

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université 8 mai 1945 Guelma
Faculté des sciences et de la technologie
Département de Génie des Procédés

Mémoire de Projet de Fin d'Études

2^{ème} Année Master

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie chimique

Étude de la production de biodiesel à partir d'huile de cuisson usagée par transestérification

Présenté par :

GUERAIRIA Rochdi

Sous la direction de :

Dr. TAIBI Ahmed

Année universitaire : 2024/2025

Dédicace

*Je dédie d'abord ce modeste travail à mes
parents, Á mon père décédé, que Dieu lui
fasse miséricorde, et Á ma mère, pour leurs
incessants encouragements, les moyens qu'ils
mettent à ma disposition,*

Á tout la famille Gherairia

Á mes frères, mes sœurs

*Á mes amis : Abdelhafidh Zamouche, Moussa
Gana, Akram Boudouda, Wassim
Bensouileh.*

Á mon promoteur : Taibi Ahmed

*Sans oublier à mes collègues de la promotion
2024/2025*

*À tous ceux qui me sont proches et qui me sont
chers.*

Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude à Dieu tout puissant, qui m'a accordé la force, la patience et la persévérance, m'a facilité les moyens nécessaires et m'a permis d'accomplir ce travail modeste.

J'adresse ensuite mes sincères remerciements à mon encadrant «**Dr.Taibi Ahmed**», pour la confiance qu'il m'a accordée, ses précieux conseils, sa disponibilité constante, ainsi que son soutien tant scientifique que moral. Je le remercie également pour la relecture attentive de ce manuscrit et le temps qu'il a consacré à enrichir et structurer ce travail avec rigueur.

Je remercie également l'ensemble du personnel du laboratoire du département de génie des procédés.

Je tiens aussi à exprimer ma reconnaissance à tous les enseignants qui m'ont accompagné durant ces cinq années d'études, pour leurs efforts et leur engagement dans ma formation académique et professionnelle.

Enfin, j'adresse mes remerciements à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réussite de ce travail. Je leur souhaite à toutes et à tous plein succès dans leurs projets futurs.

Résumé

Cette étude vise à optimiser la production de biodiesel à partir d'huiles de cuisson usagées (HCU) par transestérification. Une optimisation paramètre par paramètre a été menée en évaluant l'effet de la nature de l'alcool (méthanol/éthanol), du catalyseur (KOH/NaOH), de la température de réaction (50-70°C), du rapport molaire méthanol/huile (3/1 à 7/1), du temps de réaction (40-100 min) et de la masse du catalyseur (0,5-1,5%). Les conditions optimales pour atteindre un rendement maximal de 96,7% ont été établies comme suit : méthanol comme alcool, hydroxyde de potassium (KOH) comme catalyseur à une concentration de 1%, un rapport molaire de 5/1, une température de 60°C et une durée de 80 minutes. Les analyses physico-chimiques du biodiesel produit ont montré une bonne conformité avec les normes internationales, avec notamment un pH de 6,5, une densité de 0,887 g/mL et un indice d'acide de 0,39 mg KOH/g. L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a confirmé la conversion réussie des triglycérides en esters méthyliques. Ces travaux démontrent la faisabilité technique de valoriser les HCU en un biocarburant de qualité, offrant une voie durable pour la gestion des déchets.

Mots clés : Biodiesel, Huiles de cuisson usagées (HCU), Transestérification, Optimisation, KOH, Méthanol.

Abstract

This study aims to optimize the production of biodiesel from used cooking oil (UCO) via transesterification. A parameter-by-parameter optimization was conducted by evaluating the effect of the alcohol type (methanol/ethanol), the catalyst type (KOH/NaOH), the reaction temperature (50-70°C), the methanol/oil molar ratio (3:1 to 7:1), the reaction time (40-100 min), and the catalyst mass (0.5-1.5%). The optimal conditions to achieve a maximum yield of 96.7% were established as follows: methanol as the alcohol, potassium hydroxide (KOH) as the catalyst at a concentration of 1%, a 5:1 molar ratio, a temperature of 60°C, and a reaction time of 80 minutes. The physicochemical analyses of the produced biodiesel showed good compliance with international standards, notably with a pH of 6.5, a density of 0.887 g/mL, and an acid value of 0.39 mg KOH/g. Analysis by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) confirmed the successful conversion of triglycerides into methyl esters. This work demonstrates the technical feasibility of valorizing UCO into a quality biofuel, offering a sustainable pathway for waste management.

Keywords: Biodiesel, Used cooking oil (UCO), Transesterification, Optimization, KOH, Methanol.

الملخص

تهدف هذه الدراسة إلى تحسين إنتاج البيوديزل انطلاقاً من الزيوت المستعملة في الطهي (HCU) عبر عملية الترمسترة (Transestérification). تم إجراء تحسين لكل متغير على حدة من خلال تقييم تأثير نوع الكحول (الميثانول/الإيثانول)، ونوع المحفز (KOH/NaOH)، ودرجة حرارة التفاعل (من 50 إلى 70 درجة مئوية)، والنسبة المولية بين الميثانول والزيت (من 1/3 إلى 1/7)، ومدة التفاعل (من 40 إلى 100 دقيقة)، وكتلة المحفز (من 0.5% إلى 1.5%). تم تحديد الشروط المثلى لتحقيق مردود أقصى قدره 96.7% كما يلي: استخدام الميثانول ككحول، وهيدروكسيد البوتاسيوم (KOH) كمحفز بتركيز 1%، ونسبة مولية 1/5، ودرجة حرارة 60 درجة مئوية، ومدة تفاعل 80 دقيقة. أظهرت التحاليل الفيزيائية-الكيميائية للبيوديزل المنتج تطابقاً جيداً مع المعايير الدولية، لا سيما من حيث درجة الحموضة (pH) البالغة 6.5، والكثافة البالغة 0.887 غ/مل، ومؤشر الحمضية بمقدار 0.39 ملغ KOH/غ. كما أكدت تحاليل مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR) نجاح تحويل ثلاثي الغليسريدات إلى إستر ميثيلي. وتُظهر هذه الأعمال الجدى التقنية لتنمين الزيوت المستعملة وتحويلها إلى وقود حيوي عالي الجودة، مما يوفّر مساراً مستداماً لإدارة النفايات.

كلمات مفتاحية: بيوديزل، زيوت الطهي المستعملة (HCU)، الترمسترة، تحسين، KOH، ميثانول.

Table des matières

Résumé

Table des matières	<i>i</i>
Liste des Tableaux	<i>iii</i>
Liste des Figures	<i>v</i>
Liste des Abréviations	<i>vi</i>

Introduction Générale 01

Chapitre I. Revue de la littérature

I.1. Introduction	03
I.2. Biodiesel	03
I.3. Applications du biodiesel	07
I.4. Matières premières pour la production de biodiesel	08
I.4.1 Alcool	11
I.5. Huile de cuisson usagée comme matière première pour la production de biodiesel	12
I.6. Technologies de production du biodiesel	15
I.6.1. Transestérification dans la production de biodiesel	17
I.7. Facteurs influençant la production de biodiesel	19
I.7.1. Effet de la température sur la production de biodiesel	19
I.7.2. Effet de la teneur en eau et des acides gras libres	19
I.7.3. Rapport molaire alcool/huile	20
I.7.4. Effet du catalyseur	21
I.8. Catalyse dans la production de biodiesel	21
I.8.1. Catalyse homogène	24
I.8.1.1. Catalyse Basique Homogène	25
I.9. Propriétés physiques et chimiques du biodiesel	28
I.9.1. Indice d'acide	28
I.9.2. Indice de cétane	28
I.9.3. Oxydation	29
I.9.4. Viscosité	29
I.9.5. Point d'éclair	29
I.9.6. Point de trouble	30
I.9.7. Point d'écoulement	30
I.9.8. Densité	30
I.9.9. Glycérol libre et total	30
I.8. Conclusion	31

Chapitre II. Matériels et Méthodes

II.1. Introduction	32
--------------------	----

II.2. Matériel et produits utilisés	32
II.3. Collecte et prétraitement de l'HCU	32
II.3.1. Collecte de l'HCU	32
II.3.2. Prétraitement de l'HCU	33
II.4. Protocole de transestérification pour la production de biodiesel	34
II.4.1. Processus de transestérification	34
II.4.2. Purification de biodiesel	36
II.4.3. Calcul de Rendement	38
II.4.4. Paramètres d'Optimisation	38
II.4.5. Récupération du Méthanol	39
II.5. Caractérisation physico-chimique du Biodiesel	40
II.5.1. Mesure du pH	40
II.5.2. Détermination de la densité	41
II.5.3. Indice de Réfraction	42
II.5.4. Détermination de la viscosité	43
II.5.5. Détermination de l'indice d'acide	45
II.5.6. Test de la flamme	46
II.5.7. Analyse FTIR	47
II.5. Conclusion	47

Chapitre III. Résultats et discussion

III.1. Introduction	48
III.2. Optimisation de la réaction de transestérification	48
III.2.1. Effet de la nature d'alcool	48
III.2.2. Effet de la nature du catalyseur	49
III.2.3. Effet de la température	50
III.2.4. Effet du Rapport molaire alcool/huile	51
III.2.5. Effet du temps de la réaction	52
III.2.6. Effet de la masse du catalyseur	53
III.3. Analyses physico-chimiques du biodiesel	55
III.4. Récupération du méthanol	58
III.5. Comparaison des résultats avec la littérature	58
III.4. Conclusion	59

Conclusion et perspectives 60

Références 62

Liste des tableaux

Chapitre I. Revue de la littérature

Tableau I.1. Opportunités et défis associés à la production et à l'utilisation du biodiesel

Tableau I.2. Composition en acides gras des huiles de cuisson usagées

Tableau I.3. Propriétés des échantillons d'huile de cuisson usagée.

Tableau I.4. Technologies de production du biodiesel

Tableau I.5. Diverses méthodes de transestérification pour la production de biodiesel à partir d'huiles et de graisses usagées

Tableau I.6. Exemples de catalyseurs basiques homogènes utilisés dans la production de biodiesel.

Tableau I.7. Spécifications ASTM et EN pour le biodiesel

Chapitre II. Matériels et Méthodes

Tableau I.1. Matériel et produits

Tableau II.2. Les variations des paramètres appropriés pour optimiser la réaction de transestérification méthanoïque catalysée.

Chapitre III. Résultats et discussion

Tableau III.1. Les conditions optimales pour la production de biodiesel

Tableau III.2. Résumé des paramètres physico-chimiques du biodiesel.

Tableau III.3. Résultats du méthanol récupéré.

Tableau III.4. Résumé comparatif des conditions de production de biodiesel et des rendements obtenus par rapport à d'autres études publiées.

Liste des figures

Chapitre I. Revue de la littérature
Figure I.1. Distribution mondiale de la production de biodiesel en 2021
Figure I.2. Distribution mondiale de la consommation de biodiesel en 2021
Figure I.3. Applications du biodiesel dans différents secteurs
Figure 1.4. Matières premières pour la production de biodiesel
Figure 1.5. Réaction de transestérification : (a) équation générale ; (b) trois réactions consécutives et réversibles
Figure I.6. Mécanisme de la réaction d'alcoolyse catalysée par une base
Figure I.7. Mécanisme de la réaction d'alcoolyse catalysée par un acide
Figure I.8. Schéma du processus de production de biodiesel utilisant des catalyseurs homogènes

Chapitre II. Matériels et Méthodes
Figure II.1. Comparaison d'huiles : a) Huile neuve Elio (témoin) ; b) HCU
Figure II.2. Les étapes de prétraitement de HCU.
Figure II.3. Dispositif expérimental utilisé pour le processus de transestérification.
Figure II.4. Séparation des phases glycérol et biodiesel.
Figure II.5. Lavage du biodiesel : a) avant séparation et b) après séparation.
Figure II.6. Purification de biodiesel par lavage à sec : a) mélange biodiesel-charbon actif et b) filtration.

Figure II.7. Montages de distillation simple.
Figure II.8. Mesure du pH à l'aide d'un papier pH.
Figure II.9. Mesure de la densité par pycnomètre : a) Pycnomètre vide, b) Pycnomètre rempli d'eau et c) Pycnomètre rempli de biodiesel.
Figure II.10. Indice de Réfraction : a) Réfractomètre et b) Résultat de l'indice de réfraction.
Figure II.11. Principe de détermination de viscosité par la méthode de chute de bille
Figure II.12. Détermination de l'indice d'acidité par titrage colorimétrique : a) Avant l'équivalence et b) Après l'équivalence.
Figure II.13. Spectromètre FTIR-8400.

Chapitre III. Résultats et discussion
Figure III.1. Effet de la nature d'alcool sur le rendement de la réaction de transestérification
Figure III.2. Effet de la nature du catalyseur sur le rendement de la réaction de transestérification.
Figure III.3. Effet de la température sur le rendement de la réaction de transestérification.
Figure III.4. Effet du Rapport molaire alcool/huile sur le rendement de la réaction de transestérification.
Figure III.5. Effet du temps de la réaction sur le rendement de la réaction de transestérification.
Figure III.6. Effet de la masse du catalyseur sur le rendement de la réaction de transestérification.
Figure III.7. Test de la flamme.
Figure III.8. Comparaison entre les spectres FTIR du biodiesel et HCU.

Liste des abréviations

AGL :	Acides Gras Libres
GES :	Gaz à Effet de Serre
HCU :	Huile de Cuisson Usagée
HV :	Huile Végétale
HNC	Huiles Non Comestibles
IR :	Infrarouge
R (%) :	Rendement
tR_a :	Temps de réaction
FTIR :	Infrarouge a Transformée de Fourier
MeOH :	alcool méthylique (Méthanol)
n_T^d :	Indice de réfraction
BD :	Biodiesel
I_A :	Indice d'acide
pH :	Potentiel d'Hydrogène
ASTM:	American Society for Testing and Materials
ISO:	Organisation Internationale de normalisation
EN :	Norme européenne

Introduction Générale

Introduction Générale

La croissance démographique et le développement industriel à l'échelle mondiale ont entraîné une augmentation exponentielle de la demande énergétique. Actuellement, cette demande est majoritairement satisfaite par les combustibles fossiles, dont la combustion massive est la principale cause de graves problèmes environnementaux, tels que le réchauffement climatique et la pollution de l'air, comme le souligne le Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat [1]. Face à l'épuisement progressif de ces ressources et à l'urgence climatique, la recherche de sources d'énergie alternatives est devenue une priorité absolue. Parmi les alternatives les plus prometteuses, les biocarburants se positionnent comme une solution durable, le biodiesel étant l'un des candidats les plus étudiés depuis la fin du XXe siècle [2].

Le biodiesel, défini comme un mélange d'esters mono-alkyliques dérivés de lipides renouvelables, est une alternative réaliste au gazole d'origine fossile [3]. Il présente de nombreux avantages : il est renouvelable, biodégradable et sa combustion génère généralement moins d'émissions polluantes [4]. Cependant, la production de biodiesel de première génération, issue d'huiles végétales comestibles, a soulevé des controverses éthiques et économiques liées à la compétition avec la production alimentaire, un problème connu sous le nom de "le débat nourriture contre carburant" [5]. Pour surmonter ces obstacles, la recherche s'est orientée vers des matières premières de deuxième et troisième générations, notamment les huiles non comestibles et les déchets graisseux.

Dans cette optique, les huiles de cuisson usagées (HCU) représentent une matière première de choix : elles sont peu coûteuses, abondantes et leur utilisation permet de résoudre un problème de gestion des déchets tout en produisant de l'énergie [6]. La valorisation des HCU en biodiesel transforme un déchet polluant en une ressource, ce qui améliore considérablement la viabilité économique du procédé par rapport à l'utilisation d'huiles vierges [7]. L'état actuel de la recherche continue de perfectionner les techniques de conversion de ces huiles pour en maximiser l'efficacité [8].

La méthode la plus établie pour cette conversion est la réaction de transestérification. Ce processus chimique, largement décrit dans la littérature fondamentale [2], consiste à faire réagir les triglycérides de l'huile avec un alcool à chaîne courte, en présence d'un catalyseur, pour produire du biodiesel et du glycérol. L'efficacité de cette réaction est fortement dépendante de plusieurs paramètres critiques, notamment la nature et la concentration du catalyseur, le rapport

molaire alcool/huile, la température et le temps de réaction. Comme l'ont démontré de nombreuses études, une optimisation rigoureuse de ces conditions est indispensable pour atteindre des rendements élevés et assurer la qualité du produit final [9].

Dans ce contexte, la présente étude se concentre sur l'optimisation des paramètres de la réaction de transestérification des huiles de cuisson usagées collectées localement. L'objectif est de déterminer les conditions opératoires optimales permettant d'atteindre le plus haut rendement de conversion en biodiesel, contribuant ainsi au développement d'une filière de production de biocarburant durable et économiquement viable.

Afin de présenter notre démarche de manière claire et structurée, ce mémoire s'articule autour de trois chapitres :

- **Le Chapitre I : Revue de la littérature**, qui établit le cadre théorique de l'étude. Il aborde le contexte énergétique, les généralités sur les biocarburants, et détaille le processus de production de biodiesel par transestérification, en insistant sur les matières premières, les catalyseurs et les paramètres réactionnels clés.
- **Le Chapitre II : Matériel et méthodes**, qui décrit la partie expérimentale de notre travail. Il présente en détail les produits chimiques et les huiles de cuisson usagées utilisés, le matériel expérimental, ainsi que le protocole suivi pour la synthèse, la purification et les différentes techniques d'analyse du biodiesel produit.
- **Le Chapitre III : Résultats et discussion**, qui constitue le cœur de notre contribution. Ce chapitre expose l'ensemble des données obtenues lors de l'optimisation du procédé, analyse l'influence de chaque paramètre sur le rendement de la réaction, et interprète les caractéristiques physico-chimiques et spectroscopiques du biodiesel final, en les comparant aux normes et aux données de la littérature.

Ce travail se termine par une conclusion générale récapitulant les principaux apports de l'étude. Cette section ouvre également sur des perspectives suggérant des pistes pour de futures recherches.

Chapitre I

Revue de la littérature

I.1. Introduction

La crise énergétique des années 1970 a suscité un intérêt accru pour le biodiesel en tant que carburant alternatif, ce qui a conduit à de nombreuses recherches sur sa production [10, 11]. Parmi les différentes méthodes explorées, la transestérification s'est imposée comme la plus couramment utilisée pour convertir les huiles végétales et les graisses animales en biodiesel [12]. Bien que plus de 350 plantes oléagineuses soient considérées comme des sources potentielles, seules certaines sont exploitées en fonction de leur rendement et des conditions climatiques locales [11]. L'utilisation d'huiles végétales usagées a émergé comme une alternative économique pertinente, en particulier grâce à leur coût réduit par rapport aux huiles vierges [13, 14], contribuant ainsi à pallier le coût élevé de production du biodiesel [15]. Toutefois, la forte teneur en acides gras libres et en eau de ces huiles nécessite des adaptations du procédé de transestérification, afin de surmonter les contraintes techniques associées.

I.2. Biodiesel

Le biodiesel a récemment gagné en attrait en raison de sa production à partir de sources renouvelables [16]. Sa composition est typiquement constituée de chaînes carbonées allant de 14 à 24 atomes de carbone (C_{14-24}) et peut être globalement représentée par la formule $C_{15-25}H_{28-48}O_2$ [17]. Afin de produire un biodiesel de haute qualité à faible coût, les chercheurs explorent diverses méthodes avancées pour les réactions de transestérification. Ces approches visent à réduire le temps de réaction, les quantités d'alcool et de catalyseur nécessaires, ainsi que les températures de réaction. Parmi celles-ci, on distingue notamment le procédé discontinu (batch), le procédé à l'alcool supercritique, les méthodes par irradiation micro-ondes et l'utilisation des ultrasons [18-20]. Ces procédés sont expliqués comme suit :

- **Procédé discontinu (batch) :** Ce procédé permet la production de biodiesel en mode continu, semi-continu ou discontinu, ce qui réduit considérablement le temps de production et augmente le volume de production. Cependant, ce procédé nécessite généralement des contrôles de processus complexes et une surveillance en temps réel de la qualité du produit, ce qui peut avoir pour effet d'augmenter la teneur en glycérol dans la phase ester [20].
- **Procédé à l'alcool supercritique :** Les réactions de transestérification réalisées dans des conditions supercritiques peuvent être complétées en quelques minutes. Ce procédé est avantageux car il ne présente aucune limitation de transfert de masse interphase sur le taux de réaction, et l'alcool agit non seulement comme un réactif mais aussi comme un catalyseur acide. Cependant, l'inconvénient majeur de ce procédé réside dans le coût élevé

des équipements, rendu nécessaire par les températures et les pressions extrêmes impliquées. Ces conditions rendent le procédé à l'alcool supercritique actuellement non viable pour une application industrielle à grande échelle [20].

- **Irradiation par micro-ondes :** L'utilisation de ce procédé offre divers avantages : un temps de réaction court, un faible rapport molaire méthanol/huile, une réduction drastique de la quantité de sous-produits et de la consommation d'énergie, ainsi qu'une amélioration du rendement du produit. Cependant, la limitation la plus significative de ce procédé réside dans la profondeur de pénétration du rayonnement micro-onde dans le matériau absorbant [20].
- **Ultrasons :** Ce procédé utilise des ondes sonores pour comprimer et dilater l'espacement moléculaire du milieu qu'elles traversent. Il est reconnu pour ses multiples avantages, tels qu'une augmentation de la vitesse et du rendement des réactions chimiques, un temps de réaction court et une consommation d'énergie inférieure à celle de la méthode d'agitation mécanique conventionnelle. Cependant, la limitation la plus significative de ce procédé est l'émulsification causée par les bulles de cavitation [20].

Au cours de la dernière décennie, la production de biodiesel a enregistré une augmentation d'environ 4 à 14 %, ce qui constitue un avantage économique en raison de sa demande croissante [21]. La Figure I.1 présente la répartition de la production mondiale de biodiesel par zone géographique en 2021, s'élevant à 42,7 milliards de litres [22]. Il ressort de figure I.1 que l'Europe produit le pourcentage le plus élevé de biodiesel (34 %) à l'échelle mondiale. Les prévisions indiquent que la production de biodiesel devrait passer de 50 milliards de litres en 2023 à 52,5 milliards de litres en 2027 [23].

