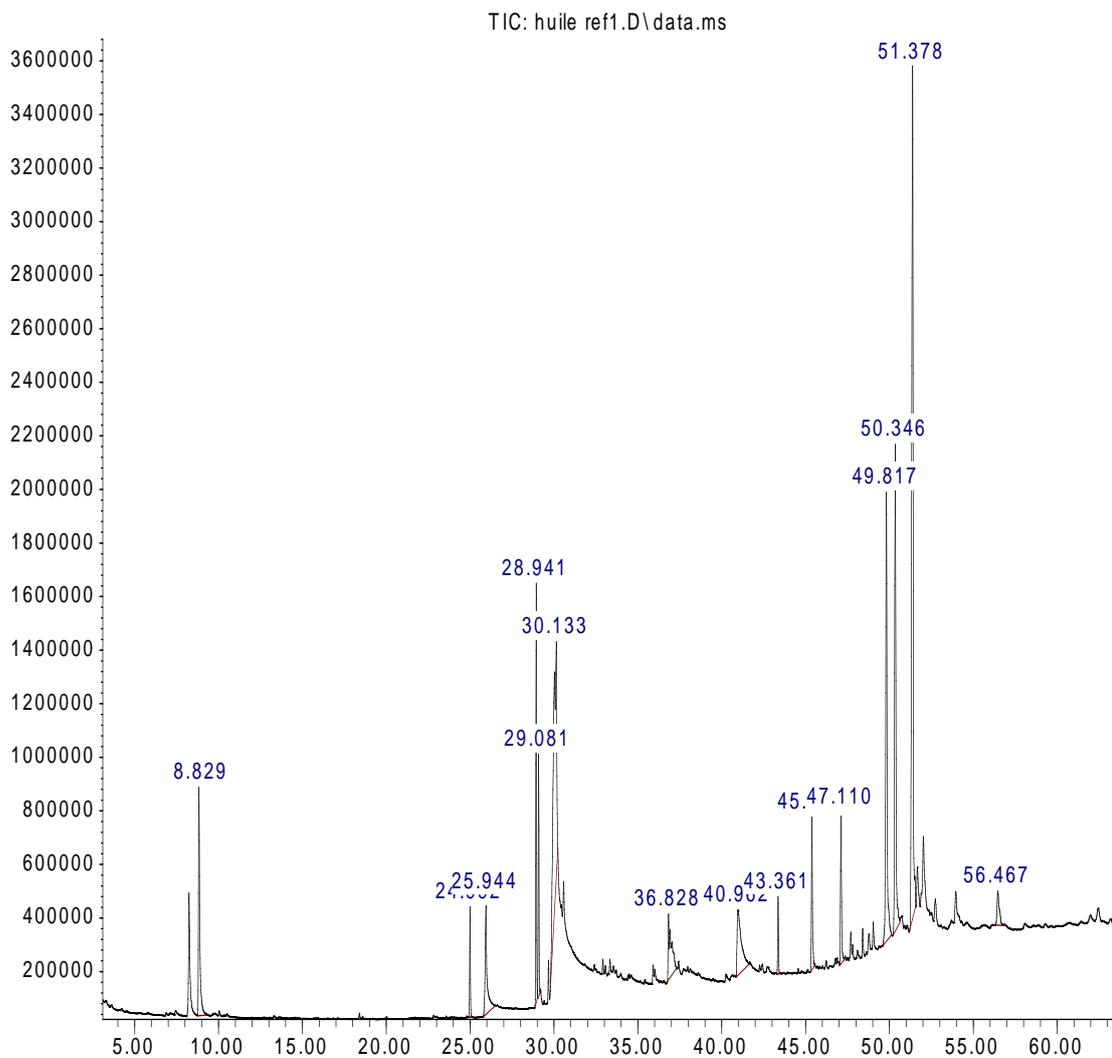
Par ailleurs, sa valeur relativement faible nous renseigne sur la possibilité de l'utilisation de la catalyse basique dans la réaction de transestérification [10 ; 82 ; 83].

### III.1.2. Analyse de l'huile usagée par CG/SM

#### III.1.2.1. Chromatogramme CG/SM

Le chromatogramme de l'huile usagée a révélé une quinzaine de pics, l'identification a été faite à l'aide du logiciel Chemstation et de la base de données NIST. Les constituants présents dans l'huile usagée sont rapportés dans le **Tableau III.2** suivant. Leurs spectres de masses sont en **Annexe A**.

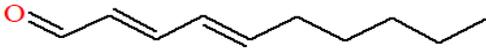
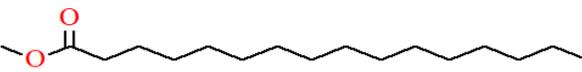
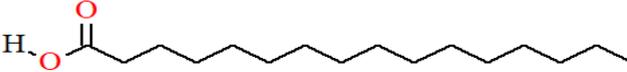
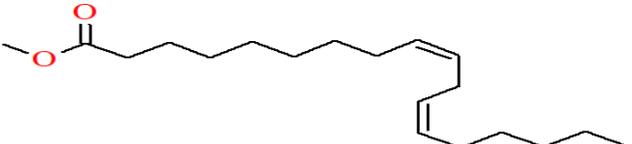
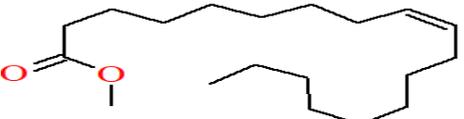
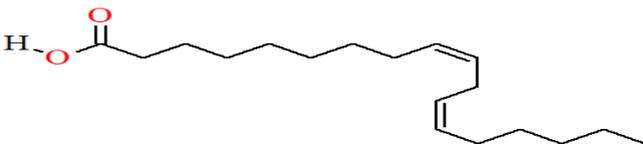
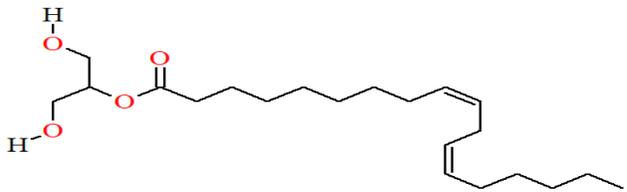
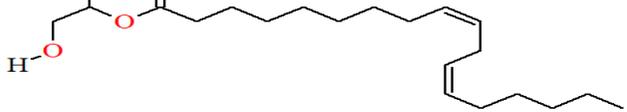
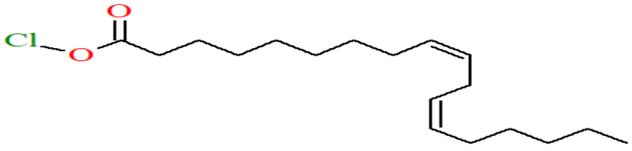
Abundance

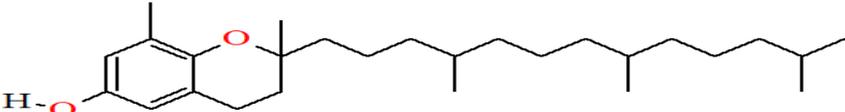
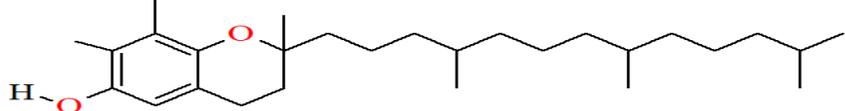
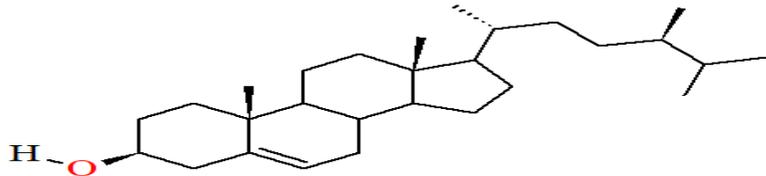
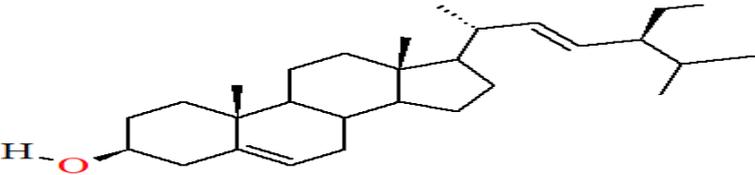
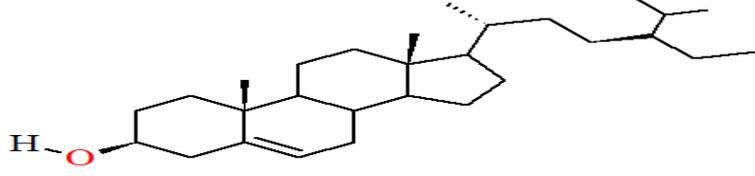
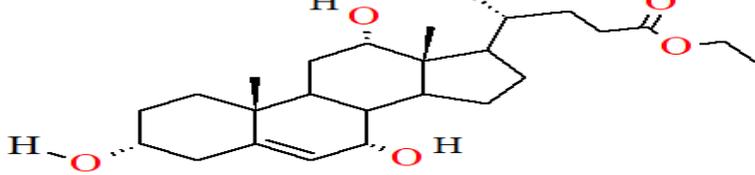


Time-->

Figure III. 1 : Chromatogramme de l'huile usagée.

Tableau III. 2 : Identification de la composition chimique de l'huile usagée établie par CG/SM.

Pic N°	t <sub>R</sub> (min)	Molécule proposée	M (g/mol)	Formule brute	Teneur (%)	Structure	Classe
1	8.829	(E,E)-2,4 Décadiène	152	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	5.652		Polyinsaturé
2	24.992	Hexadécanoate de méthyle	270	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	1.531		Saturé
3	25.944	acide hexadécanoïque	256	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	4.095		Saturé
4	28.941	(Z,Z)-9,12-Octadécadiénoate de méthyle	294	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	5.940		Polyinsaturé
5	29.081	(Z)-9-octadécanoate de méthyle	296	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	3.363		Insaturé
6	30.133	Acide (Z,Z)-9,12-Octadécadiénoïque	280	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	15.747		Polyinsaturé
7	36.828	Ester de l'acide 9,12-octadécadiénoïque	354	C <sub>21</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	3.660		Polyinsaturé
8	40.962	(Z,Z)-2-hydroxy-1-(hydroxyméthyl)éthyle			5.197		Polyinsaturé
9	43.361	Chlorure de linoléoyle	298	C <sub>18</sub> H <sub>31</sub> ClO	1.168		Polyinsaturé

10	45.372	δ-Tocophérol	402	$C_{27}H_{46}O_2$	3.005	
11	47.110	γ-Tocophérol	416	$C_{28}H_{48}O_2$	2.888	
12	49.817	Campestérol	400	$C_{28}H_{48}O$	11.904	
13	50.346	Stigmastérol	412	$C_{29}H_{48}O$	11.432	
14	51.378	γ-Sitosterol	414	$C_{29}H_{50}O$	23.023	
15	56.467	Ethyl iso-allocholate	436	$C_{26}H_{44}O_5$	1.392	

La caractérisation par CG/SM de l'huile usagée montre la présence d'un mélange de plusieurs familles de composés. Le pic obtenu à un temps de rétention 8,829 min est identifié comme étant le (E,E)-2,4-décadiène avec un pourcentage de 5.652 %. La présence de ce diène conjugué peut s'expliquer par la dégradation par oxydation de l'acide linoléique connu comme l'acide gras majoritaire de l'huile de soja [84 ; 85].

Par ailleurs, on distingue une composition riche en acides gras et en esters méthyliques d'acides gras saturés et insaturés. Concernant les composés saturés, nous en avons identifié l'acide hexadécanoïque (acide palmitique) avec une teneur de 4.095% et l'hexadécanoate de méthyle avec 1.531 %. Pour ce qui est des esters d'acides gras mono et polyinsaturés, nous avons pu identifier en faible quantité : le (Z,Z)-9,12-l'octadécadiénoate de méthyle et le (Z)-9-octadécanoate de méthyle avec des teneurs de 3.363 et 5.940% respectivement

L'acide gras identifié majoritairement est l'acide (Z,Z)-9,12-octadécadiénoïque (acide linoléique C18 :2) avec un pourcentage de 15.747 %. Nos résultats sont en bon accord avec les résultats des travaux de recherches qui ont montré que la fraction C18 :2 est prépondérante dans l'huile végétale pure de soja [81 ; 86].

D'autre part, une fraction non glycéridique, appelée fraction insaponifiable<sup>3</sup> composée principalement de stérols et de tocophérol est identifiée. Ces constituants ont été signalés antérieurement dans la littérature [61]. Parmi les stérols, le  $\gamma$ -sitostérol présente la plus forte teneur (23.023 %) de cette fraction. Ce résultat corrobore tout à fait avec la littérature qui a rapporté que le  $\gamma$ -sitostérol est le principal stérol de l'huile de soja [87]. Le campestérol et le stigmastérol ont été également détectés à des teneurs très proches de 11.904 et 11.432 % respectivement. La présence du campestérol a été signalée en quantité non négligeable dans l'huile de soja [88].

