

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
Université 8 Mai 1945 Guelma

Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière
Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'études
Master



Spécialité : Chimie physique

Présenté par :

BEZZAZI Chayma

***INFLUENCE DES PARAMETRES AFFECTANT LA
SYNTHESE DE BIODIESEL OBTENU A PARTIR
DES HUILES VEGETALES USAGEES***

Sous la Direction de : Dr. SELAIMIA Radia

Juin 2019

Remerciements

Remerciements

Je remercie tout d'abord ALLAH pour tous ce qu'il m'a offert.

Je tiens à remercier vivement mon directeur de mémoire, Mme. SELAIMIA Radia, de m'avoir offert la chance de travailler sur ce sujet, de m'avoir guidé et orienté. Je la remercie pour la confiance et le soutien morale, pour toute sa générosité.

Je remercie Mlle NIGRI Soraya, professeur à l'université de Guelma, pour son aide précieuse.

Je tiens à remercier Mr. SOUADI Yasser et tout le groupement SONATRACH-RA1K SKIKDA, division laboratoire d'analyse pour m'avoir donné la chance de réaliser mes analyses et surtout avoir partagé leurs savoirs.

J'adresse également mes remerciements au directeur du laboratoire LAIGM auquel j'ai effectué ma caractérisation infrarouge.

Mes sincères remerciements vont aux membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'évaluer les travaux ici présentés.

Mes chaleureuses remerciements à tous mes enseignants tout au long de mes études depuis l'école primaire jusqu'à l'université.

Le plus grand merci à mes parents pour m'avoir fourni tous les exigences d'étude et de vie.

Dédicaces

A mon idole dans la vie 'ma mère' les mots ne peuvent pas décrire votre importance et votre image dans mes yeux.

A le plus cher des papas votre aide surtout au long mes années universitaire est indénombrable

A mon chère frère

A ma plus belle sœur au monde

A ma deuxième famille ma tante et son mari 'papa Rachid'

A ma tante « Nacira », mon oncle « Nouar », mon cousin « Wael », les regrettés, la miséricorde de Dieu sur eux

A tout ma famille 'BEZZAZI' et 'BORDJIBA'

A tous ceux qui me sont chère.

A mes chères Asma, Rabiaa, Roqiya, Adra, Fifi, Sana.

CHAYMA.

Sommaire

TABLE DES MATIERES

SOMMAIRE.....	i
LISTE DES FIGURES.....	vi
LISTE DES TABLEAUX.....	ix
LISTE DES ABREVIATIONS.....	x
INTRODUCTION GENERALE.....	1

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

PARTIE1 : CORPS GRAS ALIMENTAIRES

I.1. CORPS GRAS ALIMENTAIRES.....	3
I.2. COMPOSITION DES CORPS GRAS.....	3
I.2.1. LES TRIGLYCERIDES.....	4
I.2.2. LES ACIDES GRAS.....	5
I.2.3. LES CONSTITUANTS MINEURS	6
I.3. GENERALITES SUR LES HUILES VEGETALES.....	6
I.3.1. DEFINITION.....	6
I.3.2. COMPOSITION ET CARACTERISTIQUES CHIMIQUES DES HUILES.....	7
I.3.2.1. LA FRACTION SAPONIFIABLE.....	7
I.3.2.2. LA FRACTION INSAPONIFIABLE	7
I.3.3. LES DIFFERENTES HUILES COMMERCIALISEES EN ALGERIE ET LEURS COMPOSITION	10
I.4. L’HUILE DE FRITURE ET LE BIODIESEL.....	11
I.4.1. LES HUILES USAGEES ET ENVIRONNEMENT	11
I.4.2. VALORISATION DES HUILES DE FRITURE USAGEE	12

I.5. LES BIOCARBURANTS	13
I.5.1. CLASSIFICATION DES BIOCARBURANTS	14
I.5.2. LES DIFFERENTS TYPES DES BIOCARBURANTS ET LEURS ORIGINES	14
I.5.2.1. BIOETHANOL	14
I.5.2.2. BIODIESEL	15

PARTIE 2 : GENERALITE SUR LE BIODIESEL

II.1. L’HISTORIQUE DU BIODIESEL	16
II.2. LE BIODEISEL.....	16
II.3. L’UTILISATION DU BIODIESEL	17
II.4. APPLICATIONS DU BIODIESEL.....	17
II.5. AVANTAGES ENVIRONNEMENTAUX DU BIODIESEL.....	18
II.6. LE PRIX DU BIODIESEL.....	18
II.7. LA SYNTHÈSE DU BIODIESEL.....	19
II.8. LES DIFFERENTS ETAPES DE PRODUCTION DE BIODIESEL.....	20
II.8.1. ETAPE DE MELANGE DES REACTIFS.....	20
II.8.2. ETAPE DE REACTION.....	20
II.8.3. ETAPE DE DECANTATION.....	21
II.8.4. ETAPE DE LAVAGE	21
II.8.5. ETAPE DE SECHAGE.....	21
II.9. LES COPRODUITS DE LA REACTION DE TRANSESTERIFICATION.....	21
II.9.1. LES MONOGLYCERIDES ET DIGLYCERIDES ET LEURS APPLICATIONS	21

II.9.2. LE GLYCEROL.....	22
II.10. FACTEURS AFFECTANT LA SYNTHÈSE DU BIODIESEL.....	23
II.10.1. INFLUENCE DU RAPPORT MOLAIRES ALCOOL / HUILE.....	23
II.10.2. TEMPS DE RÉACTION ET LA TEMPÉRATURE	23
II.10.3. CATALYSEUR : TYPE ET QUANTITÉ	24
II.10.4. LES ACIDES GRAS LIBRES ET L'EAU	24
II.10.5. EFFET DE L'AGITATION.....	25
II.10.6. EFFET DU CO - SOLVANT	25

SYNTHÈSE EXPERIMENTALE

MATERIELS ET METHODES

III.1. ÉCHANTILLONNAGE.....	27
III.2. MATÉRIEL ET RÉACTIFS.....	27
III.3. CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES HFU.....	28
III.3.1. HUMIDITÉ ET MATIÈRE VOLATILES.....	28
III.3.2. LA DENSITÉ RELATIVE.....	29
III.3.3. INDICE DE RÉFRACTION.....	30
III.3.4. INDICE D'ACIDE.....	30
III.3.5. INDICE DE PEROXYDE	32
III.3.6. INDICE D'IODE	33
III.3.7. INDICE DE SAPONIFICATION	35
III.3.8. INDICE D'ESTER	37
III.3.9. TAUX D'IMPURETÉS	37
III.4. SYNTHÈSE DU BIODIESEL.....	38
III.4.1. APPAREILLAGE	38
III.4.2. TRANSESTERIFICATION PAR CATALYSE HOMOGÈNE.....	38
III.5. CARACTÉRISATION DU BIODIESEL	40

III.5.1. DENSITE (ASTM D4052).....	40
III.5.2. VISCOSITE CINEMATIQUE (ASTM D445).....	41
III.5.3. POINT D'ECOULEMENT (ASTM D97).....	43
III.5.4. INDICE DE CETANE (ASTM D976).....	44
III.5.5. DETERMINATION DE LA TENEUR EN EAU ET SEDIMENTS (ASTM D4007-95).....	46
III.6. METHODES CHIMIOMETRIQUES.....	48
III.6.1. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE.....	48
III.6.2. PRETRAITEMENTS DES DONNEES SPECTRALES.....	49
III.6.3. AMELIORATION DU SIGNAL.....	49
 RESULTATS ET DISCUSSION	
IV.1. Caractérisation physico-chimique des huiles de friture usagée	51
IV.2. SYNTHESE DU BIODIESEL	57
IV.2.1. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE	57
IV.2.2. INFLUENCE DE TEMPS DE LA REACTION	59
IV.2.3. INFLUENCE DU RAPPORT MOLAIRES ALCOOL/HUILE.....	61
IV.3. CARACTERISATION DU BIODIESEL	63
IV.3.1. DENSITE (ASTM D4052)	64
IV.3.2. POINT D'ECOULEMENT (ASTM D97).....	64
IV.3.3. INDICE DE CETANE (ASTM D976).....	65
IV.3.4. VISCOSITE CINEMATIQUE (ASTM D445).....	66
IV.3.5. LA TENEUR EN EAU EN EAU ET SEDIMENTS (ASTM D4007-95).....	66
IV.4. METHODES CHIMIOMETRIQUES.....	66

SOMMAIRE

IV.4.1. SELECTION DE VARIABLES.....	68
IV.4.2. MODELES PLS.....	68
IV.4.3. ANALYSE EN COMPOSANTES PRINCIPALES ACP.....	74
CONCLUSION GENERALE.....	77
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE.....	79
ANNEXES.....	82
RESUME	

Liste des figures

Figure I-1 : Réaction de formation des triglycérides.....	5
Figure I-2 : Structure générale d'un acide gras.....	5
Figure I-3 : Structure générale d'un triglycéride R_1, R_2, R_3 désignent des chaînes d'acides gras et différent en longueur et nombre de double liaison.....	6
Figure I-4 : Diagramme représentant la composition de l'huile végétal.....	9
Figure I-5 : Images correspondantes aux différentes huiles commercialisées en Algérie.....	10
Figure I-6 : Procédé de collecte et de traitement des huiles végétales usagées.....	13
Figure II-1 : Transestérification des triglycérides avec un alcool pour obtenir un biodiesel...	19
Figure II-2 : Etape de la réaction de transésterification.....	20
Figure II-3 : Réaction de saponification des triglycérides.....	25
Figure III-1 : Montage de transestérification.....	38
Figure III-2 : Densimètre	41
Figure III-3 : Bain visco JULABO	42
Figure III-4 : Viscosimètre capillaire "Routine" Cannon-Fenske.....	43
Figure III-5 : Appareil de mesure de point d'écoulement.....	44
Figure III-6 : Logiciel mesurant le point de cétane	46
Figure III-7 : Spectromètre FTIR « Spectrum One ».....	49
Figure IV-1 : Montage suivie pour la détermination d'humidité et impureté.....	52
Figure IV-2 : Réfractomètre d'ABBE	53
Figure IV-3 : Résultat de titrage d'indice d'acide	53
Figure IV-4 : Montage d'indice de peroxydes	54
Figure IV-5 : Indice d'iode.....	55

Liste des figures

Figure IV-6 : Montage d'indice de saponification	56
Figure IV-7 : Résultats de titrage d'indice de saponification.....	56
Figure IV-8 : Décantation, lavage et séparation du biodiesel.....	57
Figure IV-9 : Histogramme $R = f(T)$ pour l'huile ELIO	58
Figure IV-10 : Histogramme $R = f(T)$ pour l'huile LYNOR.....	58
Figure IV-11 : Histogramme $R = f(T)$ comparaison ELIO/LYNOR.....	59
Figure IV-12 : Histogramme $R = f(t)$ pour l'huile ELIO.....	60
Figure IV-13 : Histogramme $R = f(t)$ pour l'huile LYNOR.....	60
Figure IV-14 : Histogramme $R = f(t)$ comparaison ELIO/LYNOR.....	61
Figure IV-15 : Histogramme $R = f(r)$ pour l'huile ELIO.....	62
Figure IV-16 : Histogramme $R = f(r)$ pour l'huile LYNOR.....	62
Figure IV-17 : Histogramme $R = f(r)$ comparaison ELIO/LYNOR.....	63
Figure IV-18 : Représentation graphique de la densité des biodiesels	64
Figure IV-19 : Représentation graphique du point d'écoulement des biodiesels	65
Figure IV-20 : Représentation graphique d'indice de cétane des biodiesels	65
Figure IV-21 : Représentation graphique de la viscosité des biodiesels	66
Figure IV-22 : Spectres infrarouge des échantillons analysés 'huile ELIO' de 450 à 4000 cm^{-1}	67
Figure IV-23 : Spectres infrarouge des échantillons analysés 'huile LYNOR' de 450 à 4000 cm^{-1}	67
Figure IV-24 : Diagramme des réponses PLS	70
Figure IV-25 : Diagramme de sélection de modèle PLS.....	71
Figure IV-26 : Diagramme des valeurs résiduelles normalisées en fonction de l'effet de levier	72

Liste des figures

Figure IV-27 : Diagramme des scores PLS.....	73
Figure IV-28 : Diagramme des coefficients PLS.....	74
Figure IV-29 : Diagrammes des scores ACP.....	75

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Différentes huiles produites en Algérie avec leur composition.....	11
Tableau III-1 : Matériel et réactifs.....	27
Tableau VI-1 : Résultats de caractérisation physico-chimiques des huiles.....	51
Tableau IV-2 : Influence de la température sur le rendement du biodiesel.....	57
Tableau IV-3 : Influence du temps de réaction sur le rendement du biodiesel	59
Tableau IV-4 : Influence du rapport molaire sur le rendement du biodiesel.....	61
Tableau IV-5 : Résultats de caractérisation des biodiesels	63
Tableau IV-6 : Analyse des variances.	69
Tableau IV-7 : Valeurs propres de quatre premières composantes principales.....	75

Liste d'abréviation

AGL : acide gras libre

B20 : mélange de 20% de biodiesel et 80% de pétrodiesel

B100 : biodiesel pur

Bxx : mélange de biodiesel-pétrodiesel où « xx » indique le pourcentage de biodiesel dans le mélange

CI : combustion interne

DG : diglycérides

EEHV : ester éthylique d'huile végétale

EMHV : ester méthylique d'huile végétale

FTIR : infrarouge à transformée de fourrier

GES : émissions de gaz à effet de serre

GL : glycérol

HU : huile usagée

HFU : huile de friture usagée

IA : indice d'acide

IC : indice de cétane

IE : indice d'ester

II : indice d'iode

IP : indice de peroxyde

IS : indice de saponification

MG : monoglycérides

MPS : matière première secondaire

Liste d'abréviation

NO_x : émission d'oxyde d'azote

ODF : Oléine doublement fractionnée

PCI : pouvoir calorifique inférieur

PE : point d'éclair

PO : indice d'octane

TG : triglycérides

Introduction
générale

Introduction générale

L'environnement est l'espace dans lequel vivent tous les organismes vivants et non vivants (les être-humains, les animaux, les plantes, l'air, l'eau, le sol),

Les problèmes environnementaux et les problèmes énergétiques sont étroitement liés, chaque production d'énergie ayant un impact sur l'environnement. Où on peut distinguer, l'effet négatif des combustibles fossiles qui est considéré comme un principal élément de génération d'énergies dans les usines.

Les énormes quantités de gaz nocifs émis en permanence par les stations et les centres industriels, entraînant pollution de l'air, pollution de l'eau (les pluies acides se forment principalement à partir de ces gaz, qui affectent également les sols, les ressources d'eau ouvertes, etc.)

L'industrie et les transports évoluent constamment, ce qui entraîne une augmentation des besoins en énergie. Étant donné que les ressources actuellement utilisées (diesel et combustibles fossiles) pour la production d'énergie ne sont pas des ressources renouvelables, elles finiront tôt ou tard avec le développement et la nécessité de les consommer en permanence, pour remédier à cet obstacle, les chercheurs ont découvert une source d'énergie renouvelable appelée biodiesel.

Les propriétés du biodiesel sont similaires à celles du carburant diesel, mais le biodiesel est renouvelable et provient principalement d'huiles végétales ou de graisses animales, il est considéré comme un ami de la nature, car il est exempt de toute substance toxique et se décompose rapidement. Si on le compare aux effets négatifs du diesel, les effets du biodiesel sur la nature sont limités (peu).

Le biodiesel est un carburant formé initialement par une réaction chimique appelée transestérification, où les réactifs initiales sont: l'huile (végétale ou animale) et un alcool (méthanol ou éthanol) en présence d'un catalyseur (homogène ou hétérogène) a fin d'obtenir un mélange d'esters (biodiesel) et glycérol.

Notre travail consiste initialement à éliminer un des grands causes des polluants par transestérification des huiles végétales usagées, où notre but principale après la production du biodiesel est étudier les paramètres influençant cette réaction afin d'améliorer son rendement.

Ce mémoire formé de trois chapitres suivants:

Introduction générale

- Le premier chapitre est consacré à la synthèse bibliographique, qui englobe: généralités sur les corps gras alimentaires, généralités sur les huiles végétales, les biocarburants, généralités sur le biodiesel, et la réaction de transestérification.
- Le deuxième chapitre est consacré à la synthèse expérimentale, la synthèse du biodiesel, l'ensemble d'analyse effectué au niveau de laboratoire pédagogique ainsi laboratoire de recherche LAIGM de l'université de Guelma et l'ensemble d'analyse effectué au laboratoire de l'essai normalisé au niveau de la raffinerie RA1K de Skikda.
- Le troisième et dernier chapitre résume les résultats et les discussions concernant les huiles utilisées, les biodiesel produits et l'étude chimométrique.

Nous terminons notre travail par une conclusion générale.

Synthèse
bibliographique

Partie 1

CORPS GRAS ALIMENTAIRE

I.1. Corps gras alimentaires

Les corps gras qui correspondent à la partie « graisses neutres » de la fraction lipidique totale sous forme de microgouttelettes dans certains tissus animaux et végétaux ont surtout un rôle nutritionnel sur les plans énergétique et métabolique. La partie grasse des aliments est également appelée lipides (du grec lipos, « gras »).

Les corps gras alimentaires comprennent les huiles et les graisses d'origine végétale ou animale, les beurres et les margarines [1].

Les huiles sont différenciées des graisses par leur point de fusion. Les huiles sont des corps gras liquides à la température de 15°C, tandis que les graisses sont plus ou moins solides à cette température (on dit aussi « concrètes ») [1].

Les huiles et les graisses alimentaires sont habituellement subdivisées en ces principales classes alimentaires :

- Huiles végétales fluides : huiles d'arachides, de colza, de germe de maïs, de tournesol, de soja, d'olive, de noix, de pépins de raisin,
- Huiles végétales concrètes (ou graisses) : coprah (provenant de la noix de coco), huiles de palme et de palmiste,
- Huiles et graisses d'origine animale terrestre : saindoux (graisse de porc), suif (graisse de bœuf et de mouton), huile de cheval, graisse d'oie,
- Huiles et graisses marines : baleine, cachalot, poissons (sardine, hareng, morue...),
- Corps gras élaborés : beurres, margarines [1].

I.2. Composition des corps gras

Les lipides, comme les glucides, sont des composés ternaires formés de carbone, d'oxygène et d'hydrogène. C'est aux longues chaînes hydrocarbonées de leurs acides gras constitutifs (qui représentent la majeure partie des lipides alimentaires dont la composition en ces acides gras est une donnée caractéristique) que les triglycérides doivent leurs propriétés principales de composés apolaires et hydrophobes [1].

Les lipides sont constitués principalement de triglycérides (ou triacylglycérols), c'est-à-dire de triesters du glycérol et d'acides gras, ainsi que de cholestérol, d'alcools gras libres ou estérifiés par des acides gras et de quelques composés mineurs.

Ces éléments peuvent être classés, par ordre décroissant en termes compositionnels de la façon suivante :

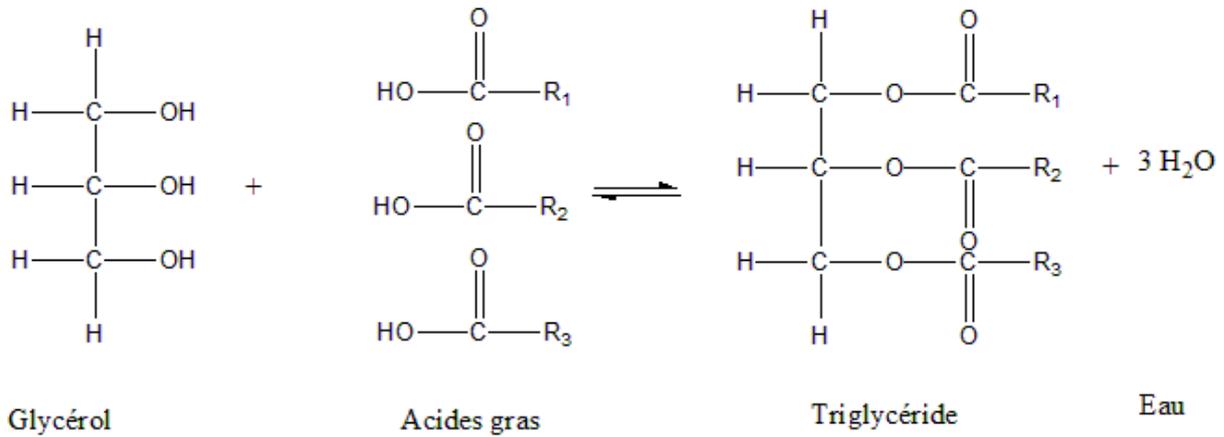
- triglycérides (ou triesters d'acides gras),
- acides gras libres,
- constituants mineurs [1].

I .2.1. Les triglycérides

Les corps gras sont constitués par des mélanges d'esters appelés mono-, di- ou triglycérides (ces derniers étant prépondérants) selon le nombre de fonctions alcools du glycérol estérifiées par les acides gras. Le nombre élevé des acides gras présents dans un lipide, ainsi que les multiples possibilités de leur combinaison avec le glycérol font des corps gras des mélanges très complexes dont les structures et les propriétés varient de façon significative. Deux corps gras renfermant qualitativement et quantitativement les mêmes acides gras auront, si ces derniers sont répartis de manière différente dans les triglycérides et présentent des caractéristiques physiques, chimiques ou physiologiques différentes.

Chaque huile est caractérisée par la composition en acides gras de l'espèce végétale dont elle est extraite. Les triglycérides, qui représentent 98 à 99 % de l'huile végétale raffinée, résultent de l'union de trois acides gras au glycérol suivant la réaction d'estérification [1].

Lorsqu'une molécule de glycérol est liée à 3 molécules d'un même acide gras ($R_1 = R_2 = R_3$), le triglycéride formé est dit homogène. Dans le cas contraire, le triglycéride est dit mixte :



Remarque: R_1, R_2, R_3 peuvent être identiques ou différents.

Figure I-1 : réaction de formation des triglycérides

I.2.2. Les acides gras

Ce sont des acides organiques faibles. Ils ne possèdent qu'une seule fonction acide organique (carboxyle) par molécule et, sont formés d'oxygène, d'hydrogène et de carbone à nombre presque toujours pair (en raison du mode de synthèse des acides gras qui se forment par combinaison de radicaux acétiques en C2), généralement compris entre 4 et 30. L'autre extrémité de la chaîne se termine par un groupe méthyle CH_3 . Ils représentent 90 à 96 % de la masse molaire des triglycérides. Plusieurs acides gras différents sont présents dans un même corps gras et, un acide gras (acide oléique par exemple) peut se retrouver dans de nombreux corps gras différents. La composition en acides gras est souvent caractéristique de leurs sources, en particulier végétales. Cependant, on observe des variations d'origine climatique ou bien encore liées aux saisons, à l'état physiologique, à l'alimentation, etc. [1].

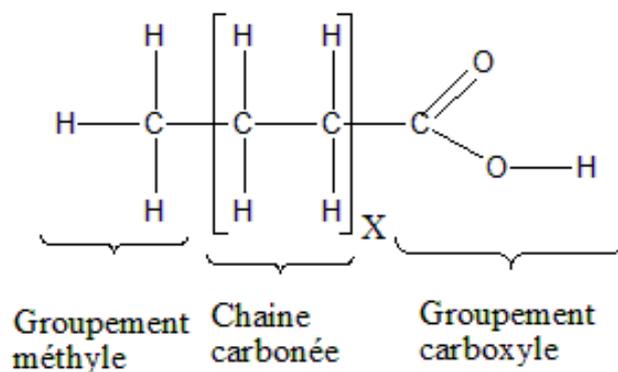


Figure I-2 : Structure générale d'un acide gras [1].

