



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ DE 20 AOÛT 1955 – SIKDA

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de :

Master

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

Élaboration d'un catalyseur Ca/Argile et son application dans la réaction de transestérification des huiles alimentaires usagées pour la production de biodiesel

Réalisé par :

- Ayachi Meriem

- Aibeche Rouana Ikram

Soutenu le 23/06/2026, devant le jury suivant :

N°	Nom et Prénom	Grade	Établissement d'affiliation	Qualité
1	Benkacem Samra	MCB	Université de 20 Août 1955 - Skikda	Encadrante
2	Krid Ferial	Professeur	Université de 20 Août 1955 – Skikda	Présidente
3	Ali Messiad Fatine	MCB	Université de 20 Août 1955 - Skikda	Examinatrice
4	Kouraichi Salim	MCB	Université de 20 Août 1955 - Skikda	Examineur

Année Universitaire 2025 - 2026.

Remerciements

Nous remercions notre Dieu qui nous a donné le courage et la volonté de poursuivre nos études, ainsi que nos parents, qui ont sacrifié leur vie pour notre réussite.

*Nous tenons à adresser nos sincères remerciements et le plus grand respect à notre encadrante **Dr Benkacem Samra** pour sa compréhension, sa disponibilité, son savoir-faire, ses conseils judicieux, et toute l'aide qu'elle nous a apportée.*

*Mes profonds remerciements aux membres du jury **Dr Krid F**, **Dr Alimessiad F** et **Dr Kouraichi S** qui ont accepté d'évaluer ce travail*

Enfin, nous tenons à remercier l'ensemble des enseignants qui ont contribué à notre formation et aussi à tous ceux qui ont partagé avec nous les moments difficiles pour la réalisation de ce modeste travail et tous ceux qui nous ont souhaité bon courage.

Un grand merci à tous.



Dédicace



*Avec l'aide de DIEU, j'ai pu réaliser ce modeste travail que je dédie à :
A la mémoire de mon très cher père qui m'a enseigné à donner sans attendre en
retour ... A celui dont je porte fièrement le nom JE PRIE
ALLAH de te faire miséricorde et tes paroles resteront des étoiles qui me
guideront aujourd'hui, demain et pour toujours.*

*Paix à ton âme très **cher papa**.*

*A **la femme** qui a consacré sa vie pour que je puisse continuer mes études avec un
savoir-faire, pour que je sois la meilleure et pour le soutien qu'elle m'a réservé.*

***Ma mère**, tu es l'être le plus cher à mon cœur.*

***Mes sœurs** Roufaïda, sirine, Nourhane et Batoule.*

*A mon amie proche **Wiam** qui m'a toujours poussée à avancer, merci pour ton
soutien et votre amour*

A celui qui était toujours près de moi,

Merci pour ton soutien qui me prête main-forte

Et pour ta présence à mes côtés tout

*au long des moments difficiles à toi «**Akram**»*

*A mon binôme **Ikram**.*

Meriem



Dédicace



*Avant toute chose, je remercie **Allah**, le Tout-Puissant, qui m'a accordé la force, le courage et la patience nécessaires pour accomplir ce travail et atteindre cette étape importante de mon parcours.*

*Je dédie ce modeste travail à mes très chers parents, **ma mère** et **mon père**, qui ont toujours été mon soutien le plus précieux. Merci pour votre amour inconditionnel, vos sacrifices, vos encouragements et vos prières qui m'ont accompagnée tout au long de mes études. Puisse Dieu vous accorder santé, bonheur et longue vie.*

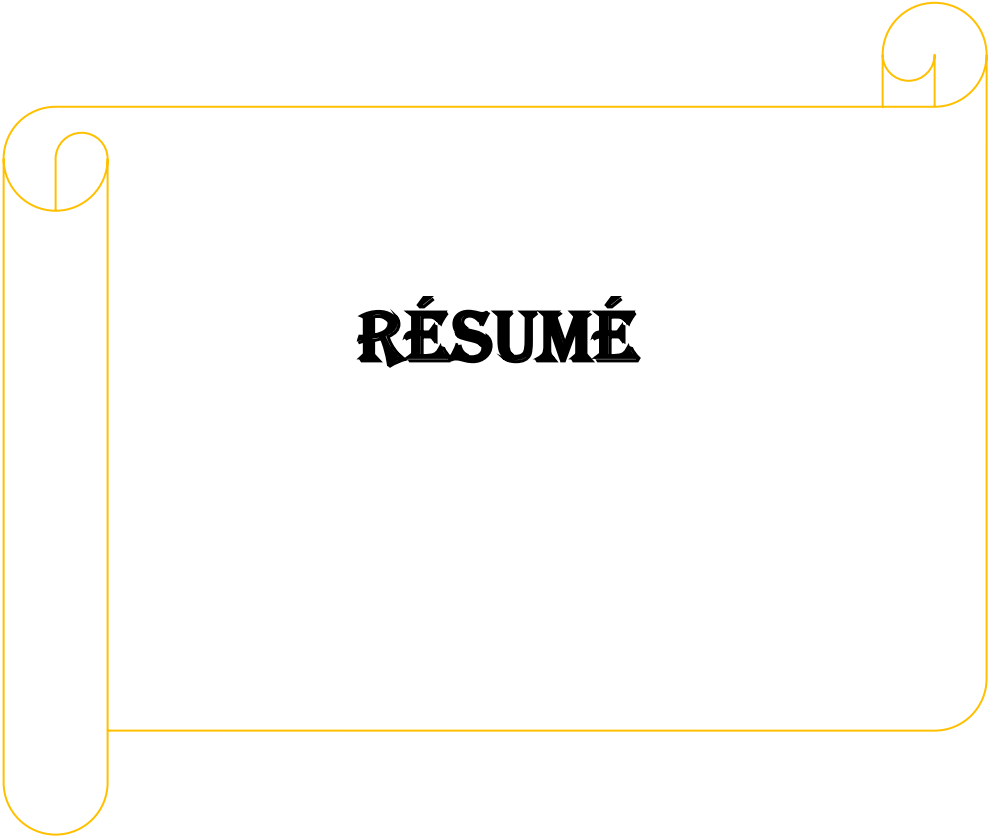
*À **mes chers frères**, Zizou, Ilyes et Nawfel, pour leur affection, leur soutien et leur présence constante dans les moments difficiles comme dans les moments de joie.*

*À **mes adorables neveux**, Kenzy, Moez, Nael et Majd, qui illuminent nos vies par leur innocence et leur tendresse, et apportent joie et bonheur à notre famille.*

*À **mes chères amies**, et plus particulièrement à **Lina** et **Loubna**, pour leur amitié sincère, leur aide précieuse et les beaux souvenirs partagés durant ces années universitaires.*

*À ma chère binôme **Meriem**, en remerciement pour cette belle expérience partagée, Enfin, à tous ceux qui ont participé, de près ou de loin, à ce travail.*

Ikram



RÉSUMÉ

Résumé

Le biodiesel constitue une alternative renouvelable au diesel pétrolier et est principalement produit par la réaction de transestérification des huiles avec un alcool. Cette étude vise la production de biodiesel à partir d'huile de friture usagée en utilisant des catalyseurs homogènes (NaOH et KOH) et hétérogènes (CaO et Ca/Argile+KOH).

L'analyse XRF de l'argile a montré une forte teneur en silice et en alumine, confirmant son aptitude comme support catalytique et expliquant son efficacité dans la dispersion des espèces actives. Cette composition favorise la création de sites actifs et améliore les performances catalytiques du matériau.