Les phytostérols participent à la cohésion des membranes cellulaires et leur structure chimique similaire au cholestérol leur permet d'inhiber son absorption, ce qui leur confère un rôle protecteur vis-à-vis des maladies cardiovasculaires [89 ; 90 ; 91].

Les tocophérols sont présents à des teneurs proches, le  $\delta$ -tocophérol à 3.0 % et le  $\gamma$ -tocophérol à 2.9 %. Les tocophérols comptent parmi les constituants essentiels de la fraction insaponifiable. Ce sont des composés antioxydants largement distribués dans les plantes et qui

---

<sup>3</sup> *Insaponifiable* : l'ensemble des constituants qui ne réagissent pas avec les bases fortes pour donner des savons.

confèrent aux huiles une grande valeur nutritive. La richesse de cette huile en antioxydants diminue sa sensibilité à l'oxydation malgré son profil plutôt riche en acides gras insaturés, notamment l'acide linoléique [58].

Par ailleurs, la présence du 2-monolinoléoylglycérol (36.828 min ; teneur 3,6 %) peut s'expliquer par l'hydrolyse des triglycérides lors de la friture.

### III.2. REACTION DE TRANSESTERIFICATION

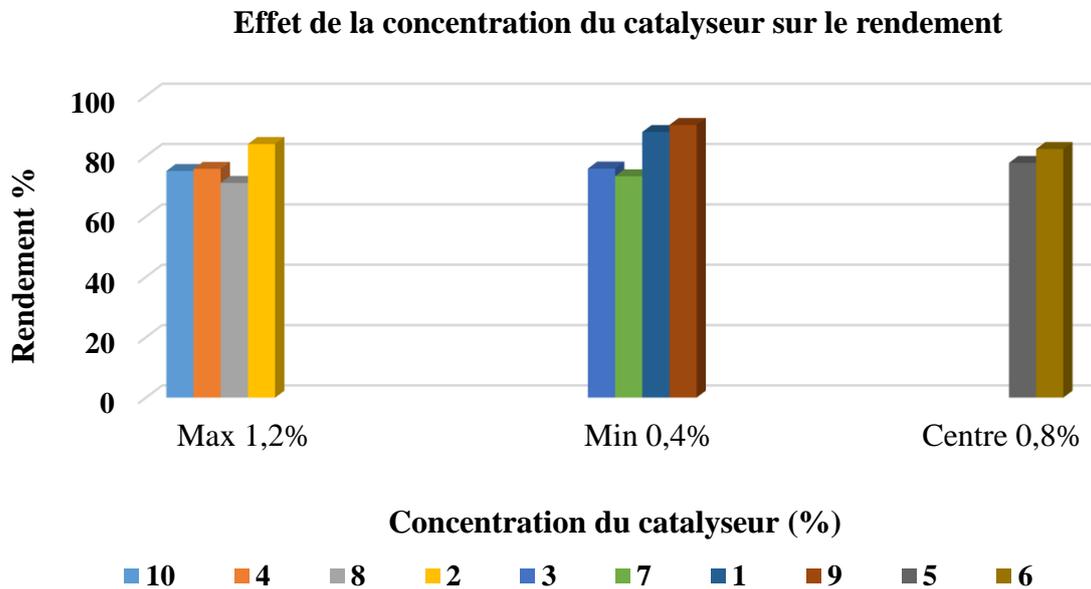
Les valeurs des rendements des 10 expériences menées sont regroupées dans le **Tableau III.3.**

*Tableau III. 3 : Les rendements des 10 expériences.*

Exp N°	Paramètres de la réaction			Rendement (%)
	% du Catalyseur	Ratio Méthanol : huile	Température (°C)	
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	
1	0,4	5 : 1	44	88,017
2	1,2	5 : 1	44	84,036
3	0,4	10 : 1	44	75,921
4	1,2	10 : 1	44	75,808
5	0,8	7,5 : 1	52	77,794
6	0,8	7,5 : 1	52	82,398
7	0,4	5 : 1	60	73,354
8	1,2	5 : 1	60	71,157
9	0,4	10 : 1	60	90,374
10	1,2	10 : 1	60	75,096

### III.2.1. Effet de la concentration du catalyseur sur le rendement

La **Figure III.2** met en évidence l'effet de la concentration du catalyseur sur le rendement de la réaction.



*Figure III. 2 : Histogramme représentant l'effet de la concentration du catalyseur sur le rendement.*

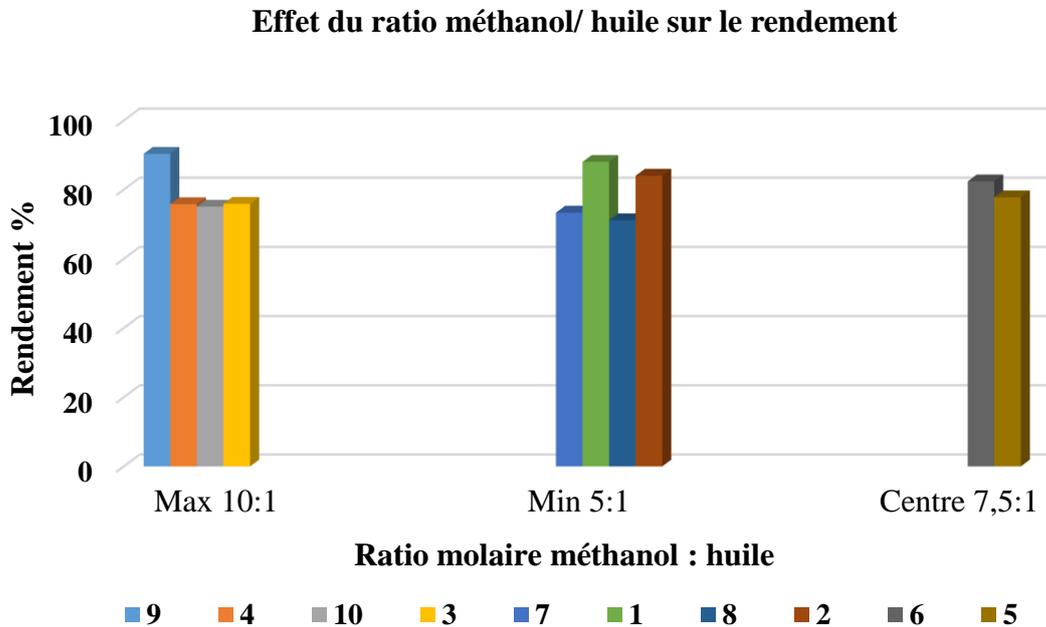
D'après l'histogramme représenté ci-dessus, on remarque qu'à une concentration minimale en catalyseur on atteint les valeurs optimales de rendement. Ceci est observé pour l'expériences 1 (valeurs minimales pour le ratio MeOH/huile ( $x_2$ ) et la température ( $x_3$ ) et l'expérience 9 (valeurs max pour  $x_2$  et  $x_3$ ) avec des rendements de 88 et 90 % respectivement.

En augmentant le pourcentage en catalyseur à 1,2% (son max), on obtient un rendement relativement élevé de 84% pour l'expérience 2 où  $x_2$  et  $x_3$  sont à leur niveaux min. Les rendements des expériences 10 et 4 sont du même ordre (75%). Par ailleurs, ce qui est remarquable pour cette même concentration, notamment pour l'expérience 8 (où  $x_2$  est minimal et  $x_3$  est maximal), le plus faible rendement obtenu. Dans ces conditions de concentration en catalyseur et de température (les deux à leur max), la formation des savons est favorisée ce qui explique la diminution du taux de transformation de l'huile en esters méthyliques.

En ce qui concerne les expériences 5 et 6, pour lesquelles les trois variables sont à leur valeur centrale, des rendements respectifs de 77,794 et 82,398% sont obtenus. L'écart constaté peut être justifié par la perte de quantité lors des étapes de purification (séparation des 2 phases, lavage). Ceci rend compte de la difficulté de reproduire les expériences avec les moyens insuffisants mis à notre disposition.

### III.2.2. Effet du ratio molaire méthanol/ huile sur le rendement

La **Figure III.3** suivante illustre l'effet du ratio molaire méthanol/huile sur le rendement de la transestérification.



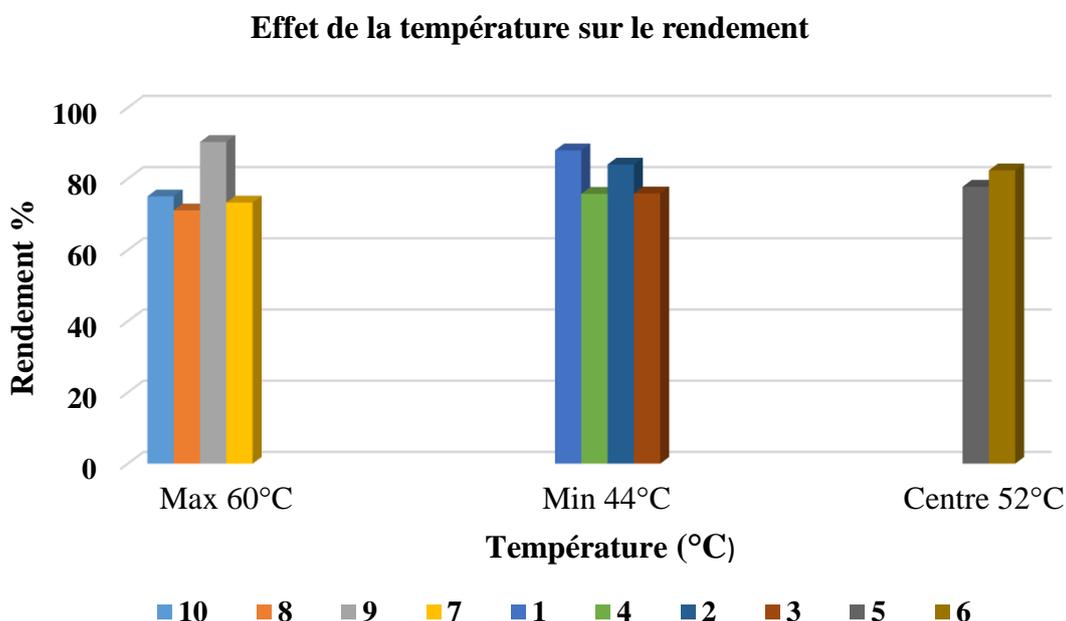
**Figure III. 3 : Histogramme représentant l'effet du ratio molaire sur le rendement.**

L'expérience 9 présente le taux de conversion le plus élevé (90%) pour un rapport molaire alcool : huile maximal de 10:1, quand  $x_1$  est min et  $x_3$  est max. Les expériences 4, 3 et 10 ont fournis des rendements proches de l'ordre de 75%.

Pour un ratio molaire minimal de 5:1, les expériences 1 ( $x_1$  et  $x_3$  min) et 2 ( $x_1$  max et  $x_3$  min) ont montré les rendements les plus élevés avec 88,017 et 84,036 % respectivement. On peut déduire que le passage du niveau min au niveau max en  $x_2$  n'améliore pas considérablement le rendement (l'écart n'est pas très important). Dans la littérature, il a été rapporté que l'augmentation du ratio molaire implique une augmentation jusqu'à un certain point, puis une diminution du rendement. En effet, l'excès du méthanol complique la séparation post-réactionnelle des phases (glycérol/phase riche en esters méthyliques), car la miscibilité du glycérol, dans la phase enrichie en esters, augmente en raison d'une quantité plus élevée en alcool. Notons ici que par la même occasion, le prix de revient de la réaction augmente. Cette quantité de glycérol peut alors réagir avec l'ester pour déplacer l'équilibre de la réaction vers la formation des triglycérides, impliquant une diminution du rendement [10].

### III.2.3. Effet de la température sur le rendement

La Figure III.4 montre l'influence de la température sur le rendement.



*Figure III. 4 : Histogramme représentant l'effet de la température sur le rendement.*

L'influence de l'augmentation de la température a été étudiée en la faisant varier d'un niveau min à un niveau max en passant par une valeur centrale. L'augmentation de la température de 44 (min) à 60 °C (max) a provoqué une diminution du rendement en passant de 88 à 73 % respectivement pour les expériences 1 et 7 et de 84 à 71 % pour les expériences 2 et 8. Nous pouvons suggérer que l'impact des 2 autres facteurs étaient plus importants que celui de la température dans les conditions adoptées.

Dans le cas des expériences 3 et 9, l'élévation de la température (de 44 à 60 °C) a conduit à une augmentation du rendement de 75 à 90 % respectivement. Nous retiendrons tout de même que le rendement optimal a été obtenu au niveau max de la température (cas de l'expérience 9).

Dans la littérature, il est noté que le chauffage améliore le brassage entre les réactifs et permet de diminuer la viscosité de l'huile. Cette dernière atteint une valeur nécessaire pour pouvoir accélérer la réaction et donner un taux de conversion satisfaisant. Néanmoins, un chauffage excessif (généralement au-delà de 70°C) conduit à la diminution du rendement notamment en favorisant l'évaporation du méthanol [10].

La différence constatée dans notre étude par rapport à la littérature peut s'expliquer par la difficulté à contrôler la température rencontrée au cours de plusieurs de nos expériences.