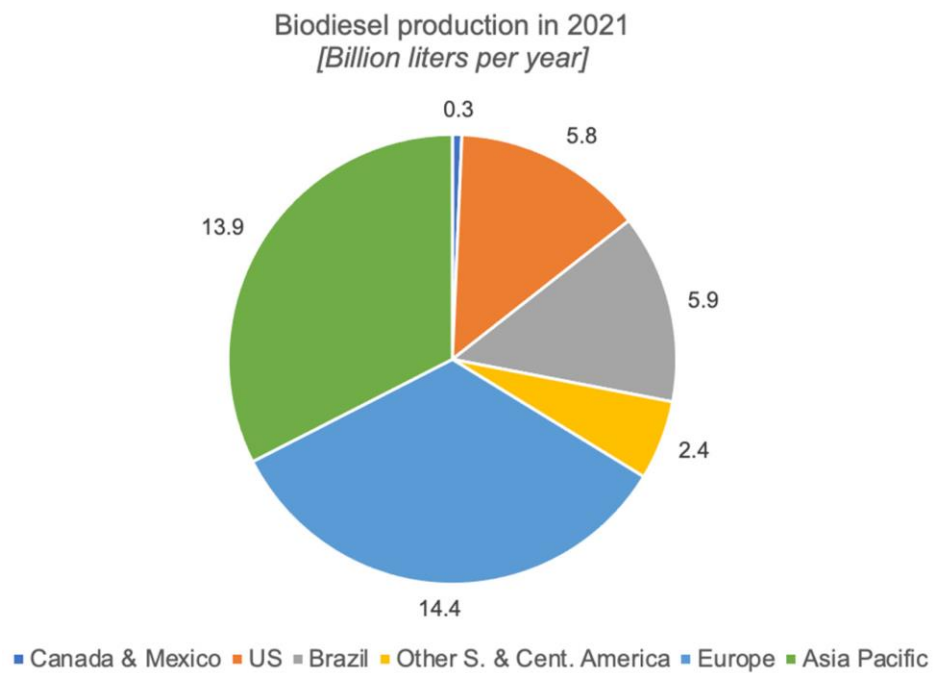


Figure I.1. Distribution mondiale de la production de biodiesel en 2021 [22].

Cependant, la production de ce biocarburant ne parvient toujours pas à satisfaire sa demande dans plusieurs pays, principalement en raison de son coût de production, qui découle à 60-80% du coût de la matière première lipidique [24, 25]. La Figure I.2 présente la consommation mondiale de biodiesel en 2021, qui s'est élevée à 45,6 milliards de litres [22]. Il n'est pas surprenant que le pourcentage de consommation le plus élevé se situe également en Europe (35 %), tandis que le Canada et le Mexique comptent parmi les plus faibles consommateurs (1,4 %).

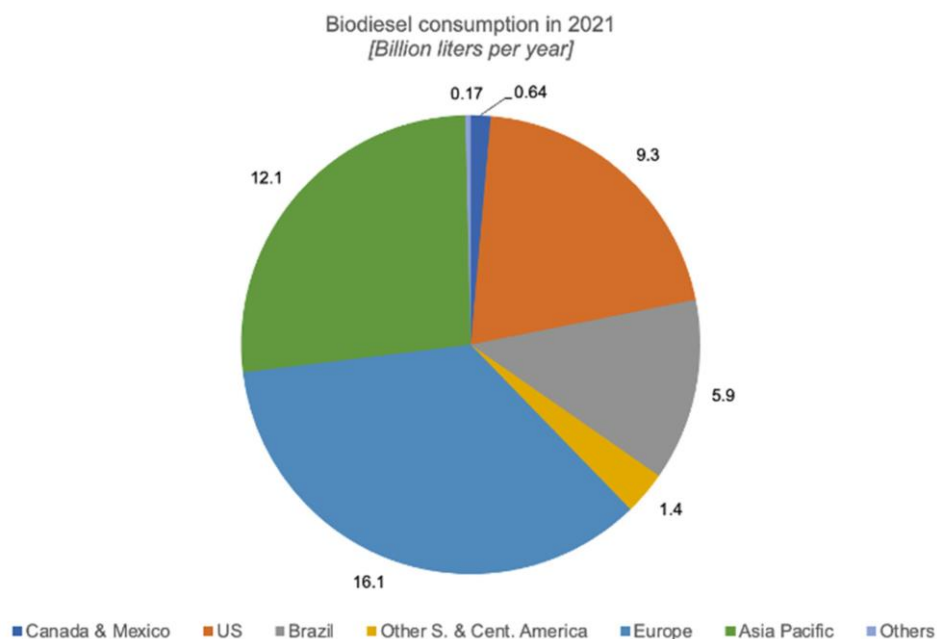


Figure I.2. Distribution mondiale de la consommation de biodiesel en 2021 [22].

Actuellement, le biodiesel est commercialisé sous divers mélanges standardisés qui varient selon les régions et les applications [17] :

- **B100 (100 % biodiesel)** : Le biodiesel pur est rarement utilisé dans les moteurs non modifiés en raison de problèmes de compatibilité avec les joints en caoutchouc, les garnitures et les composants du système de carburant. Il est principalement employé dans des environnements de flottes contrôlées ou des applications de niche avec des moteurs spécialement adaptés.
- **B20 (20 % biodiesel)** : Largement adopté dans les opérations de flottes, particulièrement aux États-Unis. Il offre un équilibre entre la réduction des émissions et la compatibilité moteur. Les mélanges au-delà du B20 (par exemple, B30) sont rares et généralement limités à des cas spécialisés.
- **B5–B7 (5–7 % biodiesel)** : Parmi les mélanges les plus couramment utilisés à l'échelle mondiale, notamment en Europe (selon la norme EN 590) et dans certaines parties de l'Asie. Ces mélanges sont compatibles avec la plupart des moteurs diesel et des infrastructures, ne nécessitant aucune modification.
- **B2 (2 % biodiesel)** : Souvent utilisé comme agent de lubrification dans le diesel à très faible teneur en soufre (ULSD), en particulier en Amérique du Nord et dans certaines parties de l'Asie, où l'élimination du soufre a réduit les propriétés lubrifiantes naturelles.

Généralement, le biodiesel est composé de cinq esters méthyliques saturés et insaturés principaux, dont la nature dépend du type d'huile utilisée : 1) le palmitate de méthyle ($C_{17}H_{34}O_2$) ; 2) le stéarate de méthyle ($C_{19}H_{36}O_2$) ; 3) l'oléate de méthyle ($C_{19}H_{34}O_2$) ; 4) le linoléate de méthyle ($C_{19}H_{30}O_2$) ; et 5) le linoléate de méthyle ($C_{19}H_{30}O_2$) [26, 27]. Les biodiesels présentant des niveaux élevés d'oléate de méthyle (un acide gras monoinsaturé) possèdent d'excellentes caractéristiques en termes de qualité d'allumage, de stabilité du carburant et de propriétés d'écoulement à basse température [28]. Diverses études sur les propriétés de caractérisation du biodiesel ont suggéré que la présence d'une composition en acides gras interfère avec les propriétés du carburant et la qualité du biodiesel, telles que les propriétés d'écoulement à froid (point de trouble et point d'écoulement), l'indice de cétane et la stabilité à l'oxydation [17, 28]. Généralement, les chaînes saturées augmentent le point de trouble, l'indice de cétane et la stabilité de l'ester méthylique en raison de l'absence de double liaison [28].

Bien que le biodiesel ait démontré un certain nombre de caractéristiques et d'applications prometteuses, son application est néanmoins confrontée à certaines contraintes (Tableau I.1).

Tableau I.1. Opportunités et défis associés à la production et à l'utilisation du biodiesel [17]

Avantages (opportunités)	Inconvénients (défis)
- Réduit l'impact environnemental des déchets. - Sans soufre et sans composés aromatiques, réduisant la toxicité de l'air. - Réduit les émissions nettes de dioxyde de carbone de 78 %. - Biodégradable, renouvelable, économiquement réalisable, avec une lubrification élevée. - Miscible, insoluble dans l'eau, stockage sûr, ininflammable. - Compatible avec les modèles de moteurs existants.	- Stabilité à l'oxydation plus élevée que celle du diesel pétrolier. - Volatilité plus faible entraînant des dépôts dans le moteur. - Contenu énergétique inférieur de 12 % à celui du diesel. - Émissions d'oxydes d'azote (NOx) plus élevées, prix plus élevé, viscosité plus élevée.

I.3. Applications du biodiesel

Le biodiesel a trouvé des applications dans un large éventail de secteurs industriels, témoignant de sa polyvalence et de ses performances énergétiques. Il est notamment utilisé dans le transport routier, en particulier pour les autobus, ainsi que dans le transport ferroviaire. Il est également employé dans la navigation commerciale, à bord de navires à vapeur, ainsi que pour l'alimentation de poids lourds. Dans le domaine de la production d'énergie, le biodiesel sert de carburant pour les groupes électrogènes, et alimente diverses machines agricoles. En outre, il est utilisé comme huile de chauffage dans les chaudières domestiques et commerciales, et plus récemment, dans certaines applications aéronautiques. Ces nombreuses applications, représentées dans la Figure I.3, soulignent l'intérêt croissant porté au biodiesel en tant qu'alternative énergétique durable, notamment en raison de ses avantages environnementaux et techniques par rapport aux combustibles fossiles [29].

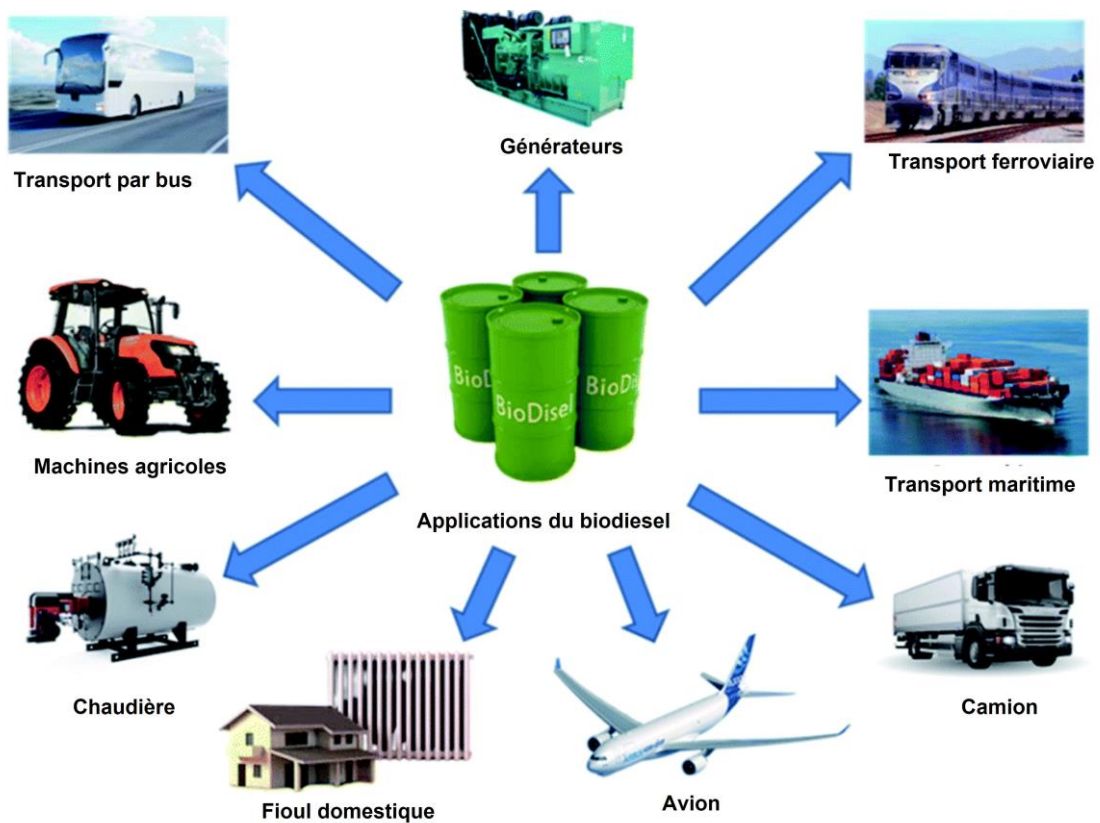


Figure I.3. Applications du biodiesel dans différents secteurs [29].

I.4. Matières premières pour la production de biodiesel

La Figure I.4 illustre les matières premières à partir desquelles ce biocarburant peut être produit. De plus, le contexte de leur utilisation sera discuté.



Figure I.4. Matières premières pour la production de biodiesel [30].

- **Huiles comestibles** : Cette matière première est utilisée et étudiée depuis plusieurs décennies, principalement en raison de sa pureté. Néanmoins, son utilisation est actuellement l'objet d'une vive controverse, due principalement au dilemme éthique découlant de sa valeur nutritionnelle sur le marché. De plus, le recours à ce type de matière première augmente le coût de production du biodiesel. Parmi les huiles raffinées les plus couramment employées figurent celles de soja, d'arachide, de maïs et de tournesol [31].
- **Huiles non comestibles** : La nécessité de découvrir des matières premières à faible coût qui ne concurrencent pas le marché alimentaire a conduit à diverses investigations pour la production de biodiesel à partir d'huiles non comestibles et d'huiles réutilisables. Les HNC ont montré une réduction des coûts de production du biodiesel et sont très disponibles dans plusieurs régions du monde. Dans différentes régions du globe (principalement en Afrique et en Asie), diverses espèces végétales sont connues pour avoir une teneur en huile de ≥ 20 % dans leurs graines, ce qui en fait des sources potentielles d'huiles comestibles. Cependant, le principal inconvénient de l'utilisation des HNE comme matière première provient de leur teneur élevée en acides gras libres (AGL), car elles saponifieraient au contact d'un catalyseur basique. Pour obtenir un biodiesel de haute qualité à partir de cette matière première, il est nécessaire d'effectuer une estérification avant la réaction de transestérification. Cependant, la réalisation de deux processus augmente considérablement le coût final de production du biodiesel. Parmi les huiles non comestibles utilisées pour obtenir du biodiesel figurent : *Jatropha curcas*, *Croton megalocarpus*, *Ricinus communis*, *Cerbera odollam*, *Celastrus paniculatus*, *Lepidium perfoliatum* Linn, *Ailanthus altissima* (Mill.), *Capparis spinosa* L., *Calophyllum inophyllum*, *Carthamus lanatus* L., le neem, le jojoba, les graines de dattes, l'huile de palmiste, les graines de néflier, le karanja et le mahua. Contrairement à ces huiles, il en existe d'autres, comme celle issue des graines de *Raphanus raphanistrum* L., qui est facile à cultiver et dont la teneur en AGL de l'huile est très faible, ce qui permet de réaliser la réaction de transestérification en une seule étape, résolvant ainsi les inconvénients susmentionnés [31].
- **Graisses animales** : Cette matière première est disponible en grandes quantités et provient généralement des déchets générés par les abattoirs ou les industries de transformation alimentaire. Ce résidu est considéré comme une matière première économiquement viable, étant principalement utilisée en Europe, aux États-Unis et au Brésil, où elle est classée comme la 2^e matière première la plus employée pour la production de biodiesel. Comme pour les huiles réutilisables et les huiles non comestibles, les GA présentent des teneurs élevées en acides gras (5 à 40 %). Par conséquent, il est nécessaire d'utiliser un catalyseur

capable de gérer ces fortes teneurs en acides gras ou un processus en deux étapes (estérification et transestérification) pour obtenir un biodiesel de qualité commerciale. Parmi les graisses animales les plus couramment utilisées figurent la graisse de poulet, le saindoux, le suif (de mouton ou de bœuf) et les mélanges de tous les éléments précités [31].

- **Huile de cuisson usagée (HCU) ou Huile alimentaire usagée (HAU) :** L'utilisation de cette matière première permet une réduction de 70 à 80 % du coût de production du biodiesel, en plus d'être très disponible. Cette matière première lipidique peut être considérée comme une option viable, principalement parce qu'il s'agit d'un déchet sans valeur nutritionnelle généré par les restaurants, les ménages et les industries de transformation alimentaire. Les HCU peuvent être classées comme une combinaison de triglycérides et d'acides gras libres ayant subi des changements physicochimiques, qui se produisent lorsque les huiles sont soumises à des températures et une humidité élevée pour la préparation des aliments. L'utilisation des HCU pour l'obtention de biodiesel présente un double avantage : économiquement, elle permet une diminution du coût de production et, sur le plan environnemental, elle contribue à réduire la contamination des plans d'eau et des sols due à leur élimination incorrecte. Pour obtenir du biodiesel à partir des HCU, il est nécessaire de réaliser trois étapes : le prétraitement, la réaction de transestérification et la purification du biodiesel [31].

Récemment, d'autres matières premières non conventionnelles pour la production de biodiesel ont commencé à gagner en pertinence, telles que celles obtenues à partir de la production de café instantané (marc de café usagé, MCU) ou de la graisse dérivée de la biomasse d'insectes (larves de mouche soldat noire, *H. illucens*, MSN). À l'échelle mondiale, on estime que 60 millions de tonnes de marc de café usagé (MCU) sont générées. Ce résidu de café contient une quantité élevée de graisse (10 à 20 %), et de ce pourcentage, 80 à 90 % sont des glycérides, ce qui en fait une matière première potentielle pour produire du biodiesel. Avec l'huile de MCU, des rendements en biodiesel de 97,11 à 97,18 % ont été atteints. Les insectes ont une teneur élevée en graisses (34 à 58 %) comparativement aux huiles végétales, dont la teneur varie de 15 à 46 %. Pour cette raison, les graisses dérivées d'insectes suscitent un intérêt croissant pour la production de biodiesel. Parmi les insectes qui ont été étudiés figurent les coléoptères ténébrionidés, les mouches bleues, les mouches à viande, les mouches domestiques, les mouches soldat noires et les supervers. Récemment, la larve de la mouche soldat noire *H. illucens* (LMSN) est celle qui a généré le plus d'attentes car elle possède une quantité élevée de graisse (50 %), qui peut varier en fonction du régime alimentaire des LMSN ; rapportant des pourcentages importants d'acides gras : acide

laurique (47,47 %), acide oléique (41,90 %) et acide palmitique (39,83 %). Diverses méthodes ont été utilisées pour obtenir du biodiesel à partir des MSN : estérification catalysée par un acide suivie d'une transestérification catalysée par une base alcaline; catalyse enzymatique (Novozym 435), transestérification directe (l'extraction des lipides et la transestérification sont effectuées en une seule étape), et transestérification non catalytique (sans extraction des lipides, conversion directe du biodiesel à partir de LMSN séchées). En fonction du processus d'obtention du biodiesel et du régime alimentaire des LMSN, le rendement en biodiesel varie de 90 à 98 % [31].

I.4.1 Alcool

L'alcool est l'une des matières premières de la production de biodiesel. Il est utilisé dans la transestérification afin de déplacer l'équilibre de la réaction vers les produits. Un excès d'alcool est généralement adopté dans la production de biodiesel pour garantir une conversion complète de l'huile en biodiesel en un court laps de temps. Un taux de conversion de 98 % peut être atteint avec un rapport alcool/huile de 6:1 pour une réaction catalysée par un alcali. Cependant, l'utilisation d'un excès d'alcool augmente la polarité du mélange réactionnel, ce qui accroît la solubilité du glycérol dans la phase ester. Cela favorise une réaction inverse entre le glycérol et l'ester, entraînant une réduction du rendement en ester [20].

Il existe différents types d'alcools utilisés dans la production de biodiesel : le méthanol, l'éthanol, le butanol, le propanol et l'alcool amylique. Le type d'alcool employé dans la transestérification affecte la performance de la réaction. Généralement, les alcools utilisés dans la transestérification pour la production de biodiesel sont le méthanol et l'éthanol, choisis en fonction de leur coût et de leurs propriétés. Cependant, le méthanol, qui est normalement obtenu à partir du pétrole, est l'alcool le plus couramment employé en transestérification en raison de son avantage économique, de sa faible viscosité et de son faible poids moléculaire (32,04 g/mol). Il nécessite moins de temps de réaction et présente une haute performance. Le méthanol est actuellement produit à partir de sources fossiles non renouvelables telles que le gaz naturel. De plus, il présente une faible solubilité et une immiscibilité, ce qui est désigné comme une limitation du transfert de masse. Certains chercheurs ont utilisé l'acétate de méthyle comme substitut du méthanol, produisant de la triacétine comme sous-produit au lieu de glycérol, principalement en présence d'une enzyme ou dans des conditions supercritiques. Ce solvant, cependant, n'est pas fréquemment utilisé avec des catalyseurs naturels ou chimiques. Par conséquent, le méthanol demeure un alcool approprié pour le processus de transestérification [20].

L'éthanol est une source alternative produite à partir de ressources renouvelables, puisque 60 % de la production mondiale actuelle d'éthanol provient de matières premières issues de cultures sucrières. L'éthanol est moins toxique car il peut être facilement produit à partir de sources renouvelables par fermentation. Cependant, l'inconvénient de l'éthanol réside dans la faible réactivité de l'éthoxyde par rapport au méthanol. De plus, l'éthanol est plus difficile à récupérer du processus, ce qui rend la séparation et la purification de l'ester éthylique plus compliquées. Cela nécessite davantage d'énergie et un temps de réaction plus long. La performance de l'ester éthylique produit est inférieure à celle de l'ester méthylique ; par conséquent, il n'est pas rentable.

Le coût de l'éthanol dépend de sa matière première (canne à sucre, herbe à éléphant, écorces d'orange et moût de bière, par exemple) [20].

1.5. Huile de cuisson usagée comme matière première pour la production de biodiesel

Depuis 2014, les principaux pays exportateurs d'huiles de cuisson usagées (HCU) vers l'Union Européenne ont vu leurs volumes augmenter, il s'agit principalement de la Chine, de l'Indonésie, de la Malaisie, de la Russie, des États-Unis et de l'Arabie Saoudite [32]. En 2019, les HCU représentaient la deuxième matière première la plus importante, ce qui correspond à 21 % de l'approvisionnement total pour la production de biodiesel. Au sein de l'Union Européenne, les plus grands producteurs de biodiesel étaient l'Allemagne, les Pays-Bas, le Portugal, le Royaume-Uni, l'Espagne et l'Autriche, représentant 90 % de l'utilisation des HCU. Cependant, en 2020, la collecte des HCU a diminué pendant la pandémie de COVID-19, de nombreux pays de l'UE ayant fermé ou restreint les services de restauration [33].

Selon Claeys et al. [34], près d'un cinquième de tous les biocarburants européens sont fabriqués à partir d'huiles de cuisson usagées (HCU), lesquelles ont également connu la croissance la plus élevée par rapport à toutes les autres matières premières diesel à base de biomasse en Europe et en Amérique du Nord ces dernières années. À l'échelle mondiale, 6,6 millions de tonnes de biocarburant à base de HCU ont été consommées en 2021, ce qui représente 5 % du marché total des biocarburants [35]. La taille du marché mondial des HCU était de 6,1 milliards de dollars en 2022 et devrait atteindre 8,9 milliards de dollars d'ici 2028, enregistrant un taux de croissance annuel composé (TCAC) de 6,3 % de 2023 à 2028 [35].