Les résultats obtenus ont révélé que la nature du catalyseur et les conditions opératoires influencent significativement le rendement de la réaction, notamment la température et le type de catalyseur utilisé. Le système catalytique Ca/Argile+KOH a donné le meilleur rendement en biodiesel (85,20 %). Les propriétés physico-chimiques du biodiesel obtenu (masse volumique, viscosité, indice d'acidité, indice de cétane, point d'éclair et teneur en eau) sont conformes aux exigences des normes de qualité, confirmant ainsi son aptitude à être utilisé comme biocarburant. L'étude thermodynamique a montré que la réaction de transestérification est endothermique et devient plus favorable lorsque la température augmente, ce qui confirme l'influence positive des conditions thermiques sur le rendement global de la réaction.

Mots-clés : Biodiesel ; transestérification ; huile alimentaire usagée ; catalyseur homogène ; catalyseur hétérogène ; Ca/Argile ; analyse XRF ; étude thermodynamique.

Abstract

Biodiesel is a renewable alternative to petroleum diesel and is mainly produced through the transesterification reaction of oils with an alcohol. This study aims to produce biodiesel from waste frying oil using homogeneous catalysts (NaOH and KOH) and heterogeneous catalysts (CaO and Ca/Clay+KOH).

The XRF analysis of the clay revealed a high content of silica and alumina, confirming its suitability as a catalytic support and explaining its effectiveness in dispersing active species. This composition promotes the formation of active sites and enhances the catalytic performance of the material.

The results showed that both the nature of the catalyst and the operating conditions significantly affect the reaction yield, particularly temperature and catalyst type. The Ca/Clay+KOH catalytic system provided the highest biodiesel yield (85.20%). Furthermore, the physicochemical properties of the produced biodiesel (density, viscosity, acid value, cetane number, flash point, and water content) complied with the required quality standards, confirming its suitability as a high-quality biofuel.

The thermodynamic study demonstrated that the transesterification reaction is endothermic and becomes more favorable with increasing temperature, confirming the positive effect of thermal conditions on the overall reaction yield.

Keywords: Biodiesel; transesterification; waste cooking oil; homogeneous catalyst; heterogeneous catalyst; Ca/Clay; XRF analysis; thermodynamic study.

ملخص

يُعدّ الديزل الحيوي بديلاً متجدداً للديزل البترولي، ويتم إنتاجه أساساً بواسطة تفاعل الأسترة التبادلية للزيوت مع الكحول. تهدف هذه الدراسة إلى إنتاج الديزل الحيوي انطلاقاً من زيت القلي المستعمل باستعمال محفزات متجانسة

(KOH و NaOH)، وغير متجانسة (Ca/Argile+KOH و CaO)

أظهرت نتائج تحليل اللطين احتواءه على نسب مرتفعة من السيليكا والألومينا، مما يؤكد صلاحيته كدعامة محفزة ويفسر فعاليته في تشتيت الأنواع النشطة. كما تساهم هذه التركيبة في تكوين مواقع نشطة وتحسين الأداء التحفيزي للمادة

أظهرت النتائج أن طبيعة المحفز والظروف التشغيلية تؤثر بشكل كبير على مردود التفاعل، خاصة درجة الحرارة ونوع أفضل مردود للديزل الحيوي بلغ 85.20%. كما بينت Ca/Argile+KOH المحفز المستخدم. وقد حقق النظام التحفيزي نتائج الخصائص الفيزيائية والكيميائية للديزل الحيوي المنتج (الكثافة، اللزوجة، رقم الحموضة، رقم السينتان، نقطة الوميض ومحتوى الماء) توافقه مع متطلبات معايير الجودة، مما يؤكد إمكانية استخدامه كوقود حيوي عالي الجودة. كما أظهرت الدراسة الديناميكية الحرارية أن تفاعل الأسترة التبادلية تفاعل ماص للحرارة ويصبح أكثر ملاءمة بارتفاع درجة الحرارة، مما يؤكد التأثير الإيجابي للظروف الحرارية على المردود الكلي للتفاعل

الكلمات المفتاحية: الديزل الحيوي؛ الأسترة التبادلية؛ زيت القلي المستعمل؛ محفز متجانس؛ محفز غير متجانس؛

XRF ؛ تحليل Ca/Argile

Table de matière

Liste des abréviations	I
Liste des figures.....	II
Liste des tableaux.....	III
Introduction générale.....	1
Chapitre I : Généralités sur les huiles végétales et le biodiesel	
I.1 Généralités sur les huiles végétales	3
I.1.1 Définition	3
I.1.2 Composition chimique des huiles végétales	3
I.1.3 Propriétés physico-chimiques des huiles végétales	6
I.1.4 Huiles végétales utilisées en Algérie	7
I.1.5 Huiles alimentaires usagées	8
I.1.6 Huile de friture.....	8
I.1.7 Composition des huiles de friture	9
I.1.8 Valorisation des huiles de friture usagées.....	10
I.1.9 Impact des huiles usagées sur l'environnement.....	11
I.2 Généralités sur le biodiesel.....	11
I.2.1 Définition du biodiesel.....	11
I.2.2 Propriétés physico-chimique du biodiesel	11
I.2.3 Utilisation du biodiesel	14
I.2.4 Avantages et inconvénients.....	14
I.2.5 Méthodes de production du biodiesel	15
Chapitre I : Généralités la réaction de transestérification alités sur et les catalyseurs	
II.1 Généralités sur la réaction de transestérification.....	17
II.1.1 Définition de la transestérification	17
II.1.2 Mécanisme réactionnel	18
II.1.3 Objectifs de la réaction de transestérification.....	18
II.1.4 Paramètres influençant la réaction de Transestérification	19
II.1.5 Différentes étapes de la production du biodiesel par transestérification	20
II.2 Catalyseurs dans la production du biodiesel	21
II.2.1 Définition.....	21

II.2.2 Catalyse homogène.....	21
II.2.3 Catalyse hétérogène.....	22
II.2.4 Comparaison entre catalyse homogène et hétérogène.....	23
II.2.5 Argiles : structure, propriétés et applications	23
II.3 Etude thermodynamique de la réaction de transestérification	27

Chapitre III : Partie expérimentale

III.1 Matériels et produits chimiques utilisés.....	29
III.2 Matières premières utilisées.....	29
III.2.1 Huile usagée	29
III.2.2 Préparation de l'huile usagée	30
III.2.3 Caractérisation de l'huile usagée.....	31
III.3 Analyse chimique de l'argile par fluorescence des rayons X (XRF)	33
III.4 Argile	34
III.4.1 Préparation de l'argile.....	34
III.4.2 Activation chimique	35
III.4.3 Imprégnation de l'argile	36
III.5 Etude des catalyseurs utilisés dans la transestérification.....	37
III.5.1 Production de biodiesel en utilisant des catalyseurs homogènes	37
III.5.2 Production de biodiesel en utilisant des catalyseurs hétérogènes	39
III.5.3 Production de biodiesel en utilisant un système catalytique mixte à base de Ca/Argile et de KOH.....	41

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1 Caractérisation de l'huile usagée.....	43
IV.1.1 Masse volumique de l'huile.....	43
IV.1.2 Indice d'acidité	43
IV.2 Production du biodiesel avec les catalyseurs homogènes	44
IV.2.1 Effet de la température sur le rendement avec KOH	44
IV.2.2 Effet de la température sur le rendement avec NaOH	45
IV.2.3 Comparaison des performances des catalyseurs KOH/NaOH.....	46
IV.3 Production du biodiesel avec le catalyseur hétérogène	46
IV.3.1 Effet de la température sur le rendement avec CaO.....	46
IV.4 Composition chimique et interprétation des principaux oxydes de l'argile déterminées par XRF.....	47