I.2.3. Les constituants mineurs

Ils représentent 0.5 à 2 % de la masse d'huile. Ils renferment principalement des phospholipides, des stérols, des alcools gras et triterpéniques, des tocophérols, des pigments et des hydrocarbures. Ces insaponifiables ou leurs constituants peuvent être responsables de la couleur, de l'odeur de l'huile, avoir une activité vitaminique ou intervenir dans la conservation des corps gras ; ils peuvent aussi être de précieux critères pour le contrôle de la pureté de l'huile. Ils trouvent des applications en cosmétique, en pharmacie et dans les industries alimentaires [1].

I.3. Généralités sur les huiles végétales

I.3.1. Définition

Les huiles végétales sont extraites des graines, des amandes et des fruits. Les oléagineux sont ceux qui servent à produire industriellement de l'huile et qui sont cultivés dans ce but. Parmi les plantes cultivées pour leur huile, on cite : l'arachide, l'olivier, le colza, le ricin, le soja et le tournesol. En général toutes les graines contiennent de l'huile [2].

Les huiles végétales sont des substances insolubles dans les solvants minéraux constituées en majeure partie d'esters de glycérol d'acides gras appelés triglycérides [2].

Du point de vue structural, un triglycéride est une molécule de glycérol est constituée de trois molécules d'acides monocarboxylique, a langue chaine hydrocarbonée appelés acides gras dont la structure chimique suivante (Figure I-3.) [2].

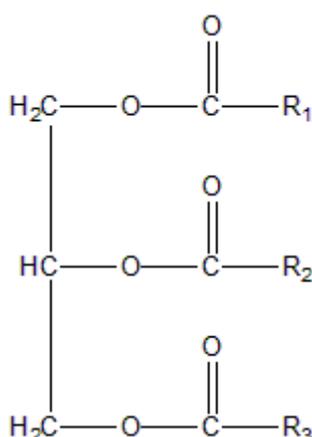


Figure I-3 : Structure générale d'un triglycéride R₁, R₂, R₃ désignent des chaînes d'acides gras et différent en longueur et nombre de double liaison [2]

I.3.2. Composition et caractéristiques chimiques des huiles

L'intérêt de connaître la composition d'une huile est évident, puisque celle-ci va avoir une influence sur les caractéristiques physiques essentielles pour évaluer la qualité du biodiesel qui en résulte comme la viscosité, le point de fusion et la stabilité thermique. De point de vue chimique, la composition des huiles est fonction des variations de conditions de culture (sol, amendement, climat, hygrométrie...). Les huiles végétales sont constituées essentiellement de triglycérides, d'acide gras libres et de produits secondaires [2].

La teneur maximale de ces derniers est de l'ordre de 1 à 5 %, dans une huile brute normale, tel que : les huiles type palmitique ; les huiles ou beurre de type stéarique ; les huiles de oléiques ; les huiles de type linoléique et les huiles tri-insaturées.

Les corps gras d'origine végétale sont essentiellement des glycérides (98-99 %), appelées fractions saponifiables. Une fraction quantitativement mineure, appelée fraction insaponifiable, est également présente dans ces corps gras. D'autres composés, n'appartenant pas à ces deux catégories, peuvent y être présents dans de faibles proportions : les phospholipides, les cires, les chlorophylles, les caroténoïdes et les produits d'altération, issus de la dégradation des triglycérides durant le stockage [3].

I .3.2.1. La fraction saponifiable

La fraction saponifiable d'une huile végétale représente un pourcentage massique de 98 à 99 %, elle contient :

- Les glycérides:
 - Les triglycérides.
 - Glycérides partiels.

- Les acides gras :
 - Les acides gras saturés.
 - Les acides gras mono-insaturés.
 - Les acides gras polyinsaturés.

- Les phosphatides.

I.3.2.2. La fraction insaponifiable

La fraction insaponifiable d'une huile végétale représente 1 à 2 % d'un lipide non raffiné. Elle comprend les constituants qui sont recueillis après saponification du corps gras par un hydroxyde alcalin (hydrolyse basique) et extraction à l'aide d'un solvant spécifique, cette fraction contient :

- Les hydrocarbures.
- Les stérols.
- Les pigments colorés (les chlorophylles et les caroténoïdes).
- Les tocophérols.
- Les alcools terpéniques.
- Les composés phénoliques.
- Les cires.

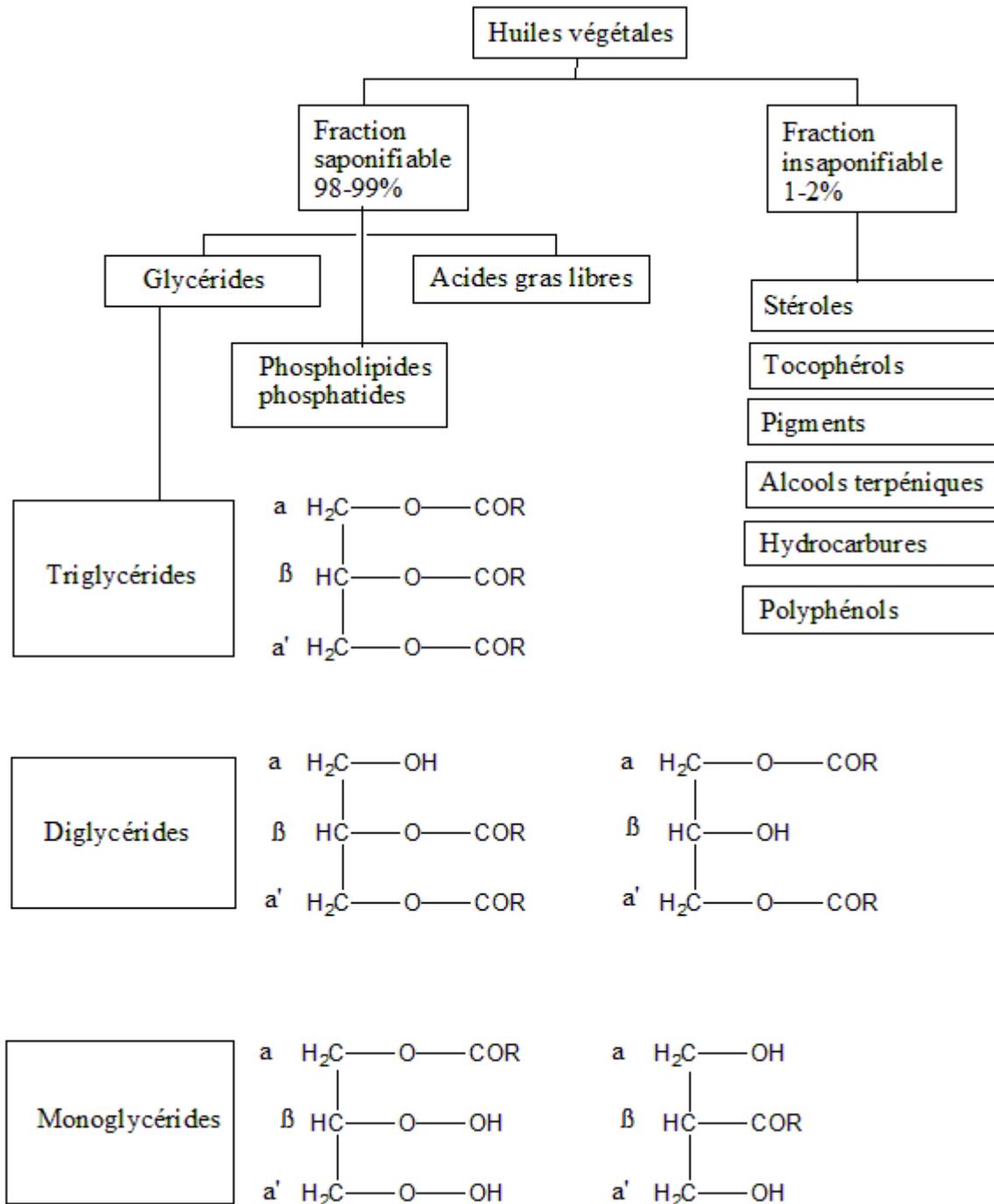


Figure I-4 : Diagramme représentant la composition de l'huile végétale [3].

Les principales caractéristiques physico-chimiques des huiles végétales sont la masse volumique (ou densité spécifique), le pouvoir calorifique inférieur (PCI), la viscosité cinématique (généralement déterminée à 40°C), l'indice de cétane (IC), l'indice d'iode (II), le point d'éclair (PE), l'indice d'octane (IO), l'indice d'acidité (IA), l'indice de saponification (IS) [2].

Les huiles végétales peuvent être utilisées directement comme carburants car leur pouvoir calorifique est important (environ 80 % de celui du petrodiesel). Mais elles ont des viscosités cinématiques importantes, au moins 10 fois supérieures à celles du diesel à 40°C, ce qui occasionne une mauvaise atomisation dans la chambre de combustion du moteur [2].

D'autre part, leurs combustions y provoquent la formation d'importants dépôts. Pour les raisons citées ci-dessus, l'utilisation directe des huiles dans les moteurs est à éviter en général. Les huiles végétales sont transformées par transestérification en biodiesel dont les propriétés sont voisines de celles du pétrodiesel [2].

I.3.3. Les différentes huiles commercialisées en Algérie et leur composition

En Algérie CEVITAL est l'un des principaux acteurs dans le domaine du raffinage des huiles et dans la production d'huile et de margarine. Dans le secteur des huiles de graines, les principaux producteurs sont Cevital, Safia, Afia Algérie et La Belle. L'Algérie, qui importe l'essentiel de sa consommation d'huile, essaie de développer et de valoriser sa production d'huile. Ces huiles sont utilisées pour l'assaisonnement, la cuisson ou la friture [3].



Figure I-5 : images correspondantes aux différentes huiles commercialisées en Algérie [3].

Tableau I-1 : différentes huiles produites en Algérie avec leur composition. [3]

Marque	Enterprise de production	Nature de l'huile
Huile ELIO	CEVITAL SPA BEJAIA	80% Soja, 20% Tournesol
Huile FLEURIAL	CEVITAL SPA BEJAIA	100% Tournesol
Huile FRIDOR	CEVITAL SPA BEJAIA	25% Tournesol, 25% Soja Et 50% ODF
Huile AFIA	AFIA SPA ORAN	95% Soja, 5% Mais
Huile LYNOR	PROLIPOS Sarl AIN M'LILA	90% Soja, 10% Palme
Huile SAFIA	Groupe COGRAL ALGERIE ALGER	100% Soja
Huile LABELLE	CO GB LA BELLE BEJAIA	100% Soja
Huile OLEOR	AFIA SPA ORAN	100% Soja

✓ ODF : Oléine doublement fractionnée

I .4. L'huile de friture et le biodiesel

I .4.1. Les huiles usagées et environnement

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

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

Néanmoins, il a été noté que la cuisson des huiles végétales, source des huiles usées, peut présenter certains effets négatifs comme la formation de polymères d'acides et des glycérols. Ces effets entraînent une augmentation de la viscosité de l'huile usée et une augmentation des teneurs

en acides gras libres. Par ailleurs, la présence d'une forte teneur en eau dans l'huile usée entraîne une réduction du rendement en biodiesel lors de la transestérification par la réaction concurrente de saponification [4].

I .4.2. Valorisation des huiles de friture usagée

La revalorisation des huiles alimentaires usagées permet de réduire les importations d'hydrocarbures fossiles. Les huiles usagées (HU) sont collectées dans de nombreux pays par des organismes indépendants afin de protéger l'environnement. Après collecte, les huiles usagées issues de diverses sources sont mélangées entre elles et présentent suivant les approvisionnements, une composition chimique ainsi que des qualités nutritionnelles et sanitaires extrêmement variables. Elles comprennent souvent des fractions solides et liquides aux températures d'entreposage courantes, elles contiennent fréquemment de l'eau et sont parfois contaminées par d'autres produits. Après collecte, ces matières grasses sont débarrassées de l'eau et des éléments solides. Le produit ainsi obtenu est appelé Matière Première Secondaire (MPS). Elles peuvent ensuite être fractionnées selon leur point de fusion et éventuellement désodorisées. Lorsque la législation le permet, les matières grasses sont incorporées dans l'alimentation animale. Dans le cas contraire, cette Matière Première Secondaire sert de combustible, par exemple en cimenterie, voire de biocarburant pour les moteurs diesel (après transestérification) [6]. La figure I-6 montre un exemple de collecte et de traitement des huiles végétales usagées.

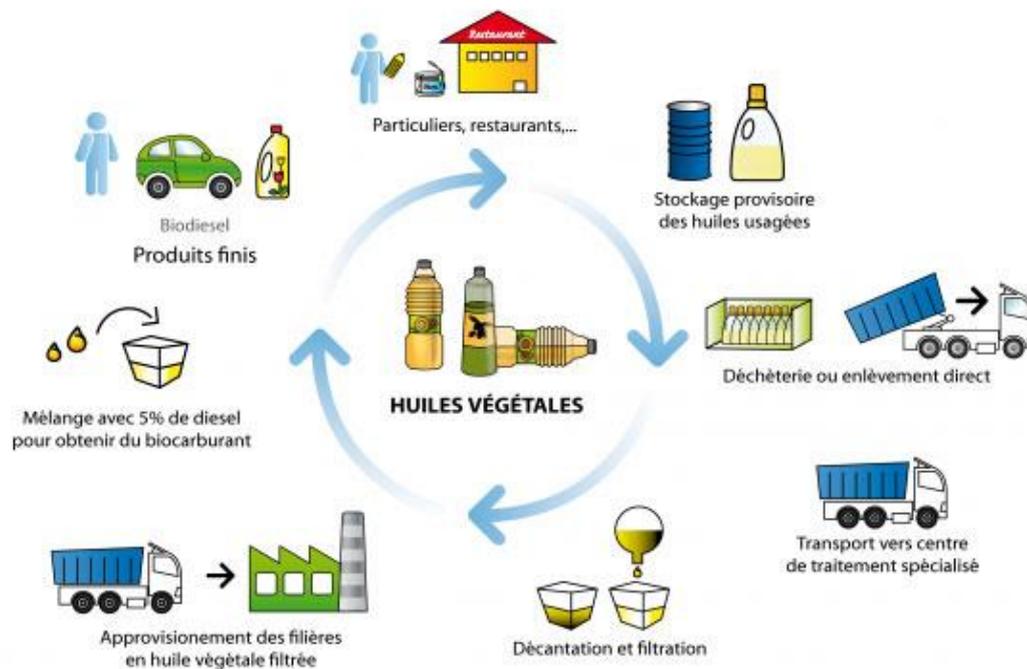


Figure I-6 Procédé de collecte et de traitement des huiles végétales usagées [5].

La récupération des huiles alimentaires usagées dans de nombreux pays provient des industries agro-alimentaires, restaurations commerciales et collectives. Beaucoup de sociétés ont été créés et s'occupe de la récupération des huiles alimentaires usagées. Généralement, ces huiles sont colleter dans la production des biocarburants [6].

I .5. Les Biocarburants

Les biocarburants sont des carburants liquides ou gazeux produits à partir de matières végétales et de résidus, comme les cultures agricoles, les déchets municipaux et les sous-produits de l'agriculture et de la sylviculture. Les biocarburants peuvent remplacer complètement où en partie, dans le cas d'un mélange, les carburants classiques dans les moteurs des véhicules. Un combustible liquide ou gazeux utilisé pour le transport et produit à partir de la biomasse». La Biomasse «Fraction biodégradable des produits, déchets et résidus provenant de l'agriculture, de la sylviculture, des déchets industriels et municipaux» [7].

Le terme biocarburant est générique et inclut le bioéthanol, le biodiesel, la bio-huile, le biogaz, les liquides de Fischer-Tropsch et le bio-hydrogène. Le bioéthanol et le biodiesel sont les plus produits et peuvent être synthétisés à partir de la biomasse par l'intermédiaire de la catalyse

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

I.5.1. Classification des biocarburants

Les biocarburants sont des carburants produits à partir de matériaux organiques renouvelables et non-fossiles. On distingue généralement trois générations de biocarburants, qui se différencient par la nature de la biomasse mobilisée pour leur production :

- *La première génération de biocarburants* : est produite à partir des organes de réserve de plantes vivrières tels que les grains de maïs, de blé ou de colza, les racines de betterave.
- *La deuxième génération* : mobilise tout type de déchet matière végétale (biomasse lignocellulosique) : les plantes entières, ligneuses ou herbacées, les résidus agricoles ou sylvicoles, les déchets verts.
- *La troisième génération* : de biocarburants, encore appelés algocarburants, mobilise des lipides synthétisés par des micro-algues pour produire du biodiesel.

Aujourd'hui, seule la première et deuxième génération a atteint le stade industriel [5].

I.5.2. Les différents types de Biocarburant et leurs origines

Il existe plusieurs types de biocarburant qui proviennent de plusieurs matières premières diverses. Nous nous contenterons de citer les plus répandus et présentant un développement important ces dernières années :

I.5.2.1. Bioethanol

Un biocarburant qui est produit par fermentation de matières organiques riches en sucre.
Source : Betterave, Canne à sucre, Blé, Maïs, Pomme de terre, Cellulose...etc.

I.5.2.2. Biodiesel

Un carburant obtenu à partir d'huile végétale ou animale transformée par un procédé chimique appelé très souvent transestérification. Les biodiesels tentent de concurrencer les huiles végétales utilisées à l'état brut et le carburant à base de pétrole, c'est-à-dire le diesel classique.

Source : Colza, Tournesol, Soja, Palme, Huiles de friture, Graisses animales...etc [9].

Partie 2

GENERALITE SUR LE BIODIESEL

II .1. Historique du biodiesel

A l'heure actuelle, la demande pour les carburants liquides de transport, continue à augmenter vue les préoccupations du changement climatique, ainsi que la pollution de l'air et la destruction des écosystèmes, qui sont liés directement à la production et la combustion de pétrole [10].

Selon Saipolbarin Ramli et all [10], la notion de biodiesel est parmi les faits scientifiques trouvés dans le Coran dans le verset YASSEEN 80, qui traite du concept des sources d'énergie comme le biodiesel et qui a été démontré par les scientifiques modernes qui ont trouvés des résultats dans le domaine du biodiesel avec une interprétation liée à la notion de biodiesel trouvé dans le Coran. Cette interprétation analysera l'opinion des savants arabo-islamiques dans l'interprétation de ce verset du point de vue islamique et lexicographie arabe

II.2. Le biodiesel

Les biocarburants sont des produits élaborés à partir de matériaux organiques renouvelables en remplacement principalement des dérivés du pétrole d'origine fossile et donc, non renouvelables. Les biocarburants font partie de deux grandes familles, soit les substituts à l'essence (bioéthanol, biobutanol et biométhanol) et les substituts au carburant diesel (biodiesel) [11].

Le biodiesel est un mélange constitué d'esters éthyliques ou méthyliques d'huile végétale (EEHV ou EMHV) ou de gras animal. Contrairement au pétrodiesel, qui est formé de plusieurs hydrocarbures composés uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène, le biodiesel contient de l'oxygène. Le biodiesel est par ailleurs biodégradable, ce qui n'est pas le cas du pétrodiesel [11].

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

- Les huiles végétales, vierges ou usées ; il s'agit aussi d'un agro-carburant.
- Les huiles extraites d'algues ou de microalgues (alga-carburant).
- Les graisses animales (relativement peu utilisées) [8].

Le biodiesel a de meilleures propriétés que le carburant au pétrodiesel; il est renouvelable, biodégradable, non toxique et essentiellement exempt de soufre et d'aromatiques. Le biodiesel semble être un carburant réaliste pour l'avenir; il est devenu plus attrayant récemment en raison de ses avantages environnementaux. Le biodiesel est un carburant écologique qui peut être utilisé dans n'importe quel moteur diesel sans modification [6].

II .3. L'utilisation du biodiesel

Bien qu'il puisse être employé à l'état pur, le biodiesel est généralement mélangé avec le diesel dérivé du pétrole (pétrodiesel). Les mélanges de biodiesel-pétrodiesel sont identifiés par l'abréviation « Bxx », où « xx » indique le pourcentage de biodiesel dans le mélange. Ainsi, un carburant B20 contient 20 % de biodiesel et 80 % de pétrodiesel alors qu'un carburant B100 correspond au biodiesel pur. Plusieurs types de mélange sont commercialisés dont les plus fréquents sont le B2, B5, B20 et B100 [11].

II.4. Applications du biodiesel

On peut utiliser le biodiesel pour les moteurs au diesel dans plusieurs secteurs, y compris les véhicules routiers, le matériel mobile et les véhicules hors route, ainsi que le matériel fixe, mais il faut prendre certaines précautions.

Routier :

- Parcs de véhicules
- Camions lourds
- Autobus scolaires
- Autobus de transport en commun

Hors route :

- Matériel agricole
- Matériel de construction
- Matériel d'exploitation forestière
- Locomotives (trains)
- Navires
- Matériel d'exploitation minière

Fixe :

- Génératrices (groupes électrogènes)
- Appareils de chauffage [12].

II.5. Avantages environnementaux du biodiesel

Le biodiesel présente plusieurs avantages pour l'environnement :

- **Il est renouvelable** : le biodiesel est produit à partir de ressources renouvelables.
- **Il est biodégradable** : le biodiesel pur (B100) se décompose plus rapidement que le diesel pétrolier.
- **Il offre un potentiel de réutilisation des déchets** : certains déchets, comme les graisses animales, peuvent être détournés des sites d'enfouissement.
- **Il permet de réduire les émissions de GES** : comparativement au diesel, le biodiesel offre la possibilité de réduire les émissions de gaz à effet de serre (GES) de plus de 80 % pendant son cycle de vie.
- **Il permet de réduire plusieurs émissions d'échappement** : l'utilisation du biodiesel permet de réduire plusieurs émissions d'échappement, comme les matières particulaires, les hydrocarbures et le monoxyde de carbone qui sont rejetées de la plupart des moteurs modernes diesel ou à combustion interne (CI) à quatre temps malgré le fait que les mesures obtenues lors de certaines études ont indiqué une légère augmentation des émissions d'oxyde d'azote (NO_x) lorsqu'on utilise du B100 plutôt que du diesel.
- **Il est moins toxique** : un mélange de biodiesel serait moins toxique que le diesel pétrolier [12].

II.6. Le prix du biodiesel

Les matières premières les plus utilisées au niveau mondial sont d'origine végétale : soja, colza, palme et tournesol. Le prix du biodiesel dépend de la matière première utilisée et de son rendement en huile (Lhuile/ha), le coût de la matière première pouvant atteindre 78 % du coût total de production du biodiesel. L'utilisation des matières végétales lors de la production du biodiesel peut entraîner un désapprovisionnement ou une augmentation des prix des produits alimentaires, et créer ainsi un problème de famine dans les pays les moins développés [13]. Chaque huile extraite de la matière végétale possède une composition caractéristique en acides

gras influençant les propriétés physico-chimiques du biodiesel telles que la viscosité, la masse volumique, le point éclair et le pouvoir calorifique, déterminant ainsi sa qualité [13].

II.7. La synthèse du biodiesel

Les huiles employées dans la réaction de transestérification sont d'origine végétale ou grasse animale, pour l'extraction des lipides spécialement ceux des microalgues, plusieurs méthodes sont utilisées : mécaniques et chimiques, l'extraction est accélérée par les solvants chimiques ; L'efficacité de l'extraction d'huile augmente par l'utilisation des solvants tels que le méthanol, le chloroforme et le n-hexane, ce dernier, qui est un solvant non polaire, a été largement utilisé dans l'extraction des huiles végétales [10].