### III.3. CARACTERISATION DES BIOCARBURANTS OBTENUS

#### III.3.1. Caractéristiques physico-chimiques

Le tableau suivant illustre les résultats des analyses physico-chimiques des 10 biocarburants obtenus.

*Tableau III. 4 : Résultats des caractéristiques physico-chimiques des biocarburants.*

Exp N°	Caractéristiques chimiques			Caractéristiques		physiques	
	I <sub>A</sub> (mg KOH/g)	I <sub>S</sub> (mg KOH/g)	Teneur en eau (%)	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Viscosité à 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	PCS (MJ/kg)	Point éclair (°C)
1	0,5	171,105	0,150	0,8731	5,091	36,5	-
2	0,5	213,18	0,065	0,8804	5,112	-	-
3	0,5	207,57	0,037	0,8780	4,991	40,5	>170
4	0,5	151,47	0,283	0,8703	5,004	-	-
5	0,5	204,77	0,174	0,8755	4,741	37,7	-
6	0,5	210,37	0,210	0,8763	4,691	-	-
7	0,5	235,62	0,178	0,8739	5,482	38,1	-
8	0,5	204,76	0,151	0,8699	4,664	-	-
9	0,5	154,27	0,110	0,8711	4,554	36,8	-
10	0,5	98,17	0,294	0,8729	9,927	-	-
<b>Norme ASTM D 6751 [54]</b>	<0,8	-	<0,05	0,81-0,86	1,9-6,0	-	>130,0
<b>Norme EN 14214 [54]</b>	<0,5	-	<0,05	0,86-0,9	3,5-5,0	-	>101,0
<b>Biodiesel huile de soja (littérature)</b>	0,15 <sup>[54]</sup>	201 <sup>[54]</sup>	-	0,885 <sup>[54]</sup>	4,08 <sup>[53]</sup>	40 <sup>[54]</sup>	178 <sup>[53]</sup>

- Indice d'acide

Les indices d'acide des 10 biodiesels obtenus sont de 0,5 mg KOH/g. Ces valeurs sont conformes aux normes ASTM D6751 et EN14214 qui exigent respectivement des valeurs de 0.8 et 0,5 mg KOH/g. L'indice d'acide d'un biodiesel issue de l'huile de soja cité dans la littérature était de 0,15 mg KOH/g. Cette valeur est nettement inférieure aux valeurs que nous avons obtenus dans ce travail pour nos 10 biocarburants.

- Indice de saponification

L'indice de saponification diffère d'une expérience à une autre cette différence est expliquée par le fait que chaque expérience nécessite un volume défini d'HCl (**Tableau III.5**) pour neutraliser l'excès de KOH qui n'a pas intervenu dans la saponification des esters d'acides gras (EAG). Le volume d'HCl du test à blanc est de 20,5 mL.

*Tableau III. 5 : Volumes d'HCl des 10 biocarburants.*

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$V_{HCl}$ (mL)	14,4	12,9	13,1	12,6	13,2	13	12,1	13,2	15	17

On remarque que pour l'expérience 7 il nous a fallu 12,1 mL d'HCl pour neutraliser l'excès de KOH qui n'a pas réagi avec les esters d'acides gras pour former des savons. Pour cette expérience, la valeur du  $I_s$  mesuré est de 235,62 mg KOH/g, on constate que le biodiesel (7) présente plus d'EAG susceptibles d'être saponifiés vu la faible quantité de KOH qui n'a pas intervenu dans la saponification de ces derniers. Contrairement pour le biodiesel obtenu par l'expérience 10 qui présente moins d'esters d'acides gras.

Les biodiesels qui ont présentés un indice proche des valeurs citées dans la littérature (201 mg KOH/g) sont ceux issues des expériences 3, 5 et 8 avec des valeurs de 207.57, 204.77 et 204.76 mg KOH/g respectivement.

- Teneur en eau

Il peut être remarqué que la teneur en eau est très élevée pour la plupart des biodiesels à l'exception du biodiesel issue de l'expérience 3 avec une teneur de 0,03 % sa valeur est conforme aux normes internationales. Ces teneurs en eau élevées, suggèrent une purification insuffisante des biocarburants obtenus, soit au niveau de la décantation de l'évaporation et/ou du séchage).

- Densité

Les valeurs de la densité des biodiesels produits sont comprises entre 0.86 et 0.88. Ces valeurs sont en conformité avec celles de la norme EN14214 (0,86-0,9) mais elles sont légèrement supérieures à celles des normes américaines (ASTM D6751) qui exigent des valeurs entre 0,81 et 0,86.

- Viscosité

Les biodiesels issus des expériences (de la 1 à la 9) ont des viscosités comprises entre 4,5 et 5,9 mm<sup>2</sup>/s. Ces valeurs appartiennent à l'intervalle donné par la norme américaine ASTM D6751, cependant, elles sont légèrement supérieures aux valeurs fixées par la norme européenne EN14214.

L'expérience 10 a présenté exceptionnellement une viscosité très élevée par rapport aux 9 autres, elle est de l'ordre de 9,9 mm<sup>2</sup>/s ce qui est largement supérieur aux normes préconisées par les réglementations américaines et européennes. Toutefois, celle-ci est environ 5 fois inférieure à celle de l'huile usagée, ce qui montre l'efficacité de la réaction de transestérification à réduire la viscosité des huiles [35].

- Pouvoir calorifique supérieur

Faute de volumes de biocarburants suffisants, ce test a été effectué pour seulement 5 des biodiesels (expériences : 1, 3, 5, 7 et 9). Les valeurs du PCS mesurées varient entre 36,5 et 40,5 MJ/kg. Ces valeurs sont inférieures au PCS du Diesel conventionnel dont la valeur est de 45,4 MJ/kg. Rappelons que cette grandeur rend compte de la quantité d'énergie libérée lors de la combustion d'un kilogramme de carburant.

- Point d'éclair

Ce test a été effectué uniquement pour le biodiesel N°3 choisis en raison de sa faible teneur en eau. La valeur mesurée est supérieure à 170°C. Cette dernière est très élevée par rapport aux températures minimales recommandées par les deux normes, européenne et américaine (101 et 130°C) [54], ce qui reflète une sécurité lors du stockage et de la manipulation du biodiesel synthétisé.

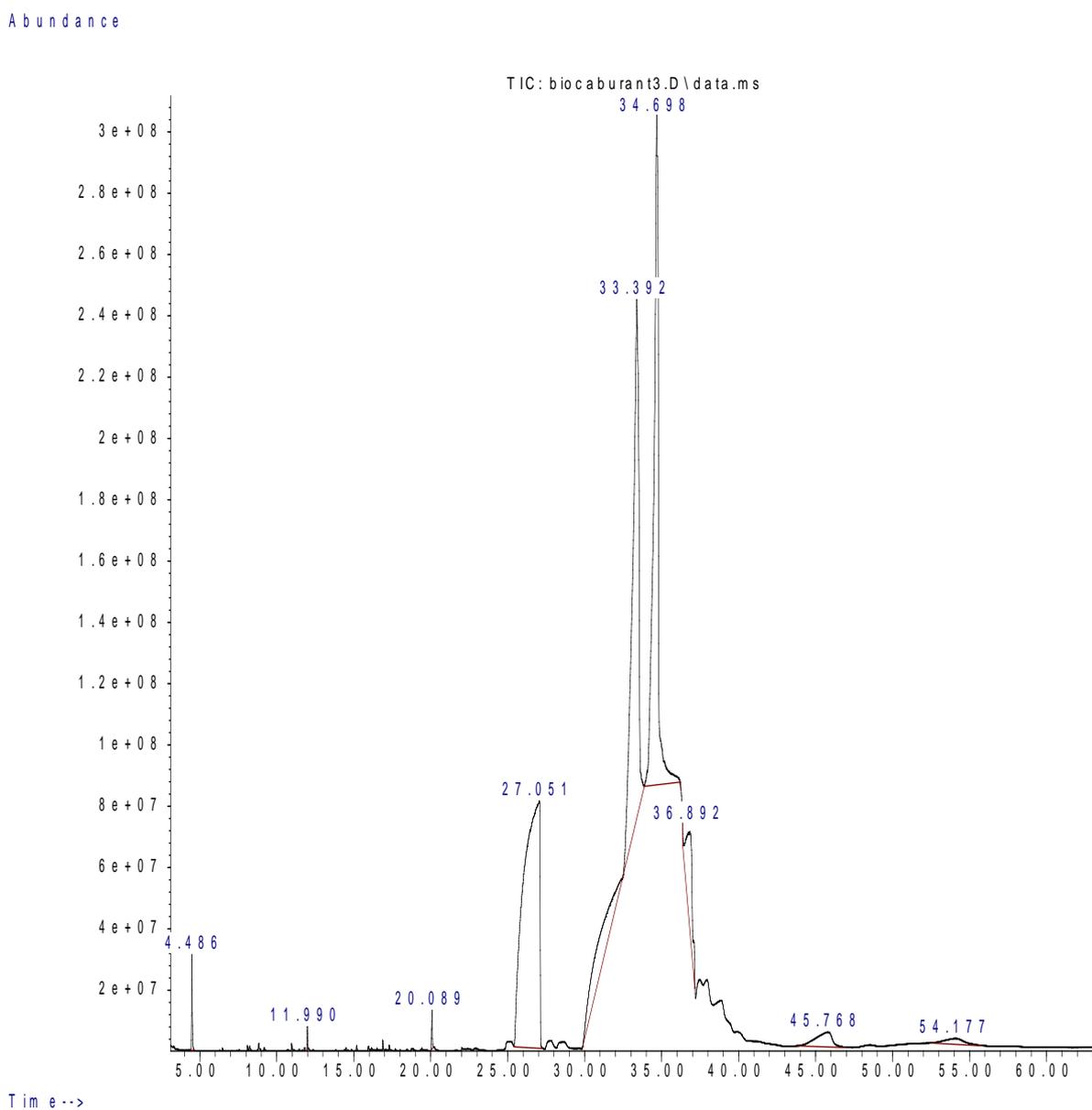
➤ **Constat**

D'après les résultats obtenus on remarque que le biodiesel produit par l'expérience 3 répond aux qualités préconisées par les normes américaines et européennes, même si celui-ci n'est produit qu'avec un rendement de 75, 91 %. Ce biocarburant a d'ailleurs été sélectionné pour l'analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM) afin d'identifier ses différents composants.

### III.3.2. Analyse d'un exemple de biocarburant par CG/SM

#### III.3.2.1. Chromatogramme CG/SM du biocarburant 3

Le chromatogramme du biocarburant 3 est illustré sur la **Figure III.5**. La composition chimique de ce biocarburant est caractérisée par la présence de 9 pics majeurs dont les informations sont reportées dans le **Tableau III.6**. Les spectres de masse sont donnés en **Annexe B**.



**Figure III. 5 : Chromatogramme CG/SM du biocarburant 3.**

Tableau III. 6 : Identification de la composition chimique du biocarburant 3 établie par CG/SM.

Pic N°	t <sub>R</sub> (min)	Molécule proposée	M (g/mol)	Formule brute	Teneur %	Structure	Classe
1	4.486	Octanoate de méthyle	158	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	0.51		Saturé
2	11.990	9-oxononanoate de méthyle	186	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	0.129		Saturé
3	20.089	Tétradécanoate de méthyle	242	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	0.235		Saturé
4	27.051	Hexadécanoate de méthyle	270	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	32.203		Saturé
5	33.392	(Z,Z)-9,12-Octadécadiénoate de méthyle	294	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	33.358		Polyinsaturé
6	34.698	(E,E)- 14,17-Octadécadiénoate de méthyle	294	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	25.842		Polyinsaturé
7	36.892	Octadécanoate de méthyle	298	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	4.740		Saturé
8	45.768	Docosanoate de méthyle	354	C <sub>23</sub> H <sub>46</sub> O <sub>2</sub>	2.036		Saturé
9	54.177	4-[2-[[2-[[2-[(2-pentylcyclopropyl)méthyl]cyclopropyl]méthyl]cyclopropyl]méthyl]cyclopropyl]butanoate de méthyle	374	C <sub>25</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	0.946		Saturé

L'analyse par CG/SM permet de montrer que le biodiesel issu de l'expérience 3 se compose principalement de 3 esters méthyliques d'acides gras dont 2 insaturés et un saturé. Ils sont caractérisés par 3 pics intenses à 27.051, 33.392 et 34.698 min représentant l'hexadécanoate de méthyle (palmitate de méthyle 32.203%, saturé), le (Z,Z)-9,12-octadécadiénoate de méthyle (linoléate de méthyle 33.358 %, insaturé ) et le (E,E)-14,17-octadécadiénoate de méthyle (25.842%, insaturé). La prépondérance de l'ester méthylique de l'acide linoléique (le linoléate de méthyle) est tout à fait en accord avec les résultats de l'analyse par CG/SM de l'huile de friture qui a servi dans notre étude. En effet, celui-ci était l'acide gras majoritaire (15.747%) dans cette huile.

D'autres esters méthyliques en faibles teneurs ont été également détectés dans ce biocarburant. Il s'agit de molécules saturées comme l'octadécanoate de méthyle (stéarate de méthyle, 4.740%), le docosanoate de méthyle (2.036%). La fraction d'esters méthyliques saturés dépassant les 30% réduirait l'aptitude à l'oxydation de ce biocarburant.