IV.5 Production du biodiesel avec le système Ca/Argile+KOH	49
IV.5.1 Influence de la composition du système Ca/Argile+KOH sur le rendement en biodiesel	49
IV.6 Comparaison globale des performances des catalyseurs étudiés.....	50
IV.7 Etude thermodynamique de la réaction de transestérification.....	51
IV.7.1 Etude thermodynamique de catalyseur KOH.....	51
IV.7.2 Etude thermodynamique de catalyseur NaOH.....	52
IV.8 Caractérisation du biodiesel obtenu.....	54
Conclusion générale.....	55
Références bibliographiques.....	58
Annexe.....	63

Liste des abréviations

- **II** : Indice d'iode
- **IA** : Indice d'acidité
- **IS** : Indice de saponification
- **IC** : Indice de cétane
- **PCI** : Pouvoir calorifique inférieur
- **TAG** : Triglycérides
- **PE** : Point éclair (flash point)
- **PT** : Point de trouble (cloud point)
- **PEc** : Point d'écoulement
- **H₂O** : Eau
- **CO₂** : Dioxyde de carbone
- **FAME** : Esters méthyliques d'acides gras (Fatty Acid Methyl Esters), (EMAG)
- **Bxx** : Mélange contenant xx % de biodiesel (ex : B2, B5, B20, B100)
- **TG** : Triglycéride
- **DG** : Diglycéride
- **MG** : Monoglycéride
- **G** : Glycérol
- **ROH** : Alcool
- **RCOOR'** : Ester d'alkyle (produit de la transestérification)
- **CEC** : Capacité d'échange cationique
- **Mg²⁺** : Ion magnésium
- **Fe³⁺** : Ion fer
- **Si⁴⁺** : Ion silicium
- **Al³⁺** : Ion aluminium
- **ΔH°** : l'enthalpie standard
- **ΔS°** : l'entropie standard
- **ΔG°** : l'énergie libre standard de Gibbs
- **Ca(NO₃)₂** : Nitrate de calcium
- **HCl** : Acide chlorhydrique
- **CH₃OH** : Méthanol
- **C₂H₅OH** : Éthanol
- **KOH** : Hydroxyde de potassium
- **NaOH** : Hydroxyde de sodium
- **AgNO₃** : Nitrate d'argent

- **CaO** : Oxyde de calcium
- **O₂** : Dioxygène
- **m** : Masse
- **V** : Volume
- **ρ** : Masse volumique
- **XRF** : Fluorescence des rayons X
- **Paf** : Perte au feu

Liste des figures

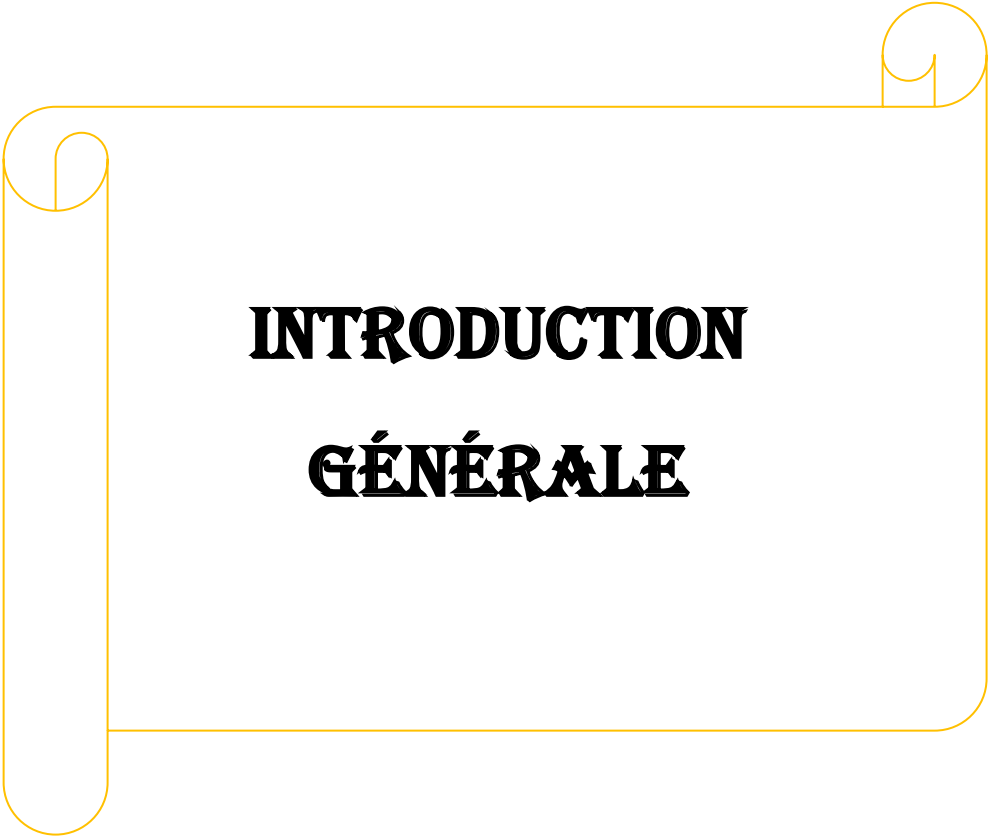
Titres	Page
Chapitre I	
Figure I.1 : Structure générale des huiles végétales (triglycérides)	3
Figure I.2 : Réaction de formation d'un triglycéride à partir du glycérol et des acides gras.	4
Figure I.3 : Constituants des huiles végétales	5
Figure I.4 : Différentes huiles commercialisées en Algérie	7
Figure I.5 : Cycle des huiles végétales	10
Chapitre II	
Figure II.1 : Réaction de transestérification	16
Figure II.2 : Réactions successives de la transestérification	17
Figure II.3 : La catalyse hétérogène	21
Figure II.4 : Schéma de la structure d'un feuillet d'argile (couches tétraédriques et octaédriques)	23
Figure II.5 : Schéma de la structure de la montmorillonite	24
Chapitre III	
Figure III.1 : Huile de friture.	28
Figure III.2 : Huile de friture usagée avant et après filtration.	29
Figure III.3 : Centrifugation d'huile.	29
Figure III.4 : Huile après déshydratation	30
Figure III.5 : Mesure de la masse volumique	31
Figure III.6 : Dosage de l'indice d'acidité de l'huile par titrage.	31
Figure III.7 : Spectromètre de fluorescence X PANalytical Axios.	32
Figure III.8 : Argile d'Azzaba.	33
Figure III.9 : Broyage d'argile.	33
Figure III.10 : Tamisage d'argile.	33