Pour la synthèse de bio-diesel le plus souvent l'hydroxyde de sodium ou de potassium est utilisé comme catalyseur, qui procède à environ 4000 fois plus rapide à catalyse acide et est largement utilisé dans l'industrie [10].

La transestérification ou alcoolyse, est l'une des plus importantes méthodes utilisées pour la transformation des huiles végétales en carburant Diesel. Elle consiste à remplacer les groupements alcool d'un ester par d'autres types d'alcools, en présence d'un catalyseur, dans un processus similaire à l'hydrolyse en l'absence d'eau. A la clé, il y a récupération d'un autre ester et d'un autre alcool [8].

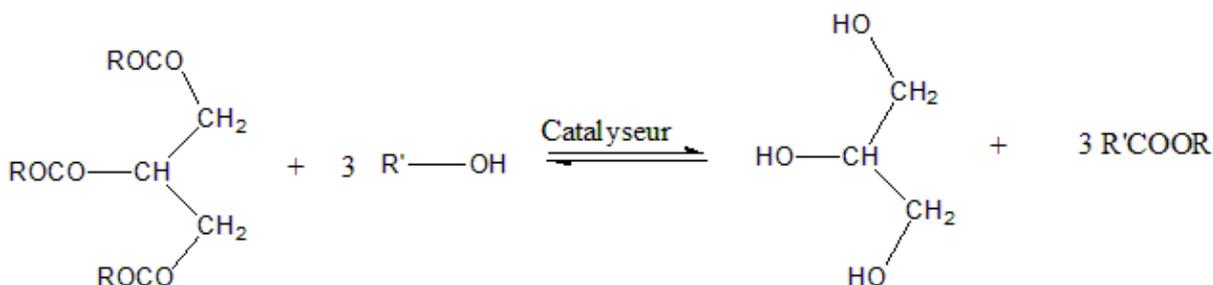


Figure II-1 : Transestérification des triglycérides avec un alcool pour obtenir un biodiesel [8].

Le méthanol est généralement l'alcool le plus utilisé, d'autres alcools tel que : l'éthanol et les alcools C3 à C5, linéaires ou ramifiées peuvent être également utilisés. La transestérification par la catalyse basique, est le procédé le plus couramment appliqué, afin de convertir une huile ou matière grasse avec un alcool pour donner le biodiesel, ce type de catalyse basique à l'avantage

qu'il est beaucoup plus rapide que la catalyse acide ; Des bases telles que : NaOH ou KOH ont été couramment utilisés comme catalyseurs pour ce type de réaction [10].

Le mécanisme réactionnel de la réaction de transestérification se résume en trois étapes successives et réversibles : la première est la conversion des triglycérides (TG) en diglycérides (DG). Par la suite, les diglycérides se transforment en monoglycérides (MG) qui, finalement pour leur part, sont transformés en glycérol (GL) contenant trois molécules d'ester d'acide gras. A chaque étape, une molécule d'ester d'acide gras est ainsi formée (Figure II-2) [8].



Figure II-2 : Etape de la réaction de transestérification [8]

Le passage d'état d'huile à celui d'ester permet de : réduire la masse moléculaire au tiers de celle de l'huile, réduire la viscosité d'un facteur de huit, réduire la densité et augmenter sa volatilité [14].

II .8. Les différentes étapes de production de biodiesel

La production du biodiesel se passe par plusieurs étapes, les suivantes [14].

II.8.1. Etape de mélange des réactifs

Les réactifs, l'huile et l'alcool (méthanol ou éthanol) sont introduits, puis mélangés dans la cuve servant de réacteur en présence du catalyseur. Selon la configuration du réacteur, les réactifs sont introduits soit directement dans la même cuve ou soit de manière séparés dans de différentes cuves par la suite, mélangés dans la cuve d'huile.

II.8.2. Etape de réaction

Une fois que le mélange huile/alcool ait lieu dans le réacteur, le processus de la réaction de transestérification se déclenche pour durer un certain temps. Les conditions de température et de pression sont fonction du type de catalyse. Un système de chauffage du réacteur et de l'agitation est nécessaire pour la réaction. A la fin de la réaction, huile passe à l'état d'ester en changeant ses propriétés physico-chimiques : la viscosité, la densité, la masse molaire.

II.8.3. Etape de décantation

Après la formation des esters au cours de la transestérification, une étape de décantation du produit est nécessaire pour séparer le biodiesel du glycérol. Le glycérol plus dense que le biodiesel se condense dans la partie basse. La décantation peut s'effectuer dans le réacteur par gravité, ou dans des décanteurs statiques ou par des centrifugeuses pendant deux à trois heures de temps.

II .8.4. Etape de lavage

Une étape de purification de l'ester consiste à éliminer les impuretés telles que la glycérine résiduelle, l'excès d'alcool, les traces de catalyseurs, savons et sels formés par la catalyse homogène.

Cette opération s'effectue par lavage du biodiesel à l'eau chaude, plusieurs lavage peut être nécessaire.

II.8.5. Etape de séchage

Après lavage du biodiesel à l'eau, l'opération de séchage permet d'évacuer l'eau présente. Elle est le plus souvent réalisée par chauffage à une forte température du biodiesel lavé, la température de séchage pouvant atteindre 140°C en procédé continu par catalyse homogène.

II .9. Les coproduits de la réaction de transestérification

II.9.1. Les monoglycérides et diglycérides et leurs applications

La réaction de transestérification des triglycérides avec de l'alcool n'étant pas totale, quelques intermédiaires réactionnels peuvent se retrouver dans la composition finale du milieu réactionnel. Des diglycérides (de 0% à 5%) et des monoglycérides (de 1% à 10%) se retrouvent dans la phase enrichie en ester en fin de réaction [6].

Les applications les plus courantes des MG et DG sont alimentaires [6]. On les retrouve dans:

- Les additifs alimentaires : plus connus sous le nom d'E471.
- Les crèmes glacées : l'emploi de monoglycérides permet d'éviter le risque de déstabilisation de l'émulsion complexe eau/matières grasses/air lors de la congélation.

- La biscuiterie/pâtisserie : leur utilisation permet la confection de produits homogènes sans défaut de gonflement. Ils limitent aussi le raffermissement de la mie et apportent un caractère moelleux aux produits.
- Les sauces émulsionnées : les monoglycérides stabilisent l'émulsion eau/huile de la mayonnaise par exemple, et permettent ainsi de réduire la quantité d'œufs à incorporer.

Notons que les monoglycérides et diglycérides d'acides gras ne sont généralement pas employés seuls mais sont souvent utilisés dans des combinaisons de différents émulsifiants afin d'améliorer la qualité du produit.

II.9.2. Le glycérol

La production d'esters alkyliques par transestérification d'huile végétale génère un autre coproduit, le glycérol (propan-1, 2, 3-triol) appelé aussi glycérine. En effet, la stœchiométrie de la réaction donne une mole de glycérol pour chaque mole de triglycéride consommée. Le glycérol se présente sous la forme d'un liquide transparent, visqueux, incolore, inodore, non toxique et au goût sucré. Il peut se dissoudre dans les solvants polaires grâce à ses trois groupes hydroxyles. Il est notamment miscible dans l'eau et l'éthanol. Le glycérol végétal est utilisé dans de nombreux domaines d'applications [6] dont les principaux sont :

- La pharmacie : utilisé comme hydratant, il améliore l'onctuosité et la lubrification des préparations pharmaceutiques (ex : suppositoires, sirops contre la toux).
- La cosmétique : il sert d'agent hydratant, solvant et additif de lubrification. Il a meilleur goût et est plus soluble que le sorbitol qu'il remplace souvent (ex : dentifrices, rouges à lèvres, bains de bouche, crèmes hydratantes, produits capillaires et savons à la glycérine comme les savons de Marseille).
- L'alimentation : il est utilisé comme humectant (pour retenir l'humidité), solvant (support d'arôme), émulsifiant, stabilisant et épaississant dans une large variété de produits alimentaires. En Europe, il est utilisé comme additif alimentaire sous le numéro E422.
- l'industrie chimique : c'est un syntone à la base de synthèses de nombreux produits chimiques comme le gaz de synthèse (CO, H₂), le carbonate de glycérol, des polymères (polyéthers, polyesters) ramifiés...

II.10. Facteurs influençant la synthèse du biodiesel

Le processus de la production du biodiesel (réaction de transestérification) peut être affecté par plusieurs paramètres, la température, le temps, l'agitation, ct.

II.10.1. Influence du rapport molaire alcool/huile

L'un des paramètres les plus importants affectant le rendement en ester est le rapport molaire de l'alcool par rapport aux triglycérides. La stœchiométrie de la transestérification nécessiterait la présence de trois moles d'alcool et une mole de triglycérides, pour ainsi obtenir trois moles d'esters d'acides gras avec une mole de glycérol. La transestérification est une réaction équilibrée et selon le principe de Le Chatelier, l'excès d'alcool permet de conduire la réaction dans le sens d'une conversion maximale en esters [8]. Cependant, le rapport molaire élevé en alcool/huile végétale influe sur la séparation de la glycérine, d'autant plus qu'il améliore la solubilité de cette dernière. L'existence de la glycérine en solution favorise le déplacement de l'équilibre vers la gauche, sens de l'abaissement du rendement en esters.

Le méthanol et l'éthanol sont les principaux alcools utilisés dans les réactions de transestérification. Le méthanol a une meilleure réactivité que l'éthanol mais sa solubilité est moindre d'où une limitation de rendement de transfert de masse. L'éthanol, par contre, est soluble mais moins réactif que le méthanol, ce qui a un impact positif sur le rendement mais négatif sur la vitesse de réaction. Cet avantage sur le rendement se trouve affecté par ailleurs, par le fait que le mélange obtenu après la réaction faite avec l'éthanol, forme une forte émulsion et pose donc de difficultés lors de la séparation [4].

II.10.2. Temps de réaction et température

La littérature (Freedman et al 1984) révèle que la température a une forte influence sur la vitesse de réaction. L'augmentation de température permet d'atteindre rapidement l'état d'équilibre [14]. Cependant, cet équilibre peut être atteint même avec une température ambiante mais nécessitera un temps assez long. Pour un temps donné, on atteint l'équilibre à des températures de 60 –70°C.

L'étude réalisée sur l'optimisation des esters méthyliques de l'huile de jatropha par Chitra et al (2005), a considéré les temps de réaction entre 30 – 120 mn. Elle montre que le rendement de biodiesel augmente avec le temps avec un maximum en 90 mn de réaction [14].

II.10.3. Catalyseur : type et quantité

Il existe trois grandes classes de catalyseurs [14].

- Les catalyseurs basiques : hydroxydes, alcoolates ou savons de métaux ou alcalinoterreux (Li, Na, K, Ca, Ba, Cs...), amines de la famille des guanidines, par exemple ;
- Les catalyseurs acides : acides minéraux (HCl, H₂SO₄), acides sulfoniques, résines échangeuses d'ions (acide fort), zéolithes ;
- Les catalyseurs enzymatiques ou autres : alcoolates de titane (Ti(OBu)₄, Ti(OiPr)₄...), oxydes de divers métaux tels que Sn, Mg, Zn, Ti, Pb...

Les catalyseurs basiques utilisés pour la transestérification de triglycéride parmi lesquels NaOH, NaOMe, KOH et KOMe sont les plus efficaces [14]. Par ailleurs, la technique de catalyseurs basiques en milieu homogène est la plus employée par ce qu'elle est la moins coûteuse et peut s'effectuer à de basses températures et de pressions.

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

La proportion de la quantité du catalyseur à utiliser varie dans une fourchette de 0,5 à 1% de la masse d'huile, pour un rendement de conversion de 94 à 99% [14].

II.10.4. Les acides gras libres et l'eau

Les acides gras libres et l'eau sont des paramètres clés dans le processus de transestérification. La teneur en acides gras libres d'huile entrave la transformation de cette dernière, par la réaction de saponification (formation de savon). C'est pourquoi, l'acidité de l'huile doit être inférieure à 3%. En effet, au cours de cette transformation, il s'y déroule au même moment de réactions parasites parallèles. Les acides gras réagissent avec un catalyseur (basique) pour former le savon. De plus, l'eau à son tour, dissocie lorsque la température augmente, les molécules de triglycérides en molécules de glycérides et acides gras [14]. Ces derniers vont renforcer la réaction de saponification en cours. Ce qui, inévitablement réduira le rendement de la conversion d'huile en ester. En somme, plus l'acidité de l'huile est élevée moins sera le rendement de conversion, c'est la saponification selon la réaction suivante :

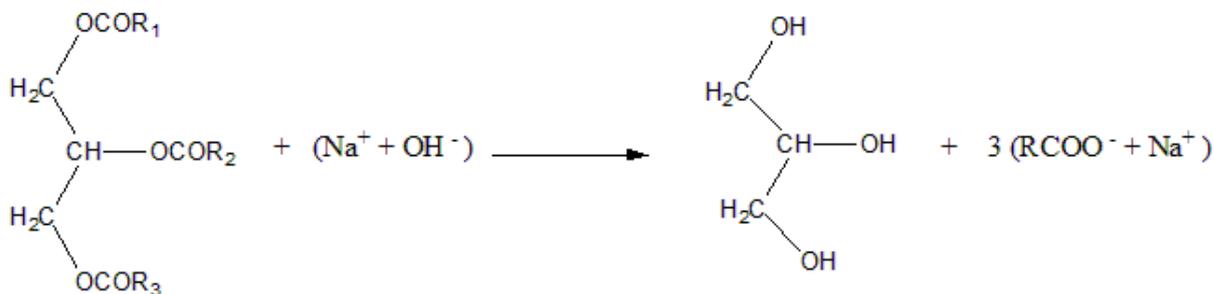


Figure II-3 : Réaction de saponification des triglycérides [8].

II.10.5. Effet de l'agitation

Afin d'obtenir une conversion importante lors de la transestérification, le milieu biphasique de la réaction impose une agitation suffisamment vigoureuse pour que la surface d'échange entre les deux phases soit la plus grande possible, pour un transfert de matière efficace. De plus, la vitesse d'agitation est non seulement importante lors de l'amorçage de la réaction de transestérification, mais également durant le déroulement du processus réactionnel. Pour certains auteurs, l'étude de ce paramètre à trois vitesses d'agitation (110, 220 et 330 tr/mn) en fonction du temps de réaction (une, deux et trois minutes), a montré que les rendements sont maximums, pour une durée de réaction donnée, à la vitesse d'agitation la plus élevée [8].

II.10.6. Effet du co-solvant

En raison de la faible solubilité du méthanol dans l'huile, la conversion de cette dernière en esters sera très lente. Une autre idée pour surmonter cet aléa est d'utiliser un cosolvant soluble dans le méthanol et dans l'huile, d'où une réaction rapide dans un système monophasé. Il en est ainsi du tétrahydrofurane pour son point d'ébullition très proche de celui du méthanol, car il assure une faible température réactionnelle.

Boocock de l'université de Toronto [8]. A développé en 2008 un processus dit de Biox où, les triglycérides et les acides gras libres sont convertis en moins de 90 minutes, dans un système monophasé en deux étapes, lors d'un processus continu à pression atmosphérique et à une température proche de l'ambiante. La solubilité du co-solvant (tétrahydrofurane) permet d'optimiser la cinétique lente de la réaction, provoquée par la très faible solubilité de l'alcool dans la phase triglycéride.

La séparation entre le méthanol et le tétrahydrofurane est une problématique puisque l'écart entre les points d'ébullition des deux produits est étroit. Le méthanol distillé devrait alors

être davantage purifié avant d'être soumis au prochain cycle de la réaction. Les études préconisent que du biodiesel même a été employé comme co-solvant, puisqu'il est miscible dans le milieu diphasique. Ceci sans avoir recours à une séparation puisque le biodiesel est lui-même le produit final de la réaction. Si le biodiesel est ajouté comme co-solvant, la réaction de transestérification est achevée en 20 minutes, un temps plus réduit par rapport au système sans co-solvant, nécessitant un temps de 60 minutes [8].

*Synthèse
expérimentale*

III.1. Echantillonnage

Les huiles utilisés pour la production du biodiesel dans cette recherche sont des huiles de fritures usagées de marque ‘‘ Elio’’ et ‘‘ Lynor ‘’ non plus consommables et exposées au rejet, Pour l’huile ‘‘Elio’’ 80% tournesol et 20% soja quantité de 5 litres, et pour l’huile ‘‘Lynor’’ 90% soja et 10% palme quantité de 5 litres, ont été récupérés à partir des fastfood et conditionnés dans leur bouteille d’origine dans une armoire au laboratoire à température ambiante.

III .2. Matériel et réactifs

Tableau III.1 : matériel et réactifs

Matériel	Réactifs
–Un agitateur magnétique chauffant	– Méthanol à 99.8% (Prolabo)
–Une balance électronique de précision	– Hydroxyde de sodium (Sigma Aldrich)
–Un bain-marie	– Ether de pétrole (Labosi)
–Barreau magnétique	– Ethanol (Ridel de Haën)
–Réfractomètre d’ABBE	– Hydroxyde de potassium (Biochem Chemopharma)
–Dessiccateur	– Chloroforme (Sigma Aldrich)
–Etuve	– Acide acétique (Ridel de Haën)
–Thermomètre	– Iodure de potassium (Prolabo)
–Thermocouple	– Thiosulfate de sodium (Fluka)
– La verrerie classique de laboratoire	– Tétra chlorure de carbone
	– Réactifs de wijs (Prolabo)
	– Acide chlorhydrique (Sigma Aldrich)
	– Empois d’amidon (Ridel de Haën)
	– Phénolphtaléine

III .3. Caractérisation physico-chimique des HFU

III .3.1. Humidité et matières volatiles (ISO 662, 1998)

✓ Définition

On peut exprimer la présence de l'eau ou de la vapeur de l'eau dans une espèce par le terme humidité.

✓ Principe

Homogénéisation de l'échantillon, pesage, étuvage et exprimer la perte de poids en % [15].

✓ Mode opératoire

- Dans un cristalliseur bien séché, on pèse 5 g d'échantillon ;
- Dans un dessiccateur on laisse refroidir et on tare ;
- Ensuite dans une étuve pour une heure de temps, on fait introduire le cristalliseur contenant l'échantillon (HFU) ;
- Encore une fois on le laisse refroidir dans le dessiccateur.

On doit répéter les étapes précédentes (séchage, pesage, refroidissement) chaque 15 min jusqu'on arrive au poids constant.

✓ Expression des résultats

$$\text{humidite}\% = \frac{(P_0 - P_1) \times 100}{M}$$

P_0 : Poids du cristalliseur avec l'échantillon avant étuvage ;

P_1 : Poids du cristalliseur avec l'échantillon après étuvage ;

M : Masse de la prise d'essai.

III .3.2. La densité relative

✓ Définition

La densité relative (ou poids spécifique, masse volumique) est le rapport de la masse d'un certain volume d'huile à 20°C, et la masse d'un volume égal d'eau distillée à la même température [3].

La masse volumique renseigne sur le groupe auquel appartient une huile.

Il est à noter que la densité doit être toujours inférieure à 1; elle est en fonction non seulement de l'insaturation mais aussi de l'oxydation ou de polymérisation (densité augmente avec l'accroissement de celles-ci) [16].

✓ Principe

Le principe est basé sur le pesage à la même température de même volume d'huile et d'eau, l'unité est exprimée en gramme par ml (g/ml) ou en kilogramme par litre (kg/l).

✓ Mode opératoire

- Nettoyer et sécher le pycnomètre ;
- Mesurer la masse du pycnomètre vide ;
- Remplir le pycnomètre avec un volume V (15 ml) d'eau distillé, et mesurer la masse du pycnomètre remplie d'eau distillé ;
- Nettoyer et sécher le pycnomètre ;
- Remplir le pycnomètre avec le même volume V (15 ml) d'huile, et mesurer la masse du pycnomètre remplie d'huile.

✓ Expression des résultats

La densité relative est donnée par la formule si-dissous (Wolff, 1968).

$$d = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0}$$

m_0 : la masse du pycnomètre vide ;

m_1 : la masse du pycnomètre remplie d'eau distillée ;

m_2 : la masse du pycnomètre remplie d'huile.

III .3.3. Indice de réfraction

✓ Définition

L'indice de réfraction d'une huile est le rapport entre le sinus de l'angle d'incidence et le sinus de l'angle de réfraction d'un rayon lumineux de longueur d'onde déterminée faisant circuler de l'air dans l'huile maintenue à température constante [3]. Il est utilisé pour l'identification et comme critère de pureté des huiles.

✓ Principe

Les mesures sont effectuées au réfractomètre d'ABBE, à une température de 20°C, la méthode suivie est celle décrite dans la norme AFNOR T 60-212. (AFNOR, 1984) [16].

✓ Mode opératoire

- Laver les prismes du réfractomètre à l'éther de pétrole ;
- Les essuyer avec un chiffon propre très doux ;
- Verser alors entre les prismes 2 à 3 gouttes d'huile ;
- Déplacer alors la lunette de visée pour que la ligne de séparation de la plage claire et de la plage sombre se situe à la croisée des fils du réticule ;
- Lire l'indice de réfraction de l'huile à $T^{\circ}\text{C}=20^{\circ}\text{C}$ [16].

III .3.4. Indice d'acide

✓ Définitions

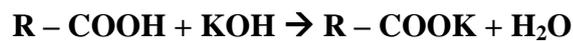
L'indice d'acide est le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaires pour la neutralisation des acides libres contenus dans un gramme de corps gras (Lion P H, 1955) [17].

L'acidité libre permet de contrôler le niveau de dégradation hydrolytique, enzymatique ou chimique, des chaînes d'acides gras des triglycérides [6].

✓ Principe

Le principe consiste à neutraliser les acides gras libres contenant dans l'huile, par une solution d'hydroxyde de potassium, en présence d'un indicateur coloré.

Cette réaction peut être présentée par l'équation suivante :



AGL Potasse Savon Eau

✓ Mode opératoire

- Peser environ 1 g d'huile dans une fiole conique ;
- Ajouter un volume de 5 ml d'éthanol à 95% ;
- Ajouter quelques gouttes de phénolphtaléine, et homogénéiser le mélange ;
- Remplir la burette graduée d'une solution d'hydroxyde de potassium (0.1 N) ;
- Commencer le titrage par l'ajout de KOH goutte à goutte jusqu'à le virage de couleur vers le rose persistant.

✓ Expression des résultats

L'indice d'acide est calculé selon la formule (Wolff, 1968).

$$\mathbf{IA = \frac{V \times M \times N}{P}} \text{ (en mg}_{\text{KOH}} / \text{g d'huile)}$$

V : volume de KOH nécessaire au titrage (en ml) ;

M : masse molaire de KOH (M=56.11 g/mol) ;

N : Normalité de KOH (0.1 N) ;

P : la masse de la prise d'essai (en g).

✚ Le pourcentage en acide oléique est calculé selon la formule ci-dessous (Wolff, 1968) :

$$\% \text{ acide oléique} = \frac{282 \times N \times V \times 100}{P \times 1000}$$

P : la masse de la prise d'essai (en g) ;

282 : Poids moléculaire de l'acide oléique ;

V : volume de KOH nécessaire au titrage (en ml) ;

N : Normalité de KOH (0.1 N).