---

# CONCLUSION

---

### Conclusion

La production du biodiesel représente une alternative de production de combustibles propres, biodégradables, non toxiques et renouvelables, surtout quand la matière première est un déchet qui génère de nombreux problèmes écologiques. Les huiles alimentaires usagées possèdent un fort potentiel pour être valorisées en carburants, du fait de leur importante richesse en triglycérides et en acides gras libres.

L'objectif de cette étude était de synthétiser un biodiesel en valorisant un déchet très polluant. Il s'agit d'une huile (de soja) usagée (HFU) en appliquant la réaction de transestérification. Cette dernière étant influencée par plusieurs paramètres, nous avons opté pour l'étude de l'effet de la concentration en catalyseur, le ratio molaire alcool : huile et la température sur le rendement de la réaction tout en fixant la durée de la réaction. Une série de 10 expériences ont été menées en faisant varier ces trois paramètres afin de dégager un choix de conditions optimales donnant un bon rendement et un biodiesel de qualité.

La caractérisation de l'huile usagée a permis de montrer une viscosité et un indice d'acide supérieurs à ceux de l'huile vierge. Ces résultats sont expliqués par les réactions de dégradation que subit l'huile au cours du chauffage. Les résultats de la CG/SM ont mis en évidence la présence de l'acide linoléique comme acide gras majoritaire de cette huile ainsi que d'autres acides et esters d'acides gras dans des teneurs plus faibles. Une fraction insaponifiable caractérisée par la présence de plusieurs phytostérols et tocophérols est également détectée.

L'analyse des propriétés physico-chimiques des 10 biodiesels obtenus ont montré une densité et une viscosité inférieure à celles de l'huile de friture usagée (HFU). Cette diminution est expliquée par la formation des esters méthyliques par élimination du glycérol. La majorité des biodiesels synthétisés se sont avérés contenir des teneurs en eau très élevées par rapport aux normes internationales, d'où la nécessité d'un traitement supplémentaire par séchage à l'étuve.

Par ailleurs, les résultats de l'étude multiparamétrique ont révélé que le meilleur rendement est de 90 %. Il a obtenu à l'issue de l'expérience 9 avec 0,4% en catalyseur (niveau min), un rapport molaire méthanol : huile de 10 :1 (niveau max) et a une température de 60°C (niveau max). Le second rendement est fourni par l'expérience 1 avec un taux de conversion de 88 % dans des conditions minimales pour les 3 facteurs (0,4 % en catalyseur, un ratio molaire de 5 :1 et a 44 °C).

Du point de vue analyses physico-chimiques, le biodiesel répandant aux qualités préconisées par les normes internationales est celui produit par l'expérience 3, effectué avec

une concentration en catalyseur de 0,4 %, un rapport molaire 10 :1 et à 44°C. Cette expérience a cependant présenté un rendement relativement faible 75%.

La composition chimique du carburant 3 a été établie suite à l'analyse par CG/SM. Cette analyse a montré que l'ester méthylique d'acide gras obtenu majoritairement est celui de l'acide linoléique avec un pourcentage de 33,358 % suivi par l'hexadécanoate de méthyle avec une teneur de 32,203 % et le (E,E)-14,17-octadécadiénoate de méthyle à 25.842 %.

La méthode adoptée dans ce travail a permis de sélectionner séparément les conditions optimales pour le rendement en biodiesel et pour une qualité optimale de celui-ci. L'idéal aurait été de mener cette étude multiparamétrique en utilisant les plans d'expériences pour aboutir à une situation optimale qui prendrait en considération simultanément le rendement ainsi que les différentes caractéristiques physicochimiques des biocarburants synthétisés tout en respectant les normes en vigueur.

---

# **Références bibliographiques**

---

- [1]- I. Didderen, J. Destain and P. Thomart, '*Le Bioéthanol de Seconde Génération*', Les Presses Agronomiques de Gembloux, ISBN 978 -2-87016, 2008.
- [2]- Z.M. Ayissi, T. Mohand, A. Sary, M. Obounou et L.M. Ayina Ohandja, '*Elaboration et Etude Expérimentale des Performances d'un Biocarburant Innovant à base de Deux Plantes non Comestibles Locales*', Sciences, Technologies et Développement, Edition Spéciale, pp. 108 - 112, Juillet 2016.
- [3]- A. Daudin, S. Maury et C. Vallee, '*Production de biocarburants a partir de la ressource oleagineuse*' OCL Journal, Vol. 19, N°18, N8 1 Janvier-Février 2012.
- [4]- M. Amrani, '*Simulation du Procédé de Fabrication du Biodiesel à Partir des Graisses Jaunes*', Revue des Energies Renouvelables ICRES-07 Tlemcen 295 – 299, 2007.
- [5]- Z. Bettahar, B. Cheknane et K. Boutemak. Etude de la transestérification d'un mélange des huiles usagées pour la production du biodiesel. *Journal of Renewable Energies*, 2016, vol. 19, no 4, p. 605–615-605–615.
- [6]- G. Knothe, J.H. Van Gerpen and J. Krahl, '*The Biodiesel Handbook*', AOCS Press, Champaign, IL, 2005.
- [7]- B. Freedman, E.H. Pryde and T.L. Mounts. Variables affectant les rendements en esters gras d'huiles végétales transestérifiées. *Journal de l'American Oil Chemists Society*, 1984, vol. 61, n° 10, p. 1638-1643.
- [8]- E. Poitrat. Biocarburants. *Techniques de l'ingénieur. Génie énergétique*, 1999, vol. 3, no BE8550, p. BE8550. 1-BE8550. 13.
- [9]- K. R. Jegannathan, CHAN, Eng-Seng, et RAVINDRA, Pogaku. Exploiter les biocarburants : une renaissance mondiale de la production d'énergie ?. *Revue des énergies renouvelables et durables*, 2009, vol. 13, n° 8, p. 2163-2168
- [10]- K. Khiari. *Contribution à l'étude des propriétés thermo-physiques des biocarburants de seconde génération et leur influence sur le comportement des moteurs*. 2016. Thèse de doctorat. Ecole des Mines de Nantes.
- [11]- S. Hoekman, K. Broch, A. Robbins, Curtis, *et al.* Examen de la composition, des propriétés et des spécifications du biodiesel. *Bilans des énergies renouvelables et durables*, 2012, vol. 16, n° 1, p. 143-169.
- [12]- G. Knothe. History of vegetable oil-based diesel fuels. In : *The biodiesel handbook*. AOCS Press, 2010. p. 5-19.
- [13]- A. Datta, et B. K. Mandal. A comprehensive review of biodiesel as an alternative fuel for compression ignition engine. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, vol. 57, p. 799-821.

- [14]- H. Chen et X. FU. Industrial technologies for bioethanol production from lignocellulosic biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, vol. 57, p. 468-478.
- [15]- P. Abdesahian, J. S. Lim, W. S. HO, *et al.* Potential of biogas production from farm animal waste in Malaysia. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, vol. 60, p. 714-723.
- [16]- R. Amirta, E. Herawati, W. Suwinarti, *et al.* Two-steps utilization of shorea wood waste biomass for the production of oyster mushroom and biogas—a zero waste approach. *Agriculture and Agricultural Science Procedia*, 2016, vol. 9, p. 202-208.
- [17]- S. N. Naik, V. V. Goud, P. K. Rout *et al.* Production of first and second generation biofuels: a comprehensive review. *Renewable and sustainable energy reviews*, 2010, vol. 14, no 2, p. 578-597.
- [18]- D. Pioch et G. Vaitilingom. Palm oil and derivatives: fuels or potential fuels? *Oléagineux, Corps gras, Lipides*, 2005, vol. 12, no 2, p. 161-169.
- [19]- International Energy Agency (IEA), Transport Biofuels. 2020. Available from <https://www.iea.org/reports/transport-biofuels>
- [20]- D. Singh, D. Sharma, S. L. Soni, *et al.* A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel. *Fuel*, 2020, vol. 262, p. 116553.
- [21]- S. K. Mohanty, et M. R. Swain. Bioethanol production from corn and wheat: food, fuel, and future. In : *Bioethanol production from food crops*. Academic Press, 2019. p. 45-59.
- [22]- S. Singh et D. Singh. Production de biodiesel par l'utilisation de différentes sources et caractérisation des huiles et de leurs esters comme substitut du diesel : une revue. *Bilans des énergies renouvelables et durables*, 2010, vol. 14, n° 1, p. 200-216.
- [23]- A. Karmakar, S. Karmakar, et S. Mukherjee. Propriétés de diverses matières premières végétales et animales pour la production de biodiesel. *Technologie des bioressources* , 2010, vol. 101, n° 19, p. 7201-7210.
- [24]- MR. Avhad et JM. Marchetti. Innovation en catalyse hétérogène solide pour la génération de biodiesel économiquement viable et respectueux de l'environnement : une revue. *Revue de catalyse*, 2016, vol. 58, n° 2, p. 157-208.
- [25]- G. Baskar et R. Aiswarya. Tendances de la production catalytique de biodiesel à partir de diverses matières premières. *Bilans des énergies renouvelables et durables*, 2016, vol. 57, p. 496-504.
- [26]- R. Pogaku et R. H. Sarbatly. *Avancées dans les biocarburants*. New York, NY, États-Unis : Springer, 2013.

- [27]- M. Melzer. *Energetic valorisation of agricultural by-products in the sub-Saharan zone: Biomass pre-conditioning via flash pyrolysis*. 2013. Thèse de doctorat. Institut international d'ingénierie de l'eau et l'environnement.
- [28]- G. Vaitilingom. *Huiles végétales-biocombustible diesel: influence de la nature des huiles et en particulier de leur composition en acides gras sur la qualité carburant*. 1992. Thèse de doctorat. Orléans.
- [29]- A. S. Ramadhas, S. Jayaraj et C. Muraleedharan. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. *Fuel*, 2005, vol. 84, no 4, p. 335-340.
- [30]- K. Bozbas. Le biodiesel comme carburant alternatif : production et politiques dans l'Union européenne. *Revue des énergies renouvelables et durables*, 2008, vol. 12, n° 2, p. 542-552.
- [31]- D. Ballerini. *Les biocarburants: répondre aux défis énergétiques et environnementaux des transports*. Editions Technip, 2011.
- [32]- L. Tarabet. *Etude de la combustion d'un biocarburant innovant dans les moteurs à combustion interne de véhicules*. 2012. Thèse de doctorat. Nantes.
- [33]- M. Bouziane. *Biodégradation du méthanol en réacteur Batch et étude de l'influence des paramètres physico-chimique sur la cinétique*. 2009.
- [34]- D. Ballerini et N. Alazard-toux. *The biofuels. State of the art, perspectives and challenges of the development; Les biocarburants. Etat des lieux, perspectives et enjeux du développement*. 2006.
- [35]- A. Srivastava et R. Prasad. Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable and sustainable energy reviews*, 2000, vol. 4, no 2, p. 111-133.
- [36]- R. Richard. *Transestérification éthanolique d'huile végétale dans des microréacteurs : transposition du batch au continu*. 2011. Thèse de doctorat.
- [37]- I. Boumesbah. *Production d'esters d'alkyle d'acides gras par transestérification d'huiles végétales. étude de quelques propriétés physico-chimiques*. 2012. Thèse de doctorat.
- [38]- R. W. Moussavou Mounquengui. *Synthèse enzymatique d'esters éthyliques d'huiles végétales pour la production de biodiesel à l'aide de lipases végétales issues de la biomasse africaine*. 2014. Thèse de doctorat. Montpellier SupAgro.
- [39]- J. M. Encinar, J. F. González et A. Rodríguez-Reinares. Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization. *Fuel processing technology*, 2007, vol. 88, no 5, p. 513-522.