Figure III.11 : Argile prête à l'activation.	34
Figure III.12 : Activation d'argile.	34
Figure III.13 : Avant et après lavage.	34
Figure III.14 : Séchage d'argile.	35
Figure III.15 : Etapes d'imprégnation.	36
Figure III.16 : Montage de la réaction de transestérification (KOH/NaOH)	36
Figure III.17 : Schéma de l'échantillon après 24H.	37
Figure III.18 : Lavage du biodiesel.	37
Figure III.19 : Biodiesel dans l'étuve.	38
Figure III.20 : Montage de la réaction de transestérification (CaO).	39
Figure III.21 : Séparation de l'échantillon après 24H.	39
Figure III.22 : Lavage de biodiesel.	40
Figure III.23 : Schéma des étapes expérimentales.	41
Chapitre IV	
Figure IV.1 : Effet de la température de réaction sur le rendement en biodiesel avec KOH	44
Figure IV.2 : Effet de la température de réaction sur le rendement en biodiesel avec NaOH	45
Figure IV.3 : Comparaison des rendements en biodiesel entre KOH et NaOH	46
Figure IV.4 : Influence de la composition du système Ca/Argile+KOH sur le rendement en biodiesel.	49
Figure IV.5 : Comparaison globale des rendements obtenus avec les différents catalyseurs étudiés.	50
Figure IV.6 : Courbe de Van't Hoff du catalyseur KOH.	52
Figure IV.7 : Courbe de Van't Hoff du catalyseur NaOH.	53

Liste des tableaux

Titres	Page
Chapitre I	
Tableau I.1: Caractéristiques physiques de quelques huiles.	6
Tableau I.2: Caractéristiques de la qualité d'huiles végétales.	7
Tableau I.3: Composition chimique des huiles alimentaires fabriquées en Algérie.	8
Tableau I.4: Différentes compositions des huiles végétales utilisées en Algérie.	9
Tableau I.5: Les avantages et les inconvénients du biodiesel.	14
Chapitre II	
Tableau II.1: Différences entre catalyse homogène et hétérogène.	22
Chapitre III	
Tableau III.1: Les produits et les matériels utilisés.	28
Tableau III.2: Quantités d'argile et de KOH utilisées dans les différents essais.	40
Chapitre IV	
Tableau IV.1: Valeur de la masse volumique de l'huile de friture usagée.	43
Tableau IV.2: Valeur de l'indice d'acidité de l'huile de friture usagée.	43
Tableau IV.3: Effet de la température sur la réaction en présence du catalyseur CaO	46
Tableau IV.4: Composition et interprétation des résultats d'argile d'Azzaba.	48
Tableau IV.5: Données thermodynamiques utilisées pour l'étude de Van't Hoff de la réaction de transestérification avec KOH.	51
Tableau IV.6: Paramètre thermodynamique obtenues à partir de la	52

courbe de Van't Hoff du catalyseur KOH.	
Tableau IV.7: Données thermodynamiques utilisées pour l'étude de Van't Hoff de la réaction de transestérification avec NaOH.	53
Tableau IV.8: Paramètre thermodynamique obtenues à partir de la courbe de Van't Hoff du catalyseur NaOH.	54
Tableau IV.9: Comparaison des caractéristiques du biodiesel produit avec la norme.	54

A decorative border in a golden-yellow color, shaped like a scroll. It starts with a small loop at the top right, goes left, then down on the left side with a small loop at the bottom, then right, and finally up on the right side to close the loop.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

Les huiles végétales alimentaires usagées, également appelées huiles de friture usagées, sont des déchets provenant des ménages, de la restauration et des industries agroalimentaires. Elles sont principalement constituées d'huiles de friture et de cuisson. Ces huiles peuvent être valorisées en différents produits tels que le savon, les lubrifiants ou les biocarburants. Cependant, il est essentiel de ne pas les rejeter dans les égouts ou dans la nature, car elles peuvent provoquer une pollution importante de l'environnement. Leur recyclage constitue donc une solution intéressante sur les plans économique et environnemental (**Panadare & Rathod, 2015**).

L'utilisation des huiles végétales alimentaires usagées comme matière première pour la production de biodiesel suscite un intérêt croissant dans le domaine des énergies renouvelables. En effet, le biodiesel représente une alternative prometteuse aux carburants fossiles grâce à son caractère renouvelable, sa biodégradabilité et sa faible contribution aux émissions de gaz à effet de serre (**Panadare & Rathod, 2015**). Dans cette étude, nous nous intéressons à la valorisation des huiles alimentaires usagées par leur transformation en biodiesel. La première étape consiste à purifier l'huile afin d'éliminer les impuretés susceptibles d'affecter la réaction de transestérification. Ensuite, l'huile purifiée est soumise à une réaction de transestérification en présence de méthanol et d'un catalyseur pour produire des esters méthyliques d'acides gras (biodiesel) ainsi que du glycérol (**Moazeni et al, 2019**).

Face à l'épuisement progressif des ressources fossiles et aux problèmes environnementaux liés à leur utilisation, la recherche de sources d'énergie renouvelables est devenue une nécessité. Par ailleurs, les huiles alimentaires usagées constituent un déchet dont l'élimination inappropriée peut engendrer une pollution importante. Dans ce contexte, l'optimisation de la production du biodiesel à partir de ces huiles, notamment par le choix du catalyseur et des conditions opératoires appropriées, représente un enjeu important pour améliorer le rendement de la réaction et la qualité du produit obtenu.

L'objectif de cette étude est d'évaluer l'efficacité de différents catalyseurs homogènes et hétérogènes dans la réaction de transestérification des huiles alimentaires usagées. L'influence de certains paramètres opératoires, notamment la nature du catalyseur et la température de réaction, est étudiée afin d'améliorer le rendement en biodiesel et la qualité du produit obtenu. Une étude thermodynamique de la réaction de transestérification est

également réalisée afin d'évaluer l'influence de la température sur la spontanéité de la réaction et de déterminer les principaux paramètres thermodynamiques associés à ce procédé.

Ce travail est divisé en deux parties :