III .3.5. Indice de peroxydes (ISO 3960 Quatrième édition 2007)

✓ Définitions

L'indice de peroxyde est une mesure permettant d'estimer la quantité de peroxydes présents dans une matière grasse. Les peroxydes sont des constituants caractéristiques de l'oxydation des acides gras insaturés, ils sont déterminés en se basant sur leur propriété de libérer l'iode de l'iodure de potassium dans les milieux acides. L'iode libéré est mesuré par la réaction avec le thiosulfate, sachant que 1 ml de thiosulfate 0,01 N correspond à une quantité de 80 mg d'oxygène fixé sur les acides gras (Lion, 1955) [18].

✓ Principe

Le principe consiste à un traitement d'une prise d'essai d'huile en solution dans un mélange de solvants (acide acétique + chloroforme), par une solution de d'iodure de potassium (KI), suivi par un titrage d'iode libéré par une solution de thiosulfate de sodium, en présence d'un indicateur coloré soit l'empois d'amidon.

On exprime ces 2 réactions par les 2 équations suivantes [3].



✓ Mode opératoire

- Peser environ 1 g d'huile, et la mettre dans une fiole ;

- Ajouter un mélange de solvants, 10 ml de chloroforme + 15 ml d'acide acétique, bien agiter ;
- Ajouter 1 ml d'iodure de potassium (dissoudre 0.5 g dans 1 ml d'eau distillée) ;
- Fermer la fiole et bien agiter pendant quelques minutes (1 à 2 min) ;
- Placer la fiole sous une agitation magnétique dans l'obscurité pendant 5 min à une température de 15-25°C ;
- Ensuite ajouter 75 ml d'eau distillée, et quelques gouttes d'empois d'amidon et agiter vigoureusement, la couleur devient noir ;
- Titre l'iode libéré par une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.01 N) jusqu'à la décoloration ;
- Parallèlement on effectue un essai à blanc (sans huile).

✓ Expression des résultats

$$IP = \frac{(V_1 - V_0) \times N \times 1000}{M}$$

IP : indice de peroxyde en milliéquivalent gramme d'oxygène actif par kilogramme d'huile ;

V_0 : volume en ml de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ pour l'essai à blanc ;

V_1 : volume en ml de thiosulfate $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;

N : normalité de la $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,01 N) ;

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

III .3.6. Indice d'iode ISO 3961 (1996)

✓ Définition

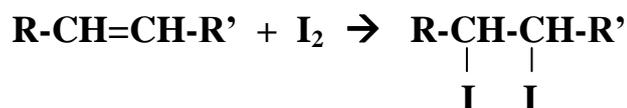
C'est le nombre de grammes d'iode fixé par 100 g de corps gras. Il caractérise l'insaturation de l'huile (nombre de doubles et de triples liaisons). Plus l'huile est insaturée, plus son indice d'iode est élevé. Un indice d'iode faible (huile saturée) est favorable à une bonne combustion. Cependant un indice d'iode trop faible peut conduire à des caractéristiques à froid défavorables pour un usage « carburant »[4].

✓ Principe

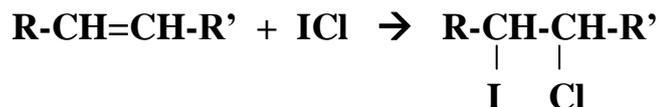
Le principe consiste à ajouter en excès de mono-chlorure d'iode ou réactif de Wijs au corps gras (huile) en solution de chloroforme, on titre ensuite l'iode libéré (quand on ajoute l'iodure de potassium) par une solution de thiosulfate (0.1 N).

✓ Equations des réactions

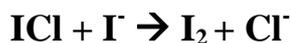
Les atomes d'iode se fixent sur les doubles liaisons d'huile (acide gras) insaturés selon l'équation suivante [5]



Le réactif de Wijs peut être considéré comme une solution acétique de chlorure d'iode ICl, il se fixe sur l'acide gras insaturé selon l'équation suivante :



L'excès d'iodure réagit ensuite avec le chlorure d'iode afin de libérer l'iode selon l'équation :



✓ Préparation des solutions

- **Préparation de la solution de thiosulfate de sodium à 0.1 N** : dans une fiole de 1000 ml, dissoudre 25 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ dans un litre d'eau distillée.
- **Préparation de la solution d'iodure de potassium KI 10%**: dans 100 ml d'eau distillée, dissoudre 10 g de KI.

✓ Mode opératoire

Le protocole utilisé selon le protocole préconisé par ISO 3961 (1996) :

- Peser une masse de 0.2 g d'huile dans un erlenmeyer de 250 ml ;
- Mesurer 15 ml de tétra chlorure de carbone dans une éprouvette ;

- Dans 5 ml de tétra chlorure de carbone mesuré précédemment, dissoudre l'échantillon, et transverser cette solution dans un bécher de 500 ml, en rinçant l'erenmeyer avec le reste du tétra chlorure de carbone ;
- Ajouter 15 ml du réactif de wijs, bien agiter et garder le bécher à l'abri de la lumière pendant une heure ;
- Ensuite, ajouter 20 ml d'iodure de potassium à 10% et 150 ml d'eau distillée
- Réaliser un titrage de la solution obtenu par thiosulfate de sodium (0.1 N) jusqu'à le virage de couleur au jaunâtre ;
- Ajouter maintenant 1 ml de solution d'empois d'amidon, et continuer le titrage tout fait en agitation continuellement jusqu'au changement de couleur du bleu vers l'incolore ;
- faire parallèlement un essai à blanc.

✓ Expression des résultats

$$II = \frac{12.69 \times (V_0 - V_1) \times N}{M}$$

II : indice d'iode ;

V_0 : volume de thiosulfate de sodium nécessaire pour le titrage de blanc ;

V_1 : volume de thiosulfate de sodium nécessaire pour le titrage de prise d'essai ;

M : masse de la prise d'essai ;

N : normalité de thiosulfate de sodium (0.1 N) ;

12.69 : masse d'iode correspondant à 1 ml de thiosulfate de sodium pour 100 g de corps gras.

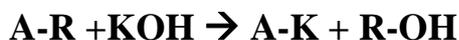
III .3.7. Indice de saponification (ISO 3659)

✓ Définition

L'indice de saponification correspond au nombre de milligrammes de potasse nécessaires pour saponifier les acides gras contenus dans un gramme de matière grasse. Cette valeur est d'autant plus élevée que les acides gras sont de faible poids moléculaire (Lion, 1955) [18].

✓ Principe

Si l'on traite un ester par de la potasse suffisamment concentrée et chaude, on régénère suivant une réaction totale d'alcool et le sel de potassium de l'acide puis on forme un ester [3].



✓ Mode opératoire

- Peser 2 g d'échantillon (HFU) ;
- Ajouter 25 ml d'hydroxyde de potassium alcoolique (0.5 N) dans un ballon Buchi surmonté d'un réfrigérant à reflux ;
- Chauffer l'échantillon à 80°C pendant 1h 30min ;
- Laisser refroidir jusqu'à température ambiante ;
- Ajouter quelques gouttes d'indicateur phénolphtaléine (couleur rose) ;
- Remplir la burette avec une solution d'acide chlorhydrique (0.5 N) ; commencer le titrage jusqu'à la disparition de la coloration ;
- Faire parallèlement un essai à blanc ;
- Noter les volumes d'HCl.

✓ Expression des résultats

L'indice de saponification est donné par la formule établie ci-dessous (Wolff, 1968)

$$IS = \frac{(V_0 - V_1) \times N \times 56.1}{m}$$

IS : indice de saponification ;

V_0 : volume d'HCl pour le titrage à blanc (en ml) ;

V_1 : volume d'HCl pour le titrage d'échantillon (en ml) ;

N : normalité d'HCl ;

m : la masse d'échantillon (en g).

III .3.8. Indice d'ester

L'indice d'ester d'un corps gras est la quantité de potasse exprimée en milligrammes nécessaire pour saponifier les acides gras combinés présentant 1gramme de corps gras [17].

L'indice d'ester est calculé par l'équation suivante :

$$\mathbf{IE = IS - IA}$$

IE : indice d'ester

IS : indice de saponification

IA : indice d'acide.

III .3.9. Taux d'impuretés

L'altération des corps gras peut être estimée par le calcul du pourcentage d'impuretés [17].

Le taux d'impuretés est calculé par l'équation suivante :

$$\% \text{ d' impuretés} = \frac{IA}{IS} \times 100$$

IA : indice d'acide

IS : indice de saponification

III .4. Synthèse du biodiesel

III .4.1. Appareillage

- Agitateur magnétique chauffant
- Montage du réfrigérant a reflux
- Thermocouple
- Bain-marie
- Barreau aimanté



Figure III-1 : Montage de transestérification

III .4.2. Transestérification par catalyse homogène

Conditions de la réaction :

- Rapport molaire alcool/huile : 1/10
- Température de réaction : 60°C
- Temps de réaction : 1 heure

- Catalyseur homogène : NaOH (0.5 g)

✓ Préparation des réactifs

Dans une fiole jaugé versé un volume de 22.62 ml de méthanol, puis peser une masse de 0.5 g de soude (environ 1% en poids par rapport au poids d'HFU), l'ajouté au méthanol, fermer la fiole, mettre le mélange sous une agitation magnétique pendant une heure.

Peser 50 g d'HFU bien filtré et débarrassé de déchets de friture.

✓ Mélange des réactifs

A l'aide d'un entonnoir on introduit l'HFU et le mélange (alcool + catalyseur) dans un ballon Bicol, on les placent dans un cristalliseur remplie d'eau sous un agitateur magnétique chauffant à température constante soit $T=60^{\circ}\text{C}$ (température inférieure à celle d'ébullition d'alcool $T_{\text{méthanol}}=64.7^{\circ}\text{C}$) pendant 1 heure.

✓ Séparation des produits

A l'aide d'un entonnoir on introduit le contenu du ballon (après refroidissement jusqu'à température ambiante) dans une ampoule à décanter, et on laisse reposer pendant 24 heures, au bout de cette période il se forme deux phase distinguées, la phase supérieure représente le biodiesel, et la phase inférieure représente le glycérol.

✓ Lavage du biodiesel

Après récupération du biodiesel, le replacer dans une autre ampoule, on effectue plusieurs lavage (de 4 a 5 lavages) par l'eau chaude doucement à l'aide d'entonnoir (pour éviter la saponification du produit), on laisse décanter pendant 8-12 heures, le produit final alors est récupéré dans un flacon propre.

- ✚ On refait les mêmes étapes en changeant la température, le rapport alcool/huile, et le temps de réaction afin de déterminer l'influence des ces dernières paramètres sur le rendement de la synthèse du biodiesel.

→ Les températures : 40°C , 50°C , 60°C

→ Le temps : 30 min, 90 min, 120 min

→ Les rapports : 1/25, 1/20, 1/10

III .5. Caractérisation du biodiesel

Pour que le biodiesel produit soit utilisable il faut évaluer sa qualité en la comparant avec les normes principales de biodiesel pour les carburants, EN 14214 et ASTM D 6751 (Annexe). Ils spécifient que le biodiesel pure B₁₀₀ doit être mélangé au pétro-diesel à B₇ ou B₂₀ Suivant EN 590 et ASTM D7467.

Afin de déterminer la qualité du biodiesel, on détermine la composition physico-chimique de ce dernier.

La caractérisation du biodiesel a été réalisée au niveau du laboratoire de SONATRACH R1AK, division SKIKDA.

III .5.1. Densité (ASTM D 4052)

La densité est le rapport du poids d'un certain volume du liquide à la température t au poids d'un même volume d'eau à la température 15°C [5].

L'équation de la densité calculée :

$$D_n = D_t + A(t - n)$$

D_n : Étant la densité cherchée à n° ;

D_t : Étant la densité mesure à t° ;

t° : température mesure

n° : température cherchée

Pour le facteur A on prendra suivant le cas :

A = 0.0009 pour les densités observées inférieures à 0.700 ;

A = 0.0008 pour les densités observées comprises entre 0.700 inclus et 0.749 inclus ;

A = 0.0007 pour les densités observées comprises entre 0.750 inclus et 0.849 inclus ;

$A = 0.0006$ pour les densités supérieures à 0.850.



Figure III-2 : Densimètre

III .5.2. Viscosité cinématique (ASTM D 445)

La viscosité est une grandeur physique qui mesure la résistance interne à l'écoulement d'un fluide, résistance due au frottement des molécules qui glissent l'une contre l'autre [19].

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

Elle consiste à mesurer le temps mis par un volume déterminé de liquide pour s'écouler sous l'action de son propre poids dans les conditions normalisées, par un capillaire calibré à température fixée [4].

La viscosité dynamique peut être obtenue en multipliant la viscosité cinématique mesurée par la masse volumique, ρ , du liquide [5].

✓ Principe

Mesure du temps d'écoulement par gravité d'un volume de liquide donné dans un

viscosimètre à capillaire calibré sous une charge de liquide reproductible et à une température contrôlée avec précision. La viscosité cinématique est le produit du temps d'écoulement mesuré par la constante d'étalonnage du viscosimètre [5].

L'équation de la viscosité

$$V = C \cdot t$$

Où,

V : est la viscosité cinématique, en millimètres carrés par seconde ;

C : est la constante d'étalonnage du viscosimètre qui dépend de la taille du capillaire du viscosimètre utilisé, en millimètres carrés par seconde ;

t : est le temps d'écoulement, en secondes.

✓ Appareillage

- Bain Visco JULABO pour les applications de température interne ;
- Un bain d'eau pour un viscosimètre ;
- Viscosimètre capillaire "Routine" Cannon-Fenske ;
- Un chronomètre.



Figure III-3 : Bain visco JULABO

✓ Mode opératoire

- Il est recommandé de laver le viscosimètre avec l'essence et l'acétone et le bien sécher avant d'utiliser ;
- La température du bain doit être précisément réglée ;
- On remplit le réservoir du viscosimètre (2) par l'entrée (1) avec l'échantillon ;
- On place le viscosimètre dans le bain d'eau et on le fixe verticalement ;
- On commence à aspirer le liquide à l'aide d'une propipette (3) jusqu'il s'arrive au réservoir supérieur (4) du viscosimètre ;
- Le liquide commence à couler à travers le capillaire du réservoir supérieur (4) au réservoir inférieur (5) ;
- Quand le liquide atteindra la ligne supérieure (6) on déclenche le chronomètre et on le débranche quand il s'arrive à la ligne inférieure (7) ;
- La viscosité alors est calculer on multipliant le temps mesuré fois la constante d'étalonnage du viscosimètre.

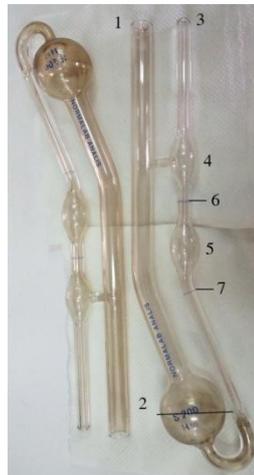


Figure III-4 : Viscosimètre capillaire "Routine" Cannon-Fenske

III .5.3. Point d'écoulement (ASTM D97)

✓ Principe

L'échantillon préalablement chauffé 45°C est refroidi 35°C à une vitesse déterminée, et ses caractéristiques d'écoulement sont observées à des intervalles de 3°C. La température la plus basse à

laquelle il coule encore est notée, elle correspond au point d'écoulement, lequel est exprimé sous forme d'un nombre entier, positif ou négatif ou nul, multiple de trois [5].

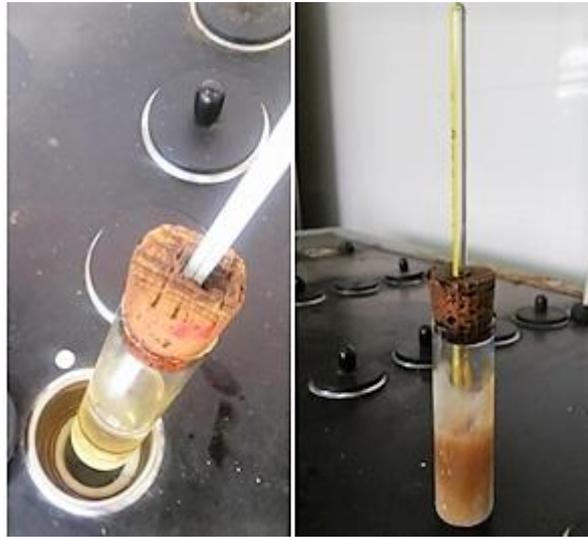


Figure III-5 : Appareil de mesure de point d'écoulement

III .5.4. Indice de cétane (ASTM D976)

Cette caractéristique est très importante qui reflète la qualité du carburant ou de l'huile et leurs performances énergétiques. Il exprime l'aptitude d'un combustible Diesel à l'auto-inflammation sur une échelle de 0 à 100 et à la combustion dans un moteur Diesel. Plus l'indice de cétane est élevé, plus le retard est grand et sa combustibilité est courte [8].

L'indice de cétane exprime la possibilité d'un carburant à présenter une structure favorable à l'auto-inflammation dans le moteur d'un véhicule. Ce paramètre a des incidences directes sur l'aptitude et la manière de démarrage à froid, le calage du cycle de combustion, le gradient de pression, la pression maximale [8].

L'indice de cétane ne joue pas le même rôle essentiel que les indices d'octane dans l'optimisation moteur-carburant ; en particulier, il exerce une influence plus faible sur le rendement du moteur. Cependant, un indice de cétane élevé contribue à améliorer de nombreuses qualités d'utilisation : démarrage aisé, bruit moins intense, émissions moins élevées de fumées blanches et noires, rejets moindres de polluants gazeux (monoxyde de carbone, hydrocarbures) [5].

L'indice de cétane est un indicateur de qualité de rallumage d'un carburant qui augmente avec le nombre de carbone et diminue avec le nombre de liaisons de carbone insaturées (Hart Energy Consulting, 2007) [20].

Un carburant à haut indice de cétane est caractérisé par sa facilité à s'auto-allumer [21,22].

En réalité l'indice de cétane n'est pas exprimé en degrés, mais comparé à un mélange de deux carburants- étalons donnant le même délai. Conventionnellement on a choisi :

- Le normale-cétane, hydrocarbure possédant seize carbones en chaîne droite, donnant une excellente combustion dans le moteur Diesel et affecté d'une valeur d'indice de cétane égale à 100 ;
- L'alpha-méthyl-naphtalène, hydrocarbure aromatique bi-cyclique, ayant un délai d'allumage très élevé et affecté d'une valeur d'indice de cétane égale à 0 [19].

On dit qu'un carburant a un indice de cétane de x , lorsque celui-ci a le même pouvoir d'auto-inflammation qu'un mélange constitué de $x\%$ en volume de n -cétane et $(100-x)\%$ d'alpha-méthyl-naphtalène [21].

La mesure normalisée de l'indice de cétane s'effectue sur un moteur CFR proche de celui qui est utilisé pour la détermination des indices d'octane, mais présentant évidemment une chambre de combustion du type diesel. On ajuste, pour le gazole testé, le taux de compression du moteur de sorte que l'auto-inflammation se déclenche pour une position bien précise du piston.

Le taux de compression ainsi enregistré est comparé à deux valeurs obtenues avec deux mélanges connus de n -cétane et d'alpha-méthyl-naphtalène [5].

Dans notre cas on a utilisé la méthode d'essai standard pour la détermination de l'indice de cétane calculé des distillats selon la norme (ASTM D976).

✓ Principe

Cette méthode d'essai est basée sur une formule de calcul de l'indice de cétane, qui représente un moyen d'estimer directement l'indice de cétane ASTM des distillats combustibles à partir de l'API gravité et le 50 % du point d'ébullition [5].

L'équation de l'indice de cétane calculé :

$$ICC = 454,74 - 1641,416 D + 774,74 D^2 - 0,554 B + 97,8035 (\log B)^2$$

Ou

D : densité à 15 °C, en g/ml ;

B : température de 50 % du point d'ébullition, en °C.

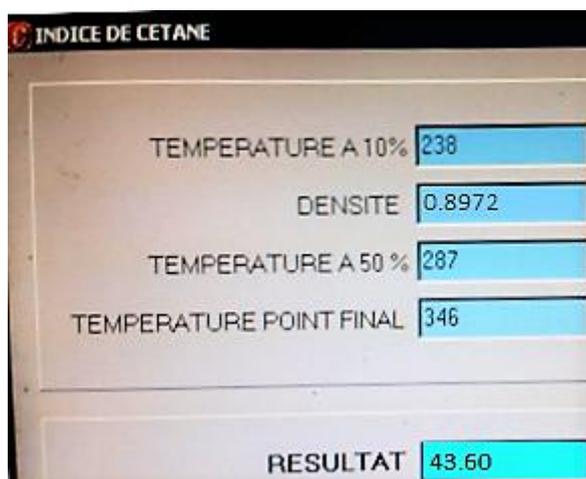


Figure III-6 : Logiciel mesurant le point de cétane

III .5.5. Détermination de la teneur en eau et sédiments (ASTM D400-95)

La présence de l'eau a un effet nuisible sur le processus réactionnel de la transestérification (elle peut favoriser la saponification, réaction inverse de la transestérification) et même sur le fonctionnement d'un moteur si le biocarburant est utilisé à l'état pur [8].

Les carburateurs doivent être exempts d'eau en suspension. Mais la solubilité de l'eau dans les hydrocarbures bien que très faible, n'est pas négligeable [19].

Dans notre cas on a suivie la méthode d'essai standard pour la détermination de la teneur en eau et sédiments selon la norme (ASTM D 4007-95).

✓ Description de l'appareillage

- Centrifugeuse thermostat,
- Tubes cylindro-conique,
- Bain thermostat avec couvercle ou étuve,
- Support de tubes.

✓ Préparation du toluène saturé

Dans un erlenmeyer on mélange 350 ml du toluène + 11 ml d'eau distillé, on le place dans une étuve (60°C) pendant 48 h ensuite on a récupéré le toluène saturé seul (sans eau déposée au fond).

✓ Mode opératoire

- Dans deux tubes cylindro-conique bien nettoyés et séchés, on verse 50 ml du toluène saturé ; puis 50 ml d'échantillon immédiatement, par agitation rigoureuse on assure que les liquides sont bien mélangés et forment une seule phase (homogénéisation) et on bouche bien les tubes ;
- Dans un bain marie maintenue à 60°C pour 10 min on immerge les deux tubes jusqu'à la division supérieur (100 ml) ;
- Après on retire les tubes du bain, afin d'assurer que le mélange est homogène les inverser ;
- Dans des positions opposées on place les tubes dans une centrifugeuse (réglé à 60°C précédemment) pendant 10 min à une vitesse [1500-1700 Tr/min] ;
- Après de retirer les tubes de la centrifugeuse, on note le volume du dépôt eau et sédiments déposés au fond de chaque tube (la lecture ce fait à 0.025 ml).

Si la somme des volumes (eau + sédiments) est inférieure à 0.025 ml, le résultat est considéré nul.

III.6. Méthodes chimométriques

Pour étudier la possibilité que l'échantillon 'huile' n'a pas complètement réagi durant la réaction de transestérification, et savoir l'effet de la quantité non réagit sur le biodiesel formé, on a effectué une étude où on a formé des mélanges ' biodiesel-huile' on se basant sur la concentration d'ester et l'huile, où le maximum et le minimum niveau de ces deux facteur étant 0.0% et 5.0% (v/v), neuf mélanges (neuf concentration) ont été préparé (0.5% à 4.5%, v/v).

On a réalisé cette étude par infrarouge (FTIR), pour les neuf mélanges et le biodiesel pure (B100) et l'HFU (ELIO et LYNOR), les spectres obtenues pour chaque huile ont étaient comparé.

III .6.1. Spectroscopie infrarouge

L'étude par infrarouge (FTIR) est réalisée au niveau du laboratoire d'analyses industrielles et génie des matériaux (LAIGM), université Guelma.