- [40]- G. DI Nicola, M. Moglie, M. Pacetti *et al.* Bioénergie II : Modélisation et optimisation multi-objectifs de différents procédés de production de biodiesel. *Journal international de génie des réacteurs chimiques* , 2010, vol. 8, non 1.
- [41]- M. Berrios, J. Siles, Martin, MA, *et al.* Une étude cinétique de l'estérification des acides gras libres (FFA) dans l'huile de tournesol. *Carburant* , 2007, vol. 86, n° 15, p. 2383-2388.
- [42]- A. K. Endalew, Y. Kiros et R. Zanzi. Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils. *Biomass and bioenergy*, 2011, vol. 35, no 9, p. 3787-3809.
- [43]- N. Shibasaki-Kitakawa, H. Honda, H. Kuribayashi *et al.* Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst. *Bioresource Technology*, 2007, vol. 98, no 2, p. 416-421.
- [44]- T. F. Dossin, M. F. Reyniers, R. J. Berger *et al.* Simulation of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification for fine-chemical and biodiesel industrial production. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, vol. 67, no 1-2, p. 136-148.
- [45]- S. Baroutian, M. K. Aroua, A. A. A. Raman, *et al.* Potassium hydroxide catalyst supported on palm shell activated carbon for transesterification of palm oil. *Fuel Processing Technology*, 2010, vol. 91, no 11, p. 1378-1385.
- [46]- C. Brunschwig, W. Moussavou, et J. Blin. Use of bioethanol for biodiesel production. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2012, vol. 38, no 2, p. 283-301.
- [47]- S.H. Dhawane, T. Kumar, G. Halder. Central composite design approach towards optimization of flamboyant pods derived steam activated carbon for its use as heterogeneous catalyst in transesterification of Hevea brasiliensis oil. *Energy Convers. Manag.* 100, 277–287. doi:10.1016/j.enconman.2015.04.
- [48]- S. H. Dhawane, T. Kumar, et G. Halder. Parametric effects and optimization on synthesis of iron (II) doped carbonaceous catalyst for the production of biodiesel. *Energy Conversion and Management*, 2016, vol. 122, p. 310-320.
- [49]- X. F. Li, Y. Zuo, Y. Zhang, Y. Fu *et al.* In situ preparation of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> supported Kraft lignin activated carbon as solid base catalyst for biodiesel production. *Fuel*, 2013, vol. 113, p. 435-442.
- [50]- A. K. Agarwal. Applications des biocarburants (alcools et biodiesel) comme carburants pour moteurs à combustion interne. *Progrès des sciences de l'énergie et de la combustion* , 2007, vol. 33, n° 3, p. 233-271.
- [51]- AW. Schwab, MO. Bagby, et B. Freedman. Préparation et propriétés des carburants diesel à partir d'huiles végétales. *Carburant* , 1987, vol. 66, n° 10, p. 1372-1378.
- [52]- Y. Idrissou. *Préparation-caractérisation des polyoxométallates supportés-application" synthèse des glycérides"*. 2016. Thèse de doctorat.

- [53]- B. Hamad. *Transestérification des huiles végétales par l'éthanol en conditions douces par catalyses hétérogènes acide et basique*. 2009. Thèse de doctorat. Université Claude Bernard-Lyon I.
- [54]- D.Y. Leung, X. Wu, et M. K. H. Leung. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied energy*, 2010, vol. 87, no 4, p. 1083-1095.
- [55]- R. Alloune, A. Liazid, et M. Tazerout. *Etudes comparatives de deux plantes oléagineuses locales pour la production du biodiesel en Algérie*. *Revue des Energies Renouvelables, SIENR*, 2012, vol. 12, p. 19-22.
- [56]- S. Awad. *Contribution à l'étude de la valorisation énergétique des résidus gras et de leur combustion dans les moteurs à combustion interne*. 2011. Thèse de doctorat. Nantes.
- [57]- G. Vaitilingom. *Huiles végétales-biocombustible diesel: influence de la nature des huiles et en particulier de leur composition en acides gras sur la qualité carburant*. 1992. Thèse de doctorat. Orléans.
- [58]- A. Noui. *Identification de la fraction insaponifiable (stérols, tocophérols, polyphénols, ...) de l'huile d'argan (Argania spinosa (L.) Skeels)*. 2013. Thèse de doctorat. Université de Chlef-Hassiba Benbouali.
- [59]- K. Fathi, I. Guenouche. *Etude de la synthèse de biodiesel à partir des microalgues et l'huile de colza*. 2018. Mémoire de master.
- [60]- C. Aligrot. *Etude expérimentale et théorique du délai d'auto-inflammation de différents carburants dans une chambre de combustion à volume constant*. 1994. Thèse de doctorat. ECOLE CENTRALE DE LYON.
- [61]- M. Kebaili et A. Zermam. *Analyses physicochimie de l'huile de soja au cours du raffinage au niveau de complexe prolepse de ain m'lila*. 2013.
- [62]- [https://www.ifpenergiesnouvelles.fr/article/tableau-bord-biocarburants-2019#\\_ftnref10](https://www.ifpenergiesnouvelles.fr/article/tableau-bord-biocarburants-2019#_ftnref10)
- [63]- R. Alloune. *Contribution à la mise au point d'un combustible innovant à base de culture locale non alimentaire pour les moteurs à combustion interne*. 2017. Thèse de doctorat. Université M'hamed Bougara de Boumerdès, Département de Méc.
- [64]- A. Barka. *Evaluation des indices de nature physico-chimiques de quelques huiles alimentaires de friture et impact sur la santé du consommateur*. 2016. Mémoire de master. Université de Tlemcen.
- [65]- A. G. E. Abaga. *Valorisation non alimentaire des huiles de friture usagées en tant que biolubrifiants*. 2013. Thèse de doctorat. Université de Lorraine.
- [66]- I.S. Saguy et D. Dana. Integrated approach to deep fat frying: engineering, nutrition, health and consumer aspects. *Journal of food engineering*, 2003, vol. 56, no 2-3, p. 143-152.

- [67]- P. Bouchon. Understanding oil absorption during deep-fat frying. *Advances in food and nutrition research*, 2009, vol. 57, p. 209-234.
- [68]- W. H. Wu, T. A. Foglia, W. N. Marmer *et al.* Low-temperature property and engine performance evaluation of ethyl and isopropyl esters of tallow and grease. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1998, vol. 75, no 9, p. 1173-1178.
- [69]- T. A. Foglia, L. A. Nelson, R. O. Dunn *et al.* Low-temperature properties of alkyl esters of tallow and grease. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1997, vol. 74, no 8, p. 951-955.
- [70]- T. Issariyakul, M. G. Kulkarni, A. K. Dalai, & N. N. Bakhshi, (2007). Production of biodiesel from waste fryer grease using mixed methanol/ethanol system. *Fuel Processing Technology*, 88(5), 429-436.
- [71]- J. Podmore. *Culinary fats: solid and liquid frying oils and speciality oils*. Sheffield Academic Press, Sheffield, UK, 2002.
- [72]- A. A. Refaat. Different techniques for the production of biodiesel from waste vegetable oil. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 2010, vol. 7, no 1, p. 183-213.
- [73]- A. Serdari, E. Lois, et S. Stournas. Impact of esters of mono-and dicarboxylic acids on diesel fuel quality. *Industrial & engineering chemistry research*, 1999, vol. 38, no 9, p. 3543-3548.
- [74]- S. A. Mith, R. E. King, et D. B. Min. Oxidative and thermal stabilities of genetically modified high oleic sunflower oil. *Food chemistry*, 2007, vol. 102, no 4, p. 1208-1213.
- [75]- M. M. L. Merlin, N. M. Ferdinand, N. M. Raoul *et al.* Validation d'une méthode de valorisation matière et énergie des huiles de vidange. *Déchets Sciences et Techniques*, 2020, vol. 83.
- [76]- F. Rouessac. A. Rouessac avec collaboration de D. cruché. *ANALYSE CHIMIQUE Méthode et techniques instrumentales modernes. 6ème edition. DUNOD*, 2004.
- [77]- F. Darriet. *Caractérisation de nouvelles molécules et variabilité chimique de trois plantes du continuum Corse-Sardaigne: Chamaemelum mixtum, Anthemis maritima et Eryngium maritimum*. 2011. Thèse de doctorat. Université Pascal Paoli.
- [78]- A. Landoulsi. *Etude chimiotaaxonomique et activité biologique des métabolites secondaires des plantes du genre Eryngium*. 2016. Thèse de doctorat. Université du Droit et de la Santé-Lille II; Université de Tunis El Manar.
- [79]- K. Louis. *Synthèse et fonctionnalisation d'aldéhydes issus de la coupure d'esters gras insaturés*. 2013. Thèse de doctorat. Poitiers.
- [80]- <https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-analytique/chromatographie/la-chromatographie-en-phase-gazeuse-principe>

- [81]- S. M. Abdulkarim, K. Long, O. M. Lai, S. K. S. Muhammad, *et al.* Frying quality and stability of high-oleic *Moringa oleifera* seed oil in comparison with other vegetable oils. *Food chemistry*, 2007, vol. 105, no 4, p. 1382-1389.
- [82]- M. K. Lam, K. T. Lee, et A. R. Mohamed. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: a review. *Biotechnology advances*, 2010, vol. 28, no 4, p. 500-518.
- [83]- A. Murugesan, C. Umarani, T. R. Chinnusamy, *et al.* Production and analysis of bio-diesel from non-edible oils—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2009, vol. 13, no 4, p. 825-834.
- [84]- H. Schlichtherle-Cerny, D. Berholzer, I. Sotnikova et al. Produits carnés enrichis: Composés volatils dans des produits carnés avec une concentration élevée en acides gras polyinsaturés oméga-3. *Viandes et produits carnés*, 2009, vol. 27, no 4, p. 127-129.
- [85]- M. Kaleem. *Effets des produits d'oxydation de l'acide linoléique sur sa biohydrogénation ruminale*. 2013. Thèse de doctorat.
- [86]- M. Derradj. *Caractérisation physicochimique et biochimique des huiles de soja raffinée et d'olive extra vierge «Rougette» consommées en Algérie; Effets sur certains paramètres biologiques chez des rats Wistar*. 2016. Thèse de doctorat. Université badji mokhtar-Annaba
- [87]- L. F. Fieser et M. Fieser. *Natural products related to phenanthrene*. Reinhold Publishing Corporation, 1949.
- [88]- M. Hilali, Z. Charrouf, A. Soulhi *et al.* Detection of argan oil adulteration using quantitative campesterol GC-analysis. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2007, vol. 84, no 8, p. 761-764.
- [89]- M. P. St-Onge et P. J. Jones. Phytosterols and human lipid metabolism: efficacy, safety, and novel foods. *Lipids*, 2003, vol. 38, no 4, p. 367-375.
- [90]- E. A. Trautwein, G. S. Duchateau, Y. Lin *et al.* Proposed mechanisms of cholesterol-lowering action of plant sterols. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2003, vol. 105, no 3-4, p. 171-185.
- [91]- D. Lukaczer, J. L. DeAnn, R. H. Lerman *et al.* Effect of a low glycemic index diet with soy protein and phytosterols on CVD risk factors in postmenopausal women. *Nutrition*, 2006, vol. 22, no 2, p. 104-113.
- [92]- <https://biodieseleducation.org/Production/MolecularweightCalculator.html>
- [93]- A. Djerifili, A. Gsassi, & Y. Bakach. (2020). *Production le biodiesel : modélisation et optimisation* (Doctoral dissertation, UNIVERSITE AHMED DRAIA-ADRAR).