Compte tenu des éléments susmentionnés, l'huile de cuisson usagée représente une alternative viable pour satisfaire la demande en biodiesel, en plus de contribuer à la gestion et à l'élimination appropriées de ce résidu. Ce processus s'inscrit dans la politique mondiale

d'établissement d'une économie circulaire ; de surcroît, grâce à l'utilisation de résidus comme matière première, les catégories d'impact environnemental sont positivement affectées.

Cependant, il est impératif de prendre en considération la qualité de l'huile de cuisson usagée (HCU), car la qualité du biodiesel obtenu en dépend. Durant le processus de friture, les huiles sont chauffées à des températures supérieures à 100 °C et peuvent être utilisées de manière répétée, ce qui entraîne une dégradation de la qualité de l'huile. En effet, au cours de ce processus, des réactions thermiques, hydrolytiques, oxydatives, de polymérisation et de craquage [36, 37] modifient chimiquement l'huile d'origine. Ces altérations modifient les propriétés des HCU, présentant une teneur plus élevée en acides gras libres (AGL), ce qui peut affecter la réaction de transestérification et favoriser la formation de savons (saponification) lorsque des catalyseurs basiques sont utilisés. D'autres propriétés affectées par le processus de friture sont la viscosité, la modification de la tension superficielle, le point d'éclair, la couleur et la teneur en humidité [38]. Pour cette raison, il est obligatoire de procéder à une caractérisation adéquate de l'huile de cuisson résiduelle afin de garantir que le biodiesel produit respecte les normes de qualité et contribue à l'atteinte des objectifs de développement durable. Le Tableau I.2 et le Tableau I.3 présentent respectivement la composition en acides gras et les propriétés de plusieurs échantillons de HCU. Comme on peut l'observer, la composition et les propriétés dépendent du type d'huile et de sa manipulation.

Tableau I.2. Composition en acides gras des huiles de cuisson usagées (HCU).

Type d'acide gras	% [39] ^a	% [40] ^b	% [40] ^c	% [41] ^d	% [42] ^e	% [43] ^f	% [44] ^g	% [45] ^h
Laurique (C12:0)	0.03	-	-	-	-	-	-	-
Myristique (C14:0)	0.16	-	-	0.77	-	1.00	-	-
Palmitique (C16:0)	12.03	0.36	5.98	31.88	11.00	39.00	8.48	18.14
Palmitoléique (C16:1)	0.17	-	-	-	-	-	-	-
Margaric (C17:0)	0.12	-	-	-	-	-	-	-
Stéarique (C18:0)	4.40	-	-	6.45	4.00	4.50	2.73	4.73
Oléique (C18:1)	23.58	0.8	2.74	41.04	24.00	44.60	66.79	38.86
Linoléique (C18:2)	52.48	0.10	33.89	17.98	54.00	10.90	20.14	36.45
Arachidique (C20:0)	0.33	-	-	-	-	-	1.86	-
Linolénique (C18:3)	6.65	-	-	0.43	7.00	-	-	1.82
Érucique (C22:1)	-	0.26	-	-	-	-	-	-
Caprylique (C8:0)	-	-	-	-	-	-	-	-
Undécylrique (C11:0)	-	-	0.52	-	-	-	-	-
Autres	-	0.20	-	-	-	-	-	-

^a Huile usagée de l'industrie alimentaire locale à Toluca, Mexique. ^b Huile de tournesol usagée de restaurants (fish and chips) à Durban, Afrique du Sud. ^c Huile Sunfoil usagée de restaurants (frites) à Durban, Afrique du Sud. ^d Huile usagée de restaurants locaux à Bushehr, Iran. ^e Huile usagée de la cantine du Malaviya National Institute of Technology, Jaipur, Inde. ^f Huile usagée de source locale – Cafétéria UTP à Seri Iskandar, Perak. ^g Huile usagée d'un restaurant local à Mérida, Yucatán, Mexique. ^h Huile usagée d'un restaurant en Malaisie.

Tableau I.3. Propriétés des échantillons d'huile de cuisson usagée.

Propriétés des HCU	[36] ^a	[40] ^b	[40] ^c	[42] ^d	[43] ^e	[44] ^f	[47] ^g	[48] ^h
Indice d'acide (mg KOH/g)	0.31	2.29	1.44	1.2	2.04	7.06	2.8	2.7
Viscosité à 40 °C (mm²/s)	49.40	31.38	35.23	54.00	51.04	42.98	13.45	-
Teneur en eau (en % poids)	0.14	0.36	5.98	-	0.12	0.04	0.09	0.3

^a Huile usagée d'un restaurant à Toluca, Mexique. ^b Huile de tournesol usagée de restaurants (fish and chips) de Durban, Afrique du Sud. ^c Huile Sunfoil usagée de restaurants (frites) de Durban, Afrique du Sud. ^d Huile usagée de la cantine du Malaviya National Institute of Technology, Jaipur, Inde. ^e Huile usagée de source locale – Cafétéria UTP, Seri Iskandar, Perak. ^f Huile usagée d'un restaurant local à Mérida, Yucatán, Mexique. ^g Huile usagée d'activités domestiques, Suez, Égypte. ^h Huile usagée de fast-food.

Comme mentionné précédemment, les propriétés des huiles sont modifiées durant le processus de friture. Les acides gras saturés, tels que l'acide stéarique et l'acide palmitique, ainsi que les acides gras monoinsaturés, comme l'acide oléique, augmentent par rapport aux acides gras polyinsaturés, tel que l'acide linoléique [40]. Cela est important car le biodiesel obtenu à partir de matières premières riches en acides gras saturés ou monoinsaturés présente une meilleure résistance à l'oxydation. Les taux d'oxydation pour les acides gras (C₁₈) sont les suivants : linoléique > linoléique > oléique. Un taux d'oxydation élevé peut causer des dommages aux pompes à carburant et aux injecteurs [49].

I.6. Technologies de production du biodiesel

Il existe quatre méthodes principales pour produire du biodiesel à partir d'huiles végétales et de graisses animales [20] :

- **Utilisation directe et mélange (dilution) avec du carburant diesel** : Il s'agit principalement de diluer l'huile végétale avec du diesel afin de réduire la viscosité et d'améliorer la performance des moteurs.
- **Micro-émulsion (supercritique)** avec un solvant tel que le méthanol, l'éthanol ou d'autres alcools.
- **Craquage thermique (pyrolyse)** par la chaleur ou par la chaleur avec l'aide d'un catalyseur : Cette méthode est une décomposition thermique de matière organique en l'absence d'oxygène et en présence d'un catalyseur.
- **Transestérification**, également appelée alcoololyse, avec des alcools à chaîne courte en présence d'un catalyseur : Il s'agit d'un mélange d'huile, de catalyseur et d'alcool dans le but de réduire la viscosité de l'huile et de produire un biodiesel de haute qualité. C'est la

méthode la plus couramment utilisée et elle est considérée comme la meilleure parmi toutes les autres, en raison de sa faisabilité économique et de sa simplicité.

Le tableau I.4 présente une comparaison entre différentes approches de production de biodiesel, en mettant en évidence leurs avantages et inconvénients respectifs.

Tableau I.4. Technologies de production du biodiesel [50]

Méthodes	Avantages	Désavantages
Utilisation directe et mélange	Processus simple	Viscosité élevée, mauvaise volatilité, mauvaise stabilité.
pyrolyse	Propriétés de carburant plus proches du diesel, processus simple, pas de pollution.	Température élevée requise, équipement coûteux, faible pureté.
Micro-émulsion	Temps de réaction court, conversion élevée, bonne adaptabilité.	Nécessite une température et une pression élevées, coût d'équipement élevé, consommation d'énergie élevée.
Transestérification	Conversion élevée, adapté à la production industrialisée, efficacité, faible coût, simplicité.	Faible teneur en AGL (acides gras libres) et en eau requise lors de l'utilisation de catalyseurs homogènes et hétérogènes. Étapes de neutralisation et de lavage nécessaires pour les produits polluants avec formation de savon lorsque l'on utilise un catalyseur acide homogène.

I.6.1. Transestérification dans la production de biodiesel

Les carburants biodiesel sont généralement produits via un processus de transestérification [20]. C'est une méthode directe utilisée à partir d'huile végétale ou de graisse animale, en présence d'un catalyseur acide, basique ou enzymatique (Figure I.5).

La transestérification a été utilisée dès 1846 avec l'huile de ricin par éthanolyse, un processus ensuite lancé en Afrique du Sud en 1979. Ce processus consiste en la réaction de la graisse/huile (triglycérides) avec un alcool pour former des esters alkylés (biodiesel) et du glycérol brut (Figure I.5). Cette réaction ne se produit pas en l'absence de catalyseurs ou de conditions supercritiques. La réaction est réversible, ce qui rend difficile l'obtention d'une conversion à 100 %. Le processus de transestérification comprend trois étapes consécutives de réactions réversibles, produisant une molécule d'ester à chaque étape. Premièrement, la conversion des triglycérides (TG) en diglycérides (DG) a lieu, suivie par la conversion des diglycérides en monoglycérides (MG), et enfin, des monoglycérides en glycérol (Figure I.5) [20].

Plusieurs chercheurs ont rapporté différents types de mécanismes de transestérification. Les plus couramment utilisés sont la transestérification catalysée par une base et la transestérification catalysée par un acide [18, 51-53]. Généralement, le mécanisme de la transestérification catalysée par une base se déroule en quatre étapes. Premièrement, la base catalyse la réaction en retirant un proton de l'alcool, le rendant plus nucléophile (Figure I.6). Deuxièmement, un intermédiaire tétraédrique est généré par l'attaque nucléophile de l'alkoxyde sur le groupe carbonyle du triglycéride (Figure I.6). Troisièmement, l'ester alkylé et son anion correspondant de diglycéride sont formés. Et enfin, le catalyseur est déprotoné et régénère l'espèce active qui réagit avec une deuxième molécule d'alcool, démarrant un autre cycle catalytique (Figure I.6) [52].

Inversement, les acides forts catalysent la réaction en donnant un proton au groupe carbonyle pour le rendre plus électrophile (Figure I.7). La protonation du groupe carbonyle conduit au carbocation qui, après l'attaque nucléophile de l'alcool, produit l'intermédiaire tétraédrique. Cet intermédiaire élimine à son tour l'alcool pour former l'ester et régénérer le catalyseur (Figure I.7). Un excès d'alcool est souvent utilisé dans la production de biodiesel pour augmenter le rendement des esters alkylés d'acides gras (biodiesel) et permettre la séparation de phase du glycérol. Le rapport stœchiométrique du triglycéride à l'alcool est de trois, et la réaction produit trois moles d'ester alkylé à partir d'une mole de triglycéride (Figure I.5). En pratique, pour obtenir un rendement maximal en ester, le rapport doit être légèrement supérieur au rapport stœchiométrique [20].

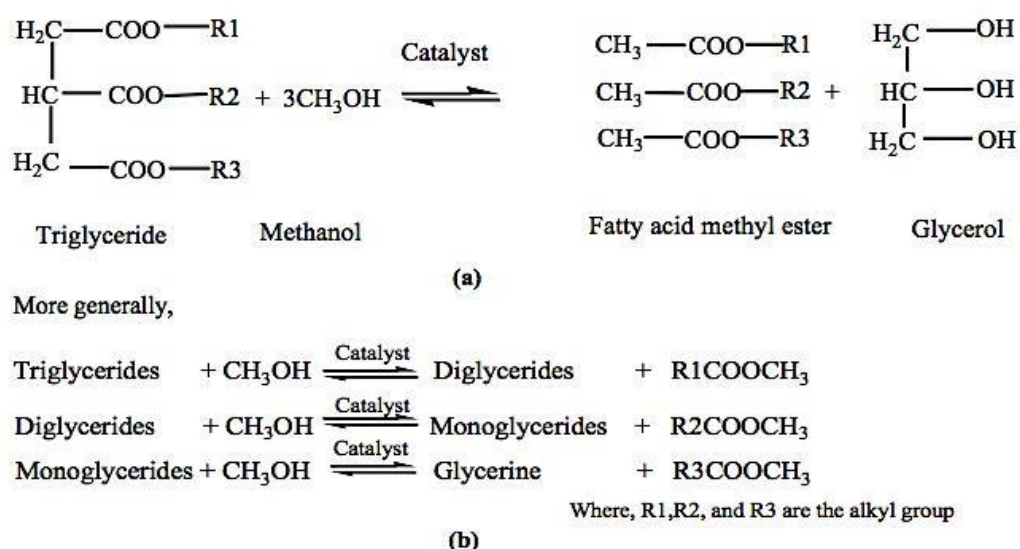


Figure I.5. Réaction de transestérification : (a) équation générale ; (b) trois réactions consécutives et réversibles [52].

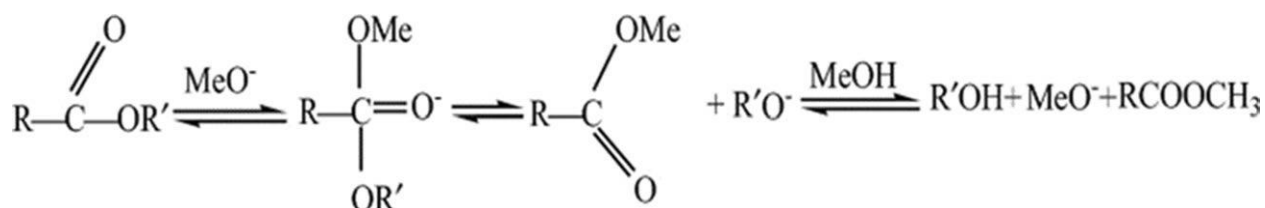


Figure I.6. Mécanisme de la réaction d'alcoolyse catalysée par une base [30].

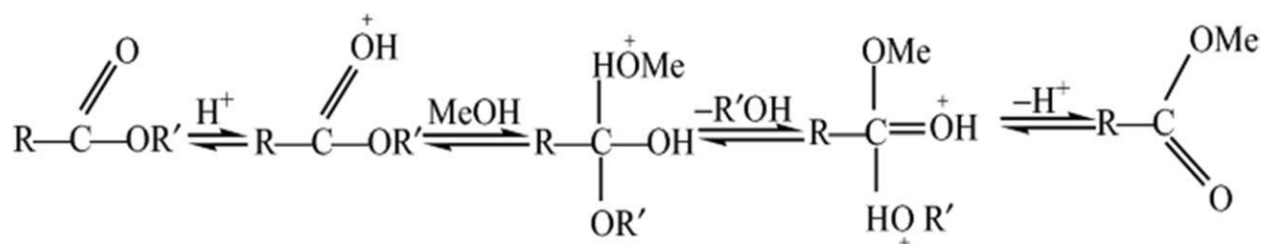


Figure I.7. Mécanisme de la réaction d'alcoolyse catalysée par un acide [30].

Le méthanol est l'alcool le plus couramment utilisé dans le processus de transestérification en raison de son faible coût et de son taux de réaction élevé. Cependant, l'éthanol est un alcool préféré dans ce même processus car il peut être dérivé de produits agricoles, il est renouvelable et il est biologiquement moins problématique pour l'environnement. L'objectif du processus de transestérification est de réduire la viscosité de l'huile, de diminuer la densité et d'augmenter la volatilité du produit biodiesel. L'utilisation de méthanol, d'éthanol, de propanol et de butanol dans ce processus s'est avérée être une méthode prometteuse pour la production de biodiesel [20].

La réaction de transestérification est influencée par divers paramètres, notamment les suivants [20]:

- Température et durée de la réaction ;
- Teneur en eau et teneur en acides gras libres ;
- Type d'alcool et rapport molaire alcool/huile végétale ;
- Choix et concentration du catalyseur ; et
- Vitesse de mélange, intensité et mode d'agitation.

Parmi les facteurs mentionnés ci-dessus, le choix du catalyseur est la première étape pour la conception d'un processus de transestérification [20].

I.7. Facteurs influençant la production de biodiesel

La production de biodiesel est principalement influencée par la température de réaction, le type de catalyseur (homogène ou hétérogène, acide ou basique), le rapport molaire méthanol/huile, la vitesse du processus de transestérification et la teneur en impuretés (généralement les acides gras libres et l'eau). Ces points sont abordés dans les sections suivantes.

I.7.1. Effet de la température sur la production de biodiesel

La température est un paramètre crucial car elle influence la vitesse de réaction et le rendement en biodiesel lors de la transestérification. La transestérification peut se produire à différentes températures selon l'huile utilisée. La température de réaction doit être inférieure au point d'ébullition de l'alcool afin d'assurer une vaporisation minimale. La conversion des AGL (acides gras libres) et la production de biodiesel augmentent avec l'augmentation des températures. Afin de favoriser l'attaque nucléophile du méthanol sur le triglycéride, une température élevée est nécessaire. Des températures de réaction élevées ont réduit la limitation du transfert de masse, entraînant un rendement plus élevé en ester méthylique et une meilleure conversion des AGL. Les plages de températures les plus souvent employées, telles que rapportées dans la littérature, se situent entre 25 °C et 150 °C pour un catalyseur homogène, et entre 40 °C et 200 °C pour un catalyseur hétérogène [20].

I.7.2. Effet de la teneur en eau et des acides gras libres

La teneur en acides gras libres (AGL) détermine la viabilité de l'huile pour le processus de transestérification. La présence d'eau peut empêcher la conversion complète des AGL en esters. L'ajout d'aussi peu que 0,1 % en poids d'eau peut entraîner une réduction du rendement en ester méthylique. Au cours d'une réaction de transestérification, la présence d'eau a des effets plus

négatifs que les AGL. Lorsque la matière première contient des pourcentages élevés d'AGL ou d'eau, les catalyseurs alcalins réagissent avec les AGL pour former du savon, et l'eau peut hydrolyser les triglycérides en diglycérides, formant ainsi davantage d'AGL. La formation de savon consomme le catalyseur, diminue le rendement en ester (biodiesel) et empêche également la séparation du glycérol du biodiesel [20].

Le pourcentage d'AGL peut être réduit en effectuant une estérification avant le processus de transestérification. Le niveau d'AGL dans les huiles usées est souvent supérieur à 2 % en poids. Des études antérieures ont suggéré que la teneur en AGL de la matière première avant la transestérification devrait être de 0,5 à 1 % [20, 31]. Les AGL jouent un rôle important dans certains paramètres critiques du biodiesel tels que l'indice de cétane, la stabilité à l'oxydation et les propriétés d'écoulement à froid. Malgré ces défis, les catalyseurs hétérogènes se sont avérés capables de catalyser la transestérification d'huiles ayant une teneur en AGL de 6 à 15 % sans aucun prétraitement [20]. Un rendement de 90 % de biodiesel a été obtenu à partir d'huile de palme usée contenant 6,6 à 6,8 % d'AGL en utilisant du CaO [54]. Hassani et al. ont utilisé de l'huile de cuisson usagée à forte teneur en AGL (9,85 %) via un processus d'estérification-transestérification en deux étapes, avec une conversion maximale de 87 % observée dans des conditions optimales (rapport molaire méthanol/huile de 6:1, concentration de catalyseur KOH de 1 % et 65 °C) [55].

Pour réduire la teneur en AGL (acides gras libres) à 0,5 % en poids et améliorer les propriétés de l'huile végétale usagée (WVO), plusieurs méthodes de prétraitement ont été suggérées :

- Réaction dans un alcool supercritique ;
- Réaction avec des enzymes ; et
- Prétraitement par réaction d'estérification.

Parmi celles-ci, la réaction d'estérification s'est avérée la plus efficace et la plus rentable.

I.7.3. Rapport molaire alcool/huile

Le rapport molaire, associé au type de catalyseur utilisé, est l'une des variables les plus importantes affectant le rendement en biodiesel [20]. Le rendement en biodiesel augmente avec l'augmentation du rapport molaire alcool/huile pendant le processus [11]. Le rapport molaire stoechiométrique méthanol/huile est de 3:1, ce qui aide à pousser la réaction vers son achèvement et à obtenir plus de produits. Cependant, un rapport molaire alcool/huile excessif interfère avec la séparation du glycérol en raison d'une augmentation de la solubilité du mélange. Par conséquent, le rapport alcool/huile idéal doit être établi empiriquement [20]. L'huile végétale et l'huile végétale usagée (WVO) peuvent être transestérifiées avec un rapport molaire huile/alcool compris entre 1:5

et 1:40 [11]. Un rapport alcool/huile optimal varie en fonction de la qualité et du type d'huile utilisés [13]. Un excès de méthanol inactiverait le catalyseur et favoriserait par conséquent la réaction inverse du processus de transestérification.

I.7.4. Effet du catalyseur

Le choix du catalyseur dépend de plusieurs facteurs : le type de matière première (huile comestible ou non comestible), les conditions opératoires (température et pression), l'activité catalytique requise (grande surface spécifique), ainsi que son coût et sa disponibilité [56]. La réaction de transestérification est fortement dépendante du poids du catalyseur, ce qui affecte à son tour le rendement. Une augmentation adéquate de la concentration du catalyseur entraîne une augmentation du nombre de ses sites actifs, et par conséquent une augmentation du rendement en ester méthylique. Un chargement excessif de catalyseur conduit à une viscosité élevée de la suspension et, par conséquent, à des mélanges réactionnels de mauvaise qualité [20].

I.8. Catalyse dans la production de biodiesel

Il est bien connu que la réaction de transestérification se déroule à des vitesses de réaction lentes. Pour que la production de biodiesel devienne durable, il est nécessaire de réduire les temps et les températures de réaction, ce qui exige l'utilisation de catalyseurs. La réduction de ces deux variables implique une consommation d'énergie moindre, et par conséquent des impacts environnementaux et des coûts réduits [31].

La catalyse étudiée dans la production de biodiesel se divise en trois catégories principales (Tableau I.5) : (1) catalyseurs homogènes, (2) catalyseurs hétérogènes, et (3) biocatalyseurs [57].