Le spectromètre IR à Transformée de Fourier utilisé pour cette étude est le Spectrum one de Perkin Elmer 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.

Le spectromètre Spectrum One (FTIR) de Perkin Elmer (Figure III-7) est un instrument autonome à poser sur la surface de travail et qui offre les caractéristiques suivantes :

- Un large compartiment à échantillons que l'on peut purger. Le spectrum One peut fonctionner en mode rapport, faisceau simple ou interférogramme.
- Un système optique qui permet de recueillir les données sur un éventail total de 4500 à 400 cm^{-1} (220 cm^{-1} avec le fractionneur de faisceau CsI) avec une résolution idéale de 0.5 cm^{-1} .
- Un détecteur à infrarouge central.
- Un système électronique basé sur le processeur à signaux numériques.



Figure III-7 : Spectromètre FTIR « Spectrum One »

On a effectué l'analyse pour les 18 mélanges, les huiles de friture usagées et les biodiesels purs. Une goutte de chaque extrait 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.

III.6.2. Prétraitements des données spectrales

Les prétraitements ont deux objectifs principaux : l'amélioration du signal et la condensation des données. Les prétraitements visant à améliorer le signal sont évidemment en relation avec le mode ultérieur d'exploitation des données spectrales et incluent :

- La réduction du bruit dans les spectres.
- L'élimination de l'effet des déformations de la ligne de base.
- L'affinage de la position des bandes d'absorption.
- L'élimination des variations d'intensité globale sans intérêt.

III.6.3. Amélioration du signal

Les spectres sont affectés par les propriétés physiques de l'échantillon (tailles et distribution des particules) et par des variations du chemin optique. Les prétraitements permettant d'améliorer le signal sont ainsi indispensables pour une meilleure analyse des données, en éliminant l'effet du bruit ou d'une déformation dans le spectre. Ces traitements comprennent.

Synthèse expérimentale

- Correction linéaire de la ligne de base : Transforme une ligne de base pentue en une ligne de base horizontale.
- Normalisation : réduit très fortement les variations d'intensité générales des spectres. Il consiste à diviser la valeur de chaque variable d'un spectre par un nombre représentatif de l'intensité générale de ce spectre.

Résultats et discussion

IV.1. Caractérisation physico-chimique des huiles de friture usagée

Les HFU utilisés ont été passés par des analyses caractéristiques chimio-physique afin de déterminer l'influence de ces dernières sur la réaction de transestérification.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau IV-1 ci-dessous :

Tableaux IV-1 : Résultats de caractérisation physico-chimiques des huiles

	HFU ELIO	HFU LYNOR
Humidité	/	/
Impureté	/	/
La densité relative (Kg.m⁻³)	937.9	977.5
Indice de réfraction	1.4775	1.4770
Indice d'acide (mg KOH/g)	0.561	1.122
% acide oléique	0.282	0.564
Indice de peroxydes (meq d'O₂/Kg)	34	33
Indice d'iode (g I₂/100g)	65.988	52.663
Indice de saponification	181.656	201.294
Indice d'ester	181.095	200.172

/ : Absence

Détermination de l'humidité et impuretés

D'après le tableau IV-1, les deux huiles analysées ne représentent aucune humidité et impuretés.

La teneur en humidité des graisses et des huiles est un paramètre important de qualité, elle n'influence pas seulement pendant les opérations du raffinage des huiles mais aussi pendant leur stockage. La présence de l'eau peut engendrer des réactions d'hydrolyse, et rendre les acides gras libres moins stables à l'auto-oxydation, conduisant à des saveurs de rance (Meng et al., 2012). D'après l'IOS (1998), norme utilisée par CEVITAL, la teneur en humidité doit être de 0.2% max, ce qui implique que les huiles sont conformes aux normes [15].

Les impuretés sont constituées par l'ensemble des substances autres que l'eau et les solvants, leurs présences dans l'huile à un effet néfaste sur ses caractéristiques sensorielles à l'instar la couleur ainsi que sur les caractéristiques chimiques, car elles peuvent induire des phénomènes

d'oxydations, et constituer le support de développement microbien (Dimić et al., 2012 ; Karleskind,1992), la teneur en impuretés est nulle pour nos deux huiles , ce qui est loin en dessous du maximum élaboré par l'ISO (2007) 0.05% [15].



Figure IV-1 : Montage suivie pour la détermination d'humidité et impureté

Indice de réfraction

L'indice de réfraction des huiles varie en fonction de leur instauration, la réfraction mesurée grâce au prisme dépend de la modification de la vitesse de propagation de la lumière. Cette modification sera proportionnelle à la saturation des acides gras, donc elle permet de mesurer l'instauration des acides gras indirectement [5].

Il faut savoir que l'indice de réfraction élevé permet de conclure à la présence de doubles liaisons. Ce qui permet de les classer d'après leur degré d'instauration. Aussi, que l'IR diminue de façon linéaire avec la diminution de l'II [23].

Selon la composition chimique et la température, l'indice de réfraction nous renseigne sur la pureté et le groupe de l'huile.

Nos huiles ELIO et LYNOR ont des indices de réfraction de l'ordre 1.4775 et 1.4770 respectivement, elles sont considérées comme demi-siccatives.

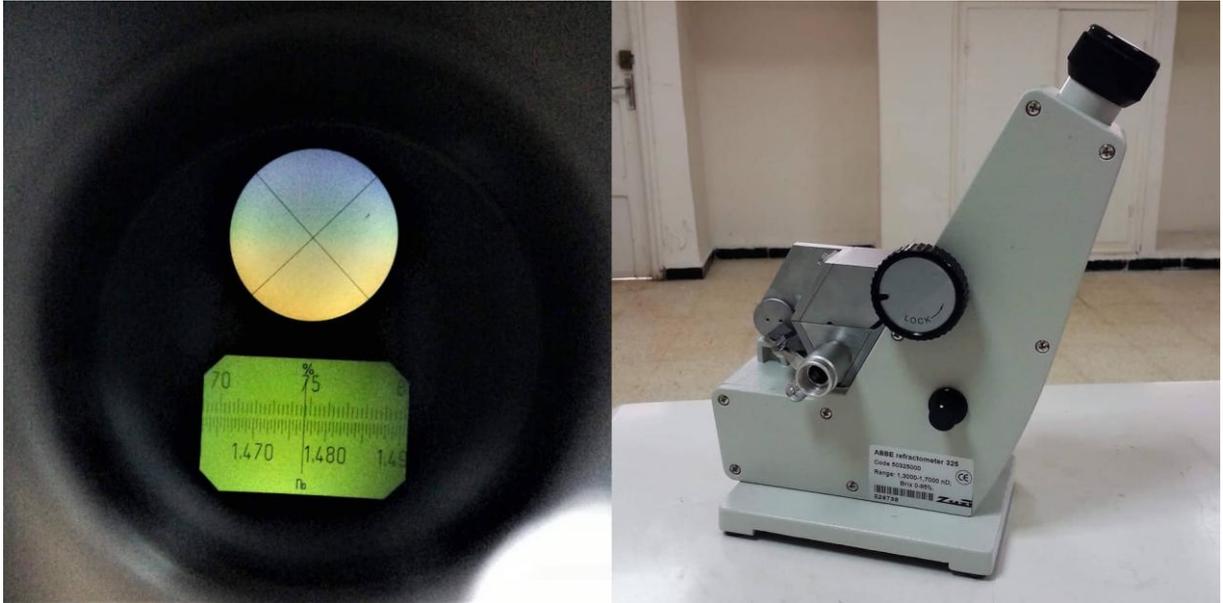


Figure IV-2 : Réfractomètre d'ABBE

Indice d'acide

L'indice d'acide (IA) est un critère de qualité (pureté) de l'huile,

D'après les résultats obtenus d'IA, la quantité d'acides gras libres contenant dans les huiles analysés ne peut pas provoquer des réactions hydrolytiques des triglycérides lors de la transestérification.



Figure IV-3 : Résultat de titrage d'indice d'acide

Indice de peroxydes

Les résultats des Indices de peroxyde (IP) des huiles analysées sont proches.

Résultats et discussion

Au cours du chauffage des huiles, il y a une oxydation poussée de l'huile en contact avec l'air aussi qu'avec l'introduction de la pomme de terre. Cette oxydation a pour conséquence, la formation des peroxydes. Ceci justifie l'augmentation de l'indice de peroxyde au niveau des huiles de friture. De plus, cette peroxydation détruit les acides gras de l'huile et conduit à l'obtention de composés très toxiques (Deymie et al., 1981; Lamboni et al., 2000) [18].

Les mauvaises conditions de chauffage peuvent provoquer la polymérisation et la cyclisation soit par l'intervention de l'oxygène, soit par l'intermédiaire de la formation de peroxydes. Il faut donc tenir compte, non seulement de l'oxydation pendant le chauffage mais aussi de la teneur initiale en peroxyde de l'huile de friture (Custot, 1960) [18].

Selon Uzzan et Loury (1958), le chauffage et le refroidissement répétés alternativement favorisent l'altération des graisses car les peroxydes se forment au cours du refroidissement pour disparaître en partie au chauffage. Cette pratique souvent observée chez les ménagères est de nature à nuire à la santé de l'homme [18].

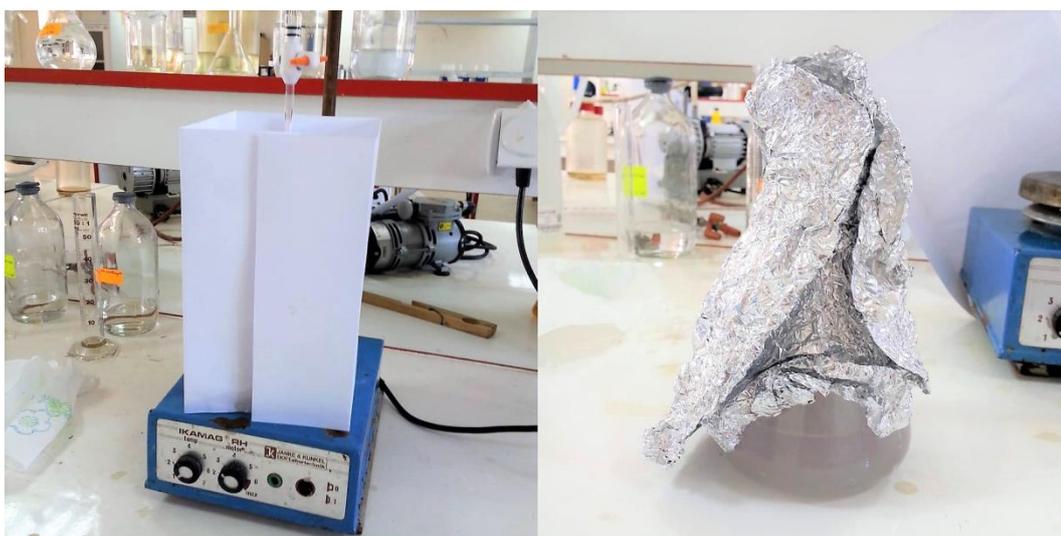


Figure IV-4 : Montage d'indice de peroxydes

Indice d'iode

On remarque que l'huile de friture usagée ELIO a un indice d'iode plus élevée que celle de l'huile de friture usagée LYNOR.

La diminution de l'indice d'iode dans les huiles de friture se traduit par l'action de la chaleur sur les acides gras insaturés de l'huile. Il s'agit d'une perte du degré d'insaturation. Les produits

Résultats et discussion

chimiques qui résultent de la polymérisation et de la cyclisation des acides gras restent dans l'huile et deviennent toxiques aux consommateurs (Le Floch et al., 1968) [18].

Une valeur d'indice d'iode élevée a un impact négatif sur la stabilité du biodiesel.

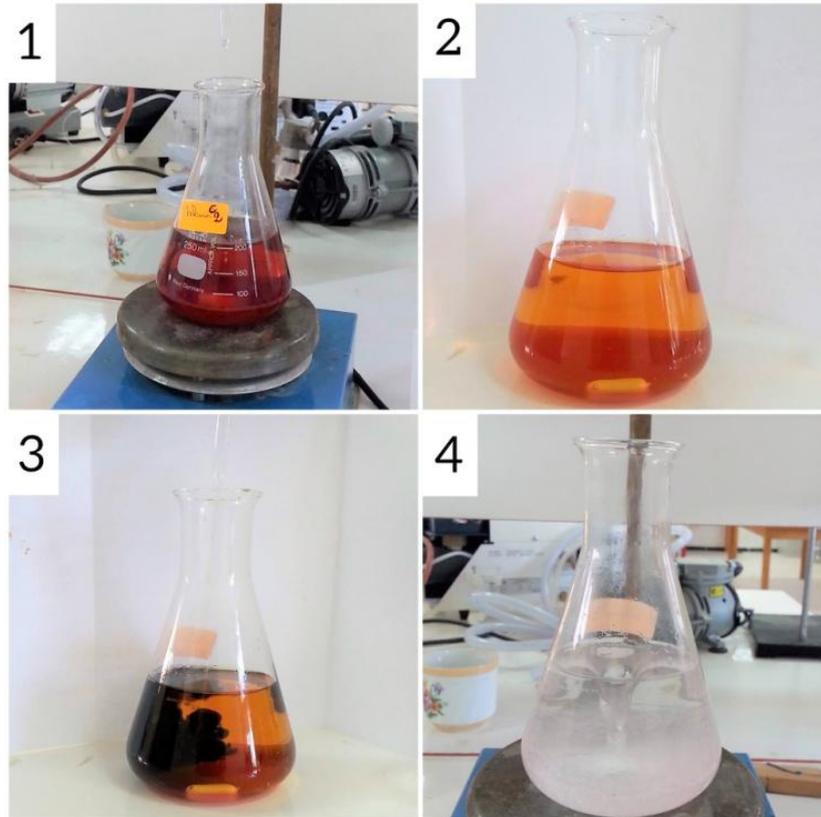


Figure IV-5 : Indice d'iode

✚ Indice de saponification

Connaissant l'indice de saponification de l'huile ou d'un corps gras nous informe sur la longueur de la chaîne carbonée des acides gras formant cette huile ou corps gras

L'indice de saponification d'un corps gras est d'autant plus élevé que la chaîne carbonée des acides gras est courte (Lion P H, 1955) [17].

L'huile de friture usagée LYNOR a un indice de saponification plus élevée que celle d'huile de friture usagée ELIO.



Figure IV-6 : Montage d'indice de saponification

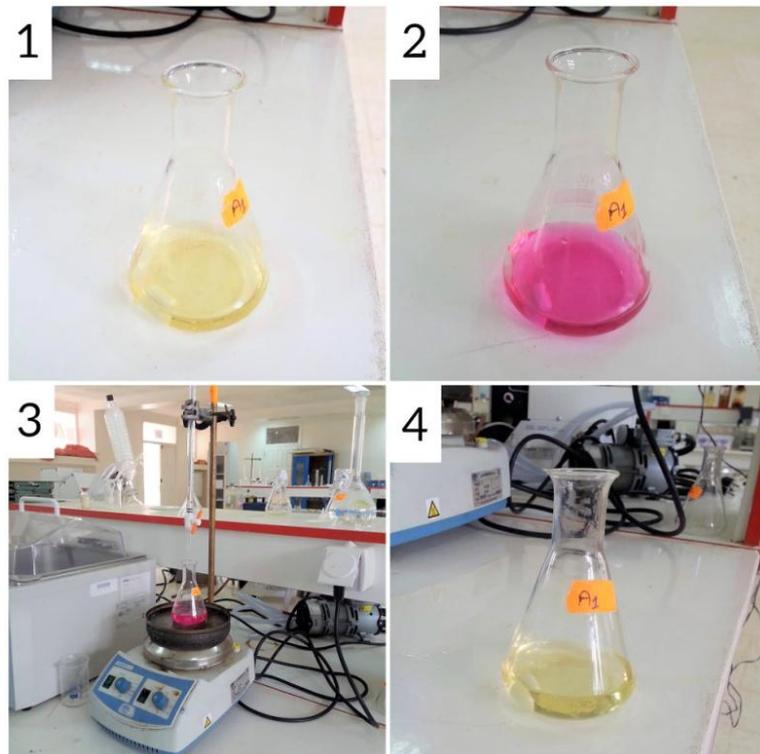


Figure IV-7 : Résultats de titrage d'indice de saponification

IV.2. Synthèse du biodiesel

On a effectué une synthèse basique homogène par transestérification dans le but d'obtention du biodiesel, on a utilisé la soude NaOH comme un catalyseur et le méthanol comme alcool, nos huiles utilisées de friture pour la réaction de transestérification sont de marque ELIO et LYNOR usagées.



Figure IV-8 : Décantation, lavage et séparation du biodiesel

On calcule le rendement de la réaction en pourcentage par l'expression suivante :

$$R = \frac{m_0}{m} \times 100\%$$

m_0 : la masse d'échantillon HFU

m : la masse du biodiesel obtenu

IV.2.1. Influence de la température

Les résultats obtenus sont résumé dans le tableau ci-dessous :

Tableau IV-2 : Influence de la température sur le rendement du biodiesel

	HFU ELIO	HFU LYNOR
T= 40°C	92%	90%
T= 50°C	91%	93%
T= 60°C	89%	96%

ELIO

Histogramme de rendement en fonction de température pour l'huile ELIO :

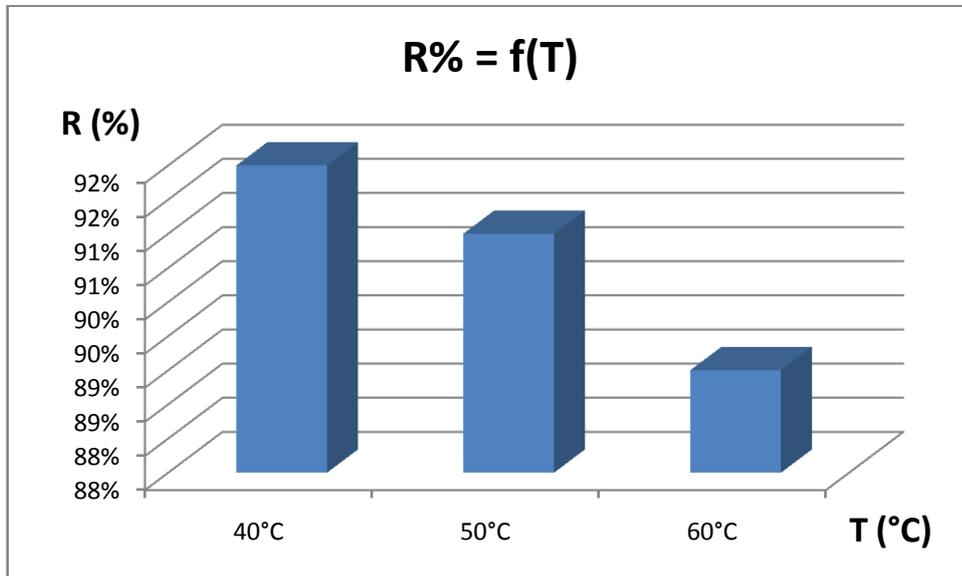


Figure IV-9 : Histogramme $R = f(T)$ pour l'huile ELIO

LYNOR

Histogramme de rendement en fonction de température pour l'huile LYNOR :

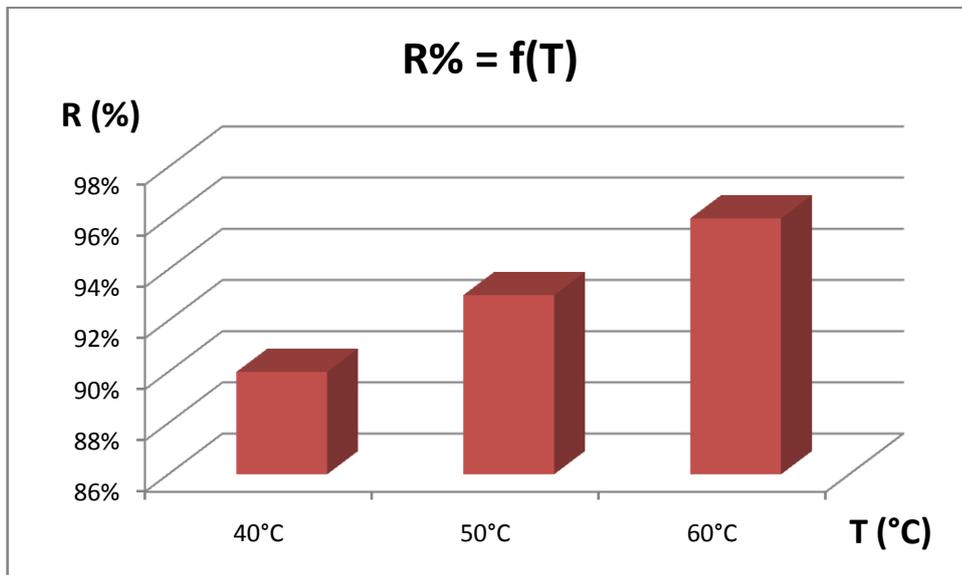


Figure IV-10 : Histogramme $R = f(T)$ pour l'huile LYNOR

Comparaison ELIO et LYONR

Histogramme de comparaison de rendement en fonction de température entre les deux huiles :

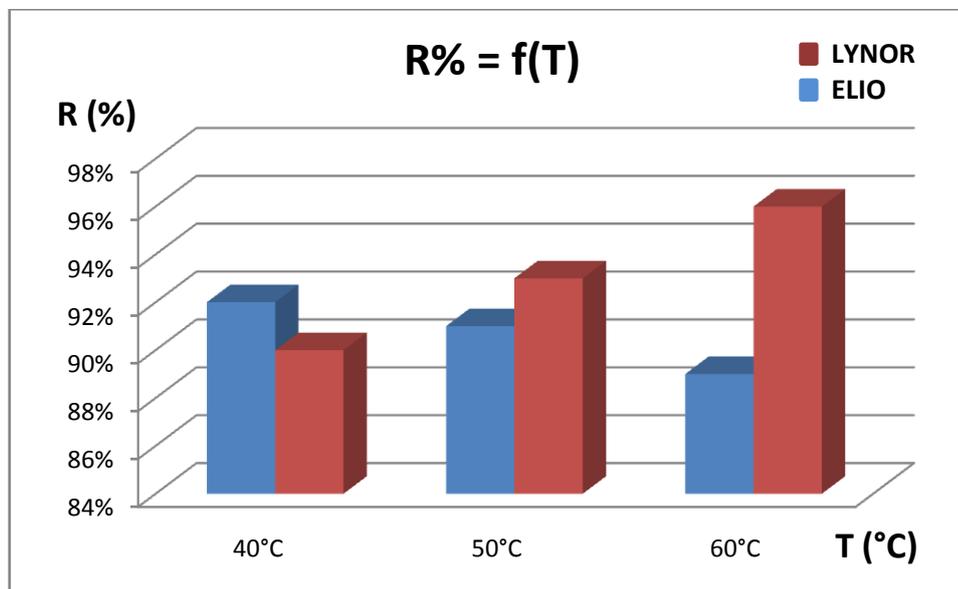


Figure IV-11 : Histogramme R= f(T) comparaison ELIO/LYNOR

On remarque que les changements des rendements par rapport à la température de deux huiles sont inversés, où pour l'huile de friture usagée ELIO le rendement de la transestérification diminue avec l'augmentation de la température, par contre le rendement augmente parallèlement avec la température dans le cas d'huile de friture usagée LYONR.

On peut expliquer cette différence par la durée d'utilisation (friture) des huiles et la quantité et le type d'aliments frit, ou d'autre terme par le degré de dégradation d'huile.