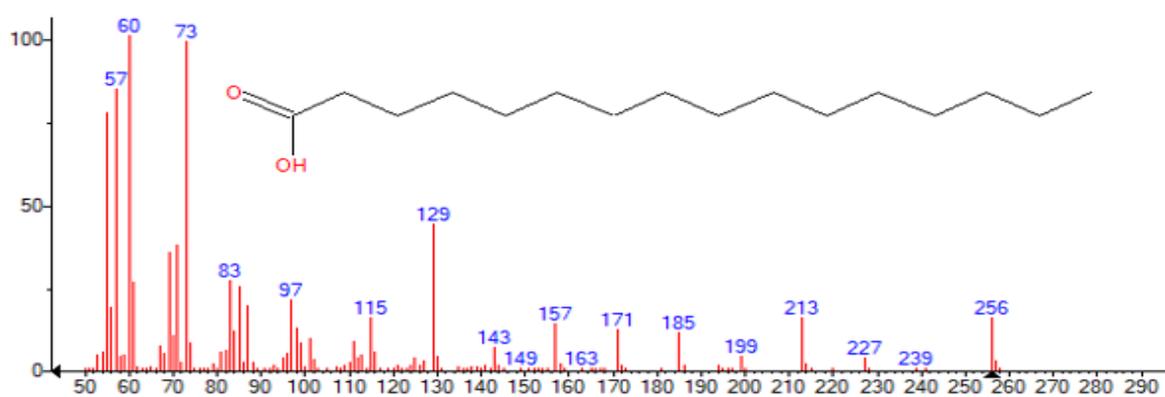
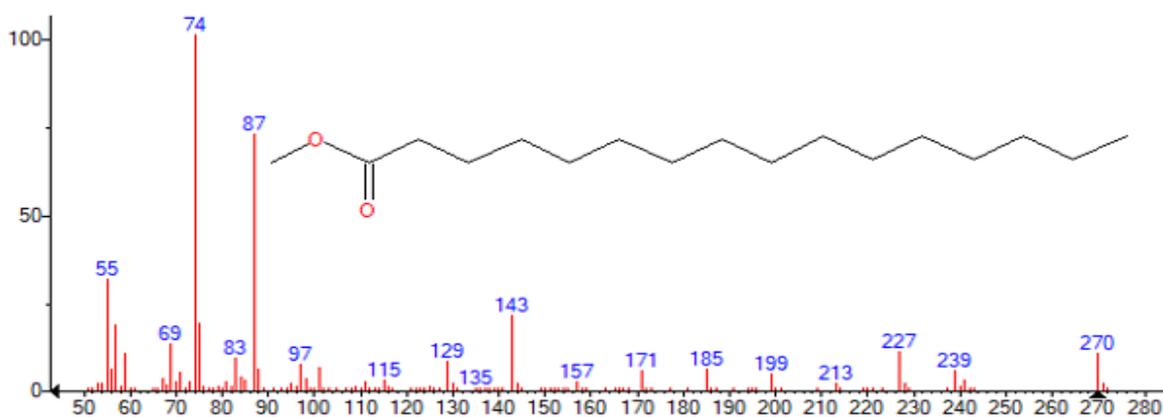
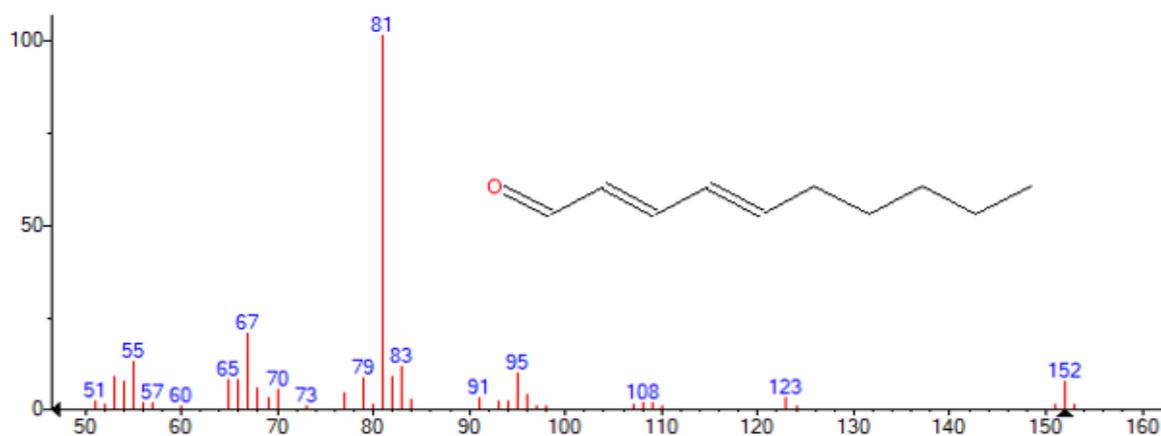
- [94]- K. Tahvildari, YN. Anaraki, R. Fazaeli, S. Mirpanji, & E. Delrish. (2015). L'étude du couplage de nano-catalyseurs hétérogènes CaO et MgO sur l'efficacité de la réaction de transestérification dans la production de biodiesel à partir d'huile de cuisson recyclée. *Journal of Environmental Health Science and Engineering* , 13 (1), 1-9.
- [95]- OJ. Alamu, TA Akintola, C. C. Enweremadu, & A. E. Adeleke. (2008). Characterization of palm-kernel oil biodiesel produced through NaOH-catalysed transesterification process. *Scientific Research and Essays*, 3(7), 308-311.
- [96]- R. Stern, G. Hillion, J. Rouxel, Process for the production of esters from vegetable oils or animal oils alcohols, US Patent 5 908 946, 1999.
- [97]- BEHP. Freedman, EH. Pryde et TL. Mounts. Variables affectant les rendements en esters gras d'huiles végétales transestérifiées. *Journal de l'American Oil Chemists Society* , 1984, vol. 61, n° 10, p. 1638-1643.
- [98]- F. Tedjini, M. Guerricha, M. Moussaoui. *Production du biodiesel à partir d'huile de jatropha et d'huile de soja : une révision*. Université Echahid Hamma Lakdhar- ELoued. 2020.

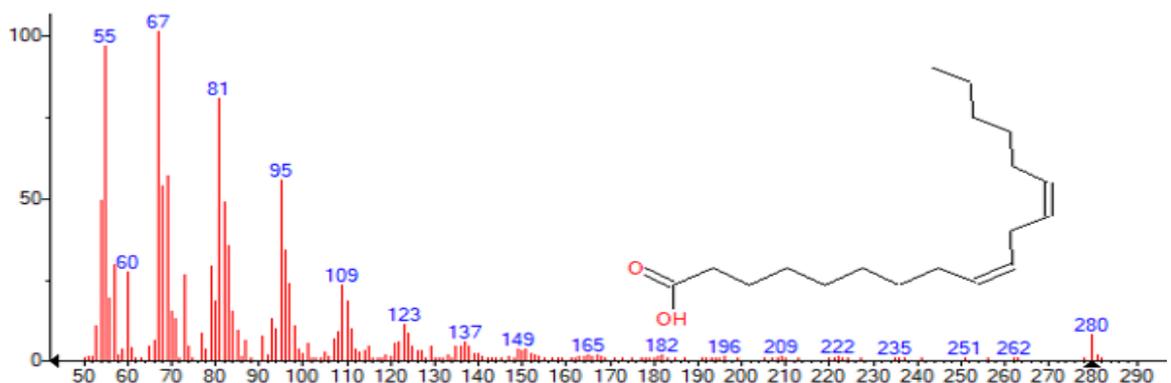
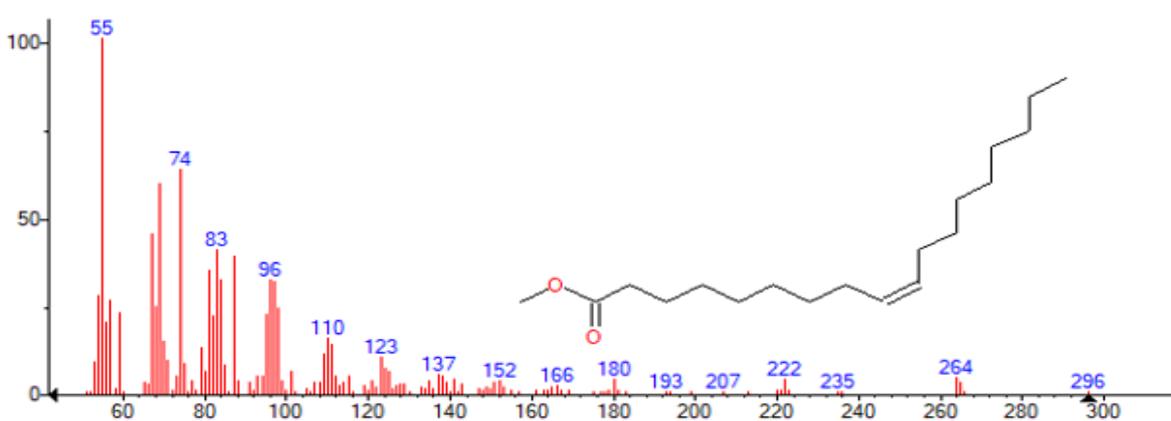
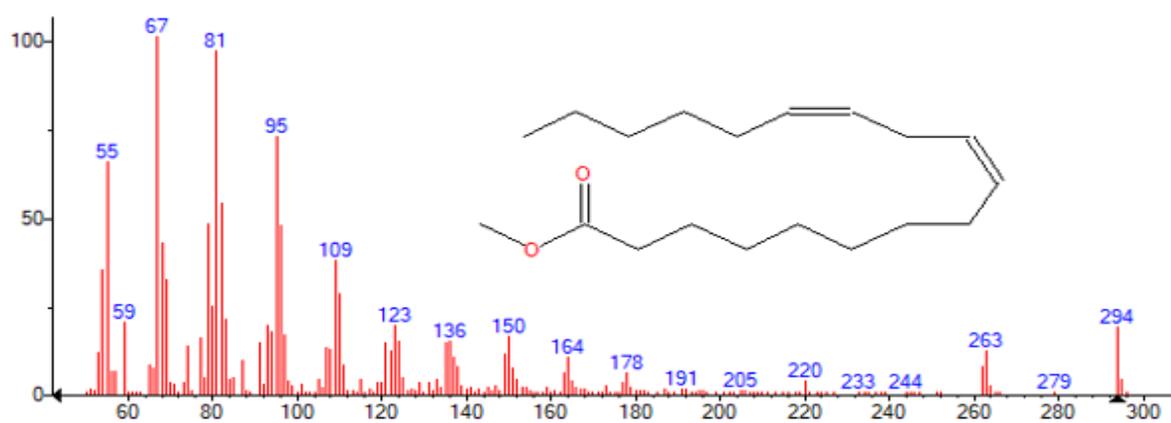
---

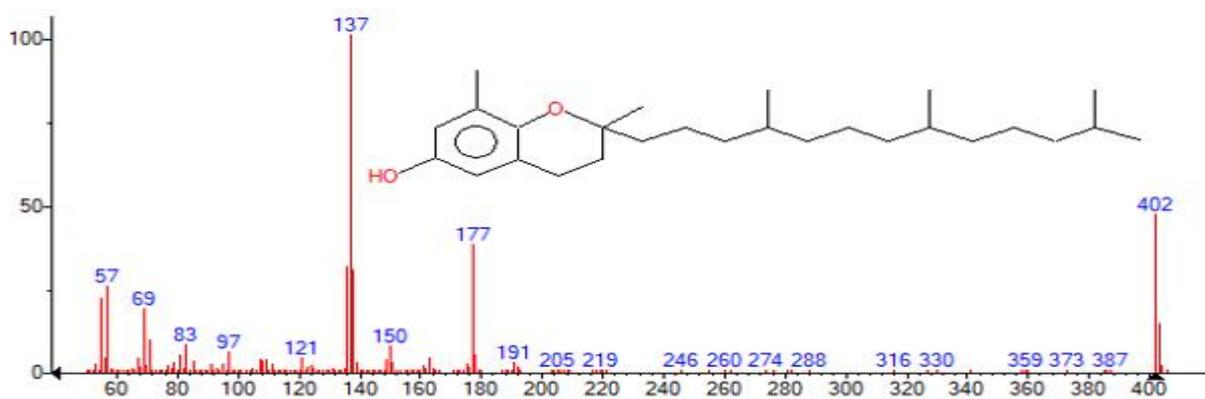
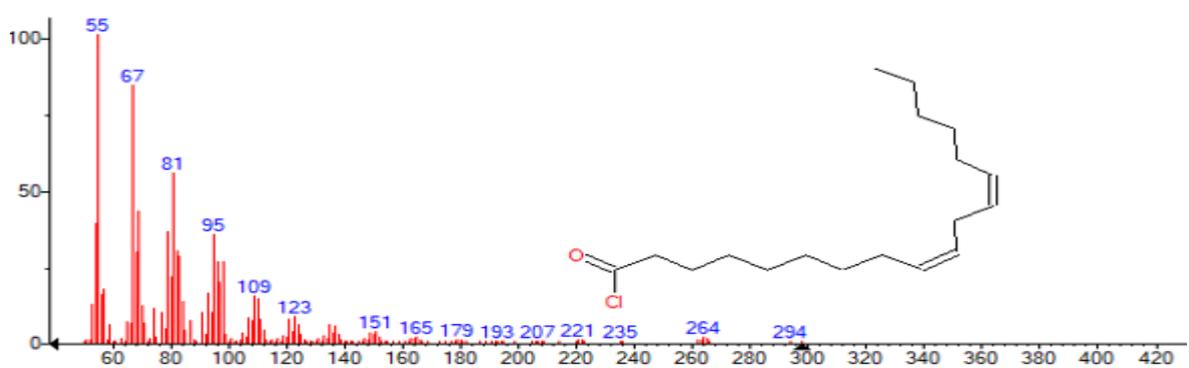
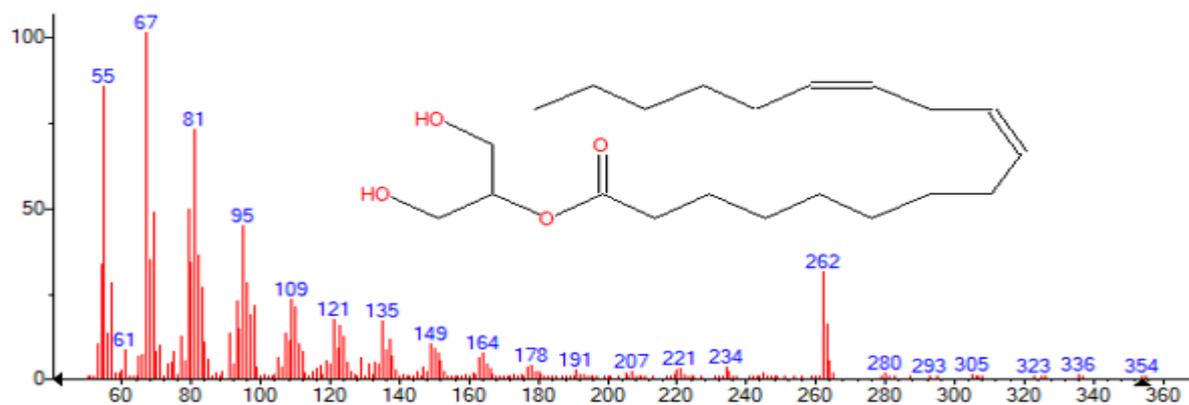
# ANNEXES

---

## ANNEXE A : Spectres de masse de l'analyse CG/SM de l'huile usagée







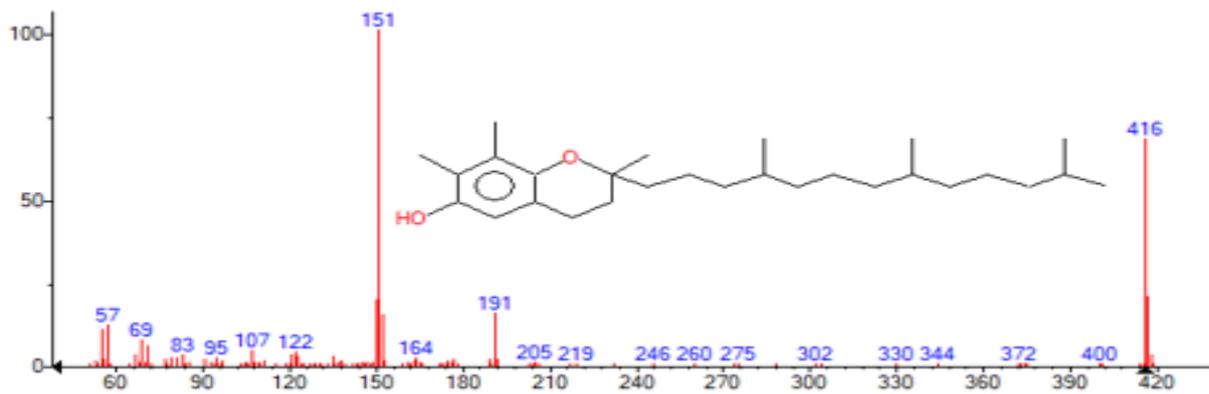


Figure A.10 : Spectre de masse du  $\gamma$ -Tocophérol.