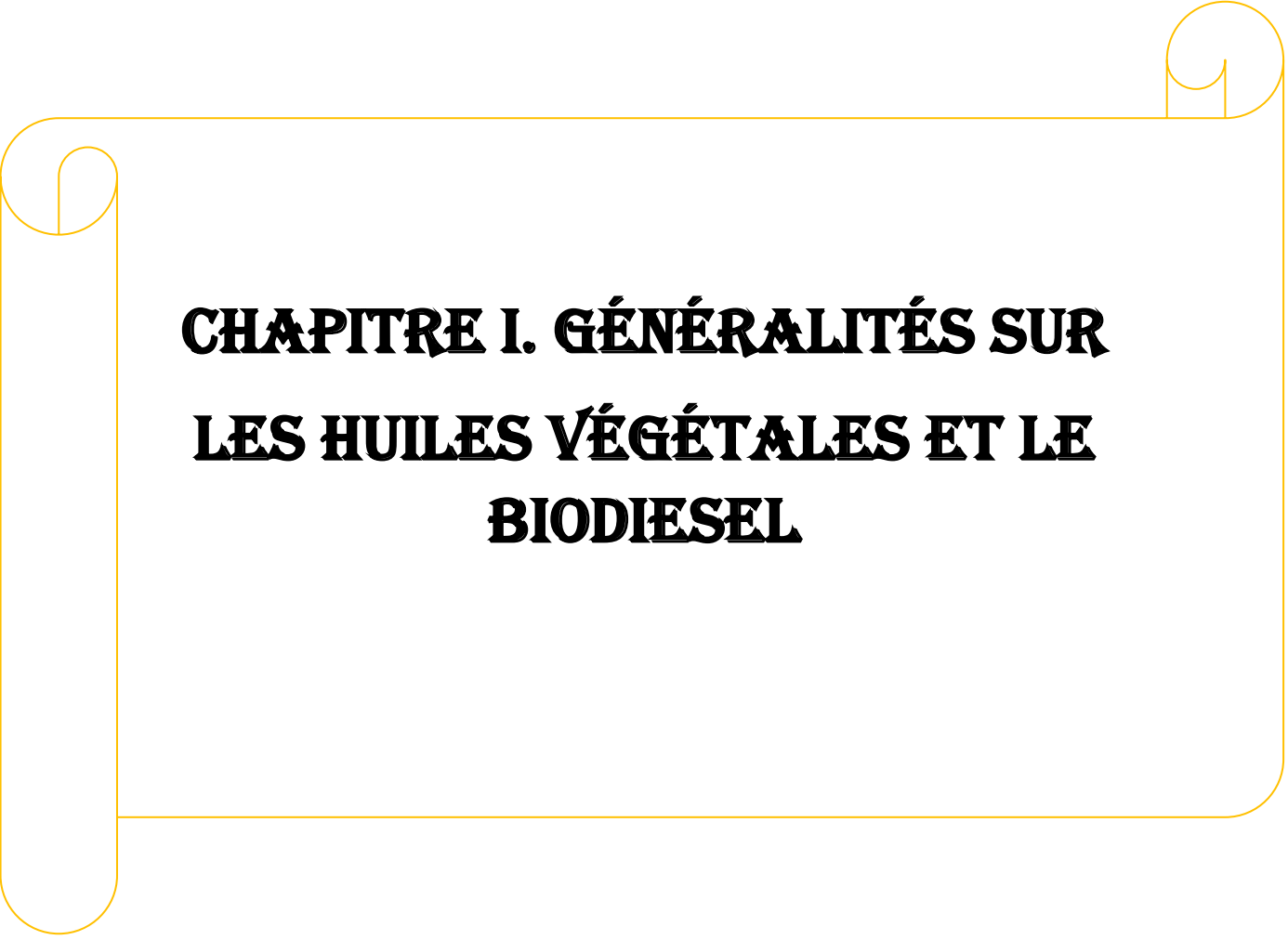
La première partie de ce travail explore les généralités sur les huiles végétales usagées et le biodiesel, en mettant en évidence leur importance croissante dans le domaine des énergies renouvelables. Le biodiesel est un biocarburant obtenu à partir de matières premières lipidiques, notamment les huiles végétales usagées, par la réaction de transestérification. Cette partie présente également les principes fondamentaux de cette réaction ainsi que les différents types de catalyseurs utilisés pour améliorer son efficacité.

- ✚ Chapitre I : Généralités sur les huiles végétales et le biodiesel.
- ✚ Chapitre II : Généralités sur la réaction de transestérification et les catalyseurs.

La deuxième partie est consacrée au travail expérimental réalisé pour la production de biodiesel par transestérification. Elle comprend :

- ✚ Une partie expérimentale décrivant les matériaux utilisés, les méthodes de préparation du catalyseur Ca/Argile ainsi que les protocoles expérimentaux mis en œuvre pour la production du biodiesel.
- ✚ Une partie résultats et discussions consacrée à l'étude de l'influence des paramètres opératoires sur le rendement du biodiesel, à l'évaluation des performances des différents systèmes catalytiques étudiés et à l'étude thermodynamique de la réaction de transestérification.

Enfin, ce mémoire s'achève par une conclusion générale résumant les principaux résultats obtenus ainsi que les perspectives de ce travail.



CHAPITRE I. GÉNÉRALITÉS SUR LES HUILES VÉGÉTALES ET LE BIODIESEL

I.1 Généralités sur les huiles végétales

I.1.1 Définition

Les huiles végétales sont des substances lipidiques d'origine végétale, extraites principalement des graines, des fruits ou des amandes des plantes oléagineuses. Elles sont constituées majoritairement de triglycérides. Certaines sont comestibles, tandis que d'autres sont utilisées uniquement dans l'industrie, notamment en peinture, en savonnerie, en cosmétique ou en pharmacie (Saidi & Salmi, 2018).

Une huile végétale renferme en général plus de 99 % de lipides, sans glucides ni protides, et très peu ou pas de cholestérol. Quelques vitamines et antioxydants liposolubles complètent le pourcentage restant (1%) (Saidi & Salmi, 2018).

Les principales huiles végétales, en termes de production, sont : huiles d'arachide, de colza, de germe de maïs, de tournesol, de soja, d'olive, de noix, de pépins de raisin (Barka, 2016).



Figure I.1: Structure générale des huiles végétales (triglycérides).

I.1.2 Composition chimique des huiles végétales

Les huiles végétales sont principalement constituées de lipides, représentant la majeure partie de leur masse. Leur composition chimique se divise en deux grandes fractions: la fraction saponifiable et la fraction insaponifiable, dont la répartition influence fortement leurs propriétés physico-chimiques ainsi que leur réactivité chimique (Selaimia, 2018).

I.1.2.2 Fraction saponifiable

La fraction saponifiable constitue environ 97 à 99 % de la composition des huiles végétales. Elle est principalement formée de triglycérides, accompagnés de faibles quantités d'acides gras libres, de monoglycérides et de diglycérides (**Morin, 2012**).

➤ Triglycérides

Les triglycérides représentent la fraction majoritaire des huiles végétales. Ils résultent de l'estérification d'une molécule de glycérol avec trois acides gras. Les propriétés des huiles végétales dépendent fortement de la nature des acides gras constituant ces triglycérides, notamment la longueur de la chaîne carbonée ainsi que le degré d'insaturation (**Morin, 2012**).

La réaction d'estérification représentée comme suit :

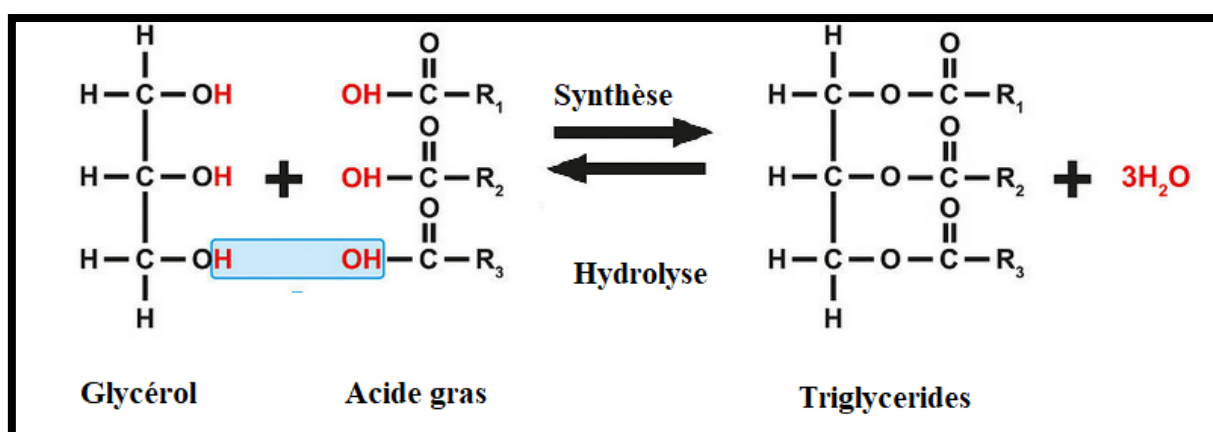


Figure I.2: Réaction de formation d'un triglycéride à partir du glycérol et des acides gras.

➤ Acides gras

Les acides gras sont des constituants essentiels, présents sous forme estérifiée dans les triglycérides ou sous forme libre. Ils sont constitués d'une chaîne hydrocarbonée et d'un groupement carboxyle (-COOH), avec généralement un nombre de carbones compris entre C14 et C24. La composition en acides gras varie selon l'origine de l'huile végétale et influence directement ses propriétés physiques et chimiques. On distingue trois grandes catégories :

- ❖ Les acides gras saturés (ex : acide palmitique, acide stéarique)
- ❖ Les acides gras monoinsaturés (ex : acide oléique)

- ❖ Les acides gras polyinsaturés (ex : acide linoléique, acide linolénique) (Berg et al, 2019).