IV.2.2. Influence du temps de réaction

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Tableau IV-3 : Influence du temps de réaction sur le rendement du biodiesel

	HFU ELIO	HFU LYONR
t = 30 min	95%	91%
t = 90 min	83%	84%
t = 120 min	83%	84%

ELIO

Histogramme de rendement en fonction du temps pour l'huile ELIO :

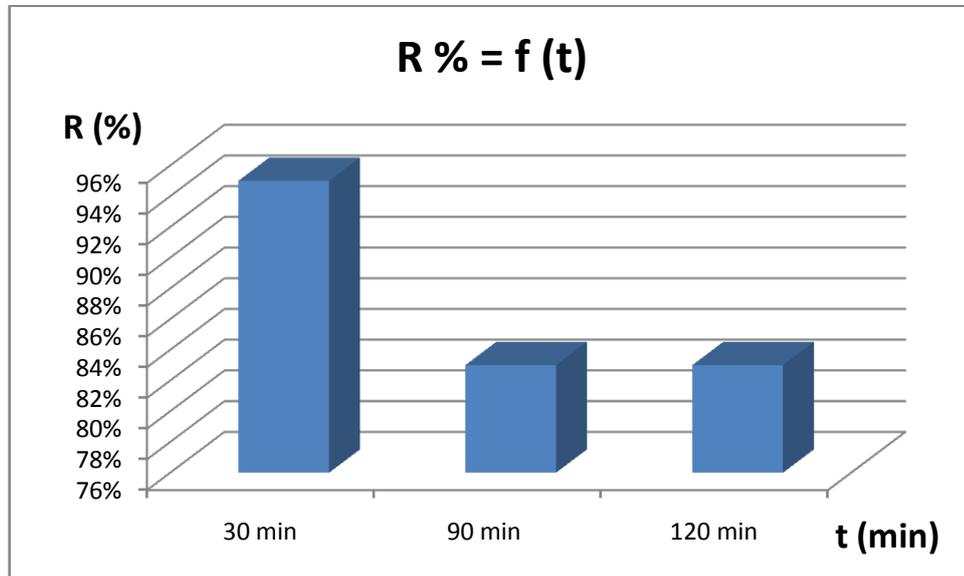


Figure IV-12 : Histogramme $R = f(t)$ pour l'huile ELIO

LYNOR

Histogramme de rendement en fonction du temps pour l'huile LYNOR :

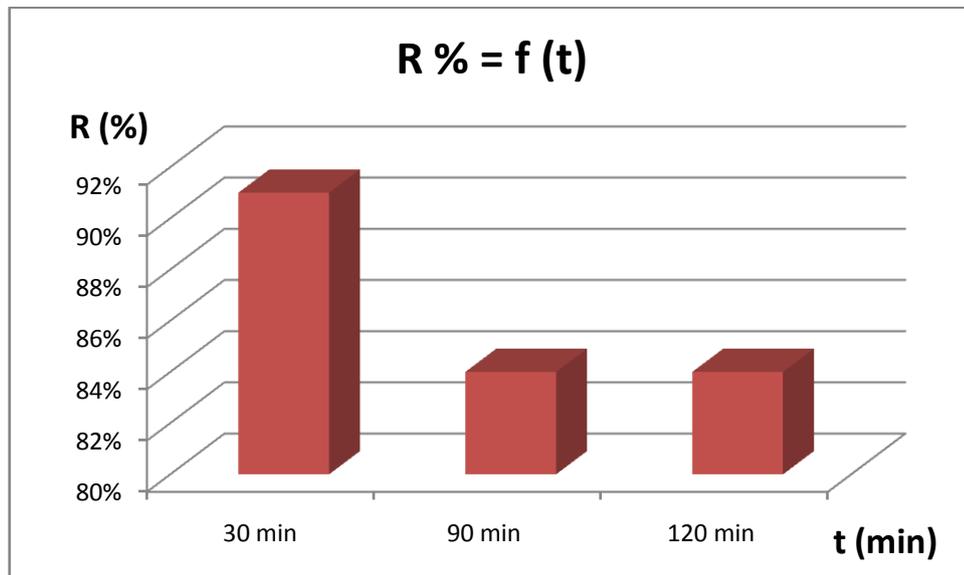


Figure IV-13 : Histogramme $R = f(t)$ pour l'huile LYNOR

Comparaison ELIO et LYNOR

Histogramme de comparaison de rendement en fonction du temps entre les deux huiles :

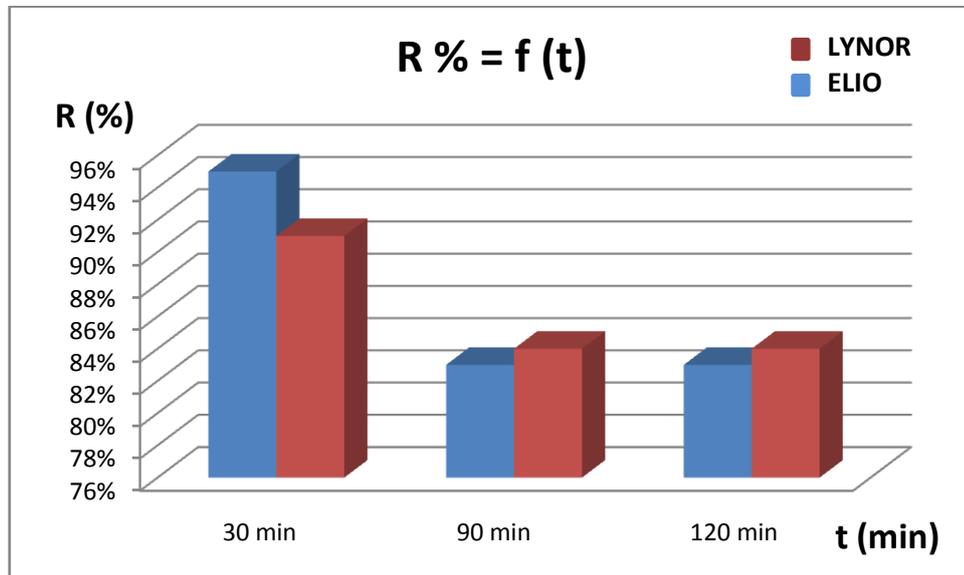


Figure IV-14 : Histogramme R= f(t) comparaison ELIO/LYNOR

On remarque que pour les deux huiles de friture usagées le meilleur rendement correspondant à la durée de temps $t = 30$ min avec une diminution pour les deux autres temps, mais les valeurs restent les mêmes pour les deux huiles.

IV.2.3. Influence du rapport molaire alcool/ huile

Les résultats obtenus sont résumé dans le tableau ci-dessous :

Tableau IV-4 : Influence du rapport molaire sur le rendement du biodiesel

	HFU ELIO	HFU LYNOR
$r = 1/10$	88%	92%
$r = 1/20$	92%	84%
$r = 1/25$	93%	91%

ELIO

Histogramme de rendement en fonction du rapport molaire pour l'huile ELIO :

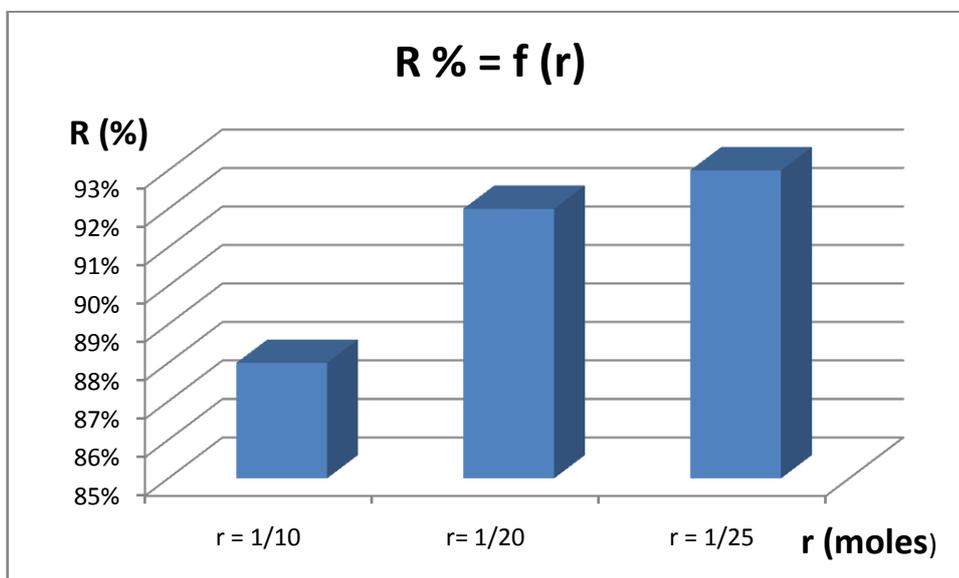


Figure IV-15 : Histogramme $R = f(r)$ pour l'huile ELIO

LYNOR

Histogramme de rendement en fonction du rapport molaire pour l'huile LYNOR :

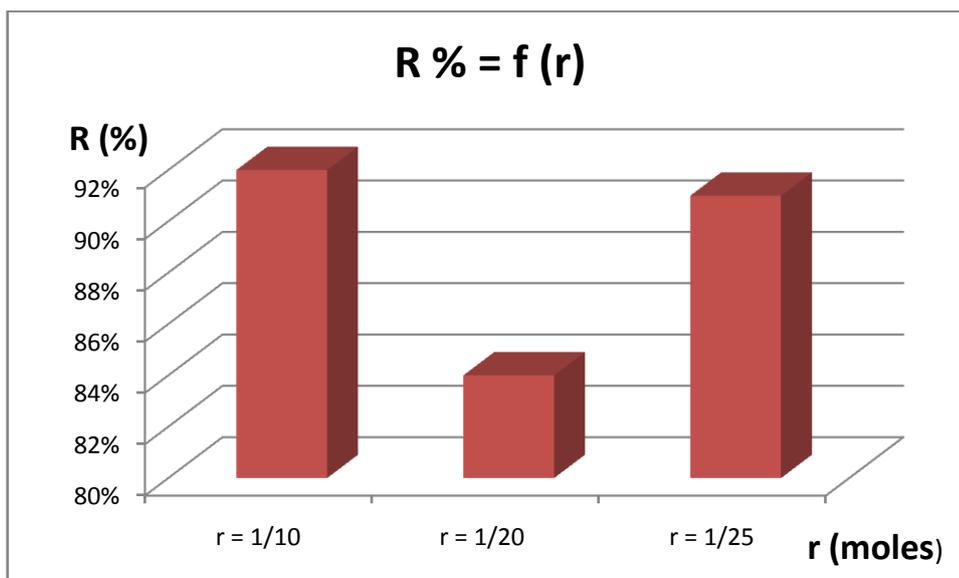


Figure IV-16 : Histogramme $R = f(r)$ pour l'huile LYNOR

Comparaison ELIO et LYNOR

Histogramme de comparaison de rendement en fonction du rapport molaire entre les deux huiles :

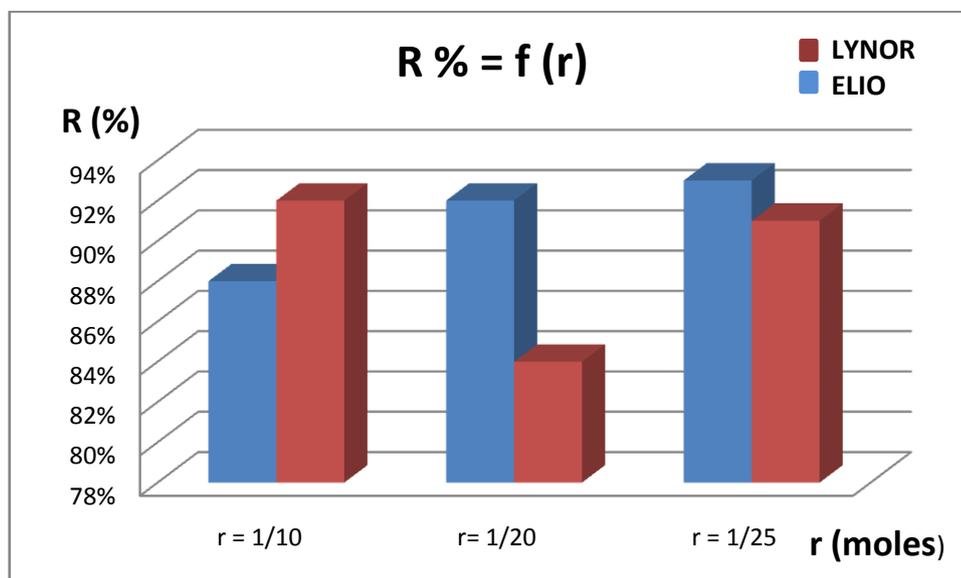


Figure IV-17 : Histogramme R= f(r) comparaison ELIO/LYNOR

Pour l'huile de friture usagée ELIO le meilleur rendement est obtenu par un rapport molaire alcool/huile (1/25), pour l'huile de friture usagée LYNOR le meilleur rendement est obtenu pour les deux rapports molaires (1/25) et (1/10).

IV.3. Caractérisation du biodiesel

Tableau IV-5 : Résultats de caractérisation des biodiesels

	B ₁₀₀ ELIO	B ₁₀₀ LYNOR
Densité à 15°C (Kg/m ³)	899.2	897.2
Point d'écoulement (°C)	-3	0
Indice de cétane	43.10	43.60
Viscosité à 40°C (mm ² .s ⁻¹)	7.14	6.98
Teneur en eau (%)	4 %	7%

IV.3.1. Densité

Les résultats trouvés concernant la densité du biodiesel montre qu'ils sont moins élevées que celles des HFU, cela peut être expliqué par la production de la polymérisation lors de la friture, mais tout les deux sont proches et dans les normes [860-900 Kg/m³]. Ce qui est important car plus le biodiesel est lourd plus il génère d'énergie.

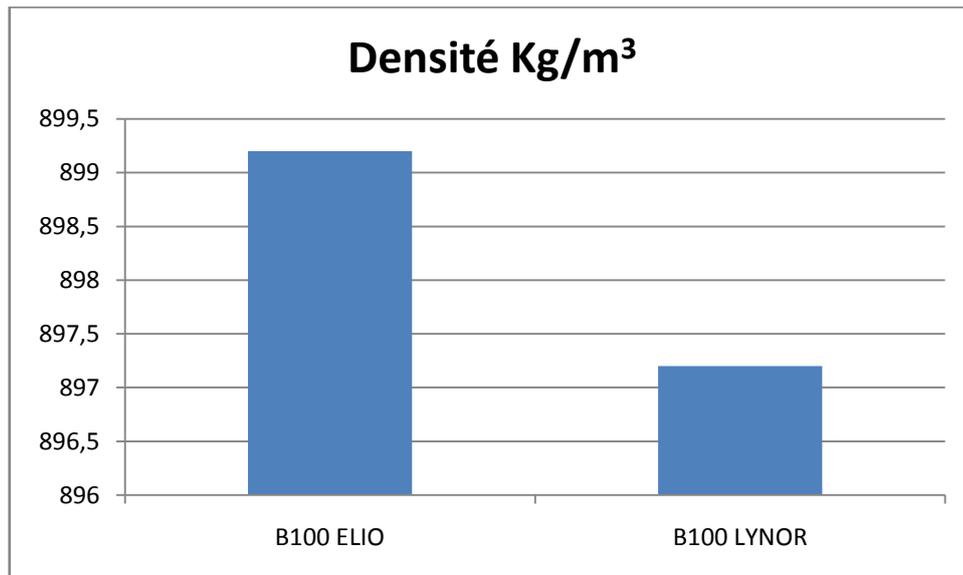


Figure IV-18 : Représentation graphique de la densité des biodiesels

IV.3.2. Point d'écoulement

Le B100 ELIO a un point d'écoulement de valeur (-3), par contre le B100 LYNOR à une valeur de point d'écoulement (0).

Le biodiesel avec une valeur de point d'écoulement hors de norme, peut consulter des mauvaises conséquences concernant la performance, tel que la pompe, les injecteurs, le tuyau de biocarburant.

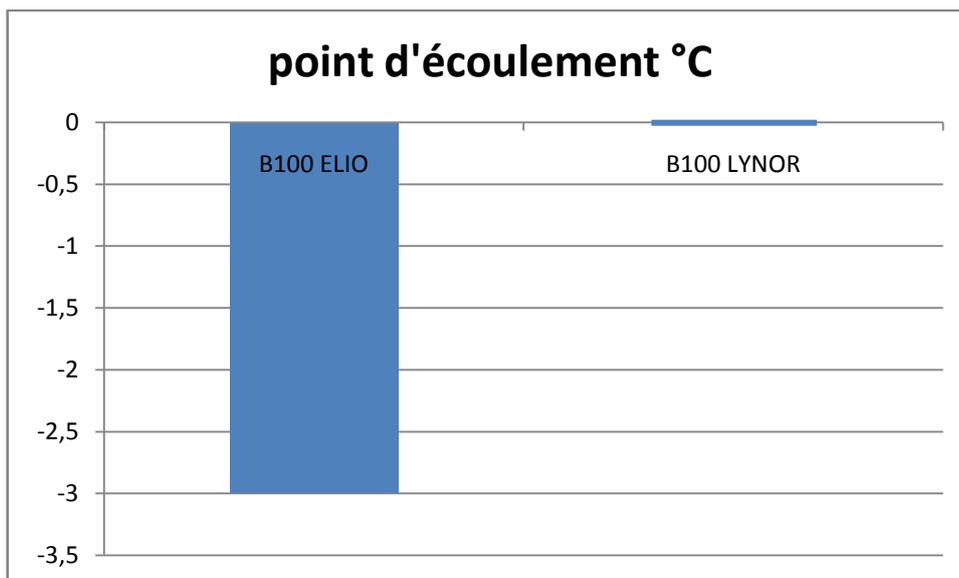


Figure IV-19 : Représentation graphique du point d'écoulement des biodiesels

IV.3.3. Indice de cétane

Les deux biodiesel de type ELIO et LYNOR ont des indices de cétane très proches 43.10 et 43.60 respectivement, mais un peu faible comparant avec la norme, cela est dû à la quantité d'ester contenant dans les biodiesel qui est insuffisante, et la qualité d'huile initiale utilisée pour la production du biodiesel.

L'indice de cétane est un paramètre de qualité très important, une diminution de ce dernier peut causer une dégradation de performance du biocarburant.

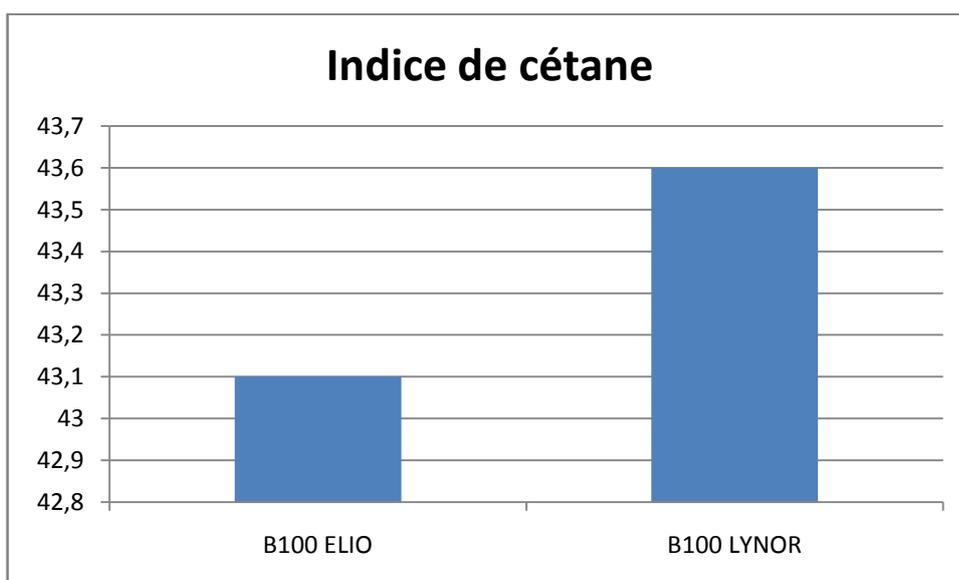


Figure IV-20 : Représentation graphique d'indice de cétane des biodiesels

IV.3.4. Viscosité

Les 2 types du biodiesel ont des valeurs de viscosité ne conforme pas avec la norme ASTM [maximum $6 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$], où le B100 ELIO est un peu plus visqueux que le B100 LYNOR, on peut expliquer ces valeurs par le degré de dégradation des huiles, et la quantité d'huile utilisé pour la friture.

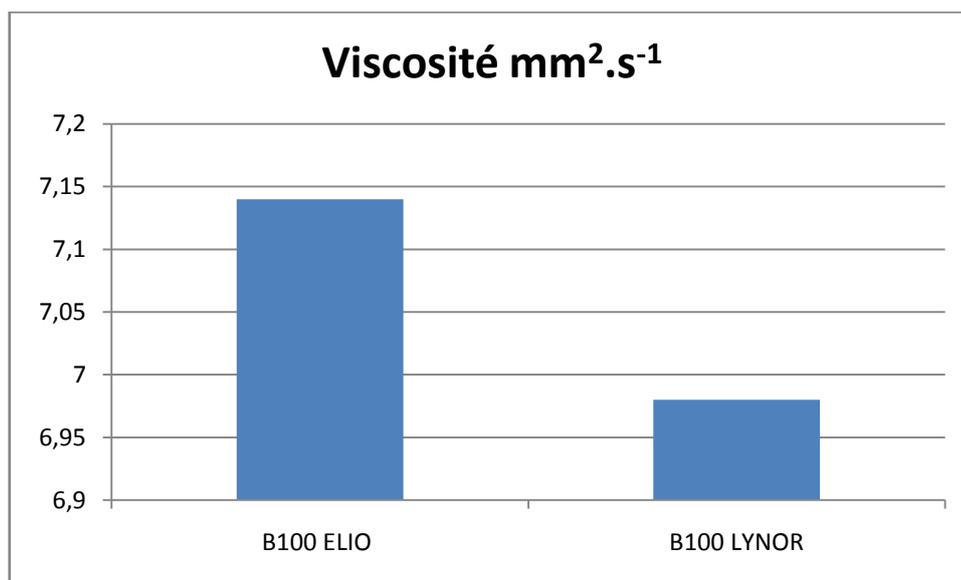


Figure IV-21 : Représentation graphique de la viscosité des biodiesels

IV.3.5. Teneur en eau

L'existence de l'eau dans le biodiesel avec son utilisation à l'état pure à des effets négatives sur la génération d'énergie alors la combustion du moteur, et aussi sur l'injecteur où il peut causer de corrosion et la détérioration de ce dernier.

La teneur en eau dans les biodiesel doit être nulle ou faible.