Tableau.I.5. Diverses méthodes de transestérification pour la production de biodiesel à partir d'huiles et de graisses usagées [57]

Procédé chimique	Catalyseur	Avantages	Inconvénients
Catalyseur acide homogène	• H_2SO_4 (acide sulfurique) • Acide sulfonique • Acide chlorhydrique (HCl)	• Rendement de conversion élevé • Sensibilité relativement moindre aux AGL (acides gras libres) et à l'eau que les catalyseurs basiques • Faible coût	• Vitesse de réaction lente • Température et pression de réaction élevées • Difficile de séparer et de récupérer le glycérol • Le H_2SO_4 est corrosif et peut entraîner la corrosion des équipements
Catalyseur basique homogène	• NaOH (hydroxyde de sodium) • KOH (hydroxyde de potassium) • Méthoxyde de sodium • Méthoxyde de potassium	• Taux de conversion élevé • Efficacité catalytique élevée • Vitesse de transfert de masse plus rapide • Temps de rétention court • Température et pression de réaction basses • Faible coût	• Forte sensibilité aux AGL (acides gras libres) et à l'eau • Très énergivore • Difficile de récupérer le glycérol
Catalyseur acide hétérogène	• Oxyde de zirconium (ZrO_2) • Oxyde de titane (TiO_2) • Oxyde d'étain (SnO_2)	• Taux de conversion élevé • Insensibilité aux AGL (acides gras libres) et à l'eau • Catalyse simultanément	• Temps de réaction lent • Coût d'opération élevé • Intensif en énergie

	• Zéolithes • Résine échangeuse d'ions sulfonique • Catalyseur à base de carbone sulfoné • Hétéropolyacides (HPAs)	l'estérification et la transestérification • Facile à séparer et à réutiliser le catalyseur	• Rapport molaire alcool/huile élevé
Catalyseur basique hétérogène	• Zéolithes basiques • Oxydes de métaux alcalino-terreux • Hydrotalcites (Mg/Al) • Oxyde de calcium (CaO)	• Moins sensible à la teneur en AGL (acides gras libres) et en eau • Haute pureté du glycérol • Facile à séparer et à réutiliser le catalyseur du produit	• Temps de réaction lent et température élevée • Vitesse de transfert de masse lente • Rapport molaire alcool/huile élevé
Enzyme (biocatalyseur)	<i>Mucor miehei</i> (Lipozym IM60) <i>Pseudomonas cepacia</i> (PS30) <i>Rhizopus oryzae</i> <i>Penicillium expansum</i>	Rendement de conversion élevé Insensibilité aux AGL (acides gras libres) et à l'eau Température de fonctionnement basse (inférieure à celle des catalyseurs basiques homogènes) Absence de sous-produits Purification plus facile	Temps de réaction long (plus lent que la transestérification catalysée par acide) et vitesse de réaction plus lente Sensibilité à l'alcool (le méthanol désactive l'enzyme) Coût élevé de la lipase Technologie encore en développement

I.8.1. Catalyse homogène

En catalyse homogène, les réactifs et le catalyseur sont dans la même phase, généralement liquide. Ces catalyseurs sont fréquemment utilisés dans les processus à l'échelle industrielle car ils présentent des vitesses de réaction plus élevées que la catalyse hétérogène [31].

Cependant, ils ont quelques inconvénients, comme l'impossibilité de récupérer le catalyseur une fois la réaction terminée, en plus de la nécessité d'un processus de purification qui génère de grandes quantités d'eau résiduelle [31]. La Figure I.8 présente le processus de production de biodiesel utilisant des catalyseurs homogènes.

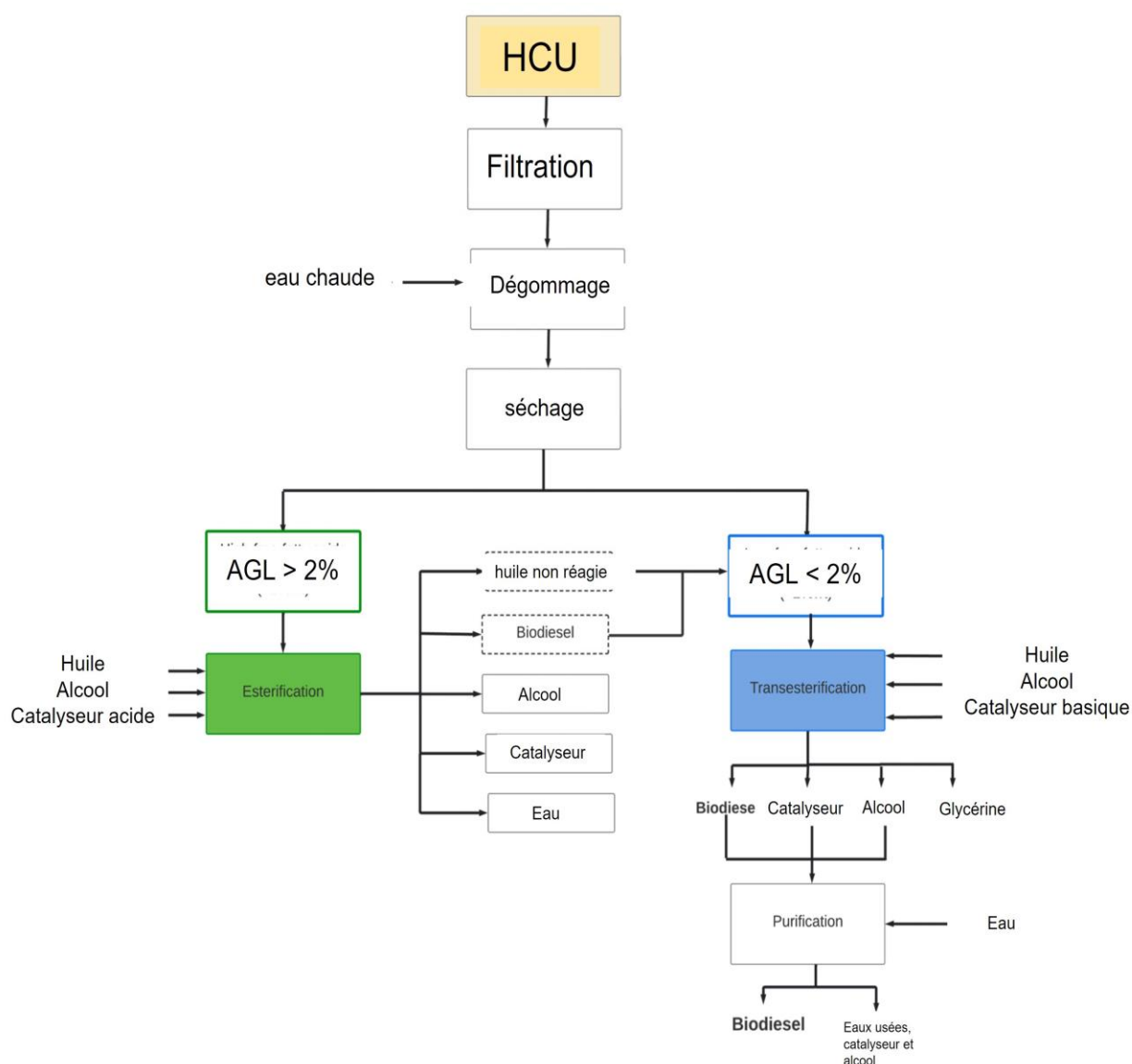


Figure I.8. Schéma du processus de production de biodiesel utilisant des catalyseurs homogènes [31].

Ensuite, les deux principales subdivisions de ce type de catalyse sont abordées : (1) la catalyse acide homogène et (2) la catalyse basique homogène. Toutefois, cette étude se concentre plus particulièrement sur la catalyse homogène basique, en raison de sa simplicité, de son faible coût et de sa large utilisation dans les procédés de transestérification [31].

I.8.1.1. Catalyse Basique Homogène

Ce type de catalyse est le plus largement utilisé au niveau industriel, car les catalyseurs basiques homogènes sont peu coûteux et facilement accessibles. Cela s'explique également par leurs vitesses de réaction élevées, ce qui implique des temps de réaction plus courts, des rapports molaires méthanol/huile plus faibles que la catalyse acide, et des températures de réaction modérées. De plus, l'utilisation de cette catalyse permet d'éliminer les problèmes de corrosion liés à l'emploi de catalyseurs acides. La réaction de transestérification utilisant des catalyseurs basiques est plus rapide qu'avec des catalyseurs acides homogènes [31].

Les catalyseurs basiques les plus couramment utilisés sont le KOH, le NaOH et le CH_3ONa . Quelques exemples de ces catalyseurs peuvent être consultés dans le Tableau I.6 [31].

Tableau I.6. Exemples de catalyseurs basiques homogènes utilisés dans la production de biodiesel.

Catalyseur	Huile	Conditions de réaction	Rendement en biodiesel (%)	Références
NaOH	HCU	T = 62,4 °C ; CC% = 1,16 %pds ; M:h = 9,4:1 ; t = 0,017 h Estérification (1,56 %pds AGL) Transestérification (0,35 %pds AGL)	99.7	[58]
CH ₃ ONa	Huile de palme raffinée	T = 55 °C ; CC% = 0,32 %pds ; M:h = 5,48:1 ; t = 0,67 h	98	[59]
KOH	Huile de moutarde noire	T = 57,1 °C ; CC% = 0,4 %pds ; M:h = 20,39 %pds ; t = 0,9 h ; 0,8 %pds AGL	97.3	[60]
KOH	Jatropha curcas- HCU	T = 50 °C ; CC% = 1 %pds ; M:h = 6:1 ; t = 2 h ; 1 %pds AGL	97.1	[61]
CH ₃ ONa	HCU	T = 65 °C ; CC% = 0,75 %pds ; M:h = 9:1 ; t = 0,13 h ; 2,4 %pds AGL	97.1	[62]
NaOH	Huile de moutarde noire	T = 59,5 °C ; CC% = 0,5 %pds ; M:h = 21,5 %pds ; t = 1 h ; 0,8 %pds AGL	96.9	[60]
KOH	Huile de coton usagée	T = 50 °C ; CC% = 0,65 %pds ; M:h = 7:1 ; t = 0,16 h	96.44 (Microwave)	[63]
KOH	HCU	T = 65 °C ; CC% = 1,2 %pds ; M:h = 6:1 ; t = 1 h ; 1,25 %pds AGL	93.2	[64]
NaOH	Huile de mangue	T = 60 °C ; CC% = 1 %pds ; M:h = 6:1 ; t = 3 h ; 0,06 %pds AGL	92.7	[65]
KOH	HCU	T = 60 °C ; CC% = 1,2 %pds ; M:h = 5:1 ; t = 2 h ; 0,41 %pds AGL	92	[66]
CH ₃ ONa	HCU	T = 25 °C ; CC% = 0,75 %pds ; M:h = 6:1 ; t = 0,05 h ; <2 %pds AGL	87.0	[67]
NaOH	HCU	T = 56,5 °C ; CC% = 0,75 %pds ; M:h = 12:1 ; t = 3,25 h ; 0,92 %pds AGL	82	[68]
KOH	HCU	T = 60 °C ; CC% = 1 %pds ; M:h = 6:1 ; t = 0,5 h ; 0,93 %pds AGL	94.01	[69]
CH ₃ OK	HCU	T = 60 °C ; CC% = 1 %pds ; M:h = 6:1 ; t = 0,5 h ; 0,93 %pds AGL	99	[69]
KOH	HCU	T = 60 °C ; CC% = 1 %pds ; M:h = 8:1 ; t = 2 h	92.5	[70]

NaOH	HCU	T = 65 °C ; CC% = 0,8 %pds ; M:h = 12:1 ; t = 0,033 h	98.2 (Microwave)	[71]
KOH	Soja HCU	T = 60 °C ; CC% = 0,5 %pds ; t = 2 h	93.2	[72]

T— Température de réaction, CC— Poids du catalyseur, M:h— Rapport molaire méthanol:huile, t— Temps de réaction.

En se concentrant sur le Tableau I.6, on constate que la catalyse basique permet d'obtenir des rendements élevés en biodiesel à des températures modérées (environ 60 °C) et avec des temps de réaction relativement courts. De plus, le rapport molaire méthanol/huile requis est généralement plus faible, ce qui constitue un avantage en termes de réduction des coûts de production et de consommation énergétique. Ces caractéristiques contribuent à diminuer l'empreinte environnementale, notamment en réduisant le potentiel de réchauffement climatique lié au procédé [31].

Cependant, certains inconvénients des catalyseurs basiques homogènes incluent la nécessité d'effectuer des lavages pour éliminer le catalyseur à la fin de la réaction, ainsi que l'impossibilité de le récupérer. L'inconvénient le plus important de ce type de catalyseur réside toutefois dans sa haute sensibilité à la présence d'eau ou d'AGL (acides gras libres) dans la matière première lipidique, car ce type de catalyseur doit utiliser des matières premières raffinées (<1 % en poids) ou avec une teneur en AGL <2 % en poids [31].

Généralement, pour obtenir un biodiesel de haute qualité à partir d'huiles de cuisson usagées (HCU), il est nécessaire d'effectuer une estérification acide préalable (Schéma 1). Lors de l'estérification, les AGL présents dans les huiles sont transformés en biodiesel, ce qui entraîne une réduction du pourcentage d'AGL dans la matière première lipidique, rendant possible la réalisation d'une transestérification basique sans saponification.

Néanmoins, des recherches récentes ont montré que l'utilisation de systèmes assistés par ultrasons permet une production de biodiesel de haute qualité en utilisant des HCU à teneur élevée en AGL et des catalyseurs basiques. Cela est dû au fait que les ondes ultrasonores influencent le chauffage au niveau moléculaire, permettant une répartition uniforme du chauffage interne [31].

Le Tableau I.6 montre que des pourcentages d'EMAG (esters méthyliques d'acides gras) supérieurs au minimum requis par la norme UNE-EN 1403 (96,5 % d'EMAG minimum) peuvent être obtenus. Cependant, dans la plupart des cas, les valeurs d'acidité rapportées pour les huiles de cuisson usagées étaient faibles (<2 % en poids), ce qui est considéré comme la limite pour obtenir un biodiesel de haute qualité. On peut également observer que dans le cas de matières premières

avec des AGL à une teneur supérieure à celle des huiles raffinées (>1 % en poids), il est nécessaire de réaliser une estérification préalable pour obtenir un biodiesel de qualité standard.

I.9. Propriétés physiques et chimiques du biodiesel

Avant d'utiliser le biodiesel, une analyse de ses propriétés chimiques et physiques est requise pour évaluer son adéquation à l'utilisation dans les moteurs diesel. Ces propriétés sont généralement comparées à des normes telles que celles de l'American Society for Testing Materials (ASTM), la Norme Européenne pour le carburant biodiesel (EN 14214), l'Allemagne (DIN 51606), l'Autriche (ON) et la République Tchèque (CSN). Les spécifications des normes internationales les plus populaires appliquées sont l'American Standard for Testing Materials (ASTM) et l'European Standard (EN 14214), comme le montre le Tableau I.7 [20].

Le biodiesel est caractérisé par différentes propriétés physiques et chimiques, qui dépendent de la matière première utilisée dans le processus de fabrication : indice d'acide, indice de cétane, stabilité à l'oxydation, viscosité, point d'éclair, point de trouble, point d'écoulement, densité, teneur en glycérol libre et total, teneur en humidité, teneur en phosphore, test de cendres sulfatées et résidu de carbone. Étant donné que le biodiesel peut être fabriqué à partir de diverses matières premières, certaines propriétés diffèrent d'un produit à l'autre [20].

I.9.1. Indice d'acide

L'indice d'acide est un indicateur de la teneur en acides gras libres (AGL). Cette valeur d'acide peut être élevée si le carburant n'est pas correctement fabriqué ou s'il a subi une dégradation oxydative. Le niveau d'acide et la viscosité peuvent augmenter à mesure que le biodiesel vieillit en stockage, mais une teneur élevée en acide dans l'huile entraîne une efficacité de conversion plus faible et peut provoquer une corrosion sévère dans le système d'alimentation en carburant. Le biodiesel pur, cependant, n'est pas acide mais peut être contaminé par l'eau pendant le stockage, ce qui entraînera la formation d'AGL. Les normes ASTM D664 et EN 14104 ont approuvé une valeur d'acide maximale de 0,5 mg KOH/g [20].

I.9.2. Indice de cétane

L'indice de cétane du biodiesel dépend de son profil d'acides gras et augmente avec la proportion d'acides gras. Les chaînes longues et les acides gras plus saturés conduisent à un indice de cétane élevé. Le biodiesel a un indice de cétane plus élevé que le carburant diesel et contient 10 à 11 % d'oxygène en poids. Ces caractéristiques réduisent les émissions de monoxyde de carbone (CO) et d'hydrocarbures (HC) par rapport au carburant diesel à base de pétrole, et diminuent le bruit du moteur. L'indice de cétane du biodiesel, selon les normes ASTM D613 et EN ISO 5165,

varie de 48 à 65, comparativement au diesel qui varie de 40 à 55. Un indice de cétane élevé contribue à assurer de bonnes propriétés de démarrage à froid et minimise la formation de fumée blanche. Cependant, le biodiesel issu de graisses saturées a un indice de cétane plus élevé que le biodiesel issu d'huiles insaturées [20].

I.9.3. Oxydation

Le biodiesel présente un problème technique : sa sensibilité à l'oxydation. Ce phénomène peut rendre le carburant acide, former des gommages et des sédiments insolubles susceptibles d'obstruer les filtres à carburant, et entraîner une augmentation de la viscosité. Les facteurs influençant le processus d'oxydation du biodiesel sont la lumière, la température, la chaleur, les traces de métaux, la structure des acides gras (présence de doubles liaisons) et la présence d'air. La plupart des biodiesels contiennent des quantités significatives d'acides oléique, linoléique ou linolénique, qui influencent la stabilité à l'oxydation du carburant. L'oxydation se produit en raison de la présence de chaînes d'acides gras insaturés et de doubles liaisons dans l'huile, qui réagissent avec l'oxygène en présence d'air. Diverses méthodes ont été utilisées pour déterminer la stabilité à l'oxydation : la méthode à l'oxygène actif, l'ASTM D2274, l'ASTM D4625, la calorimétrie différentielle à balayage sous pression, et l'indice de stabilité à l'oxydation (ISO) qui confirme l'effet catalytique du méthyle sur l'oxydation. Le biodiesel fabriqué à partir de matières premières riches en graisses saturées, comme l'huile de palme ou le suif, a tendance à s'oxyder plus lentement [20].

I.9.4. Viscosité

La viscosité est un indicateur crucial pour évaluer l'efficacité et l'achèvement de la production de biodiesel. C'est l'une des spécifications de conformité dans la production de biodiesel. Le produit ayant la plus faible viscosité est celui qui présente la teneur la plus élevée en EMAG (esters méthyliques d'acides gras) totaux. Un carburant à haute viscosité a tendance à former de grosses gouttelettes sur la pompe d'injection, ce qui entraîne une mauvaise combustion et une augmentation de la fumée et des émissions. La viscosité du biodiesel est 10 à 15 fois supérieure à celle du diesel de pétrole en raison de sa masse moléculaire élevée et de sa structure chimique. La limite maximale de viscosité pour le biodiesel, selon la norme ASTM D445, varie entre 1,9 et 6,0 mm²/s, et entre 3,5 et 5 mm²/s selon la norme EN ISO 3104 (Tableau I.7) [20].

I.9.5. Point d'éclair

Le point d'éclair est la température à laquelle le carburant s'enflamme en raison de la formation d'un mélange homogène de vapeurs de carburant et d'air au-dessus de sa surface. Le

point d'éclair, un paramètre important à prendre en compte pour le stockage et la manipulation du carburant, est influencé par la teneur en méthanol. Le biodiesel a un point d'éclair relativement élevé, ce qui le rend moins volatil et plus sûr à transporter que le diesel de pétrole [20]. L'ASTM spécifie que le point d'éclair du biodiesel doit se situer entre 100 et 170 °C (Tableau I.7).

I.9.6. Point de trouble

Le point de trouble est la mesure la plus couramment utilisée pour évaluer l'opérabilité à basse température, et les carburants sont généralement censés fonctionner à des températures aussi basses que leur point de trouble. Le biodiesel fabriqué à partir d'huiles usagées ou de graisses animales a un point de trouble plus élevé que celui fabriqué à partir d'huile raffinée. Le point de trouble du diesel conventionnel est généralement inférieur à celui du biodiesel, qui commence à se figer dès que la température baisse. Le point de trouble dépend principalement du type et de la qualité des impuretés présentes dans le carburant, comme les monoglycérides. Les valeurs varient entre -3 et 15 °C pour le biodiesel et entre -35 et 5 °C pour le diesel conventionnel, selon la norme ASTM, comme indiqué dans le Tableau I.7 [20].

I.9.7. Point d'écoulement

Le point d'écoulement est la température à laquelle un fluide commence à s'écouler dans des conditions spécifiques, une caractéristique directement proportionnelle à la viscosité du pétrole brut. Le biodiesel fabriqué à partir de différentes matières premières peut avoir des points d'écoulement différents, le rendant ainsi approprié par rapport au diesel conventionnel. Le biodiesel a un point d'écoulement se situant entre -5 et 10 °C, alors que celui du diesel conventionnel est entre -35 et -15 °C (Tableau I.7) [20].

I.9.8. Densité

La densité du biodiesel dépend de la matière première utilisée dans le processus de production. Le biodiesel produit à partir de graisses saturées a tendance à avoir une densité plus élevée que le biodiesel issu de graisses insaturées. Les huiles plus denses contiennent plus d'énergie [20].

I.9.9. Glycérol libre et total

Le glycérol est essentiellement insoluble dans le biodiesel. Le glycérol libre peut subsister sous forme de gouttelettes en suspension ou en très petite quantité dans le biodiesel. La teneur en glycérol libre dépend du processus de production. L'accumulation de glycérol peut endommager l'injection de carburant et augmenter les difficultés de transfert de masse, entraînant un rendement

plus faible en biodiesel. Des rendements élevés en glycérol dans le biodiesel peuvent résulter d'une séparation insuffisante lors de l'étape de lavage du produit ester méthylique. La norme EN 14105 fixe une limite de glycérol libre de 0,02 %, tandis que l'ASTM exige que le glycérol total soit inférieur à 0,24 % de la production finale de biodiesel [20].

Tableau I.7. Spécifications ASTM et EN pour le biodiesel [20]

Propriétés du carburant	Diesel	Biodiesel	
		ASTM	EN
Densité (kg/m ³)	850	880 max	900 max
Carbone (wt%)	84-87	77	77
Hydrogène (wt%)	12-16	12	12
Oxygène (wt%)	0-0.31	11	11
Soufre (wt%)	0.0-0.0024	0.0015 max	0.02 max
Point d'ébullition °C	180-340	315-350	315-350
Point d'éclair °C	60-80	100-170	100-170
Point de trouble °C	-35 à 5	-3 à 15	-3 à 12
Point d'écoulement °C	-35 à -15	-5 à 10	-5 à 10
Indice de cétane	40-55	48-65	48-65
Viscosité à 40°C(cSt)	2.6	1.9-6.0	3.5-5.0
Indice d'acide (Mg KOH/g)	0.062	Max 0.50	Max 0.50
Oxydation	3min	-	6min

I.10. Conclusion

La transestérification basique homogène est une méthode courante et économique pour produire du biodiesel à partir d'huile de cuisson usagée (HCU), grâce à sa simplicité et sa rapidité. Elle utilise des catalyseurs comme NaOH ou KOH en présence de méthanol. Toutefois, les acides gras libres dans l'HCU peuvent générer des savons, réduisant le rendement et compliquant la séparation, d'où l'intérêt d'un prétraitement par estérification acide. Le procédé nécessite aussi un lavage à l'eau, ce qui augmente les effluents. Malgré ces contraintes, cette méthode reste efficace, surtout si les conditions opératoires et le prétraitement sont optimisés.