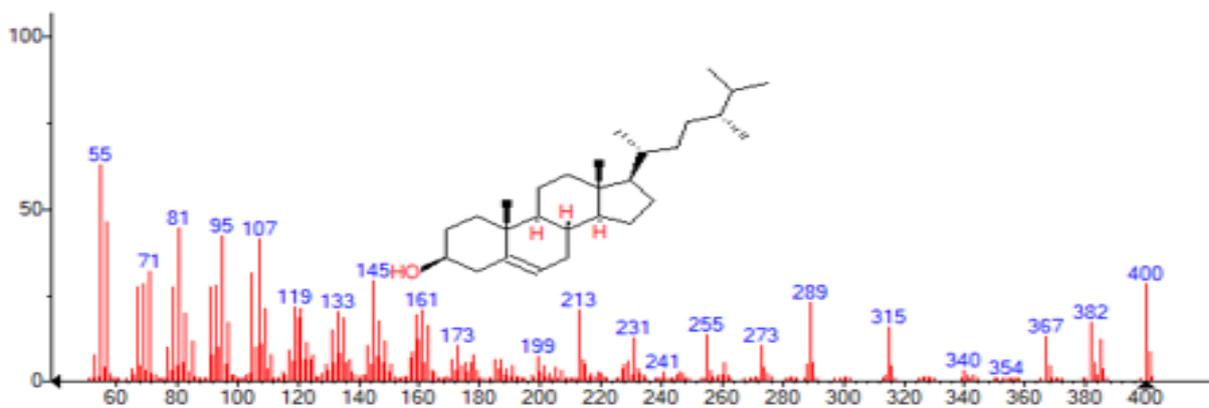


Figure A.11 : Spectre de masse du Campesterol.

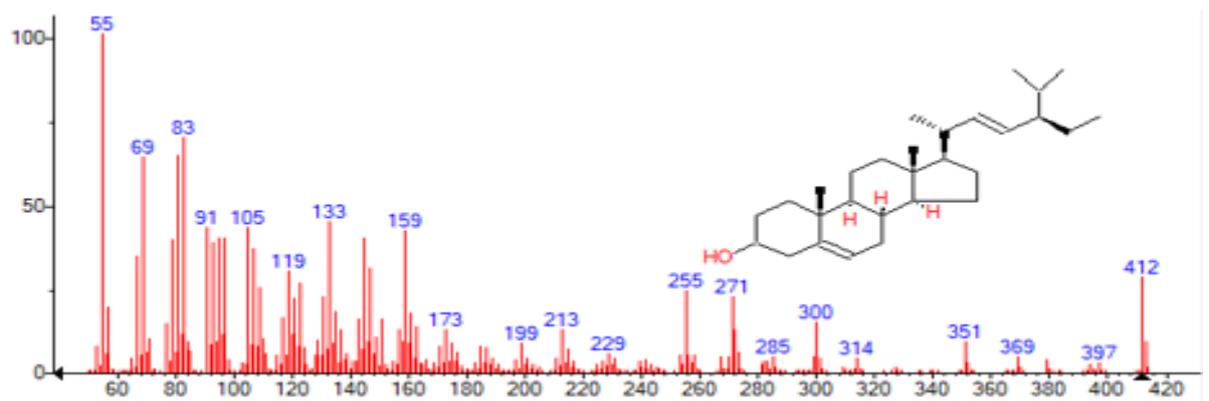


Figure A.12 : Spectre de masse du Stigmastérol.

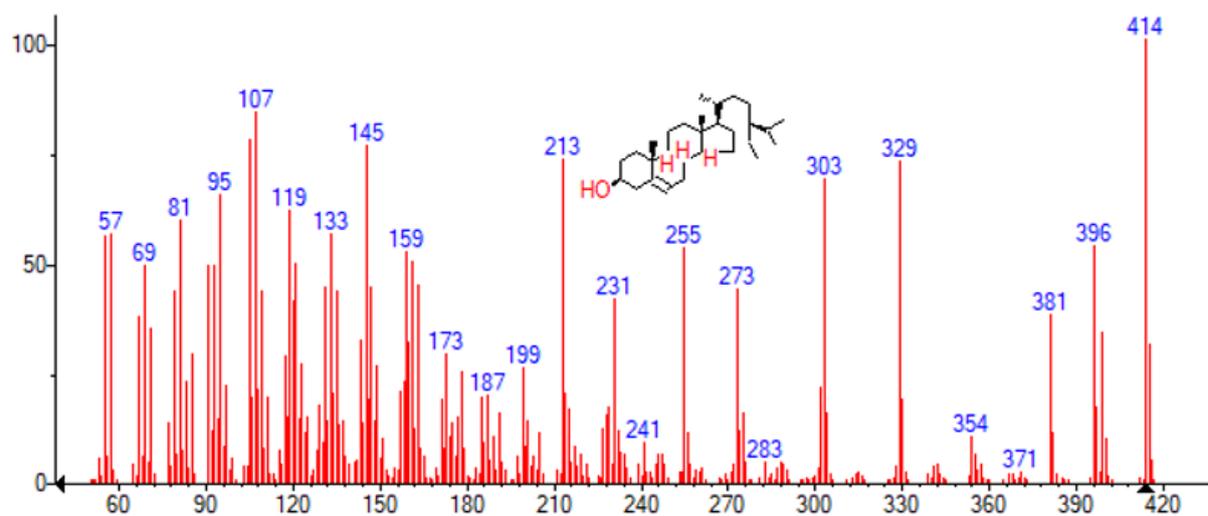


Figure A.13 : Spectre de masse du  $\gamma$ -Sitosterol.

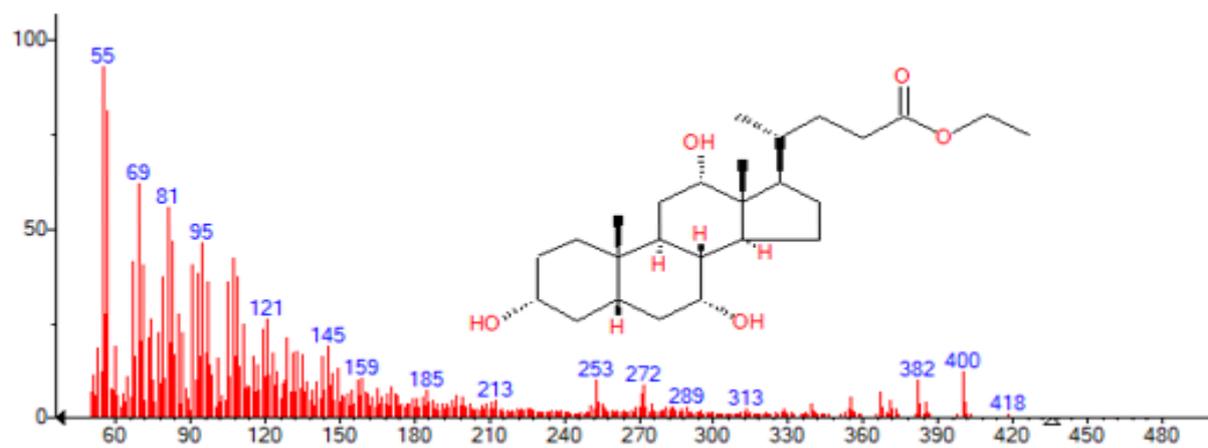
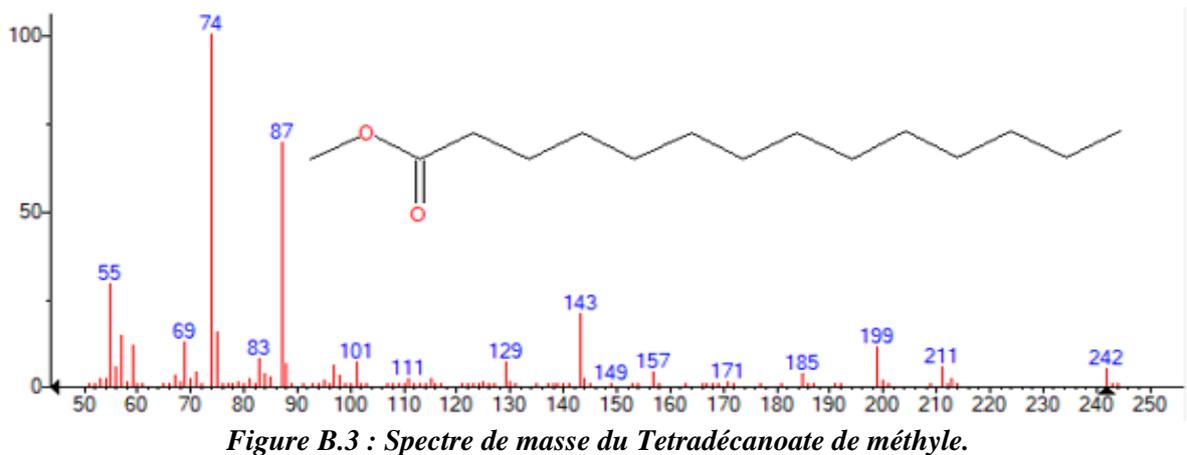
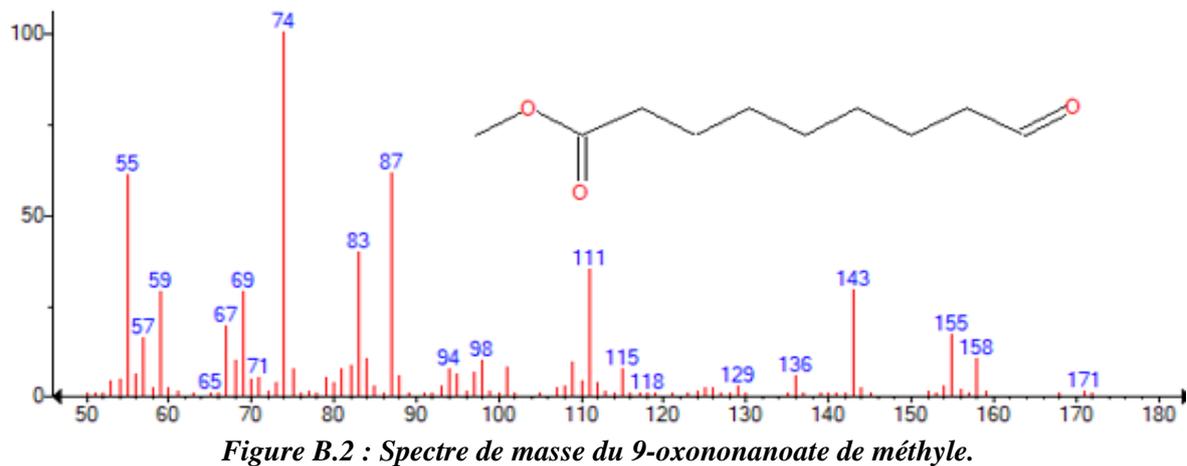
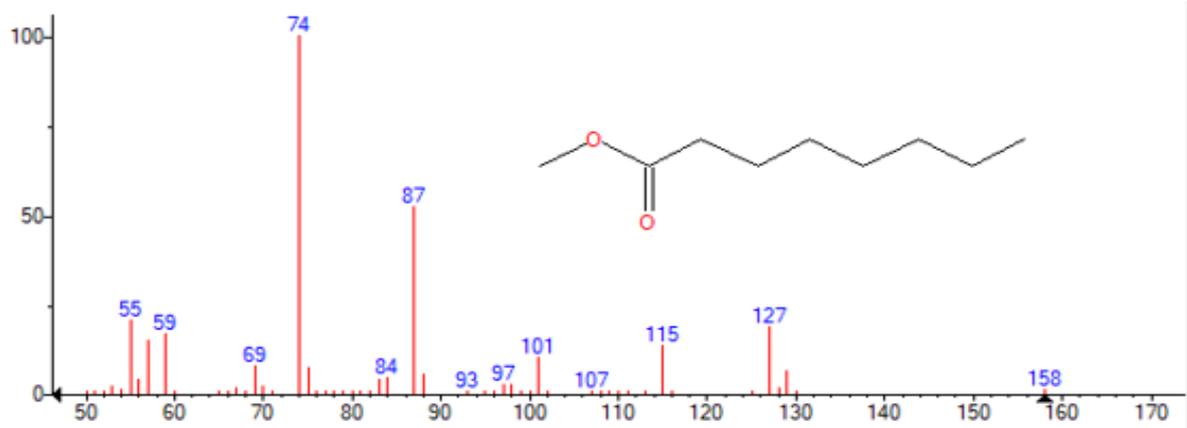


Figure A.14 : Spectre de masse de l'Ethyl iso-allocholate.