➤ Phospholipides

Les phospholipides sont des lipides complexes contenant du phosphore. Leur structure comporte une partie hydrophile et une partie hydrophobe, ce qui leur confère un caractère amphiphile. Présents en faibles quantités (0,1 à 0,2 %), ils peuvent favoriser la formation d'émulsions et influencer certains procédés de transformation (Didouche, 2012).

I.1.2.2 Fraction insaponifiable

La fraction insaponifiable représente environ 0,1 à 3 % des huiles végétales. Elle regroupe l'ensemble des composés qui ne réagissent pas lors de la saponification. Elle est constituée principalement de stérols, de tocophérols (vitamine E), de caroténoïdes, de composés phénoliques et de squalène. Bien que présents en faibles quantités, ces composés jouent un rôle important dans la stabilité oxydative, la couleur et les propriétés globales des huiles végétale (Djaber & Hamoulili, 2022).

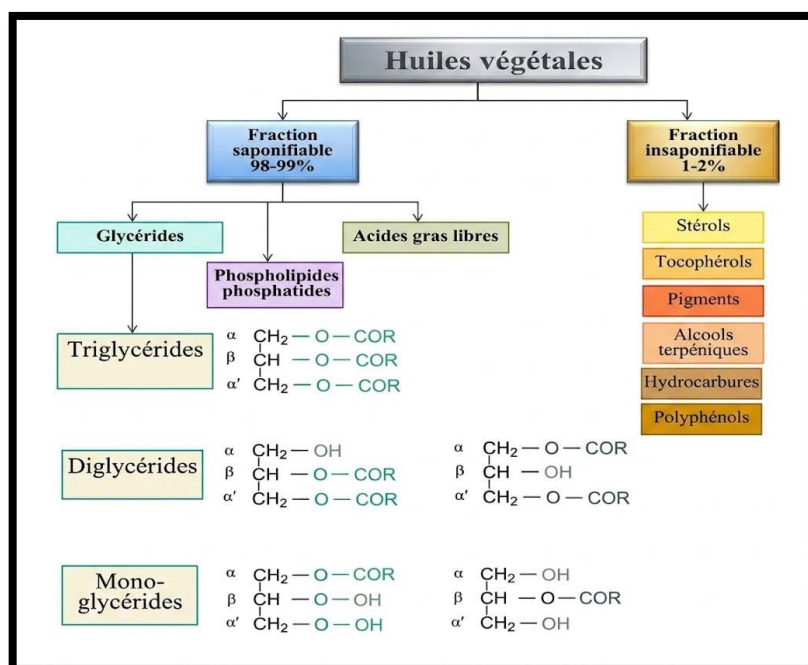


Figure I.3: Constituants des huiles végétales (Jahouach, 2002).

I.1.3 Propriétés physico-chimiques des huiles végétales

Les huiles végétales possèdent des propriétés physico-chimiques qui déterminent leur comportement lors du stockage et de l'utilisation. Ces propriétés sont essentielles pour comprendre leur performance et leur qualité.

I.1.3.1 Propriétés physiques

- **Masse volumique** : généralement comprise entre 0,91 et 0,93 g/cm³, légèrement inférieure à celle de l'eau et proche de celle du diesel. La masse volumique influence le mélange et le débit lors des applications ;
- **Viscosité cinématique** : nettement plus élevée que celle du diesel, pouvant atteindre jusqu'à dix fois sa valeur à 40 °C. Cette viscosité élevée limite l'écoulement et affecte les performances dans certains systèmes ;
- **Solubilité** : les acides gras dont le nombre de carbones est supérieur à 8 sont insolubles dans l'eau mais solubles dans les solvants organiques (hexane, éther, chloroforme). Cette propriété est importante pour l'extraction et le prétraitement des huiles (Gunstone et al, 2007).

Tableau I.1: Les caractéristiques physiques de quelques huiles (Gunstone et al, 2007).

Huile	Point de fusion (°C)	Densité	Viscosité (cSt)
Huile de tournesol	-15	0,94	66
Huile de maïs	-18 à -10	0,90	65 – 72
Huile de soja	-15	0,91	57 – 76
Huile de colza	< 2	0,91	98

I.1.3.2 Propriétés chimiques

- **Indice d'iode (II)** : indique le degré d'insaturation des acides gras. Un indice élevé signale une sensibilité accrue à l'oxydation (Gunstone et al, 2007 ; Knothe et al, 2010).
- **Indice d'acidité (IA)** : mesure la teneur en acides gras libres et permet d'évaluer le degré d'altération de l'huile (Knothe et al, 2010).



- **Indice de saponification (IS)** : correspond à la quantité de base nécessaire pour saponifier un gramme d'huile. Il reflète le poids moléculaire moyen des acides gras (Gunstone et al, 2007).
- **Indice de cétane (IC) et pouvoir calorifique inférieur (PCI)** : ces indices donnent une estimation de la qualité de combustion et du potentiel énergétique des huiles. Le PCI des huiles végétales atteint environ 80 % de celui du pétrodiesel, conférant un potentiel énergétique intéressant (Knothe et al, 2010).

Tableau I.2: Les caractéristiques de la qualité d'huiles végétales (Kiritsakis & Christie, 2000)

Type	Huile Maïs	Huile Soja	Huile Tournesol
Acidité (%)	Max. 0.5	Max .0.3	Max. 0,3
Indice d'iode	103-135	124-139	118-141
Indice de peroxyde (még O ₂ /kg)	Max. 10	Max. 10	Max. 10

I.1.4 Huiles végétales utilisées en Algérie

Sur le marché algérien, on trouve différentes marques d'huiles végétales alimentaires, qu'elles soient pures (soja, tournesol) ou mélangées. Ces huiles sont utilisées pour l'assaisonnement, la cuisson ou la friture (SPC, 2002).



Figure I.4: Différentes huiles commercialisées en Algérie (Ministère du Commerce, 2012).

Les compositions des huiles alimentaires fabriquées en Algérie sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau I.3: Composition chimique des huiles alimentaires fabriquées en Algérie (SPC, 2002).

Marque	Nature de l'huile
Huile ELIO	80% Soja, 20% Tournesol
Huile FLEURIAL	100% Tournesol
Huile AFIA	95% Soja, 5% maïs
Huile HUILOR	100% Soja
Huile BONAL	100% Soja
Huile LYNOR	90% Soja, 10% Palme
Huile SAFIA	100% Soja
Huile LABELLE	100% Soja

I.1.5 Huiles alimentaires usagées

Les huiles alimentaires usagées sont des huiles de cuisson ou de friture ayant subi des dégradations lors de leur utilisation. Elles proviennent principalement des activités domestiques, de la restauration commerciale ou collective, ainsi que de l'industrie agroalimentaire.

Ces huiles sont constituées de matières grasses d'origine végétale et contiennent, après avoir été utilisées, des impuretés telles que l'eau, des résidus alimentaires et des produits de dégradation issus des réactions thermiques et oxydatives (Abaga, 2013).

I.1.6 Huile de friture

Les huiles de friture usagées résultent de l'utilisation répétée des huiles alimentaires à haute température, ce qui entraîne leur altération progressive et l'accumulation d'impuretés.