Chapitre II

Matériel et Méthodes

II.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la description détaillée du protocole expérimental suivi au cours de notre étude. Nous y présenterons l'ensemble des matériels utilisés ainsi que les méthodes opératoires mises en œuvre. La première section décrira la démarche de collecte et de prétraitement de l'Huile de Cuisson Usagée (HCU), qui constitue notre matière première principale. Par la suite, les procédés de production du biodiesel seront présentés en détail, en précisant les conditions de transestérification appliquées. Enfin, le chapitre se conclura par la présentation des protocoles d'analyse utilisés pour évaluer les propriétés physico-chimiques du biodiesel obtenu.

II.2. Matériel et produits utilisés

Le tableau II.1 présente les différents types de matériel et produits utilisés dans les expériences :

Tableau I.1. Matériel et produits

Produits chimiques	Matériels
- Huile de cuisson usagée (HCU) - Méthanol (CH_3OH) - Éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) - Hydroxyde de potassium (KOH) - Hydroxyde de sodium - Acide chlorhydrique (HCl) - Acide sulfurique (H_2SO_4) - Phénolphthaléine ($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$)	- Ballon tricol de 250 ml - Réfrigérant - Ampoule à décanter 250 ml - Verrerie classique - Une balance analytique - Une burette - Agitateur magnétique

II.3. Collecte et prétraitement de l'HCU

II.3.1. Collecte de l'HCU

L'huile de cuisson usagée (HCU) constitue la matière première de cette étude dédiée à la production de Biodiesel. La collecte de l'huile végétale usagée a été réalisée auprès d'un restaurant situé à proximité de l'université, après plusieurs cycles de friture, afin de garantir une matière première représentative des huiles réellement dégradées utilisées en conditions réelles. La Figure II.1 illustre une comparaison entre un échantillon d'huile de soja fraîche et une huile de cuisson usagée. Après leur collecte, les huiles ont été conditionnées dans des récipients opaques afin de limiter les phénomènes d'oxydation avant le début des traitements.



Figure II.1. Comparaison d'huiles : a) Huile neuve Elio (témoin) ; b) HCU

II.3.2. Prétraitement de l'HCU

Le prétraitement de l'HCU vise à éliminer les impuretés avant sa valorisation. La figure II.2 illustre les différentes étapes de ce prétraitement, depuis la décantation initiale jusqu'à la filtration finale. Chacune de ces étapes est ensuite détaillée afin de mettre en évidence leur rôle spécifique dans l'amélioration de la qualité de l'huile destinée à la fabrication du savon.

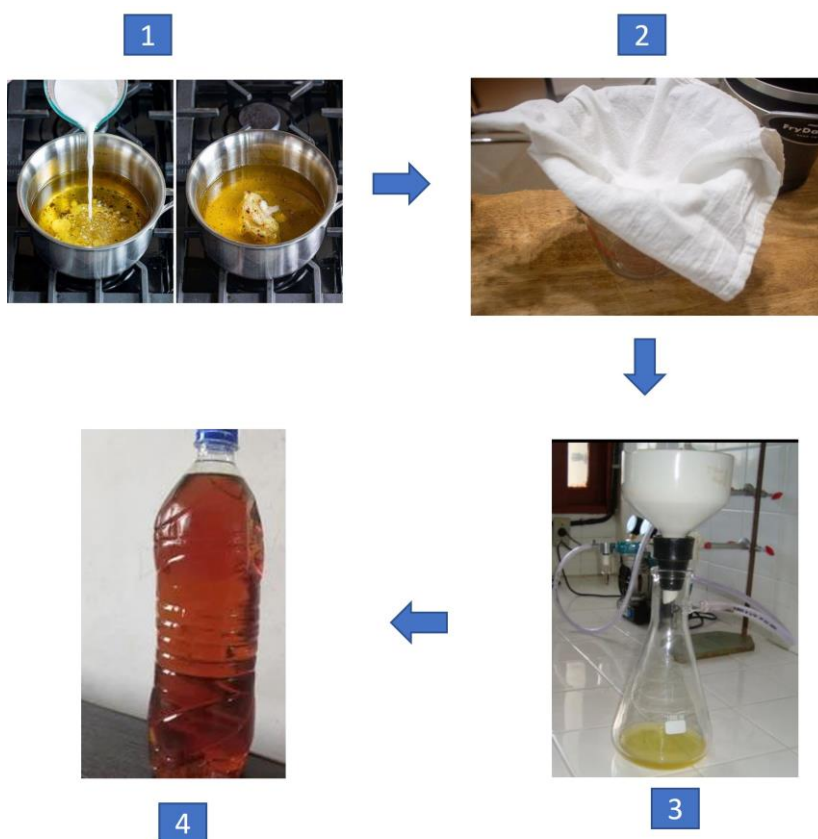


Figure II.2. Les étapes de prétraitement de HCU.

Matériels et réactifs

- Huile de cuisson usagée
- Amidon de maïs
- Eau distillée
- Entonnoir Büchner et pompe à vide
- Tissu de coton propre (pour préfiltration)
- Etuve de séchage

Protocole**1. Adsorption par amidon de maïs [73]**

- Verser 1 L d'HCU dans un récipient et chauffer à 50–60 °C sous agitation.
- Préparer une bouillie amidonnée en mélangeant 40 g d'amidon de maïs avec 100 mL d'eau.
- Ajouter la bouillie dans l'huile chaude et maintenir l'agitation pendant 20 minutes.
- L'amidon capte les impuretés solides et certains composés polaires sous forme d'agrégats visibles.

2. Préfiltration

- Placer un tissu de coton propre et sec sur un entonnoir adapté.
- Verser lentement le mélange huile–amidon prétraité, laisser s'écouler sous gravité.
- Récupérer l'huile filtrée, en éliminant le tissu désormais chargé d'impuretés.

3. Filtration fine

- Effectuer une dernière filtration sous vide pour éliminer les résidus restants.
- Sécher ensuite l'huile filtrée dans une étuve à 103 °C pendant environ 1 à 2 heures, ou jusqu'à élimination complète de l'humidité résiduelle.

4. Stockage

- Stocker l'huile prétraitée dans un récipient opaque, à l'abri de la lumière et de la chaleur.

II.4. Protocole de transestérification pour la production de biodiesel**II.4.1. Processus de transestérification**

Tous les essais ont été réalisés dans un ballon en verre tricol de 250 mL, relié à un condenseur à reflux alimenté en eau du robinet pour condenser les vapeurs d'alcool, à un thermomètre et à une ouverture destinée à l'ajout des réactifs (figure II.3).

Le mélange réactionnel a été agité à l'aide d'un agitateur magnétique, tandis que le réacteur était maintenu en température à l'aide d'un bain-marie. Le catalyseur, dissous au préalable dans l'alcool, a été introduit avant l'ajout de l'huile végétale usagée. La transestérification a été réalisée

sous différentes conditions opératoires, en faisant varier les paramètres tels que la durée de réaction, la température, Le catalyseur, la concentration du catalyseur et le rapport massique entre l'huile et l'alcool, dans le but d'optimiser la production de biodiesel.

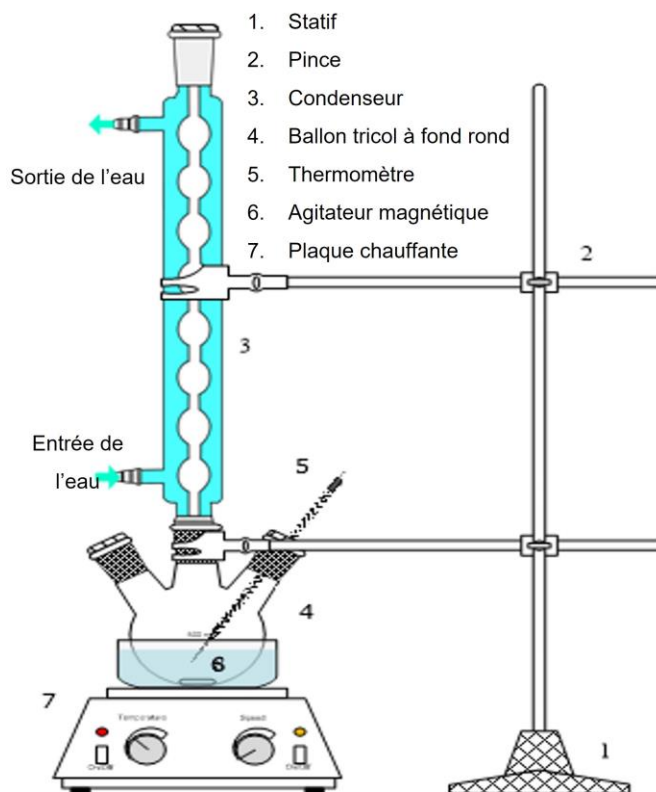
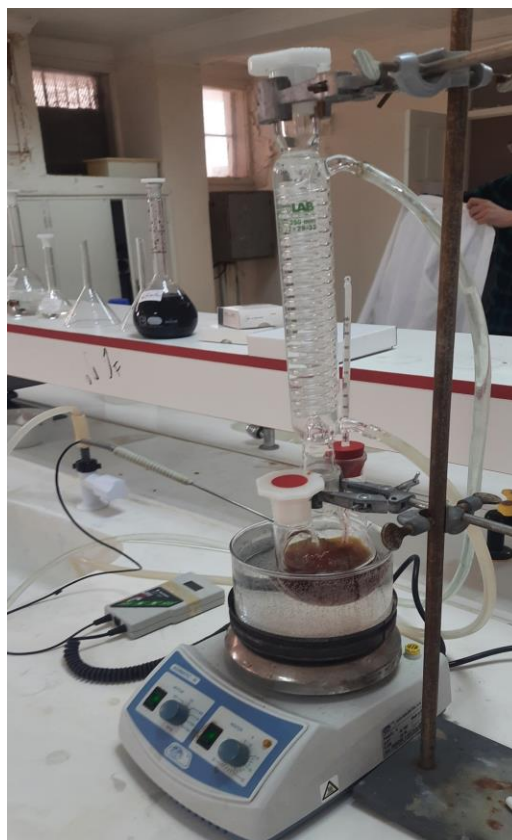


Figure II.3. Dispositif expérimental utilisé pour le processus de transestérification.

Après chaque essai, le mélange a été versé dans une ampoule à décanter. La glycérine et le biodiesel ont été laissés à se séparer en deux phases distinctes pendant 24 heures. La couche de biodiesel, qui se trouvait dans la phase supérieure, a ensuite été séparée par décantation. La glycérine a été recueillie dans un flacon, tandis que le biodiesel a été conservé dans l'ampoule à décanter (Figure II.4).



Figure II.4. Séparation des phases glycérol et biodiesel.

II.4.2. Purification de biodiesel

L'étape de purification est indispensable pour éliminer les impuretés résiduelles issues de la réaction de transestérification. Dans cette étude, deux approches de purification ont été explorées : le lavage humide à l'eau et le lavage sec à l'aide d'un adsorbant.

✓ Lavage humide

Après la séparation des deux phases (biodiesel et glycérine), une étape cruciale de purification du biocarburant est nécessaire pour éliminer les impuretés résiduelles. Ces impuretés incluent notamment l'excès d'alcool, les traces de catalyseur (souvent sous forme de savons), et d'autres sous-produits mineurs qui pourraient altérer la qualité du biodiesel final. Cette purification est généralement réalisée par un processus de lavage à l'eau. Spécifiquement, 50 mL d'eau distillée sont ajoutés au biodiesel décanté, permettant aux impuretés polaires de se dissoudre dans la phase

aqueuse et d'être ainsi séparées du biocarburant. Ce processus peut être visuellement représenté dans la Figure II.5, qui illustre l'ajout d'eau et la formation potentielle de phases.

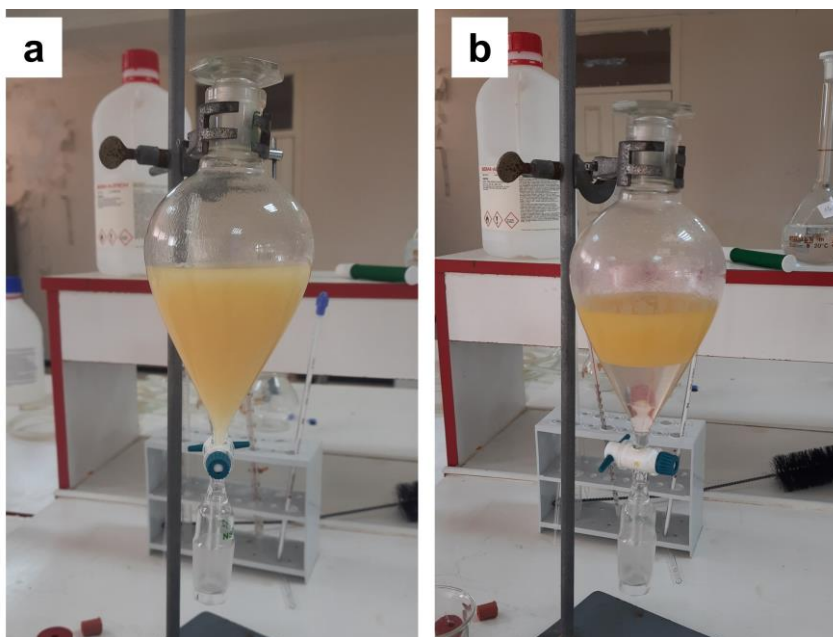


Figure II.5. Lavage du biodiesel : a) avant séparation et b) après séparation.

✓ **Lavage à sec**

Le lavage à sec est une méthode de purification du biodiesel qui consiste à faire passer le biocarburant à travers un lit d'adsorbant, tel que le charbon actif ou une résine échangeuse d'ions. Cette approche vise à éliminer efficacement les impuretés résiduelles, notamment les composés organiques polaires, les traces de catalyseur et les colorants, sans l'utilisation d'eau.

Le processus de lavage à sec s'effectue généralement comme suit (figure II.6) [3] :

- 1) **Préparation du mélange** : Après la séparation des phases de la réaction de transestérification, 1.5 g de charbon actif est ajoutés au biodiesel brut obtenu.
- 2) **Agitation et chauffage** : Le mélange (biodiesel et adsorbant) est ensuite placé dans un bain-marie chauffé à 65°C et maintenu sous agitation constante pendant 30 minutes. Cette étape favorise le contact entre le biodiesel et l'adsorbant, optimisant ainsi l'adsorption des impuretés.
- 3) **Filtration** : Finalement, le mélange est filtré sur papier filtre pour séparer l'adsorbant chargé d'impuretés et récupérer le biodiesel purifié.

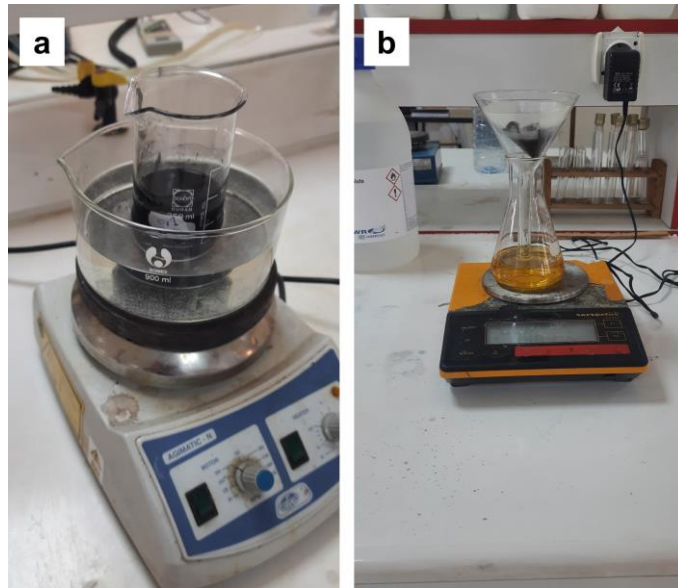


Figure II.6. Purification de biodiesel par lavage à sec : a) mélange biodiesel-charbon actif et b) filtration.

II.4.3. Calcul de Rendement

Le rendement de la réaction est calculé selon la formule suivante :

$$R(\%) = \frac{M_b}{M_h} * 100$$

Avec :

- M_b : Masse de biodiesel (g).
- M_h : Masse d'huile de cuisson usagée (g) représente la masse d'huile initiale utilisée dans la réaction. Dans nos expériences, cette masse était de 100 g.

II.4.4. Paramètres d'Optimisation

Le Tableau II.2 présente les variations des paramètres étudiés pour l'optimisation de la réaction de transestérification.

Tableau II.2. Les variations des paramètres appropriés pour optimiser la réaction de transestérification méthanoïque catalysée.

Paramètre à étudier	Variations du paramètre
Type d'alcool	Methanol, Ethanol
Catalyseur	KOH, NaOH
Temps de la réaction (min)	40, 60, 80, 100
Température	50, 60, 70
Concentration catalyseur	0.5 ; 1 ; 1.5
Fraction Huile/alcool	1/3 ; 1/5 ; 1/7

II.4.5. Récupération du Méthanol [74]

Le méthanol récupéré de la glycérine brute peut être réutilisé dans diverses applications industrielles et chimiques. Dans cette étude, nous avons employé la distillation simple (Figure II.7), un procédé qui exploite la différence des points d'ébullition des composants d'un mélange liquide.

Lorsqu'un mélange liquide est chauffé, le composé le plus volatil (celui ayant le point d'ébullition le plus bas) s'évapore en premier. Ces vapeurs sont ensuite condensées et collectées, tandis que le composé ayant un point d'ébullition plus élevé demeure dans le récipient de distillation. Nous avons mené l'expérience selon la procédure suivante:

- 1) La glycérine est introduite dans un alambic de distillation et chauffée jusqu'à atteindre la température d'ébullition du méthanol, soit environ 65°C à pression atmosphérique.
- 2) Les vapeurs de méthanol s'échappent de l'alambic et montent dans la colonne de distillation.
- 3) La colonne de distillation est refroidie par un système de circulation d'eau froide, ce qui permet la condensation des vapeurs de méthanol.
- 4) Le méthanol condensé s'écoule et est recueilli dans un récipient collecteur.

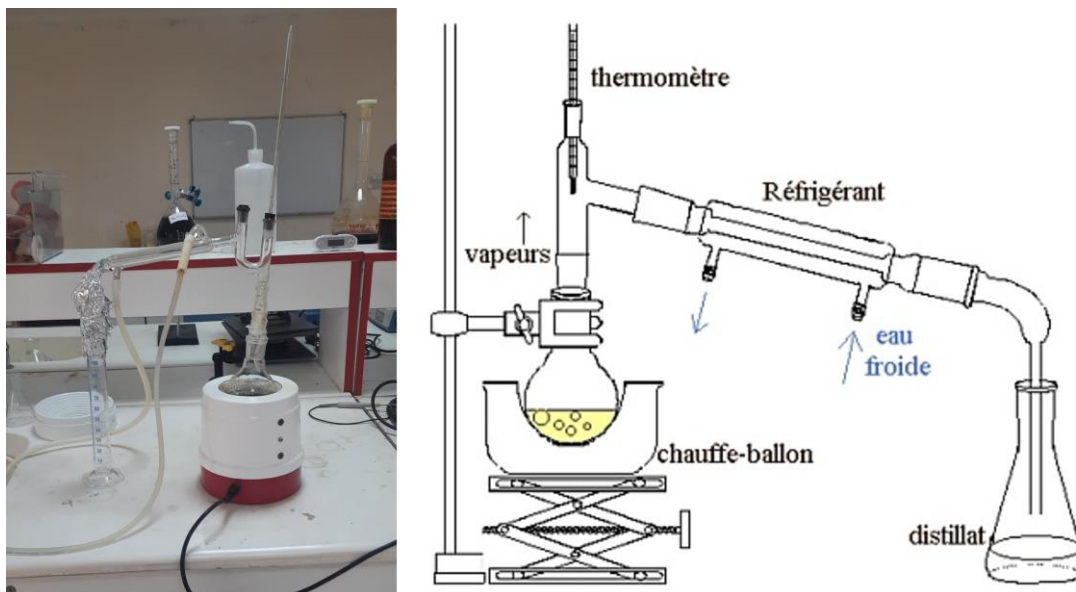


Figure II.7. Montages de distillation simple.

II.5. Caractérisation physico-chimique du Biodiesel

Afin d'évaluer la qualité du biodiesel produit, une série d'analyses physico-chimiques a été réalisée sur l'échantillon obtenu dans les conditions optimales de transestérification. Ces analyses ont permis de déterminer des paramètres clés tels que le pH, la densité, la viscosité, l'indice d'acide, l'indice de réfraction, ainsi que les bandes caractéristiques observées par spectroscopie FTIR. L'objectif était de vérifier la conformité du biodiesel aux standards de qualité et de confirmer la conversion effective des huiles de cuisson usagées. Les résultats obtenus témoignent de la viabilité du procédé mis en œuvre et de la qualité du produit final.

II.5.1. Mesure du pH

Principe

La détermination du pH est cruciale pour évaluer l'acidité ou la basicité d'un échantillon, qu'il s'agisse d'HCU ou du biodiesel qui en est dérivé. Bien que ces huiles soient majoritairement non aqueuses, leur pH peut être estimé efficacement à l'aide de papier indicateur, surtout en présence de composés polaires formés lors de leur dégradation ou pendant la réaction de transestérification. Pour l'HCU, cette mesure est un indicateur clé de son état de dégradation et de son aptitude à être utilisée comme matière première. Pour le biodiesel, le pH est un paramètre de qualité essentiel, car un pH inapproprié peut indiquer la présence d'impuretés résiduelles (comme des catalyseurs ou des savons) qui affecteraient sa stabilité et ses performances.

Mode opératoire

- Verser une petite quantité d'HCU/biodiesel dans un bécher propre et sec.
- Tremper une bandelette de papier indicateur de pH dans l'échantillon.
- Retirer la bandelette après quelques secondes et observer immédiatement la couleur obtenue.
- Comparer la couleur à l'échelle fournie par le fabricant du papier pH afin de déterminer la valeur approximative du pH.

La figure II.8 illustre les étapes à suivre pour la mesure du pH à l'aide d'un papier pH.



Figure II.8. Mesure du pH à l'aide d'un papier pH.