## ANNEXE B : Spectres de masse de l'analyse CG/SM du biocarburant N°3



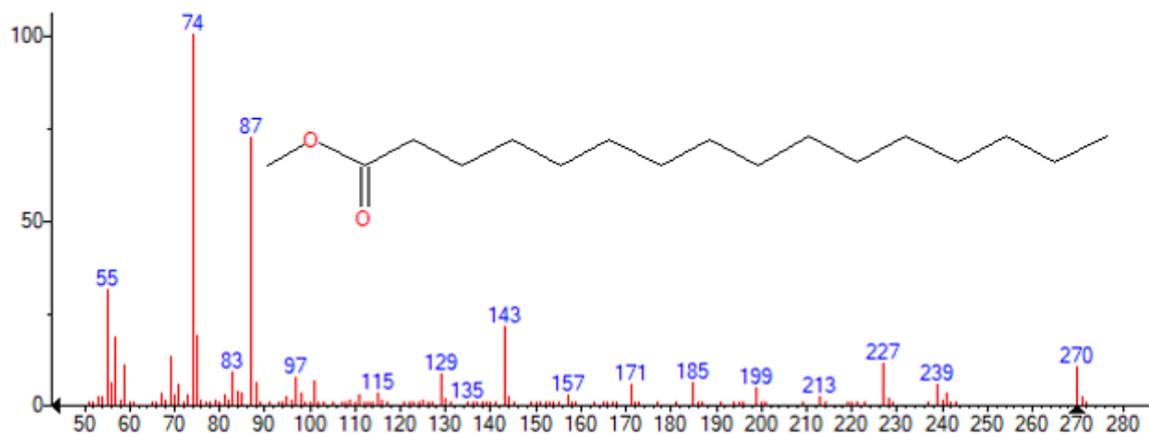


Figure B.4 : Spectre de masse de l'hexadécanoate de méthyle.



Figure B.5 : Spectre de masse du (Z,Z)-9,12-Octadécadiénoate de méthyle.

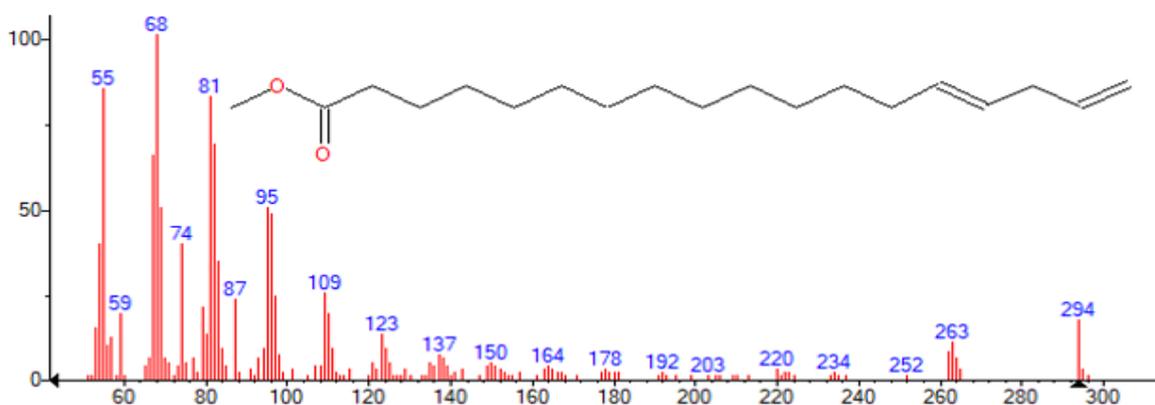
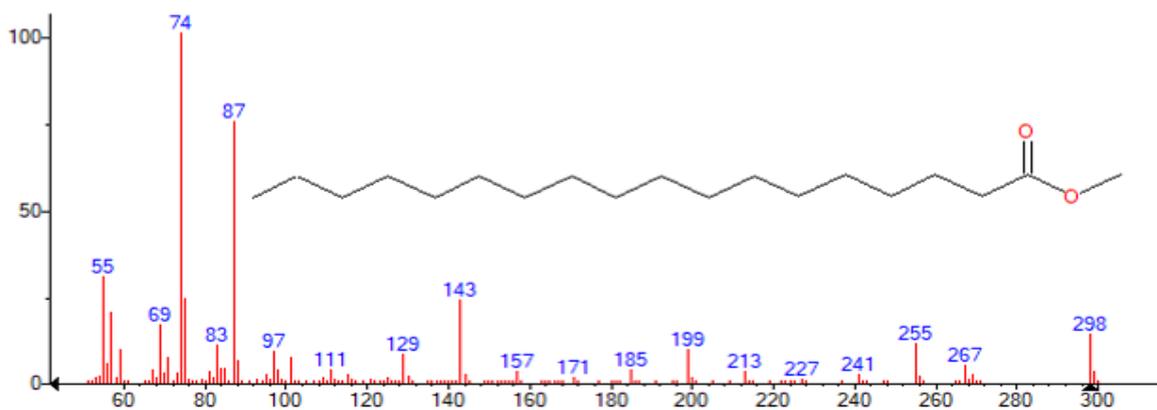
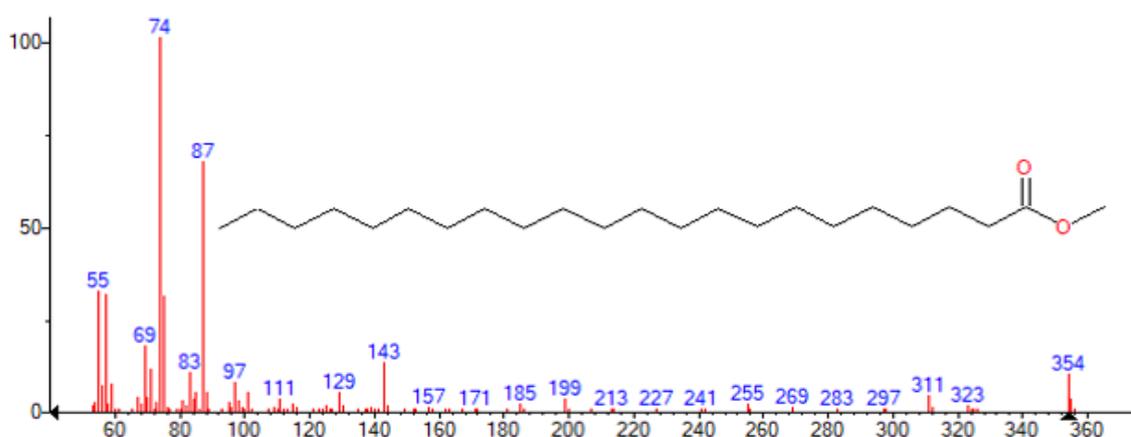


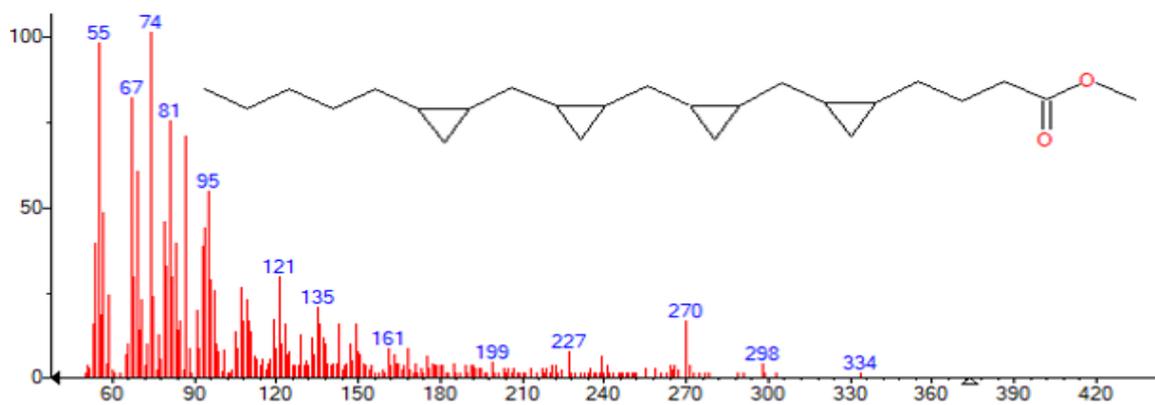
Figure B.6 : Spectre de masse du (E,E)-14,17-Octadécadiénoate de méthyle.



*Figure B.7 : Spectre de masse du octadécanoate de méthyle.*



*Figure B.8 : Spectre de masse du docosanoate de méthyle.*



*Figure B.9 : Spectre de masse du 4-[2-[[2-[[2-(2-pentylcyclopropyl) méthyl]cyclopropyl] méthyl]cyclopropyl]méthyl]cyclopropyl]butanoate de méthyle.*

## RESUME

L'objectif de notre travail était d'optimiser les conditions pour la synthèse d'un biodiesel par transestérification d'une huile alimentaire usagée. L'effet de 3 facteurs : pourcentage du catalyseur (NaOH), le ratio molaire méthanol/huile ainsi que la température a été étudié. Le rendement optimal obtenu était de 90 % et ce, en utilisant 0,4% en catalyseur (niveau min), un rapport molaire méthanol : huile de 10 :1(niveau max) et une température de 60°C (niveau max). Du point de qualité, le biodiesel répandant aux normes internationales (en termes de densité, viscosité, teneur en eau, et indice d'acide) est celui produit avec une concentration en catalyseur de 0,4 % (min), un rapport molaire 10 :1 à une température de 44°C (min). La composition chimique d'un exemple de carburant a été établie par analyse par GC/SM. Elle a montré que l'ester méthylique de l'acide linoléique était majoritaire avec un pourcentage de 33,358 % suivi par l'hexadécanoate de méthyle (32,203 %) et le (E,E)-14,17-octadécadiénoate de méthyle à 25.842 %.

**Mots clés :** Transestérification, biocarburant, huile usagée, catalyseur, ratio méthanol/huile, température, ester méthylique d'acide gras.

## ABSTRACT

The objective of our work was to optimize the conditions for the synthesis of biodiesel by transesterification of used edible oil. The effect of 3 factors: percentage of catalyst (NaOH), methanol / oil molar ratio as well as temperature was studied. The optimum yield obtained was 90%, using 0.4% catalyst (min level), a methanol: oil molar ratio of 10: 1 (max level) and a temperature of 60 ° C (max level). About the quality, the biodiesel spreading to international standards (in terms of density, viscosity, water content, and acid number) is that produced with a catalyst concentration of 0.4% (min), a molar ratio of 10 : 1 at a temperature of 44 ° C (min). The chemical composition of an example fuel was established by GC / MS analysis. It showed that the methyl ester of linoleic acid was the major constituent with a percentage of 33.358% followed by methyl hexadecanoate (32.203%) and methyl (E, E) -14,17-octadecadienoate at 25.842%.

**Key words :** Transesterification, biofuel, waste oil, catalyst, methanol / oil ratio, temperature, fatty acid methyl ester.

## ملخص

كان الهدف من عملنا هو تحسين ظروف تصنيع وقود الديزل الحيوي عن طريق استرته تبادلية لزيت غذائي مستعمل. تمت دراسة تأثير 3 عوامل: النسبة المئوية للمحفز (NaOH)، نسبة الميثانول/الزيت ودرجة الحرارة. وكان المرادود الأمثل الذي تم الحصول عليه 90% باستخدام محفز 0.4% (الحد الأدنى)، ونسبة الميثانول: الزيت 1:10 (الحد الأقصى) ودرجة حرارة 60 درجة مئوية (الحد الأقصى). من ناحية الجودة، الوقود الديزل الحيوي الذي يحقق كل بالمعايير الدولية (من حيث الكثافة، اللزوجة، ومحتوى المياه، ومؤشر الحمض) هو الذي تم تصنيعه مع تركيز محفز من 0.4% (الحد الأدنى)، نسبة الميثانول/الزيت 10 : 1 في درجة حرارة 44 درجة مئوية (الحد الأدنى). تم تحديد التركيب الكيميائي لمثال من الوقود المصنع من خلال تحليل GC/MS. وأظهرت أن استر الميثيل من حمض اللينوليك كان في الغالب بنسبة مئوية من 33.358% تليها هيكساديكانوات الميثيل (32.203%) و اوكتا ديكا -17,14-دينوات الميثيل عند 25.842%.

**الكلمات المفتاحية:** استرته تبادلية، الوقود الحيوي، زيت مستعمل، محفز، نسبة الميثانول / الزيت، درجة الحرارة، استر الميثيل الأحماض الدهنية.