Elles sont constituées de matières grasses, principalement d'origine végétale, et proviennent de la restauration, de l'industrie agroalimentaire ainsi que des usages domestiques. Au cours de leur utilisation, ces huiles subissent des transformations physico-

chimiques liées à la chaleur, conduisant à leur dégradation progressive. Une huile usagée se caractérise généralement par une couleur plus foncée, une viscosité élevée, la présence de dépôts et parfois une odeur ou une saveur âcre (**Rossell, 2001**).

I.1.7 Composition des huiles de friture

Lors de la friture, l'huile est exposée à des températures élevées (160–180 °C), à l'oxygène de l'air et à l'eau contenue dans les aliments. Dans ces conditions, elle subit des réactions chimiques complexes regroupées en trois principales catégories : l'oxydation, l'hydrolyse et la polymérisation ;

Ces transformations provoquent l'apparition de composés volatils responsables des odeurs, ainsi que de composés non volatils tels que les produits d'oxydation, les polymères et les composés carbonylés. Elles provoquent également une augmentation des acides gras libres et une diminution du degré d'insaturation des acides gras (**Choe & Min, 2007**).

Les différentes compositions des huiles alimentaires fabriquées en Algérie sont représentées dans le tableau suivant :

Tableau I.4: Différentes compositions des huiles végétales utilisées en Algérie (**Rossell, 2001**).

Type d'altération	Origine	Composés formés
Oxydation	Oxygène de l'air	Monomères oxydés Dimères Composés volatils
Thermique	Température du bain	Monomères cycliques Dimères non polaires
Hydrolyse	Eau des aliments	Acides gras libres Diglycérides

I.1.8 Valorisation des huiles de friture usagées

Le secteur de la valorisation des huiles alimentaires usagées a longtemps été peu exploité. Ces huiles étaient généralement détruites par incinération ou rejetées dans les égouts, ce qui causait des problèmes environnementaux importants. Aujourd'hui, des organismes dans de nombreux pays assurent la collecte des huiles usagées dans le but de préserver l'environnement. Après leur collecte, ces huiles de friture usagées sont valorisées par recyclage, à travers des traitements permettant d'éliminer les impuretés, puis transformées en matières premières destinées à la production de différents produits, notamment le biodiesel. Elles représentent ainsi une solution intéressante pour réduire la dépendance aux énergies fossiles tout en protégeant l'environnement (Abaga, 2013 ; Hamad, 2009). Un exemple de système de collecte et de traitement des huiles végétales usagées est présenté dans la **figure I.5**.

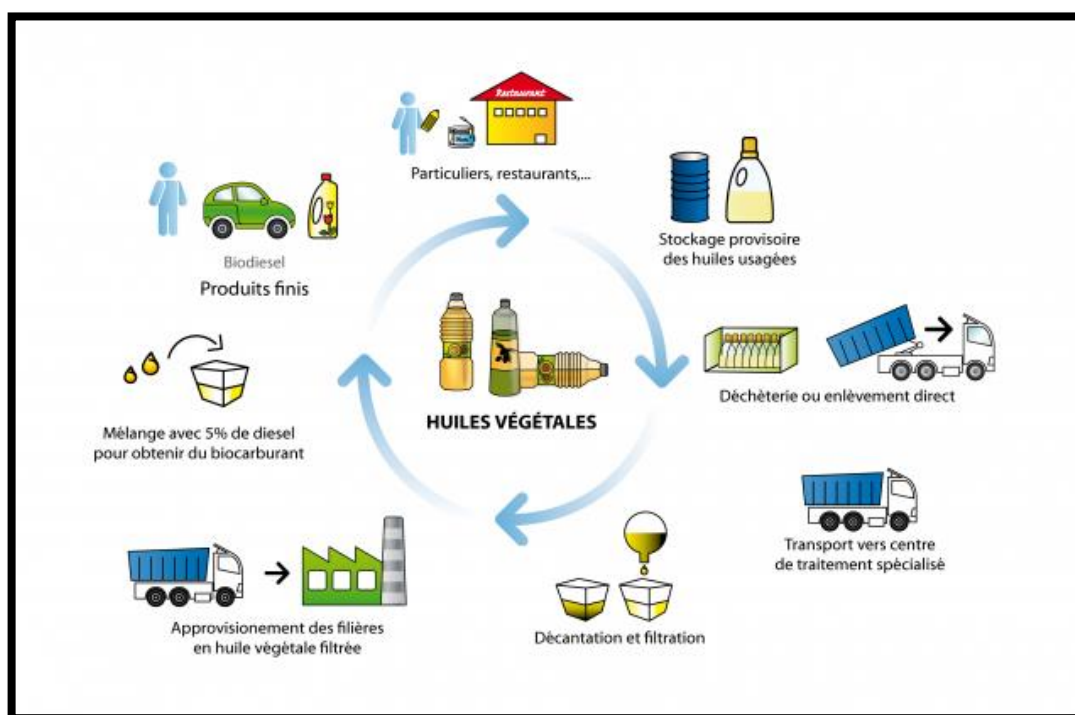


Figure I.5: Cycle des huiles végétales (Hamad, 2009).

I.1.9 Impact des huiles usagées sur l'environnement

➤ L'air

Généralement, les huiles de friture usagées ont un impact limité sur l'air. Mais lorsqu'elles sont brûlées ou mélangées aux déchets ménagers puis incinérées, elles peuvent provoquer des émissions polluantes dans l'atmosphère (**Choe & Min, 2007**).

➤ Le sol

Ces huiles peuvent modifier la composition chimique du sol lorsqu'elles sont rejetées dans la nature. Avec le temps, cela peut réduire sa fertilité. Elles peuvent aussi s'infiltrer dans le sol et contaminer les nappes phréatiques (**Abaga, 2013**).

➤ L'eau

L'huile est moins dense que l'eau, elle flotte donc à la surface en formant une couche ou une pellicule imperméable qui empêche l'oxygène de pénétrer, ce qui asphyxie la flore et la faune aquatiques. Une petite quantité de cette huile peut adhérer aux branchies et à la peau des poissons, ce qui perturbe leur mode de vie (**Kulkarni & Dalai, 2006**).

I.2 Généralités sur le biodiesel

I.2.1 Définition du biodiesel

Le biodiesel est un biocarburant liquide alternatif au carburant diesel à base de pétrole classique (pétro-diesel). Respectueux de l'environnement, il est obtenu par des procédés chimiques à partir d'huiles végétales ou de graisses animales et d'un alcool qui peut être utilisé dans les moteurs diesel, seul ou en mélange avec du carburant diesel (**Nikiema & Heitz, 2008**). C'est un combustible renouvelable produit par une réaction de transestérification des triglycérides (TAG) contenus dans ces matières grasses, généralement avec un alcool léger (méthanol, éthanol) (**Hoekman et al, 2011**).

I.2.2 Propriétés physico-chimique du biodiesel

Les propriétés physicochimiques du biodiesel présentant le plus grand intérêt sont le point éclair (PE; flash point), le point de trouble (PT; cloud point), le point

d'écoulement (PEc; pour point), la viscosité cinématique, l'indice de cétane (IC), l'indice d'acide, la teneur en cendres Sulfatées, les résidus de carbone, les teneurs en eau ainsi qu'en sédiments, le glycérol libre et le glycérol total, la température limite de filtrabilité, la corrosion à la lame de cuivre, la stabilité à l'oxydation et la masse volumique (**Fernando et al, 2007**).