IV.4. Méthodes chimométriques

Les spectres obtenus de tous les échantillons sont regroupés en 2 groupes, pour chaque marque d'huile les spectres sont superposés et représentés sur les figures ci-dessous

Résultats et discussion

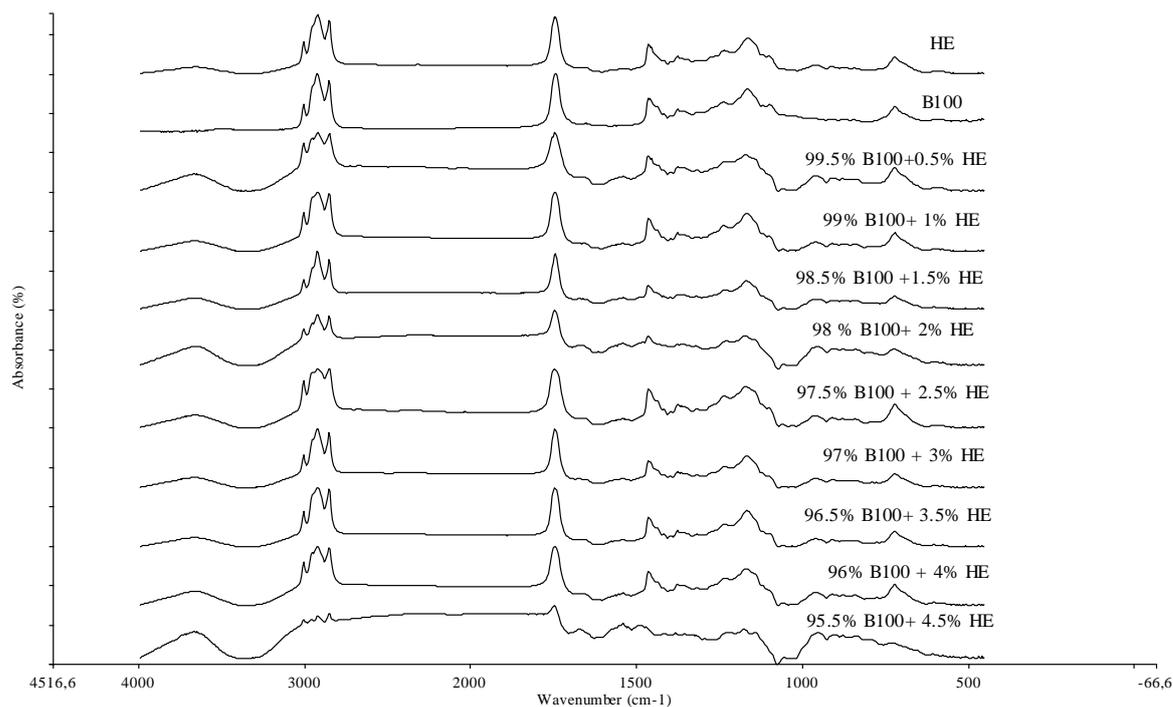


Figure IV-22 : Spectres infrarouge des échantillons analysés 'huile ELIO' de 450 à 4000 cm^{-1}

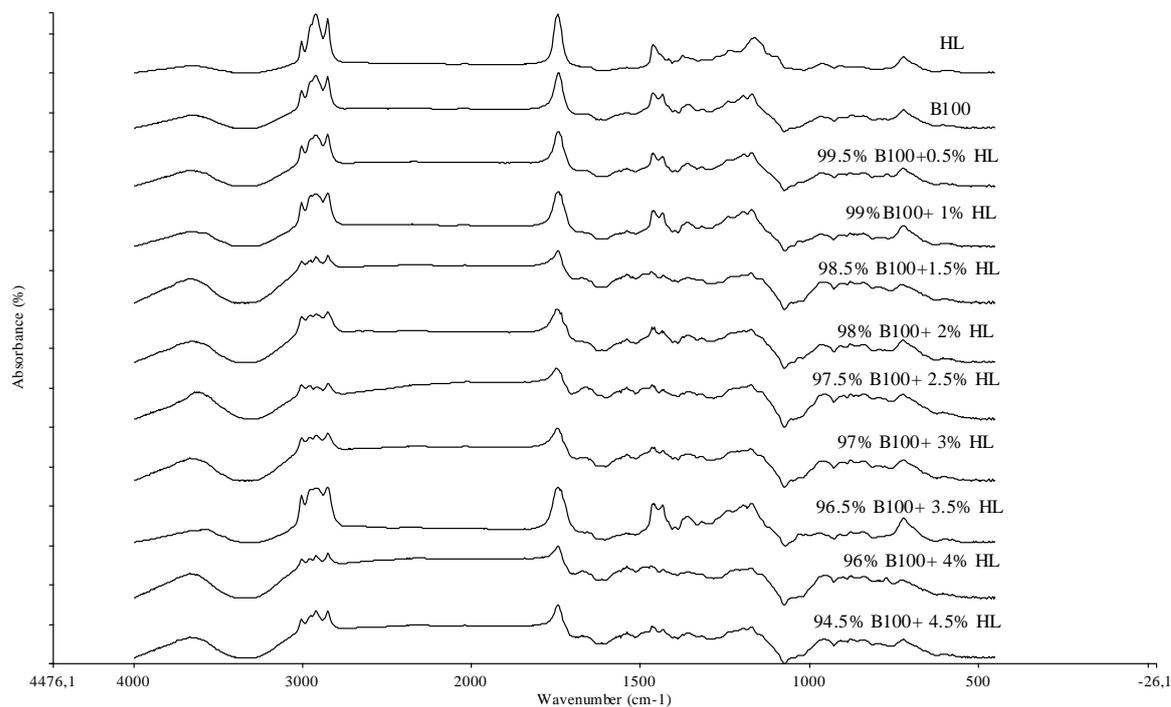


Figure IV-23 : Spectres infrarouge des échantillons analysés 'huile LYNOR' de 450 à 4000 cm^{-1}

Pour le B100 nous remarquons une bande intense à 1742.12 cm^{-1} qui correspond à la bande C=O et une bande vers 1166 cm^{-1} correspond principalement aux vibrations d'étirement

C-O de l'ester. La bande O-H forte et large apparaît vers 3678.07 cm^{-1} qui augmente progressivement avec l'ajout de l'huile qui correspond à la fonction acide.

IV.4.1. Sélection de variables

Pour étudier l'effet d'huile non réagit durant la transesterification sur le biodiesel produit, nous avons choisi :

- Variable dépendante : Les pourcentages des mélanges.
- Variables indépendantes : Les absorbances à des longueurs d'onde bien précises.

La base des choix pour les variables indépendantes est les longueurs d'onde où se trouvent des différences entre les échantillons analysés : 3335.16 ; 3010.98 ; 2934.06 ; 2851.64 ; 1742.12 ; 1462.3 ; 1437.61 ; 1380 ; 1234.6 ; 1166.01 ; 1078.23 ; 1006.9 ; 932.83 ; 724.33 cm^{-1} .

Les méthodes statistiques qu'on a utilisées dans notre étude sont :

- La régression à moindres carrées partielle PLS.
- L'analyse en composantes principales ACP.

IV.4.2. Modèles PLS

La régression PLS a été appliquée sur les spectres FTIR dans un intervalle de valeurs [$450 - 4000 \text{ cm}^{-1}$] pour construire un modèle d'étalonnage. Pour ce modèle on a gardé les mêmes variables choisis au départ.

Les valeurs des coefficients de détermination R^2 , P-value et la variable de Fischer F nous aide à tester la qualité du modèle de régression PLS.

Le logiciel statistique MINITAB 18 a été utilisé pour les calculs des modèles PLS, la validation croisée a été choisi.

Huile LYNOR

Tableau IV-6 : Analyse des variances

Source	DL	Somme de carrée	CM Moyenne des carrés	F	P
Régression	8	8706,21	1088,28	2620,04	0,000
Erreur résiduelle	2	0,83	0,42		
Total	10	8707,05			

Avec :

DL : degré de liberté

F : la variable de Fischer

P : P-value

Le modèle à deux composantes sélectionnées par validation croisée possède une valeur de coefficient de détermination élevée R^2 de 0.9999 et $R^2 = 0.8071$ (valeur donnée par validation croisée).

Le modèle obtenue est très significatif d'après la valeur de $P=0.000$ qui est inférieur à $\alpha = 0.05$ (niveau de confiance 95%).

Résultats et discussion

Le diagramme des réponses PLS est une représentation graphique de réponses calculées par le modèle PLS et celle réelle (figure IV- 24).

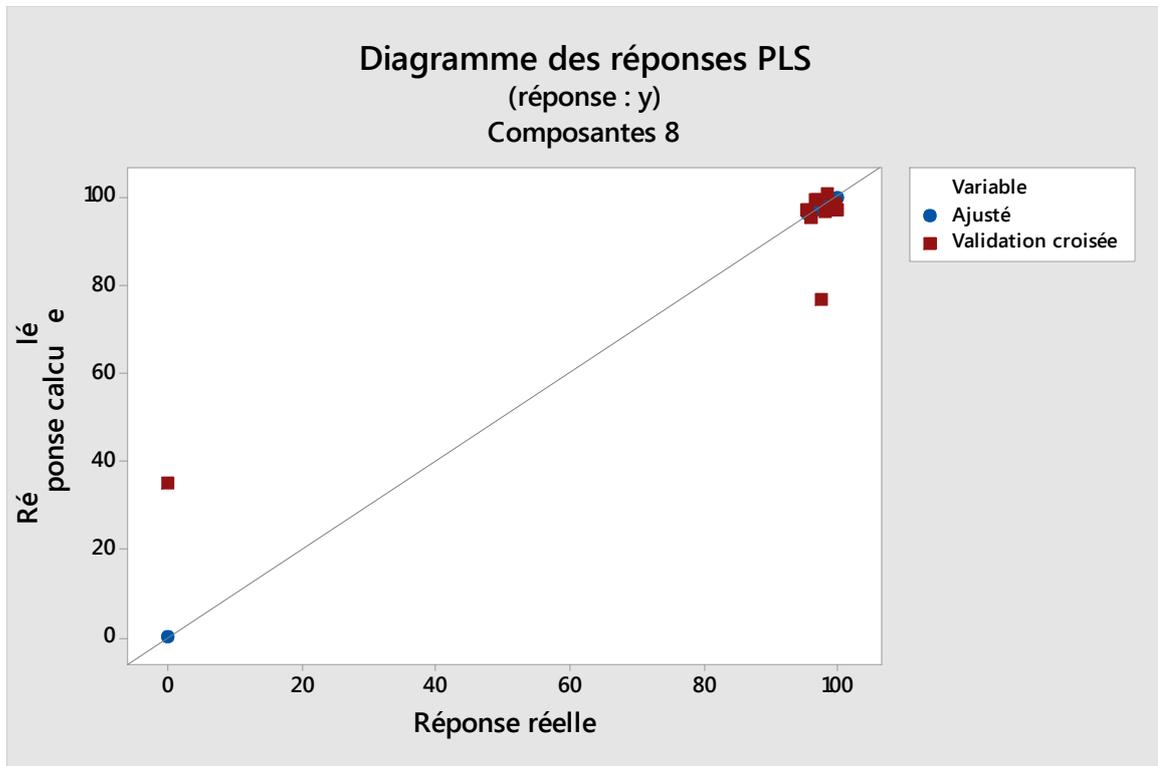


Figure IV-24 : Diagramme des réponses PLS.

D'après le diagramme des réponses le modèle est parfaitement adapté aux données spectrales.

L'huile pure est le seul qui est hors.

Résultats et discussion

Le diagramme de sélection de modèle PLS est représenté par la courbe des composantes sélectionnées en fonction du coefficient de détermination (figure IV-25).

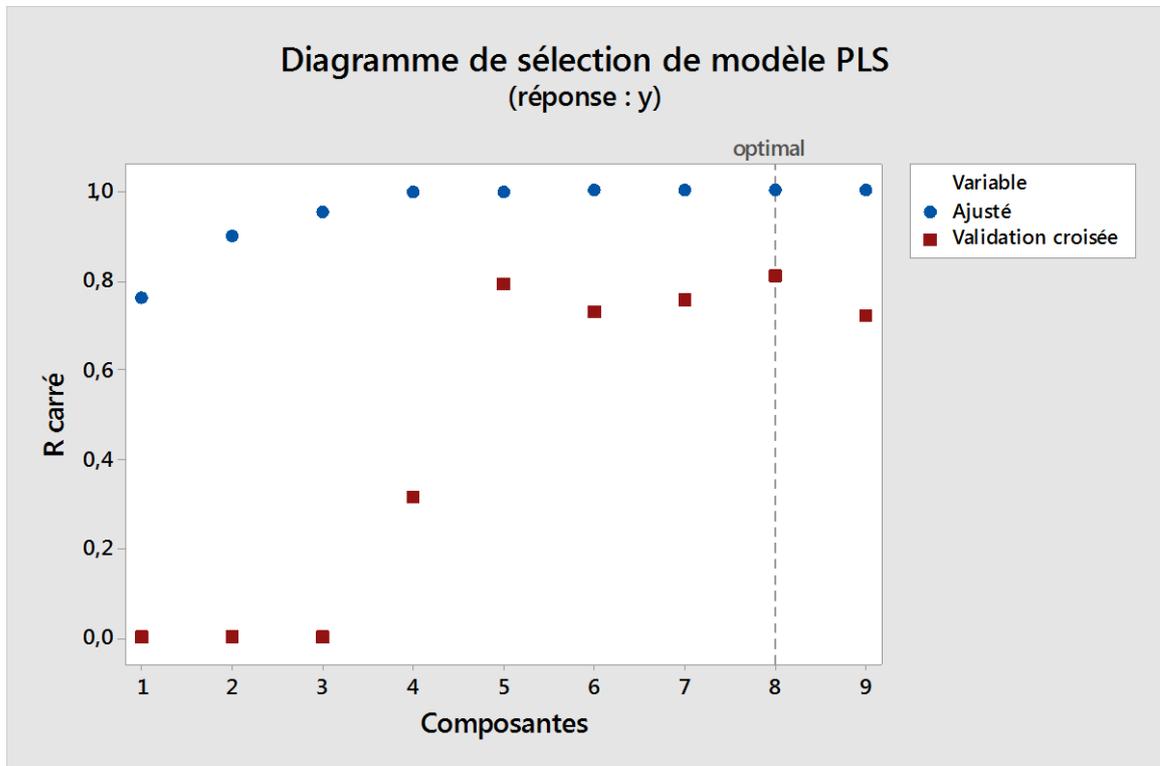


Figure IV-25 : diagramme de sélection de modèle PLS

La ligne verticale indique que le modèle optimal est celui à huit composantes sélectionnées par validation croisée.

Le digramme des valeurs résiduelles normalisées en fonction de l'effet de levier (figure IV-26) nous informe sur l'information perdue par le modèle PLS, la courbe montre que les résidus standardisés sont complètement inférieurs en valeur absolue à 2 qui explique la dispersion normale des résidus, et aussi montre qu'il n'existe pas des points aberrant.

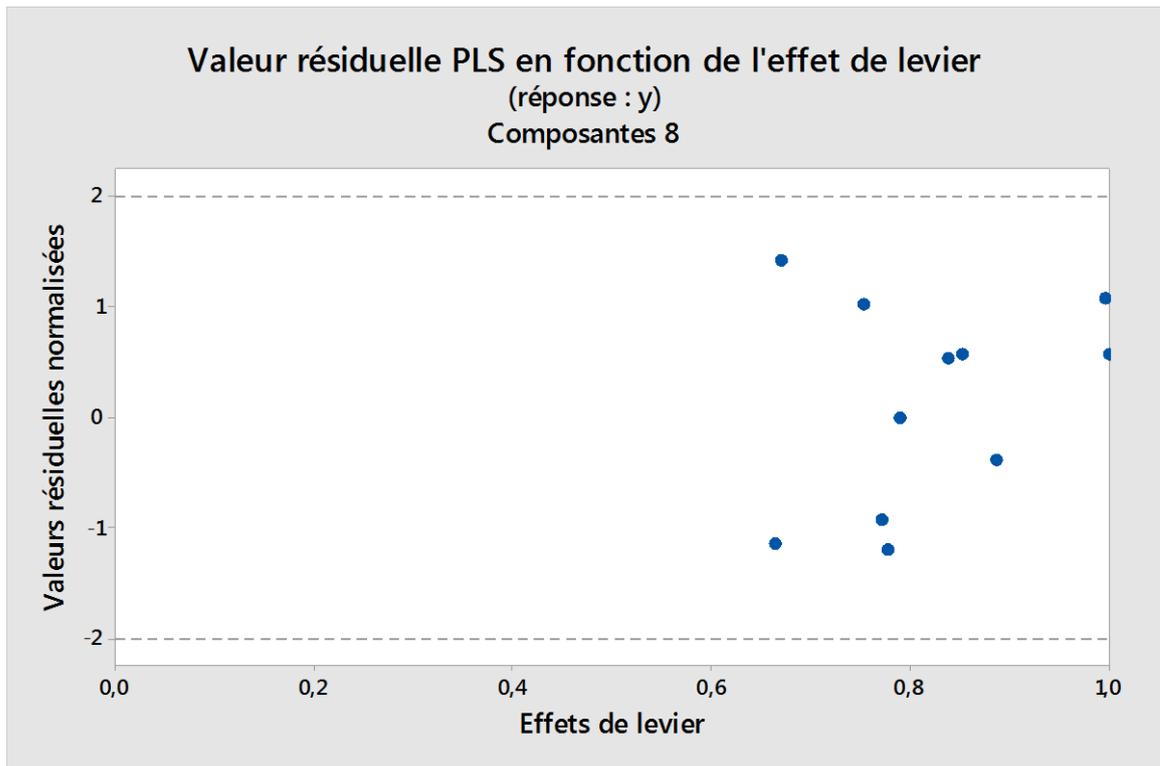


Figure IV-26 : Diagramme des valeurs résiduelles normalisées en fonction de l'effet de levier.

Résultats et discussion

Le diagramme des scores PLS (figure IV-27) indique les valeurs de la première et la deuxième composante du modèle calculées pour chaque échantillon, il donne la projection de ces derniers dans un espace 2D (composant 1 ; composant 2), une bonne séparation est observé.

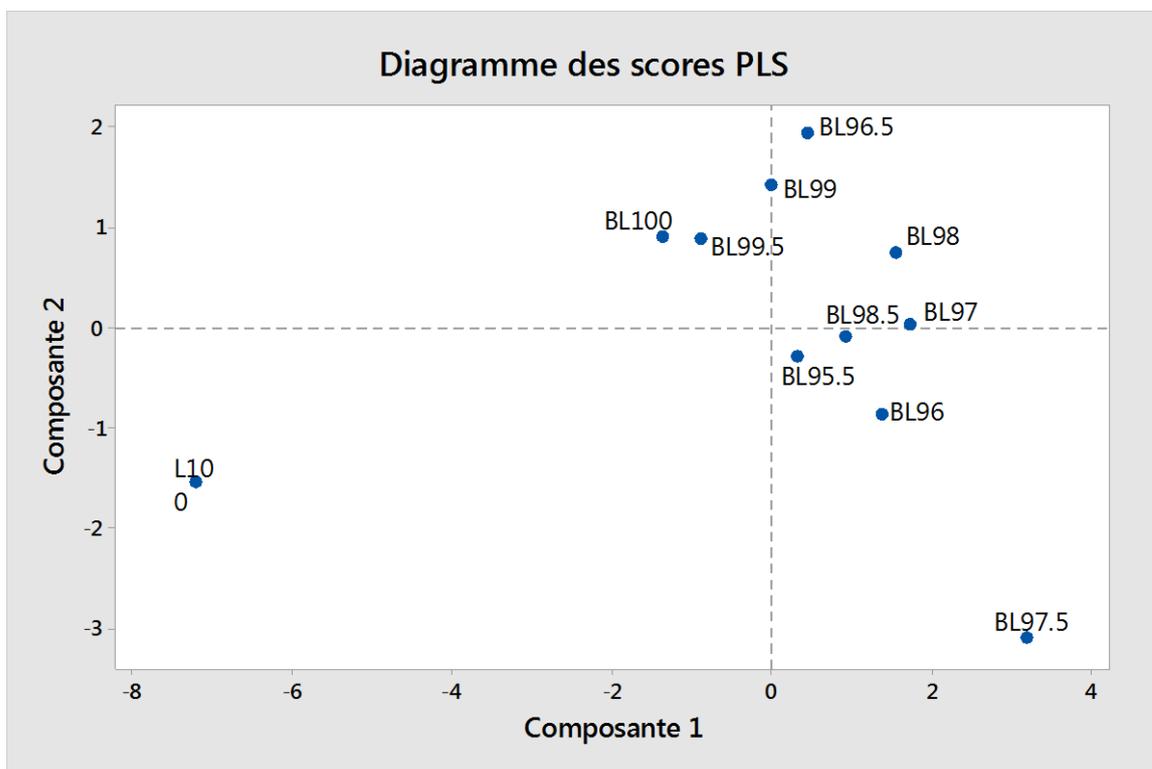


Figure IV-27 : digramme des scores PLS

Finalement un diagramme des coefficients PLS (figure IV-28) est aussi présenté

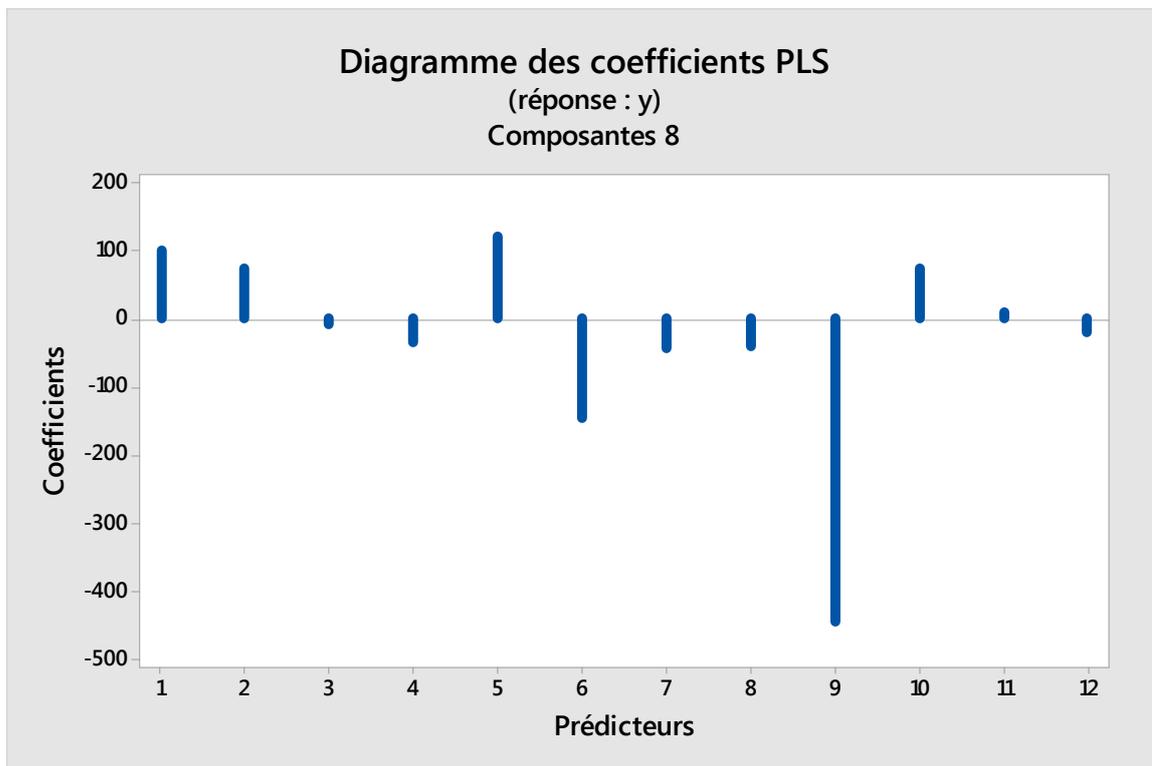


Figure IV-28 : diagramme des coefficients PLS

D'après le diagramme, les absorbances aux longueurs d'onde : A^{1234} et A^{1462} ont un effet négatif et important, par contre les variables A^{1742} , A^{1166} , A^{3335} et A^{3010} sont positivement liées aux pourcentages des mélanges, et ont un effet positif et important sur la qualité du biodiesel.

Huile ELIO

Les résultats obtenus ne sont pas satisfaisants.