II.5.2. Détermination de la densité [75]

Principe

La densité est également un paramètre crucial pour le biodiesel. Sa détermination, effectuée de manière similaire à celle de l'huile de cuisson usagée (WCO) à l'aide d'un pycnomètre, permet de s'assurer que le biocarburant obtenu respecte les normes de qualité. La densité du biodiesel est un indicateur clé de sa pureté et de ses propriétés de combustion, influençant directement ses performances dans les moteurs diesel.

Procédure

- Nettoyer le pycnomètre avec l'éthanol, sécher à l'étuve.
- Peser le pycnomètre vide et sec et noter la masse m (g).
- Remplir le pycnomètre avec eau distillée.
- Essuyer soigneusement, peser : noter la masse m_1 (g)
- Remplir le même pycnomètre avec l'huile/biodiesel.
- Essuyer, peser : noter la masse m_2 (g).

La densité de l'huile est ensuite calculée en utilisant la relation suivante :

$$d = \frac{m_1 - m}{m_0 - m}$$

où :

- m : masse de pycnomètre vide.
- m_1 : masse de pycnomètre pleine de biodiesel.
- m_0 : masse de pycnomètre pleine d'eau.

La figure II.9 illustre les étapes à suivre pour la mesure de la densité.

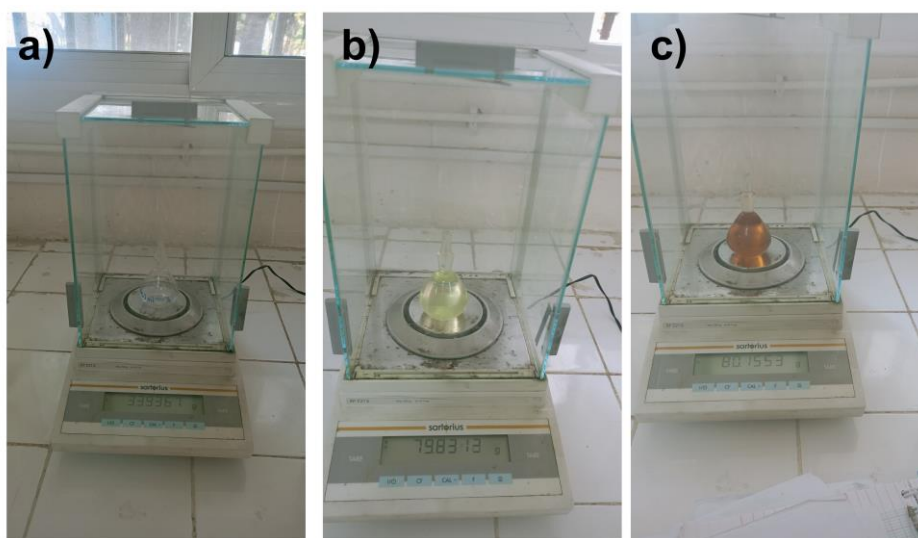


Figure II.9. Mesure de la densité par pycnomètre : a) Pycnomètre vide, b) Pycnomètre rempli d'eau et c) Pycnomètre rempli de biodiesel.

II.5.3. Indice de Réfraction [76]

Principe

C'est un nombre (n) sans dimension, qui permet d'identifier un produit ou une espèce chimique, de contrôler leurs puretés, et déterminer leurs fractions molaires. Sa définition repose sur le résultat du rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide, avec la vitesse de la lumière dans le milieu transparent considéré, qui dépend de la longueur d'onde et de la température.

Mode opératoire

- Nettoyez la lame du réfractomètre avec du papier absorbant.
- Étalonnez l'appareil avec de l'eau distillée (indice de réfraction = 1,33).
- Déposez quelques gouttes de biodiesel à analyser sur la lame du réfractomètre.

- Réglez le cercle de chambre sombre et claire pour qu'il soit au milieu.
- Lisez les résultats en tenant compte de la température.

L'indice de réfraction est ensuite calculée en utilisant la relation suivante :

$$n_{20}^d = n_T^d + 0,00035(T - 20)$$

où :

- n_{20}^d : L'indice de réfraction à 20°C.
- n_T^d : L'indice de réfraction à la température de l'analyse.
- T : La température de l'échantillon pendant l'analyse.
- 0,00035: La variation de l'indice de réfraction des triglycérides par degré au voisinage de 20°C.

La figure II.10 illustre le réfractomètre utilisé pour la mesure de l'indice de réfraction ainsi que le résultat de l'indice de réfraction.

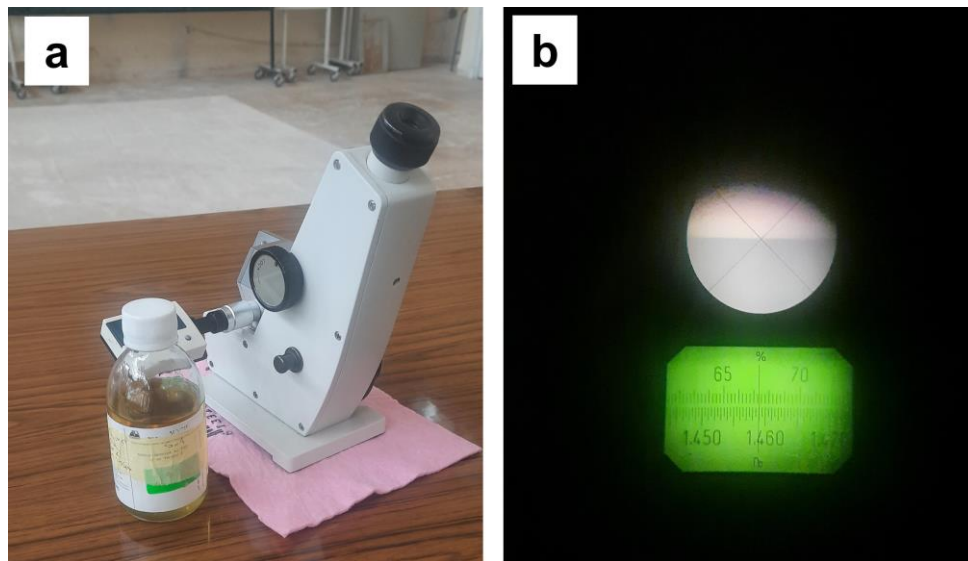


Figure II.10. Indice de Réfraction : a) Réfractomètre et b) Résultat de l'indice de réfraction.

II.5.4. Détermination de la viscosité [77]

La viscosité dynamique des échantillons de biodiesel a été déterminée en utilisant une méthode simplifiée de chute de bille, basée sur le principe de la loi de Stokes. Cette approche a permis d'évaluer ce paramètre physico-chimique essentiel avec des moyens accessibles, tout en respectant les conditions expérimentales requises.

Le dispositif expérimental mis en œuvre pour cette mesure comprenait les éléments suivants (Figure II.11) :

- ✓ Une éprouvette graduée en verre de dimensions appropriées pour permettre une chute stable et non entravée de la bille.
- ✓ Une bille en verre d'un diamètre précisément mesuré de 12 mm et d'une masse volumique de 2,5 g/cm³. Ces caractéristiques ont été sélectionnées pour optimiser la vitesse de chute et la précision des mesures dans les échantillons testés.
- ✓ Un système de régulation de température (bain-marie) permettant de maintenir l'échantillon à une température constante de 40°C. Cette température a été choisie conformément aux normes en vigueur pour la caractérisation des biocarburants (par exemple, normes EN 14214 ou ASTM D445 pour le biodiesel).
- ✓ Un appareil d'enregistrement vidéo (caméra smartphone) positionné de manière à capturer clairement la chute de la bille à travers l'échantillon.

Mode opératoire

- L'échantillon de biodiesel a été versé dans l'éprouvette graduée et stabilisé à 40°C dans le bain-marie afin d'assurer une température uniforme et constante.
- Une bille en verre a été délicatement introduite à la surface de l'échantillon, veillant à ce qu'elle descende le plus verticalement possible au centre de l'éprouvette pour minimiser les effets de paroi.
- La descente de la bille a été enregistrée en vidéo.
- L'analyse post-expérimentale de la vidéo a permis de déterminer le temps exact nécessaire à la bille pour parcourir une distance prédéfinie entre deux points de référence marqués sur l'éprouvette.

La viscosité dynamique (μ) de l'échantillon est calculée en utilisant la loi de Stokes, adaptée à partir des données collectées :

$$\mu = \frac{2 * r^2 * (\rho_b - \rho_l) * g}{9 * v}$$

Où :

- r est le rayon de la bille (m)
- ρ_b est la masse volumique de la bille (kg/m³)
- ρ_l est la masse volumique du liquide (kg/m³)
- g est l'accélération de la pesanteur (9,81 m/s²)

- v est la vitesse de chute terminale de la bille (m/s), calculée comme la distance de référence divisée par le temps de passage mesuré.

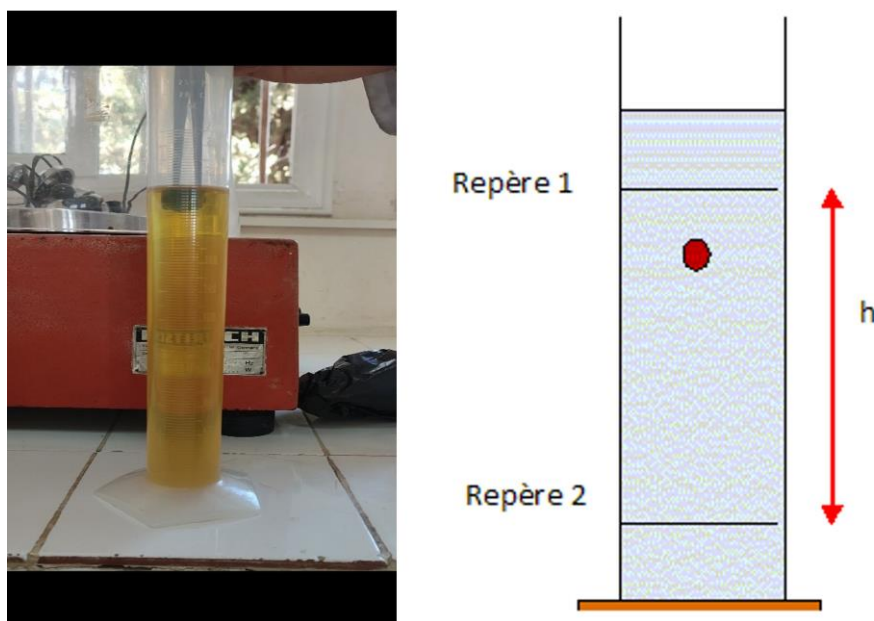


Figure II.11. Principe de détermination de viscosité par la méthode de chute de bille.

II.5.5. Détermination de l'indice d'acide [75]

Principe

L'indice d'acide (I_A) mesure la quantité d'acides gras libres (AGL) dans le biodiesel, via un titrage colorimétrique au KOH. Pour le biodiesel, une I_A maîtrisée est un critère de qualité essentiel, garantissant sa stabilité et évitant la corrosion des moteurs, conformément aux normes.

Réactifs ou solutions

- Éthanol, neutralisé à pH 7.
- KOH 0.1 M dans l'éthanol (étalonné).
- Indicateur : Phénolphthaléine.

Mode opératoire

- Peser 3 g de biodiesel dans un erlenmeyer.
- Ajouter 50 mL d'éthanol. Chauffer à 40–50°C sous agitation.
- Refroidir à 25°C. Ajouter 2-3 gouttes de phénolphthaléine.
- Titrer avec KOH 0.1 M jusqu'au virage rose persistant (15 sec).

L'indice d'acide I_A a été calculé selon l'équation:

$$I_A = \frac{56.1 * C * V}{m}$$

où :

- I_A : indice d'acide, exprimé en mg KOH/g ;
- C : concentration de la solution de KOH, en mol/L ;
- V : volume de solution de KOH consommé lors du titrage, en mL ;
- m : masse de biodiesel analysée, en grammes (g).

La figure II.12 illustre le montage expérimental mis en place pour la détermination de l'indice d'acidité.

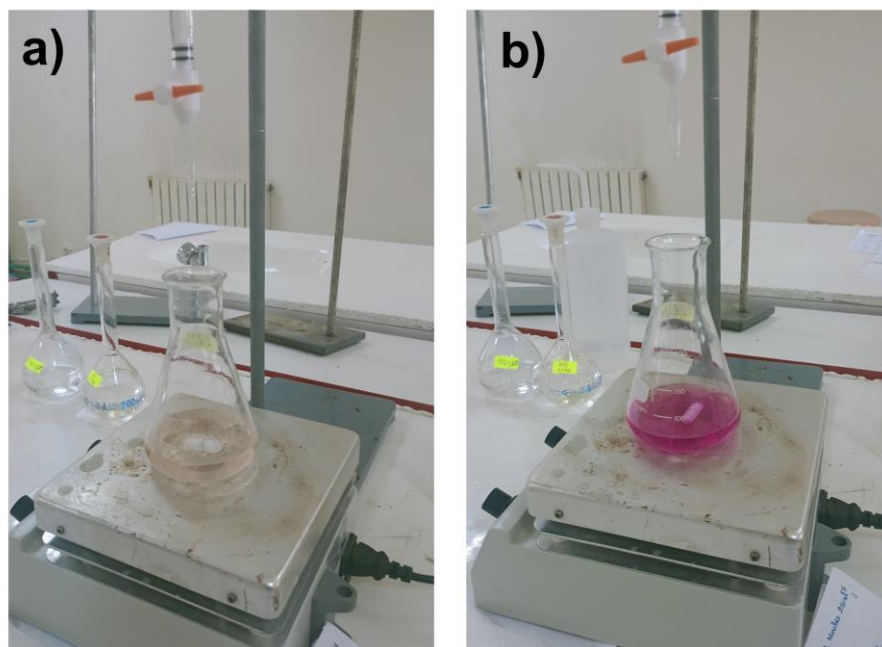


Figure II.12. Détermination de l'indice d'acidité par titrage colorimétrique : a) Avant l'équivalence et b) Après l'équivalence.

II.5.6. Test de la flamme

Le test de flamme est une méthode qualitative simple pour comparer la combustion de l'huile de cuisson usagée (HCU) et du biodiesel.

- On imprègne une mèche de coton avec chaque carburant.
- On les enflamme et on observe les flammes.

L'HCU produit généralement une flamme plus jaune/orangée et plus fuligineuse (plus de fumée), signe d'une combustion moins complète. Le biodiesel, lui, donne une flamme plus claire, souvent bleutée, avec moins de fumée, indiquant une combustion plus propre et plus efficace. Ce test offre une preuve visuelle directe de l'amélioration apportée par la transestérification.

II.5.7. Analyse FTIR [78]

L'étude par infrarouge (FTIR) est réalisée au niveau du de laboratoire du hall technologique de l'université de Médéa.

Le spectromètre IR à Transformée de Fourier utilisé pour cette étude est le Spectromètre FTIR-8400 (figure II.13) piloté par un micro-ordinateur menu d'un logiciel d'acquisition des données Spectrum permettant l'enregistrement des spectres dans le moyen infrarouge en fonction de la combinaison source/séparatrice/détecteur utilisée.



Figure II.13. Spectromètre FTIR-8400.

Une goutte de biodiesel est déposée et bien étalée sur la surface centrale de la pastille en KBr à l'aide d'un tube capillaire. Le nettoyage des deux pastilles après chaque mesure est effectué avec le chloroforme.

II.6. Conclusion

En conclusion, ce chapitre a établi la feuille de route expérimentale complète de notre étude. Nous y avons détaillé, de manière exhaustive et étape par étape, la méthodologie rigoureuse adoptée. Cette démarche englobe l'ensemble du processus, allant de la préparation méticuleuse de la matière première, l'huile de cuisson usagée (HCU), jusqu'aux tests de caractérisation approfondie du biodiesel produit.

Chapitre III

Résultats et Discussion

III.1. Introduction

Ce chapitre présente et analyse les résultats obtenus lors de l'optimisation de la réaction de transestérification pour la production de biodiesel à partir d'huiles de cuisson usagées (HCU). Il expose également les caractéristiques physico-chimiques du biodiesel synthétisé dans les conditions optimales, notamment le pH, la densité, la viscosité, l'indice d'acide, l'indice de réfraction, ainsi que les résultats de l'analyse FTIR. L'ensemble de ces résultats est discuté afin d'évaluer la qualité du biodiesel obtenu et de valider l'efficacité du procédé mis en œuvre.

III.2. Optimisation de la réaction de transestérification

III.2.1. Effet de la nature d'alcool

L'influence de la nature de l'alcool, un réactif clé de la transestérification, a été évaluée en comparant le méthanol et l'éthanol. Les résultats, illustrés dans la Figure III.1, montrent un rendement de réaction de 94,8 % lors de l'utilisation du méthanol, une valeur nettement supérieure aux 82,7 % obtenus avec l'éthanol. Cette différence significative s'explique principalement par la structure moléculaire des alcools. Le méthanol, étant l'alcool le plus simple avec la chaîne carbonée la plus courte, présente un moindre encombrement stérique. Cette caractéristique facilite son attaque nucléophile sur les groupements carbonyles des triglycérides, menant à une réactivité intrinsèque plus élevée. Compte tenu de son efficacité supérieure, le méthanol a été sélectionné pour toutes les étapes ultérieures de l'optimisation.

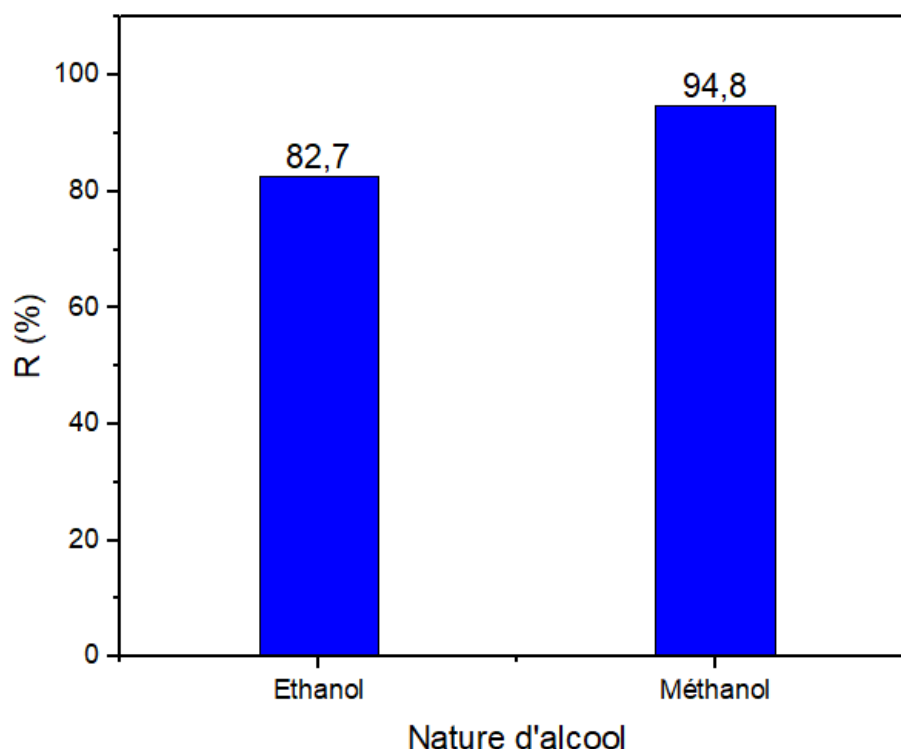


Figure III.1. Effet de la nature d'alcool sur le rendement de la réaction de transestérification.

(Conditions expérimentales : Masse d'huile = 100g ; Masse du catalyseur= 1% ;

$MeOH/HCU=5:1$; $V_{Ag} = 250 \text{ tr/min}$; $T^{\circ} = 60^{\circ}C$; temps = 60 min).

III.2.2. Effet de la nature du catalyseur

Le choix du catalyseur est déterminant pour l'efficacité de la réaction. Une comparaison entre deux catalyseurs basiques, l'hydroxyde de sodium (NaOH) et l'hydroxyde de potassium (KOH), a été effectuée dans des conditions par ailleurs identiques. La Figure III.2 indique que le catalyseur KOH permet d'atteindre un rendement de 94,8 %, tandis que le NaOH ne produit qu'un rendement de 89,2 %. La meilleure performance du KOH peut être attribuée à une basicité plus forte de l'ion méthanolate formé en sa présence. De plus, l'ion potassium (K^{+}), ayant un rayon ionique supérieur à celui du sodium (Na^{+}), pourrait favoriser une meilleure dissociation et solubilité dans le milieu réactionnel, augmentant ainsi la concentration de l'espèce catalytiquement active. Le KOH a donc été retenu comme le catalyseur optimal.

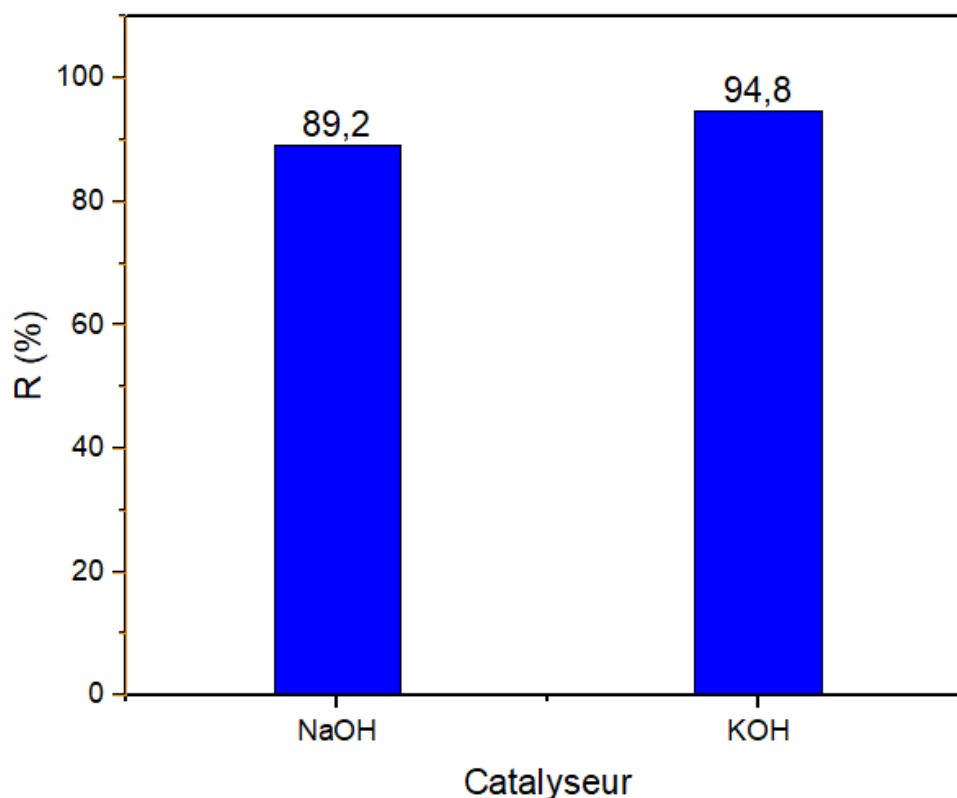


Figure III.2. Effet de la nature du catalyseur sur le rendement de la réaction de transestérification.