IV.4.3. Analyse en composantes principales ACP

En se basant sur les spectres FTIR de tous les échantillons analysés pour les deux huiles, l'analyse en composantes principales nous permet de classer ces échantillons, 14 variables spectrales ont été considérées dans le but de prendre en compte la variabilité la plus importante des données en minimum de combinaison linéaire.

L'analyse en composantes principales de tous les échantillons donne les résultats résumés dans le tableau IV-7 ci-dessous

Tableau IV-7 : Valeurs propres de quatre premières composantes principales

Composante principale	CP ₁	CP ₂	CP ₃	CP ₄
Valeur propre	8.3916	2.7897	1.7972	0.4929
Contribution	0.599	0.199	0.128	0.035
Cumule	59.9	79.9	92.7	96.2

En se basant sur les valeurs propres de chaque composante principale, on a gardé les trois premières composantes (valeur propre supérieure à 1) pour récupération de 92.7% de l'information totale de départ.

La projection des échantillons dans le plan factoriel formé par les deux premières composantes principales est donnée dans le graphe ci-dessous (figure IV-29).

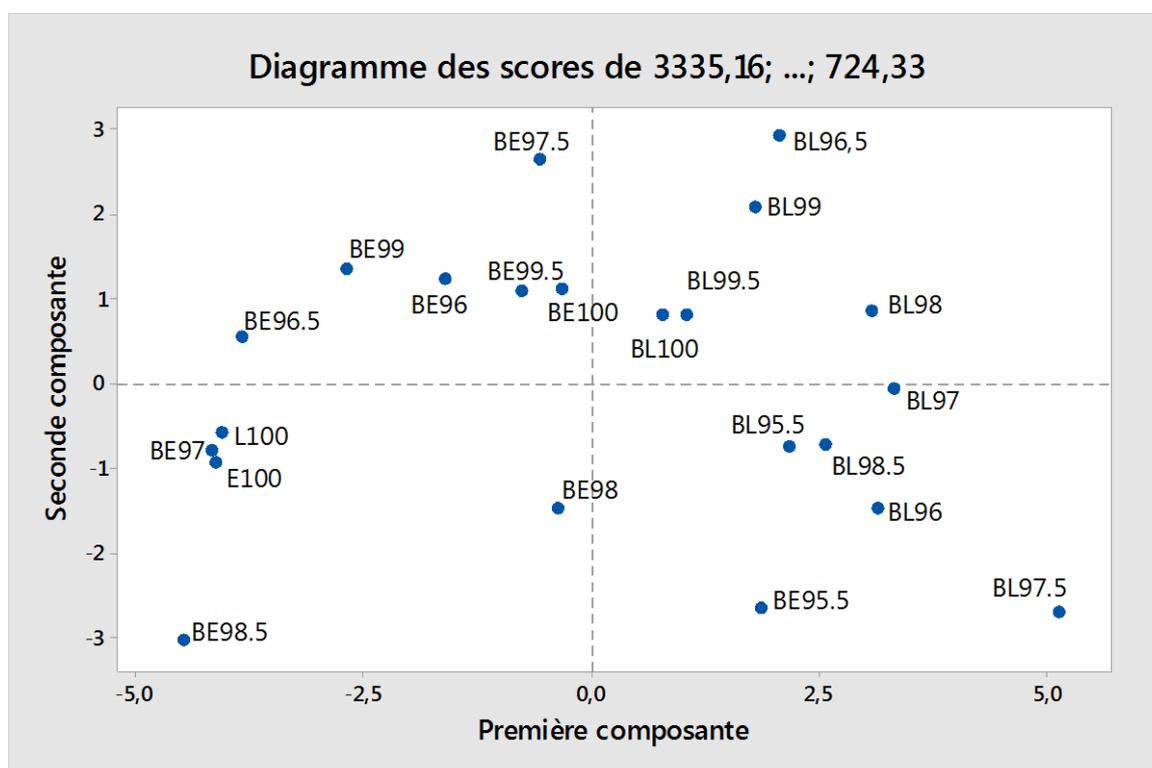


Figure IV-29 : diagrammes des scores ACP

Cette projection nous a permis de dégager les constatations suivantes :

- Groupe 1 : Les échantillons du Biodiesel mélangé avec l'huile Lynor sont caractérisés par des valeurs positives de CP1
- Groupe 2 : Les échantillons du Biodiesel mélangé avec l'huile Elio sont caractérisés par des valeurs négatives de CP1
- Groupe 3 : Les huiles pures sont caractérisées par des valeurs négatives de CP1 et CP2

*Conclusion
générale*

L'avantage principale de notre produit synthétisé est l'élimination des déchets lipidique et conserver les ressources naturelles productrices d'énergie à la fois, des analyses physico-chimiques ont été effectués avant l'utilisation des huiles usagées (II, IP, IA, IR, IS, densité). À fin de qualifier notre produit, il a subit une caractérisation inclue la densité, la viscosité, l'indice de cétane, et le point d'écoulement.

Notre travail effectué nous a permis de déduire les conditions optimales de la transestérification: Pour l'huile Elio : Le meilleur rendement d'ester méthylique a été obtenu à une température de 40°C, le temps 30 min et un rapport 1 / 25 (Valcool/Vhuile).

Pour l'huile Lynor : Le meilleur rendement d'ester méthylique a été obtenu à une température de 60°C, le temps 30 min et un rapport 1 / 10 (Valcool/Vhuile).

Une étude chimiométrique a été réalisée dans le but d'étudier l'influence d'huile non réagit sur notre produit.

Les résultats de différentes analyses nous a permet de tirer les points suivants :

- ✚ Les biodiesels produits ont des paramètres partiellement dans la norme ASTM D 6751, où la densité et le point d'écoulement sont conforme à la même norme, tandis que l'indice de cétane est un peu faible ainsi que la viscosité qui est un peu plus élevée en comparant avec les valeurs fournit par la norme.
- ✚ Le biodiesel synthétisé à partir d'huile végétale usagée de marque LYNOR est de qualité supérieure à celle produit à partir de marque ELIO.
- ✚ La présence de petite quantité d'HFU non réagit dans le biodiesel formé a un effet néfaste sur ce dernier, elle dégrade la qualité, le biodiesel sera plus auto-inflammable, et influe négativement sur les moteurs des véhicules...etc.
- ✚ Plus l'huile est dégradée plus la qualité du biodiesel formé est élevée.
- ✚ L'analyse en composantes principales ACP nous a permis de classer les échantillons en trois groupes : Le premier groupe rassemble les échantillons du Biodiesel mélangé avec l'huile Lynor qui sont caractérisés par des valeurs positives de CP1. Le deuxième groupe rassemble les échantillons du Biodiesel mélangé avec l'huile Elio qui sont caractérisés par des valeurs négatives de CP1
Le troisième groupe englobe les huiles pures qui sont caractérisées par des valeurs négatives de CP1 et CP2

Conclusion générale

Finally, the development of this sector will be in the interest of the preservation of the environment, the natural energy richness, without forgetting the by-products of the reaction responsible for the production of biodiesel which can be used in several sectors such as the pharmaceutical, cosmetic, food and chemical industries.

*Références
bibliographiques*

- [1] : MEZOUAGH Z., ‘*Contribution à L’étude physico-chimique des échantillons d’huile de Tournesol et leur mélange*’, Tlemcen, Algérie, pages 12-17, juin 2016.
- [2] : CHAIB F., KHENFER A., ‘*Synthèse de biodiesel par la transestérification des huiles commercialisées*’, Ouargla, Algérie, pages 4-5, 2013.
- [3] : BOURACHOUCHE K., BOUDEI A., ‘*Caractérisation physico-chimique des huiles végétales alimentaires*’, pages 9-15, 2017.
- [4] : Fitta F., Ghe Deir Amar F., ‘*Synthèse du biodiesel par transestérification des huiles de friture usées (HFU)*’, Ouargla, Algérie, pages 5-8, 2017.
- [5] : BOUDCHICHA I., SOUADI Y., ‘*Synthèse de biodiesel par catalyse homogène et hétérogène*’, Skikda, Algérie, pages 16-59, 2016.
- [6] : SELAIMIA R., ‘*Etude de l’huile d’olive d’Algérie*’, Doctorat, Guelma, Algérie, pages 81-89, 2018.
- [7] : AROUDJ H., BESSAOU S., ‘*Biocarburants : avantages et inconvénients*’ Bejaia, page 3, 2012.
- [8] : KHIARI K., ‘*Contribution à l’étude des propriétés thermo-physiques des biocarburants de seconde génération et leur influence sur le comportement des moteurs*’, doctorat, Ecole des Mines de Nante, France, pages 5-19, décembre 2016.
- [9] : NDIAYE E., ‘*Caractérisation thermophysique des biodiesels : vitesse du son, densité, compressibilité*’, doctorat, Pau, France, page 24, novembre 2012.
- [10] : ZIGHMI S., ‘*Production de biodiesel et optimisation des paramètres des procédés de culture des microorganismes*’, Doctorat, Ouargla, Algérie, pages 10-13, 2017.
- [11] : BRODEUR C., CLOUTIER J., CROWLEY D., DESMEULES X., PIGEON S. and ST-ARNAUD R., ‘*La production de biodiesel à partir de cultures oléagineuses*’, Centre de référence en agriculture et agroalimentaire du Québec, Publication no EVC 031, pages 1-4, 2008. <https://www.craaq.qc.ca/data/DOCUMENTS/EVC031.pdf>
- [12] : Ressources naturelles Canada, ‘*Biodiesel*’, 2018, <https://www.rncan.gc.ca/energie/carburants-remplacement/carburants-faits/biodiesel/3510>
Consulté le 20-05-2019

- [13] : RODRIGUEZ M., '*Production de biodiesel à partir d'une huile modèle de microalgues par voie de catalyse enzymatique hétérogène*', Mémoire de maîtrise, Sherbrooke, Canada, page 12, mars 2014.
- [14] : ABOÏNA G. T., '*Production de biodiesel par transesterification alcoolique : étude sur réacteur pilote*', Ouagadougou, Burkina Faso, pages 12-17, juin 20019.
- [15] : BENHAMMA S., BENZINE M. S., '*Analyses comparatives de la qualité physico-chimique de l'huile Elio de CEVITAL et quatre autres huiles de firmes différentes*', Bejaia, Algérie, page 11-19, 2018.
- [16] : GOSSA F., MEKCHICHE K., '*Extraction et caractérisation physico-chimique des huiles des graines de conifères*', Ingénieur d'Etat en AGRONOMIE, Ouargla, Algérie, pages 67-68, 2014.
- [17] : BENAÏSSA Z., '*Contribution à l'étude physico-chimique et de pouvoir antimicrobienne des huiles alimentaires après fritures .Impact sur leurs qualités*', Tlemcen, Algérie, pages 32-37, 2017.
- [18] : BARKA A., '*Evaluation des indices de nature physico-chimiques de quelques huiles alimentaires de friture et impact sur la santé du consommateur*', Tlemcen, Algérie, pages 43-58, juin 2016.
- [19] : WUITHIER P., '*Généralités sur le raffinage du pétrole brut*', Publications de l'Institut Français du Pétrole, Editions Technip, Paris, 1972.
- [20] : CHAMOUMI M., '*Optimisation de la production du biodiesel à partir d'huiles de microalgues et d'huiles usées*', Mémoire de maîtrise, Sherbrooke, Canada, page 43, aout 2013.
- [21] : BRICE M., '*Méthodes de caractérisation des biocarburants*', Chemistry, pages 9-10, 2014. <https://docs.google.com/viewer?a=v&pid=sites&srcid=ZGVmYXVsdGRvbWFpbXjaGVtaXN0cnlieW1heGltZWJyaWNlfGd4Ojc0YTNjODU0MzE3Mjg2MDQ>
- [22] : SELAIMIA R., OUMEDDOUR R. and BEGHEIL A., '*Synthèse of biodiesel from vegetable oil*', Procedia - Social and Behavioral Sciences, ScienceDirect, pages 1633-1638, 2015. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877042815037003>.

[23] : AKOH C. C., D. B. Min, '*Food Lipids chemistry, nutrition, and biotechnology*', 2nded, New York, 2002.

[24] : OMORODION N. T., EBO N., OSARUMWENSE J. O. and OWIE C. I., '*Preparation and characterization of Biodiesel (fatty acid methyl ester) from a commercial (soya bean) oil*', International Journal Of Research & Review, pages 65-71, 2017.

[25] : BOULAL A., KHELAFI H., GAFFOUR H. and BAKACHE Y., '*Synthèse de biodiesel en utilisant des huiles végétales usagées*', Revue des Energies Renouvelables, pages 409-413, septembre 2016.

[26] : ARAFAT S. M., BASUNY A. M. and SOLIMAN H. M., '*olive waste oil an economical source for biodiesel*', Discovery, pages 429-435, 2017.

[27] : PIMENTEL M. F., RIBEIRO G. M.G.S., DA CRUZ R. S., STRAGEVITCH L., FILHO J. G. A. P. and TEIXEIRA L. S. G., '*Determination of biodiesel content when blended with mineral diesel fuel using infrared spectroscopy and multivariate calibration*', Microchemical Journal, pages 201-206, 2006.

[28] : DE OLIVEIRA I. K., DE CARVALHO ROCHA W. F. and POPPI R.J., '*Application of near infrared spectroscopy and multivariate control charts for monitoring biodiesel blends*', Analytica Chimica Acta, pages 217-221, 2009.

[29] : FERRAO M. F., DE SOUZA VIERA M., PANTA PAZOS R. E., FACHINI D., GERBASE A. E. and MARDER L., '*Simultaneous determination of quality parameters of biodiesel/diesel blends using HART-FTIR spectra and PLS, iPLS or siPLS regressions*', Fuel, pages 701-706, 2011.

Annexes

Table 5.1 Specifications for biodiesel (B100)

Property	ASTM D6751 Limits	UNE-EN 14214 Limits
Acid value	≤ 0.5 mg KOH/g	≤ 0.5 mg KOH/g
Carbon residue	≤ 0.05 wt% (on 100% sample)	≤ 0.3 wt% (on 10% distillation residue)
Cetane number	≥ 47 .	≥ 51
Cloud point	According to climate zone ($^{\circ}\text{C}$)	-
Cold filter plugging point	-	According to climate zone ($^{\circ}\text{C}$)
Cold soak filterability test	≤ 360 s	-
Copper strip corrosion (3 h, 50°C)	≤ 3 classification	1 classification
Density at 15°C	-	$860\text{--}900$ kg m^{-3}
Kinematic viscosity at 40°C	$1.9\text{--}6$ mm 2 s $^{-1}$	$3.5\text{--}5$ mm 2 s $^{-1}$
Distillation temperature	$\leq 360^{\circ}\text{C}$	
Flash point	$\geq 93^{\circ}\text{C}$	≥ 101 ($^{\circ}\text{C}$)
Free glycerol	≤ 0.02 wt%	≤ 0.02 wt%
Total glycerol	≤ 0.240 wt%	≤ 0.25 wt%
Group I metals (Na + K)	-	-
Group II metals (Ca + Mg)	≤ 5.0 mg kg $^{-1}$	≤ 5.0 mg kg $^{-1}$
Iodine value	-	≤ 120 g I $_2$ g $^{-1}$
Methanol content	≤ 0.2 wt% or flash point $\geq 130^{\circ}\text{C}$	≤ 0.2 wt%
Methyl ester content	-	≥ 96.5 wt%
Linolenic acid methyl ester	-	≤ 12.0 wt%
Polyunsaturated	-	≤ 1 wt%
Monoglyceride content	-	≤ 0.8 wt%
Di, triglyceride content	-	≤ 0.2 wt%
Oxidation stability, 110°C	≥ 3 h	≥ 6 h
Phosphorus content	≤ 10 mg kg $^{-1}$	≤ 4.0 mg kg $^{-1}$
Sulphated ash content	≤ 0.02 wt%	≤ 0.02 wt%
Sulphur content	≤ 15 mg kg $^{-1}$	≤ 10 mg kg $^{-1}$
Total contamination	-	≤ 24 mg kg $^{-1}$
Water and sediment	$\leq 0.05\%$ volume (+ sediment)	≤ 500 mg kg $^{-1}$

Certificat de Qualité

GAS-OIL

CARACTÉRISTIQUES		UNITÉS	MÉTHODES D'ESSAI	NORMES ALGÉRIENNES	LIMITES	RESULTATS
COULEUR			ASTMD1500	NA1145	2.5 Max.	<0.5
DENSITE A 15°C		KG/L	ASTM D4052/ ASTM D1298	NA417	0.810- 0.860	0.8367
DISTILLATION	65 %VOL	°C	ASTM D86	NA 1445	250 Min.	280
	90 %VOL				350 Max.	331
	PF %VOL				390 Max.	363
VISCOSITÉ À 20°C		CST	ASTM D445	NA 1443	9 Max	4.98
TENEUR EN SOUFRE,		%PDS	ASTM D1552	NA 8116	0.25 Max.	0.09
TENEUR EN CENDRES		% PDS	ASTM D482	NA 1660	TND	TND
TENEUR EN EAU		% PDS	ASTM D95	NA 421	TND	TND
POINT D'ÉCLAIR		°C	ASTM D 93	NA 2658	55 Min.	64
POINT D'ÉCOULEMENT	HIVER : 1/11 AU 30/03	°C	ASTM D 97	NA 2660	-12 Max.	
	ÉTÉ : 1/04 AU 30/10				-7 Max	-12
INDICE DE CETANE			ASTM D 976	NA 8117	48 Min	52.99

Tableau 1 — Exigences et méthodes d'essai d'application générale relatives au gazole

Propriété	Unité	Limites		Méthode d'essai ^a (voir Article 2)
		Minimum	Maximum	
Indice de cétane mesuré		51,0	—	EN ISO 5165 ^b EN 15195 EN 16144
Indice de cétane calculé		46,0	—	EN ISO 4264
Masse volumique à 15 °C	kg/m ³	820,0	845,0	EN ISO 3675 ^c EN ISO 12185
Hydrocarbures aromatiques polycycliques ^d	% (m/m)	—	8,0	EN 12916
Teneur en soufre	mg/kg	—	10,0	EN ISO 20846 ^e EN ISO 20884 EN ISO 13032
Teneur en manganèse Jusqu'au 31/12/2013 À partir du 01/01/2014	mg/l	— —	6,0 2,0	prEN 16576
Point d'éclair	°C	> 55,0	—	EN ISO 2719
Résidu de carbone ^g (sur le résidu 10 % de distillation)	% (m/m)	—	0,30	EN ISO 10370
Teneur en cendres	% (m/m)	—	0,010	EN ISO 6245
Teneur en eau	mg/kg	—	200	EN ISO 12937
Contamination totale	mg/kg	—	24	EN 12662 ^h
Corrosion à la lame de cuivre (3 h à 50 °C)	cotation	classe 1		EN ISO 2160

Tableau 1 — Exigences et méthodes d'essai d'application générale relatives au gazole (suite)

Propriété	Unité	Limites		Méthode d'essai ^a (voir Article 2)
		Minimum	Maximum	
Teneur en esters méthyliques d'acides gras (EMAG) ^l	% (V/V)	—	7,0	EN 14078
Stabilité à l'oxydation ^l	g/m ³	—	25	EN ISO 12205
	h	20	—	EN 15751
Pouvoir lubrifiant, diamètre de marque d'usure corrigé (wsd 1.4) à 60 °C	µm	—	460	EN ISO 12156-1
Viscosité à 40 °C	mm ² /s	2,000	4,500	EN ISO 3104
Distillation ^{k, l}				EN ISO 3405 ^m
% (V/V) récupéré à 250 °C	% (V/V)		< 65	EN ISO 3924
% (V/V) récupéré à 350 °C	% (V/V)	85		
95 % (V/V) récupéré à :	°C		360	

NOTE Les spécifications marquées en gras sont celles données dans la Directive européenne 98/70/CE [1], y compris les amendements 2003/17/CE [2], 2009/30/CE [3] et 2011/63/UE [4].

^a Voir également 5.7.1.

^b Voir également 5.7.4.

^c Voir également 5.7.2.

^d Pour les besoins de la présente Norme européenne, les hydrocarbures aromatiques polycycliques sont définis comme la teneur totale en hydrocarbures aromatiques moins la teneur en hydrocarbures mono-aromatiques, ces deux teneurs étant déterminées par l'EN 12916.

^e Voir également 5.7.3.

^f Voir également 5.2.2.

^g Voir également 5.5.2 et Annexe A.

^h Des recherches plus poussées sur la méthode d'essai de contamination totale pour améliorer les valeurs de fidélité, particulièrement en présence d'EMAG, sont effectuées par le CEN.

ⁱ Les EMAG doivent respecter les exigences de l'EN 14214, voir [3].

^l Si le carburant diesel contient plus que 2 % (V/V) d'EMAG, l'exigence est de déterminer la stabilité à l'oxydation selon l'EN 15751.

^k Pour le calcul de l'indice de cétane calculé, les points 10 %, 50 % et 90 % (V/V) récupérés sont également nécessaires.

^l Les limites données pour la distillation à 250 °C et à 350 °C sont incluses pour les gazoles en ligne avec le tarif commun des douanes de l'UE.

^m L'EN ISO 3924 donne des instructions pour convertir en données équivalentes ISO 3405. Voir également 5.7.5.

Résumé

Ce travail est consacré à la synthèse du biodiesel par transestérification homogène à partir de deux marques d'huile de friture usagée et l'étude de l'influence des différents paramètres affectant la synthèse tels que; la température T (°C), le temps et le rapport (alcool/huile). Une caractérisation physico-chimique a été effectuée également pour les huiles et les biodiesels synthétisés, les résultats obtenus après la comparaison avec la norme Européen a montré que nos biodiesels sont partiellement conformes avec cette dernière.

La présence de petite quantité d'HFU non réagit dans le biodiesel formé, à un effet néfaste sur ce dernier, une étude chimométrique a été réalisée dans le but d'étudier son influence sur notre biodiesel synthétisé.

Mots clés : biodiesel, homogène, transestérification, huile végétale usagée, chimométrie

الملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة تركيب وقود الديزل الحيوي عن طريق الأسترة المتجانسة من زيوت القلي النباتية المستعملة ، نوعين من الزيوت تم استعمالها ثم قمنا بدراسة تأثير العوامل المختلفة على الأسترة مثل ؛ درجة الحرارة (°C) T ، والزمن ونسبة (الكحول / النفط). قمنا بالتحليل الفيزيو-كيميائي للزيوت المستعملة ووقود الديزل الحيوية المركبة ،النتائج المتحصل عليها بعد المقارنة مع المعايير الأوروبية بينت أن وقود الديزل الحيوي يتوافق نسبيا مع هذه الأخيرة. إن وجود كمية صغيرة من HFU غير المتفاعل في وقود الديزل الحيوي المركب له تأثير سلبي على هذا الأخير ، دراسة كيميومترية أجريت بهدف دراسة تأثيرها على وقود الديزل المركب.

كلمات مفتاحية: وقود الديزل الحيوي، متجانس، أسترة، زيت قلي مستعمل، كيميومتري.

Abstract

This work is devoted to the synthesis of biodiesel by homogeneous transesterification from two brands of used frying oil and the study of the influence of various parameters affecting the synthesis such as; the temperature T (° C), the time and the ratio (alcohol / oil).

A physicochemical characterization was carried out also for the synthesized oils and biodiesels, the results obtained after the comparison with the European norm showed that our biodiesels are partially in conformity with the latter.

The presence of a small amount of unreacted HFU in the biodiesel formed has a detrimental effect on the latter, a chemometric study was carried out in order to study its influence on our synthesized biodiesel.

Keywords : biodiesel, homogeneous, transesterification, used vegetable oil, chemometric.