(Conditions expérimentales : Masse d'huile = 100g ; Masse du catalyseur= 1% ;

MeOH/HCU=5:1 ; V_{Ag} = 250 tr/min ; T° = 60 °C; temps = 60 min)

III.2.3. Effet de la température

La température est un paramètre cinétique majeur. Son effet a été étudié sur une plage de 50°C à 70°C. D'après la Figure III.3, le rendement croît de 92,3 % à 50°C pour atteindre un maximum de 94,8 % à 60°C. Cependant, une augmentation supplémentaire de la température à 70°C entraîne une légère baisse du rendement à 93,1 %. Ce comportement suggère que 60°C est la température optimale. Au-delà de ce seuil, et notamment à proximité du point d'ébullition du méthanol (64,7 °C), des pertes de réactif par évaporation peuvent se produire. Ce phénomène déplacerait l'équilibre de la réaction en défaveur de la formation des produits et pourrait également encourager des réactions secondaires indésirables, justifiant ainsi la diminution du rendement.

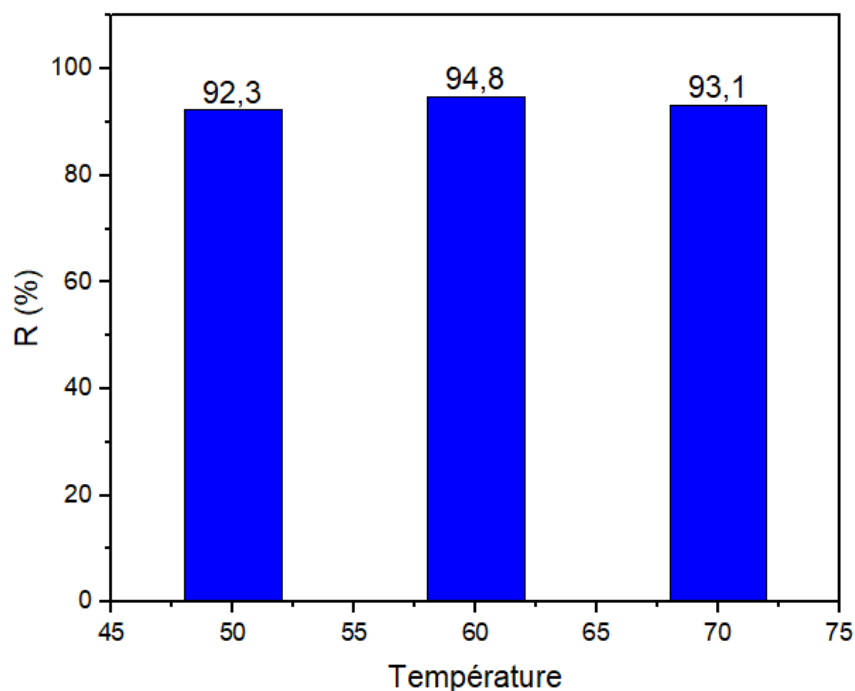


Figure III.3. Effet de la température sur le rendement de la réaction de transestérification.

(Conditions expérimentales : Masse d'huile = 100g ; Masse du catalyseur = 1% ;

$MeOH/HFU=5:1$; $V_{Ag} = 250 \text{ tr/min}$; $T^\circ = 50-70 \text{ }^\circ\text{C}$; temps = 60 min)

III.2.4. Effet du Rapport molaire alcool/huile

La transestérification étant une réaction à l'équilibre, un excès d'alcool est nécessaire pour favoriser la conversion complète. L'impact du rapport molaire méthanol/huile a été testé pour des valeurs de 3/1, 5/1 et 7/1 (Figure III.4). Les rendements correspondants sont de 89,5 %, 94,8 % et 91,7 %. Le rapport stœchiométrique minimal étant de 3/1, on observe logiquement que le rendement est le plus faible pour cette valeur. Le rendement maximal est atteint pour un rapport molaire de 5/1. L'augmentation de ce rapport à 7/1 conduit à une diminution du rendement. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'un excès trop important de méthanol peut complexifier l'étape de décantation en solubilisant une partie du glycérol formé, ce qui peut faciliter la réaction inverse et donc réduire le rendement net en esters méthyliques.

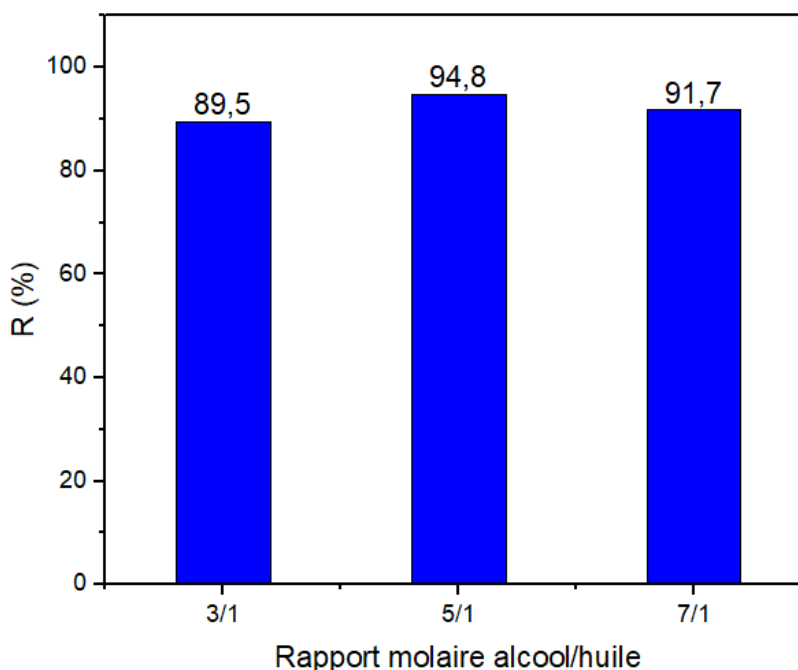


Figure III.4. Effet du Rapport molaire alcool/huile sur le rendement de la réaction de transestérification.

(Conditions expérimentales : Masse d'huile = 100g ; Masse du catalyseur= 1% ;
 $MeOH/HFU=3:1-7:1$; $V_{Ag} = 250 \text{ tr/min}$; $T^{\circ} = 60^{\circ}C$; temps = 60 min)

III.2.5. Effet du temps de la réaction

La durée de la réaction a été optimisée pour déterminer le temps nécessaire à l'atteinte de la conversion maximale. L'étude a été menée sur une période de 40 à 100 minutes. Les résultats, présentés dans la Figure III.5, montrent une augmentation progressive du rendement qui culmine à 96,7 % après 80 minutes de réaction. Une durée plus longue, de 100 minutes, provoque une chute du rendement à 93,1 %. Cette régression suggère qu'au-delà de 80 minutes, des réactions secondaires, telles que l'hydrolyse (saponification) des esters méthyliques formés, deviennent prépondérantes, dégradant ainsi le produit final et diminuant le rendement global.

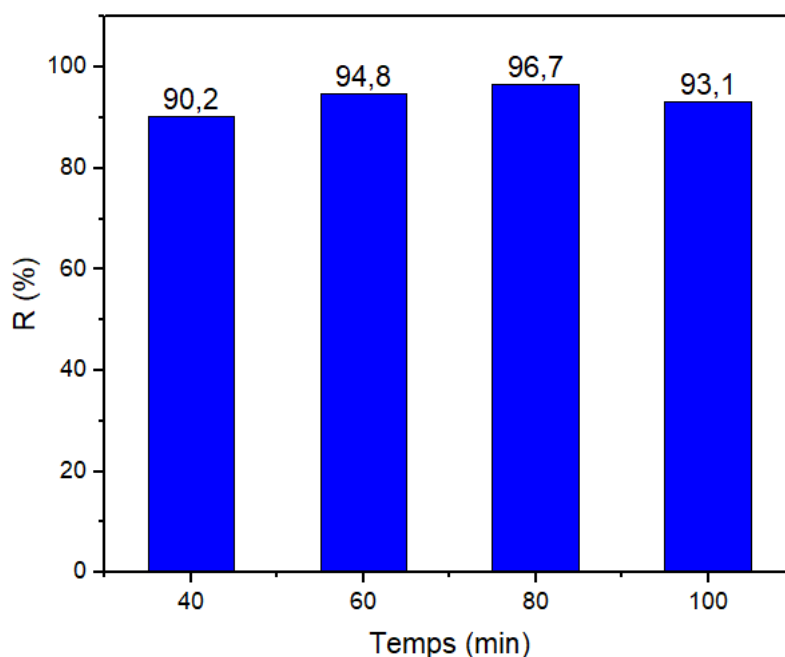


Figure III.5. Effet du temps de la réaction sur le rendement de la réaction de transestérification.

(Conditions expérimentales : Masse d'huile = 100g ; Masse du catalyseur = 1% ;

MeOH/HFU=5:1 ; V_{Ag} = 250 tr/min ; T° = 60 °C ; temps = 40-100 min)

III.2.6. Effet de la masse du catalyseur

Enfin, la concentration du catalyseur a été ajustée en se basant sur le temps de réaction optimal de 80 minutes. Trois concentrations de KOH ont été testées : 0,5 %, 1 % et 1,5 % en masse par rapport à l'huile (Figure III.6). Le rendement maximal de 96,7 % a été obtenu avec 1 % de catalyseur. Une quantité plus faible (0,5 %) s'est avérée insuffisante pour catalyser la réaction à son plein potentiel, résultant en un rendement légèrement inférieur de 95,3 %. À l'inverse, une concentration excessive de 1,5 % a fait chuter le rendement à 94,3 %. Cet effet négatif est classiquement attribué à une forte augmentation de la saponification, qui non seulement consomme le catalyseur et les esters formés, mais génère aussi des émulsions rendant la séparation et la purification du biodiesel plus difficiles.

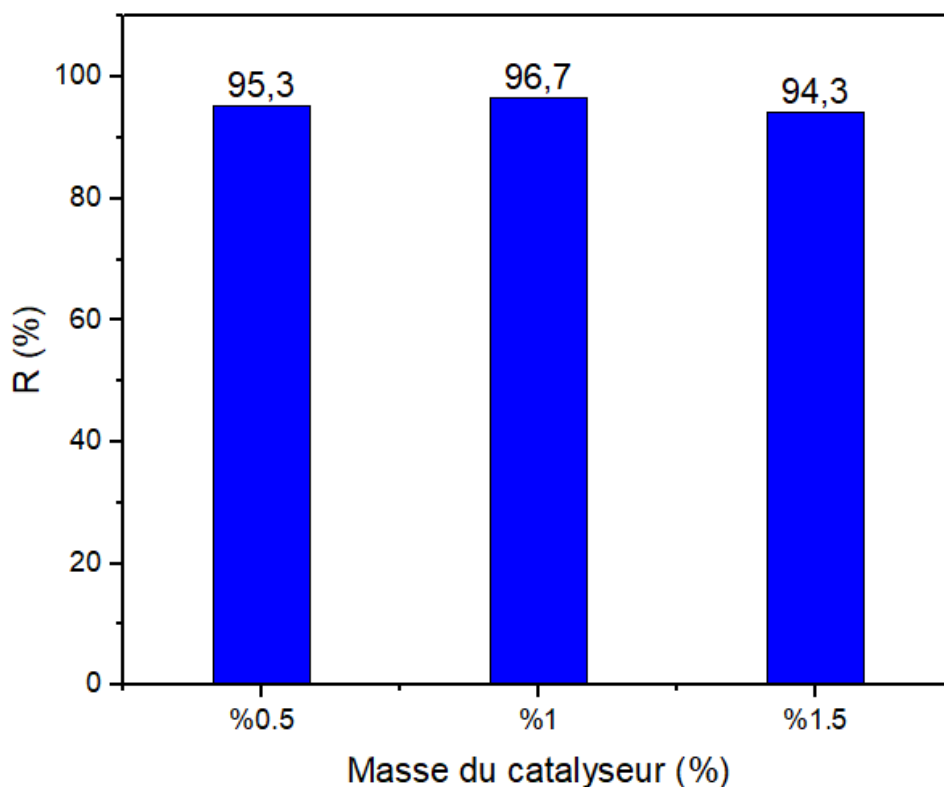


Figure III.6. Effet de la masse du catalyseur sur le rendement de la réaction de transestérification.

(Conditions expérimentales : Masse d'huile = 100g ; Masse du catalyseur= 0.5-1.5% ;
 $MeOH/HFU=5:1$; $V_{Ag} = 250 \text{ tr/min}$; $T^{\circ} = 60^{\circ}C$; temps = 80 min)

La démarche d'optimisation paramètre par paramètre a permis de définir les conditions réactionnelles offrant le meilleur rendement pour la production de biodiesel. Le rendement maximal de 96,7 % a été atteint en respectant les conditions résumées dans le tableau III.1.

Tableau III.1. Les conditions optimales pour la production de biodiesel.

Paramètre	Condition optimale
Alcool	Méthanol
Catalyseur	KOH
Température	60°C
Rapport molaire (Méthanol/Huile)	5/1
Temps de réaction	80 minutes
Masse du catalyseur	1 %
Rendement (%)	96.7

III.3. Analyses physico-chimiques du biodiesel

Le tableau III.2 résume les paramètres physico-chimiques de l'échantillon de biodiesel préparé avec les conditions optimales.

Tableau III.2. Résumé des paramètres physico-chimiques du biodiesel.

Les propriétés	Biodiesel	Les normes internationales
pH	6.5	6.5 - 7.5
Densité (g/ml)	0.887	0.880 - 0.900
Indice de réfraction	1.459	1.45 - 1.48
Viscosité (mm²/s)	1.7	1.9 - 6
Indice d'acide (mg KOH/g)	0.39	0.5 max

Les propriétés physico-chimiques du biodiesel obtenu montrent une conformité satisfaisante aux normes internationales. Le pH (6,5) est dans la plage recommandée (6,5–7,5), traduisant une faible acidité. La densité (0,887 g/mL) et l'indice de réfraction (1,459) sont compatibles avec les spécifications attendues, indiquant un bon niveau de conversion. L'indice d'acide (0,39 mg KOH/g) est inférieur à la limite maximale (0,5 mg KOH/g), confirmant une faible teneur en acides gras libres. Seule la viscosité (1,7 mm²/s) est légèrement inférieure à la norme (1,9–6 mm²/s), ce qui pourrait s'expliquer par un excès d'alcool résiduel ou une réaction très complète. Néanmoins, l'ensemble des résultats témoigne d'un biodiesel de qualité satisfaisante, adapté à une valorisation énergétique.

✓ Test de la flame

Afin d'évaluer l'impact de la transestérification sur le comportement du produit en tant que carburant, un test de combustion qualitatif a été réalisé (Figure III.7). Cet essai simple permet une comparaison visuelle directe des propriétés de combustion de l'huile de cuisson usagée (HCU) et du biodiesel synthétisé.

Les observations visuelles, immortalisées sur la photographie, sont sans appel. La mèche imbibée d'HCU produit une flamme de petite taille, faible et instable, avec un dépôt notable de suie sur le coton, ce qui suggère une combustion difficile et incomplète. À l'opposé, la mèche imbibée de biodiesel génère une flamme nettement plus grande, plus haute, plus vive et stable, indiquant une combustion beaucoup plus efficace et énergétique.

Ces différences macroscopiques s'expliquent par les profondes modifications des propriétés physico-chimiques du combustible induites par la transestérification.

- 1) **Viscosité** : L'HCU est un fluide très visqueux. Cette forte viscosité freine son ascension par capillarité le long de la mèche, limitant l'apport en combustible à la zone de flamme et "étouffant" ainsi la combustion. Le biodiesel, ayant une viscosité bien plus faible, s'écoule aisément à travers la mèche, garantissant un approvisionnement continu et suffisant pour entretenir une flamme vigoureuse.
- 2) **Volatilité** : La combustion d'un liquide nécessite sa vaporisation préalable. Le biodiesel est significativement plus volatil que l'huile. Il s'évapore donc plus facilement sous l'effet de la chaleur de la flamme, ce qui permet un meilleur mélange avec l'oxygène de l'air et favorise une combustion plus rapide et complète.
- 3) **Teneur en Oxygène** : Les molécules d'esters méthyliques du biodiesel contiennent environ 10-12% d'oxygène en masse. Cet oxygène intrinsèque au carburant améliore le processus de combustion en assurant une oxydation plus complète des chaînes hydrocarbonées, ce qui se traduit par une flamme plus vive et potentiellement moins de suie.

En conclusion, le test de la flamme démontre de manière claire et didactique les bénéfices de la conversion de l'huile en biodiesel. Il valide fonctionnellement que le produit obtenu possède des caractéristiques de combustion nettement supérieures à celles de la matière première. La transformation chimique se traduit donc bien par la production d'un carburant plus performant et plus viable.

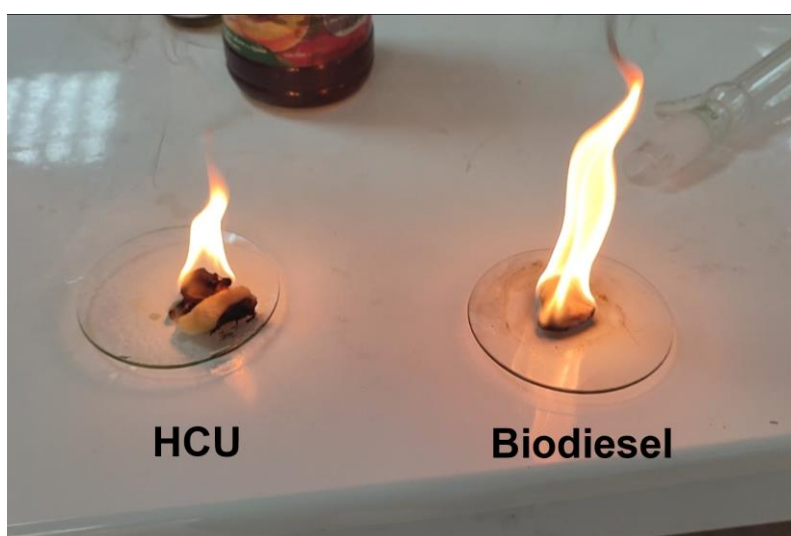


Figure III.7. Test de la flamme.

✓ Analyse FTIR

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été mise en œuvre dans le but de confirmer la transformation chimique de l'huile de cuisson usagée (HCU) en esters méthyliques d'acides gras (biodiesel) au niveau moléculaire (Figure III.8). La comparaison des spectres de l'huile de départ et du produit final est fondamentale pour valider la réussite de la réaction de transestérification.

Le spectre de l'HCU présente les bandes d'absorption caractéristiques d'un triglycéride. Les pics intenses à 2924 cm^{-1} et 2854 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons C-H des longues chaînes aliphatiques. Le pic proémine à $\sim 1743\text{ cm}^{-1}$ est la signature de la vibration d'élongation du carbonyle (C=O) de la fonction ester. De manière cruciale, la région entre 1300 et 1100 cm^{-1} révèle une bande forte et complexe centrée à $\sim 1160\text{ cm}^{-1}$, qui est spécifique aux vibrations d'élongation des liaisons C-O du squelette glycérol-ester du triglycéride.

En examinant le spectre du biodiesel, on observe des changements structurels décisifs. Tandis que les bandes des chaînes aliphatiques (C-H) et du carbonyle d'ester (C=O à $\sim 1741\text{ cm}^{-1}$) persistent logiquement, la région des empreintes digitales est radicalement modifiée. La bande à $\sim 1160\text{ cm}^{-1}$, signature de l'huile, a disparu. Elle est remplacée par de nouvelles bandes intenses, notamment vers 1195 cm^{-1} et 1170 cm^{-1} . Ces nouvelles absorptions sont caractéristiques et spécifiques des vibrations d'élongation de la liaison C-O de la fonction ester méthylique (R-COO-CH₃).

Cette substitution de bandes spectrales constitue une preuve irréfutable de la réussite de la réaction : les liaisons ester des triglycérides ont été rompues et de nouvelles liaisons d'ester méthylique ont été formées.

De plus, l'absence d'une bande large et significative dans la région $3200\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ dans le spectre du biodiesel atteste de la pureté du produit final. Cela indique l'élimination efficace du glycérol (sous-produit possédant des groupes -OH) et de tout méthanol résiduel, confirmant ainsi le succès non seulement de la réaction mais aussi du processus de purification.

En conclusion, l'analyse FTIR a permis de valider sans équivoque la conversion de l'huile de cuisson usagée en biodiesel. Les modifications spectrales observées fournissent une preuve directe et structurelle de la formation d'esters méthyliques d'acides gras [79-81].

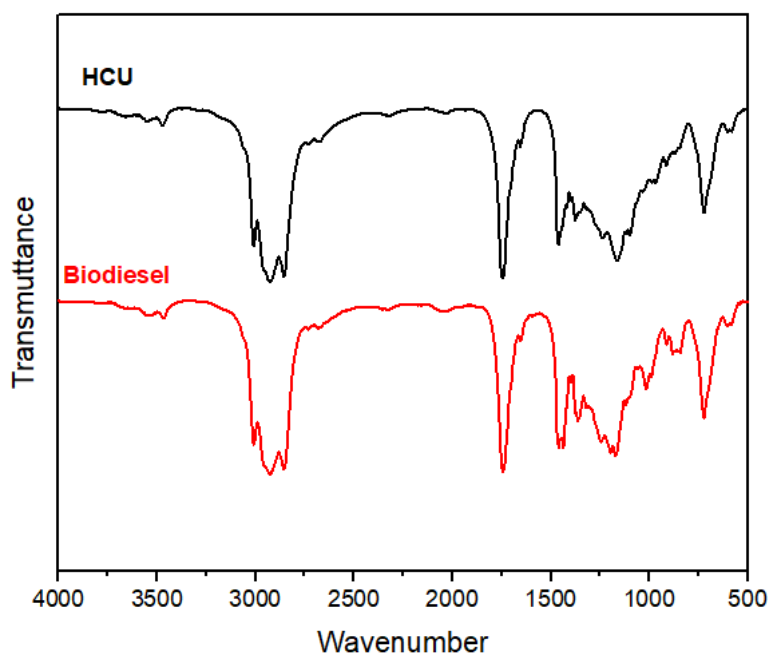


Figure III.8. Comparaison entre les spectres FTIR du biodiesel et HCU.

III.4. Récupération du méthanol

Le méthanol est un composant clé de la production de biodiesel. Il est généralement retiré après que le biodiesel et la glycérine ont été séparés en deux couches. On procède à la récupération de méthanol existant dans le sous-produit par distillation simple. Les résultats du méthanol récupéré sont résumés dans le tableau III.3 :

Tableau III.3. Résultats du méthanol récupéré.

Ratio	3 :1	5 :1	7 :1
R (%)	1.92	4.22	7.48

L'analyse montre que le rendement de récupération du méthanol augmente avec le rapport molaire alcool/huile. À 3/1 (rapport stœchiométrique), la récupération est faible (1,92 %). Un rapport de 5/1 permet une récupération de 4,22 %, représentant un bon compromis. À 7/1, la récupération atteint un maximum de 7,48 %, soit près de quatre fois celle obtenue à 3/1.

III.5. Comparaison des résultats avec la littérature

Le tableau III.3 présente une comparaison des conditions de production du biodiesel à partir d'huile de cuisson usée (HCU) et des rendements obtenus, en les confrontant à ceux rapportés dans d'autres études. On remarque que les rendements varient en fonction de plusieurs paramètres tels

que le type de catalyseur utilisé (KOH ou CH_3OK), la température, la concentration en catalyseur, le rapport molaire méthanol/huile et le temps de réaction.

Globalement, les meilleurs rendements sont obtenus avec le méthylate de potassium (CH_3OK), ce qui s'explique par sa meilleure efficacité dans la réaction de transestérification. Notre étude, qui utilise ce catalyseur avec un rapport molaire de 5:1 et une durée de 80 minutes, a permis d'atteindre un rendement satisfaisant de 96,7 %, ce qui est en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature.

Ainsi, ces résultats confirment la validité de notre approche expérimentale et démontrent que les conditions choisies dans cette étude sont comparables à celles adoptées dans des travaux antérieurs ayant obtenu de bons rendements.

Tableau III.4. Résumé comparatif des conditions de production de biodiesel et des rendements obtenus par rapport à d'autres études publiées.

Catalyseur	Huile	Conditions de réaction	Rendement (%)	Références
KOH	HCU	T = 65 °C ; CC% = 1,2 %pds ; M:h = 6:1 ; t = 60 min	93.2	[64]
CH_3OK	HCU	T = 60 °C ; CC% = 0.75 %pds ; M:h = 5:1 ; t = 90 min	98.5	[74]
CH_3OK	HCU	T = 60 °C ; CC% = 1 %pds ; M:h = 6:1 ; t = 30 min	99	[69]
KOH	HCU	T = 60 °C ; CC% = 0,5 %pds ; t = 120min	93.2	[72]
CH_3OK	HCU	T = 60 °C ; CC% = 1 %pds ; M:h = 5:1 ; t = 80min	96.7	Cette étude

T— Température de réaction, CC— Poids du catalyseur, M:h— Rapport molaire méthanol:huile, t— Temps de réaction.

III.6. Conclusion

En conclusion, l'optimisation de la réaction de transestérification des HCU a permis d'identifier des conditions opératoires optimales pour la production de biodiesel. Les analyses physico-chimiques réalisées sur l'échantillon obtenu dans ces conditions optimales ont révélé des propriétés conformes aux exigences de qualité attendues, notamment en termes de pH, de densité et d'indice d'acide. L'analyse FTIR a confirmé la formation des esters méthyliques, attestant du succès de la transestérification. Ces résultats démontrent la faisabilité technique de valoriser les HCU en biodiesel de bonne qualité, ouvrant la voie à des applications concrètes dans un cadre durable et économique.

Conclusion

Et

Perspectives

Conclusion et perspectives

L'objectif de cette étude, qui était d'optimiser la production de biodiesel par transestérification d'huiles de cuisson usagées (HCU), a été atteint avec succès. La démarche d'optimisation paramètre par paramètre a permis de déterminer les conditions réactionnelles optimales pour maximiser le rendement.

Un rendement maximal de 96,7% a été obtenu en utilisant le méthanol comme alcool, l'hydroxyde de potassium (KOH) comme catalyseur à une concentration de 1% en masse, un rapport molaire méthanol/huile de 5/1, une température de 60°C et un temps de réaction de 80 minutes.

Les analyses ont validé la qualité du produit final :

- ✓ **Analyses physico-chimiques** : Le biodiesel produit présente des caractéristiques conformes aux normes internationales, notamment en ce qui concerne le pH, la densité, l'indice de réfraction et l'indice d'acide. Seule la viscosité s'est révélée légèrement inférieure à la norme, ce qui pourrait indiquer une réaction très complète ou la présence de traces de méthanol résiduel.
- ✓ **Test de la flamme** : Un test qualitatif de combustion a clairement démontré la supériorité du biodiesel sur l'huile de départ, avec une flamme plus grande, plus stable et plus vive, signe d'une combustion plus efficace. Cette amélioration est attribuée à une viscosité plus faible, une volatilité accrue et la présence d'oxygène dans les molécules d'esters méthyliques.
- ✓ **Analyse FTIR** : La spectroscopie infrarouge a fourni une preuve moléculaire irréfutable de la conversion des triglycérides en esters méthyliques, confirmant la réussite de la transestérification et l'efficacité du processus de purification.

En conclusion, cette étude démontre la faisabilité technique de valoriser efficacement les huiles de cuisson usagées, un déchet, en un biocarburant de bonne qualité, offrant ainsi une solution pertinente dans un cadre de développement durable et d'économie circulaire.

Perspectives pour les Travaux Futurs

Sur la base des résultats obtenus, plusieurs axes de recherche futurs peuvent être envisagés pour approfondir et améliorer ce procédé :

- **Utilisation de catalyseurs hétérogènes :** Explorer l'emploi de catalyseurs solides (hétérogènes) à la place du KOH (catalyseur homogène). Les catalyseurs hétérogènes pourraient simplifier considérablement le processus en facilitant la séparation du catalyseur du produit final, en éliminant l'étape de lavage, en réduisant la formation de savon et en permettant la réutilisation du catalyseur, ce qui améliorerait la rentabilité et l'empreinte écologique du procédé.
- **Valorisation complète des sous-produits :** L'étude mentionne la récupération du méthanol. Une perspective serait de développer une stratégie de valorisation complète du glycérol brut, un sous-produit majeur. Le glycérol purifié a de nombreuses applications dans les industries pharmaceutique et cosmétique, ou il pourrait être converti en d'autres produits chimiques à valeur ajoutée (comme le 1,3-propanediol).
- **Tests de performance en moteur :** Réaliser des essais du biodiesel produit (pur ou en mélange avec du diesel pétrolier) dans un moteur diesel standard. Cela permettrait d'évaluer concrètement ses performances (puissance, couple, consommation) et d'analyser ses émissions (NO_x, CO, particules fines) par rapport au diesel conventionnel.

Références

Références

- [1] Calvin, Katherine, et al. "IPCC, 2023: Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland." (No Title) (2023).
- [2] Ma, Fangrui, and Milford A. Hanna. "Biodiesel production: a review." *Bioresource technology* 70.1 (1999): 1-15.
- [3] Demirbas, Ayhan. "A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines." (2007): 978-1.
- [4] Leung, Dennis YC, Xuan Wu, and Michael Kwok Hi Leung. "A review on biodiesel production using catalyzed transesterification." *Applied energy* 87.4 (2010): 1083-1095.
- [5] Kulkarni, Mangesh G., and Ajay K. Dalai. "Waste cooking oil an economical source for biodiesel: a review." *Industrial & engineering chemistry research* 45.9 (2006): 2901-2913.
- [6] Saravanan, A., et al. "Recent advances and sustainable development of biofuels production from lignocellulosic biomass." *Bioresource Technology* 344 (2022): 126203.
- [7] Gebremariam, Shemelis Nigatu, and Jorge Mario Marchetti. "Economics of biodiesel production." *Energy Conversion and Management* 168 (2018): 74-84.
- [8] Athar, Moina, and Sadaf Zaidi. "A review of the feedstocks, catalysts, and intensification techniques for sustainable biodiesel production." *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8.6 (2020): 104523.
- [9] da Silva Ferreira, Fernanda Pinheiro Mota, George Simonelli, and Luiz Carlos Lobato dos Santos. "Biodiesel production via transesterification: a review on process intensification with ultrasound and surfactants." *Revista de Gestão e Secretariado* 16.2 (2025): e4631-e4631.
- [10] Canakci, Mustafa, and J. Van Gerpen. "Biodiesel production from oils and fats with

- high free fatty acids." Transactions of the ASAE 44.6 (2001): 1429.
- [11] Demirbas, Ayhan. "Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods." Progress in energy and combustion science 31.5-6 (2005): 466-487.
- [12] Zhang, Yen, et al. "Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment." Bioresource technology 89.1 (2003): 1-16.
- [13] Issariyakul, Titipong, and Ajay K. Dalai. "Biodiesel from vegetable oils." Renewable and sustainable energy reviews 31 (2014): 446-471.
- [14] Birla, Ashish, et al. "Kinetics studies of synthesis of biodiesel from waste frying oil using a heterogeneous catalyst derived from snail shell." Bioresource Technology 106 (2012): 95-100.
- [15] Encinar, J. M., J. F. González, and A. Rodríguez-Reinares. "Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization." Fuel processing technology 88.5 (2007): 513-522.
- [16] Di Serio, Martino, et al. "Transesterification of soybean oil to biodiesel by using heterogeneous basic catalysts." Industrial & Engineering Chemistry Research 45.9 (2006): 3009-3014.
- [17] Yusuf, N. N. A. N., S. K. Kamarudin, and Zahira Yaakub. "Overview on the current trends in biodiesel production." Energy conversion and management 52.7 (2011): 2741-2751.
- [18] Ejikeme, P. M., et al. "Catalysis in Biodiesel Production by Transesterification Processes-An Insight." Journal of Chemistry 7.4 (2010): 1120-1132.
- [19] Vyas, Amish P., Jaswant L. Verma, and N. Subrahmanyam. "A review on FAME production processes." Fuel 89.1 (2010): 1-9.
- [20] Tshizanga, Ngoya. A study of biodiesel production from waste vegetable oil using eggshell ash as a heterogeneous catalyst. Diss. Cape Peninsula University of Technology, 2015.

- [21] Teo, Siow Hwa, et al. "Efficient biodiesel production from *Jatropha curcas* using $\text{CaSO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ core-shell magnetic nanoparticles." *Journal of cleaner production* 208 (2019): 816-826.
- [22] Dale, Spencer. "BP statistical review of world energy." BP Plc: London, UK (2021): 14-16.
- [23] Transport Biofuels—Renewables 2022—Analysis—IEA. Available online: <https://www.iea.org/reports/renewables-2022/transport-biofuels#forecast-summary>
- [24] Ala'a, H., et al. "Circular economy approach of enhanced bifunctional catalytic system of CaO/CeO_2 for biodiesel production from waste loquat seed oil with life cycle assessment study." *Energy Conversion and Management* 236 (2021): 114040.
- [25] Zhang, Heng, et al. "Advances in production of bio-based ester fuels with heterogeneous bifunctional catalysts." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 114 (2019): 109296.
- [26] Herbinet, Olivier, William J. Pitz, and Charles K. Westbrook. "Detailed chemical kinetic oxidation mechanism for a biodiesel surrogate." *Combustion and Flame* 154.3 (2008): 507-528.
- [27] Grana, Roberto, et al. "A wide range kinetic modeling study of pyrolysis and oxidation of methyl butanoate and methyl decanoate. Note I: Lumped kinetic model of methyl butanoate and small methyl esters." *Energy* 43.1 (2012): 124-139.
- [28] Ong, H. C., et al. "Production and comparative fuel properties of biodiesel from non-edible oils: *Jatropha curcas*, *Sterculia foetida* and *Ceiba pentandra*." *Energy conversion and management* 73 (2013): 245-255.
- [29] Nabgan, Walid, et al. "Sustainable biodiesel generation through catalytic transesterification of waste sources: a literature review and bibliometric survey." *RSC advances* 12.3 (2022): 1604-1627.
- [30] Farouk, Sabah Mohamed, et al. "Recent advances in transesterification for sustainable biodiesel production, challenges, and prospects: a comprehensive review." *Environmental Science and Pollution Research* 31.9 (2024): 12722-12747.

- [31] Cerón Ferrusca, Montserrat, et al. "Biodiesel production from waste cooking oil: a perspective on catalytic processes." *Processes* 11.7 (2023): 1952.
- [32] Van Grinsven, Anouk, et al. "Used Cooking Oil (UCO) as biofuel feedstock in the EU." CE Delft: Delft, The Netherlands 200247 (2020).
- [33] Biodiesel, E. U. "Towards HVO." *Oils Fats International*: Redhill (2022).
- [34] Claeys, C. "Used Cooking Oil (UCO) feedstock now accounts for one-fifth of all european biofuels." *Proceedings of the ACI Oleofuels Conference*, Marseille, France. 2022.
- [35] Global Information, Inc. (GII)—Premium Market Research Reports. *Used Cooking Oil Market Size, Share, Price & Report 2023–2028*.
- [36] Muciño, Gabriel Galván, et al. "Biodiesel production from used cooking oil and sea sand as heterogeneous catalyst." *Fuel* 138 (2014): 143-148.
- [37] Suzihaque, M. U. H., et al. "Biodiesel production from waste cooking oil: A brief review." *Materials Today: Proceedings* 63 (2022): S490-S495.
- [38] Azahar, Wan Nur Aifa Wan, et al. "The potential of waste cooking oil as bio-asphalt for alternative binder –An overview." *Jurnal Teknologi (Sciences & Engineering)* 78.4 (2016).
- [39] Enguilo Gonzaga, Vania, et al. "Biodiesel production from waste cooking oil catalyzed by a bifunctional catalyst." *ACS omega* 6.37 (2021): 24092-24105.
- [40] Awogbemi, Omojola, Emmanuel Idoko Onuh, and Freddie L. Inambao. "Comparative study of properties and fatty acid composition of some neat vegetable oils and waste cooking oils." *International Journal of Low-Carbon Technologies* 14.3 (2019): 417-425.
- [41] Foroutan, Rauf, et al. "The physical properties of biodiesel-diesel fuel produced via transesterification process from different oil sources." *Physical Chemistry Research* 7.2 (2019): 415-424.

- [42] Bargole, Swapnil Sukhadeo, et al. "Valorisation of low fatty acid content waste cooking oil into biodiesel through transesterification using a basic heterogeneous calcium-based catalyst." *Biomass and Bioenergy* 146 (2021): 105984.
- [43] Chuah, Lai Fatt, et al. "Influence of fatty acids content in non-edible oil for biodiesel properties." *Clean Technologies and Environmental Policy* 18 (2016): 473-482.
- [44] Ben-Youssef, C., et al. "Simultaneous esterification/transesterification of waste cooking oil and *Jatropha curcas* oil with MOF-5 as a heterogeneous acid catalyst." *International Journal of Environmental Science and Technology* (2021): 1-14.
- [45] Santya, Gopalan, Thevaraju Maheswaran, and Kian Fei Yee. "Optimization of biodiesel production from high free fatty acid river catfish oil (*Pangasius hypophthalmus*) and waste cooking oil catalyzed by waste chicken egg shells derived catalyst." *SN Applied Sciences* 1.2 (2019): 152.
- [46] Chuah, Lai Fatt, et al. "Influence of fatty acids content in non-edible oil for biodiesel properties." *Clean Technologies and Environmental Policy* 18 (2016): 473-482.
- [47] Mohamed, R. M., et al. "High operative heterogeneous catalyst in biodiesel production from waste cooking oil." *Egyptian Journal of Petroleum* 29.1 (2020): 59-65.
- [48] Jume, Binta Hadi, et al. "Biodiesel production from waste cooking oil using a novel heterogeneous catalyst based on graphene oxide doped metal oxide nanoparticles." *Renewable Energy* 162 (2020): 2182-2189.
- [49] McCormick, Robert L., and Steven R. Westbrook. "Storage stability of biodiesel and biodiesel blends." *Energy & Fuels* 24.1 (2010): 690-698.
- [50] Atabani, Abdelaziz E., et al. "A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics." *Renewable and sustainable energy reviews* 16.4 (2012): 2070-2093.
- [51] Sharma, Y. C., Bhaskar Singh, and S. N. Upadhyay. "Advancements in development and characterization of biodiesel: A review." *Fuel* 87.12 (2008): 2355-2373.

- [52] Tariq, Muhammad, Saqib Ali, and Nasir Khalid. "Activity of homogeneous and heterogeneous catalysts, spectroscopic and chromatographic characterization of biodiesel: A review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16.8 (2012): 6303-6316.
- [53] Pathak, Swarnali. "Acid catalyzed transesterification." *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research* 7.3 (2015): 1780-1786.
- [54] Boey, Peng-Lim, Gaanty Pragas Maniam, and Shafida Abd Hamid. "Biodiesel production via transesterification of palm olein using waste mud crab (*Scylla serrata*) shell as a heterogeneous catalyst." *Bioresource technology* 100.24 (2009): 6362-6368.
- [55] Hassani, M., et al. "A two-step catalytic production of biodiesel from waste cooking oil." (2013): 563-570.
- [56] Chouhan, AP Singh, and Anil K. Sarma. "Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review." *Renewable and sustainable energy reviews* 15.9 (2011): 4378-4399.
- [57] Win, Shwe Sin, and Thomas A. Trabold. "Sustainable waste-to-energy technologies: Transesterification." *Sustainable Food Waste-To-energy Systems*. Academic Press, 2018. 89-109.
- [58] Mohadesi, Majid, et al. "Production of biodiesel from waste cooking oil using a homogeneous catalyst: Study of semi-industrial pilot of microreactor." *Renewable Energy* 136 (2019): 677-682.
- [59] Thoai, Dang Nguyen, et al. "A novel two-step transesterification process catalyzed by homogeneous base catalyst in the first step and heterogeneous acid catalyst in the second step." *Fuel Processing Technology* 168 (2017): 97-104.
- [60] Aslan, Volkan, and Tanzer Eryilmaz. "Polynomial regression method for optimization of biodiesel production from black mustard (*Brassica nigra* L.) seed oil using methanol, ethanol, NaOH, and KOH." *Energy* 209 (2020): 118386.
- [61] Berchmans, Hanny Johanes, Kayoko Morishita, and Takayuki Takarada. "Kinetic study of hydroxide-catalyzed methanolysis of *Jatropha curcas*–waste food oil mixture

- for biodiesel production." *Fuel* 104 (2013): 46-52.
- [62] Hsiao, Ming-Chien, et al. "Improving biodiesel conversions from blends of high-and low-acid-value waste cooking oils using sodium methoxide as a catalyst based on a high speed homogenizer." *Energies* 11.9 (2018): 2298.
- [63] Sharma, Anvita, Pravin Kodgire, and Surendra Singh Kachhwaha. "Biodiesel production from waste cotton-seed cooking oil using microwave-assisted transesterification: Optimization and kinetic modeling." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 116 (2019): 109394.
- [64] Ouanji, Fatiha, et al. "Production of biodiesel at small-scale (10 L) for local power generation." *international journal of hydrogen energy* 42.13 (2017): 8914-8921.
- [65] Hiwot, Tsegay. "Mango (*Magnifera indica*) seed oil grown in Dilla town as potential raw material for biodiesel production using NaOH-a homogeneous catalyst." *Chem. Int* 4.4 (2018): 198-205.
- [66] Dias, Joana M., Maria CM Alvim-Ferraz, and Manuel F. Almeida. "Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality." *Fuel* 87.17-18 (2008): 3572-3578.
- [67] Chen, Kang-Shin, et al. "Improving biodiesel yields from waste cooking oil by using sodium methoxide and a microwave heating system." *Energy* 38.1 (2012): 151-156.
- [68] Sivarethinamohan, Sujatha, et al. "Towards sustainable biodiesel production by solar intensification of waste cooking oil and engine parameter assessment studies." *Science of the Total Environment* 804 (2022): 150236.
- [69] Miyuranga, K. A. V., et al. "Comparison of Performance of Various Homogeneous Alkali Catalysts in Transesterification of Waste Cooking Oil." *Asian J. Chem* 34 (2022): 3157-3161.
- [70] Shende, Kiran, et al. "Optimization of biodiesel production process from waste cooking oil using homogeneous and heterogeneous catalysts through transesterification process." *Techno-Societal 2018: Proceedings of the 2nd*

- International Conference on Advanced Technologies for Societal Applications-
Volume 1. Springer International Publishing, 2020.
- [71] Hsiao, Ming-Chien, et al. "Enhancement of biodiesel production from high-acid-value waste cooking oil via a microwave reactor using a homogeneous alkaline catalyst." *Energies* 14.2 (2021): 437.
- [72] Topare, Niraj S., Kiran D. Patil, and Satish V. Khedkar. "Synthesis of biodiesel from waste cooking oil and emission characteristics of Its blends." *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. Vol. 983. No. 1. IOP Publishing, 2020.
- [73] Momma's Homestead. "How to Clean Cooking Oil." *I Am Homesteader*, 29 May 2025, <https://iamhomesteader.com/how-to-clean-cooking-oil/> . Accessed 13 June 2025.
- [74] Chenna, Y., and M. Bouaker. Production d'un biodiesel à partir des huiles usagées par transestérification. *Mémoire de Master, Université Badji Mokhtar, Annaba*, 2024.
- [75] Cheng, Gan, et al. "A novel method for the green utilization of waste fried oil." *Particuology* 84 (2024): 1-11.
- [76] Corach, Julián, and Dario Alviso. "Optical properties as a tool for the biodiesel industry: A review." *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 17.4 (2023): 1085-1100.
- [77] Viscosimétrie—méthode de la bille." *Chimix*, <https://www.chimix.com/an9/medical/berck93.htm> . Accessed 17 June 2025.
- [78] SELAIMIA, Radia. Etude de l'huile d'olive d'Algérie. *Diss.* 2018.
- [79] Samanta, Suprakash, and Rashmi R. Sahoo. "Waste cooking (palm) oil as an economical source of biodiesel production for alternative green fuel and efficient lubricant." *BioEnergy Research* 14.1 (2021): 163-174.
- [80] Devaraj, Kubendran, et al. "Feasibility of biodiesel production from waste cooking oil: lab-scale to pilot-scale analysis." *Environmental Science and Pollution Research* 27 (2020): 25828-25835.
- [81] Rafati, Atlas, Kambiz Tahvildari, and Maryam Nozari. "Production of biodiesel by

electrolysis method from waste cooking oil using heterogeneous MgO-NaOH nano catalyst." *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 41.9 (2019): 1062-1074.