➤ **Viscosité**

La viscosité augmente avec le nombre de carbones et diminue lorsque le degré d'insaturation est élevé. Une viscosité cinématique trop importante peut entraîner des dépôts dans le moteur (**Knothe & Gerpen, 2005**). La réaction de transestérification permet ainsi de réduire la viscosité de l'huile à des valeurs généralement comprises entre 4 et 6 mm²/s (**National Renewable Energy Laboratory, 2009**).

➤ **Pouvoir calorifique**

Le pouvoir calorifique représente la quantité d'énergie libérée par unité de masse ou de volume d'un carburant lors de sa combustion complète, conduisant à la formation de CO₂ et de H₂O. Le carburant est généralement considéré à une température de référence de 25°C, de même que l'air et les produits de combustion (**Ya Sanghare, 2008**).

Il permet d'évaluer l'aptitude du biodiesel à être utilisé comme carburant dans un moteur diesel. Il augmente avec la longueur de la chaîne carbonée. Des études ont montré que le biodiesel peut atteindre un pouvoir calorifique d'environ 41 MJ/kg, une valeur proche de celle du diesel conventionnel (40–45 MJ/kg) (**Knothe et al, 2005**).

➤ **Point trouble et point d'écoulement**

Les propriétés d'écoulement à froid constituent des paramètres essentiels dans la production du biodiesel, en particulier dans les régions à climat froid. Elles sont généralement caractérisées par le point trouble et le point d'écoulement. La baisse de la température peut provoquer la formation de cristaux visibles dans le biodiesel, à une température limite appelée point trouble (**Knothe et al, 2005**). Cette température diminue avec l'augmentation de la fraction molaire des composés insaturés et augmente légèrement avec la longueur de la chaîne carbonée (**Imahara et al, 2006**).

Le point d'écoulement correspond à la température à laquelle le biodiesel perd sa capacité à s'écouler. En général, les points de trouble et d'écoulement augmentent avec la

proportion de biodiesel dans le mélange avec le pétro-diesel (**National Renewable Energy Laboratory, 2009**).

➤ **Indice de cétane**

L'indice de cétane est un indicateur de la qualité d'auto-inflammation d'un carburant. Il augmente avec le nombre de carbones et diminue avec le degré d'insaturation (**Hart Energy Consulting, 2007**).

Ainsi, un biodiesel présentant une forte insaturation, comme celui issu des microalgues, possède généralement un indice de cétane plus faible que celui d'un biodiesel saturé. Des études ont estimé que l'indice de cétane de certaines microalgues varie entre 39 et 54, tandis que celui du pétro-diesel se situe entre 47 et 51 (**Stansell et al, 2012**).

➤ **Oxydation**

L'oxydation du biodiesel se produit lorsque les esters méthyliques d'acides gras (FAME) sont en contact avec l'oxygène, entraînant la formation d'hydroperoxydes, d'aldéhydes, d'acides et d'autres composés oxygénés, pouvant provoquer des dépôts dans le moteur (**Knothe et al, 2005**). Ce phénomène augmente avec le degré d'insaturation (**Hart Energy Consulting, 2007**).

La stabilité à l'oxydation peut être améliorée par l'ajout d'antioxydants, notamment lors d'un stockage prolongé (**Stansell et al, 2012**).

➤ **Pouvoir lubrifiant**

La lubricité du diesel est influencée par plusieurs paramètres, notamment la viscosité, l'acidité, la teneur en eau ainsi que les composés soufrés (**Seregin et al, 1975**).

Même en présence d'additifs, le frottement mesuré pour le biodiesel (0,114 et 0,117) reste inférieur à celui du diesel (0,238 et 0,210) aux températures de 25 et 60°C. Ainsi, l'incorporation de biodiesel, caractérisé par une faible teneur en soufre, dans le pétro-diesel conventionnel permet d'améliorer les propriétés de lubrification. (**Knothe et al, 2005**).

➤ **Glycérine libre**

Le glycérol libre correspond à la quantité de glycérol restant dans le biodiesel fini. Étant essentiellement insoluble dans le biodiesel, il est en grande partie éliminé par décantation centrifuge. Une faible quantité peut toutefois subsister sous forme de gouttelettes en suspension ou dissoute dans le carburant.

L'alcool peut agir comme co-solvant et augmenter sa solubilité, ce qui nécessite son élimination lors des étapes de purification. Un excès de glycérol libre peut entraîner la formation de dépôts dans les réservoirs, augmenter la viscosité et provoquer l'obstruction des filtres, ainsi que des problèmes de combustion dans le moteur (**Rossell, 2001**).

I.2.3 Utilisation du biodiesel

Le biodiesel est généralement utilisé en mélange avec le diesel d'origine pétrolière, formant des mélanges désignés par « Bxx », où « xx » représente le pourcentage de biodiesel. Les mélanges les plus courants sont le B2, B5, B20 et B100, ce dernier correspondant au biodiesel pur. Le biodiesel peut être utilisé dans les moteurs diesel sans modifications majeures, en particulier pour les faibles mélanges comme le B5, à condition qu'il respecte les normes en vigueur (ASTM ou EN) (**Gouvernement de l'Alberta, 2007**).

Il est largement employé dans plusieurs secteurs, notamment le transport routier (voitures, camions, bus), les équipements hors route (machines agricoles, engins de construction, locomotives, navires) ainsi que les applications fixes telles que les groupes électrogènes et les systèmes de chauffage (**Fayyazi et al, 2015**).

I.2.4 Avantages et inconvénients

Le biodiesel présente plusieurs avantages et inconvénients sur les plans environnementaux, économiques et techniques. Le tableau suivant résume les principaux points forts et limites de ce biocarburant:

Tableau I.5: Les avantages et les inconvénients du biodiesel (**Khiari, 2016**).

Avantages	Inconvénients
-Réduction des émissions de gaz à effet de serre (CO ₂ , CO, SO _x , particules)	-Production encore limitée à l'échelle mondiale
-Biodégradable et moins toxique, avec un faible impact environnemental	-Coût de production élevé, nécessitant des investissements importants
-Production à partir de ressources renouvelables et valorisation des déchets (huiles usagées, résidus agro-industriels)	-Disponibilité limitée des matières premières dans certaines régions
-Réduction de la dépendance aux	-Technologies avancées (2 ^e et 3 ^e génération) encore en développement

importations de pétrole (indépendance énergétique)	-Mauvaises propriétés à froid (cristallisation, colmatage des filtres et conduites)
-Indice de cétane élevé favorisant une meilleure combustion et moins d'émissions polluantes	-Risque de solidification plus élevé pour certains biodiesels (graisses animales)
-Bon pouvoir lubrifiant réduisant l'usure du moteur	-Pouvoir calorifique légèrement inférieur → consommation plus élevée (~5%)
- Point d'éclair élevé, assurant une meilleure sécurité de stockage et de transport	

1.2.5 Méthodes de production du biodiesel

Plusieurs méthodes ont été développées pour produire le biodiesel à partir des huiles végétales. Parmi ces méthodes, la transestérification est la plus utilisée en raison de son efficacité et de la qualité du biodiesel obtenu.

➤ Pyrolyse

La pyrolyse consiste à convertir une substance par la chaleur ou l'action d'un catalyseur, en l'absence d'air ou d'oxygène. Les huiles végétales, les graisses animales, les acides gras naturels et les FAME peuvent être utilisées (**Lounis Touati, 2013**). Des études ont montré que l'huile de soja, décomposée thermiquement et distillée, présente des caractéristiques proches de celles du diesel (**Grossley et al, 1962**).

➤ Dilution

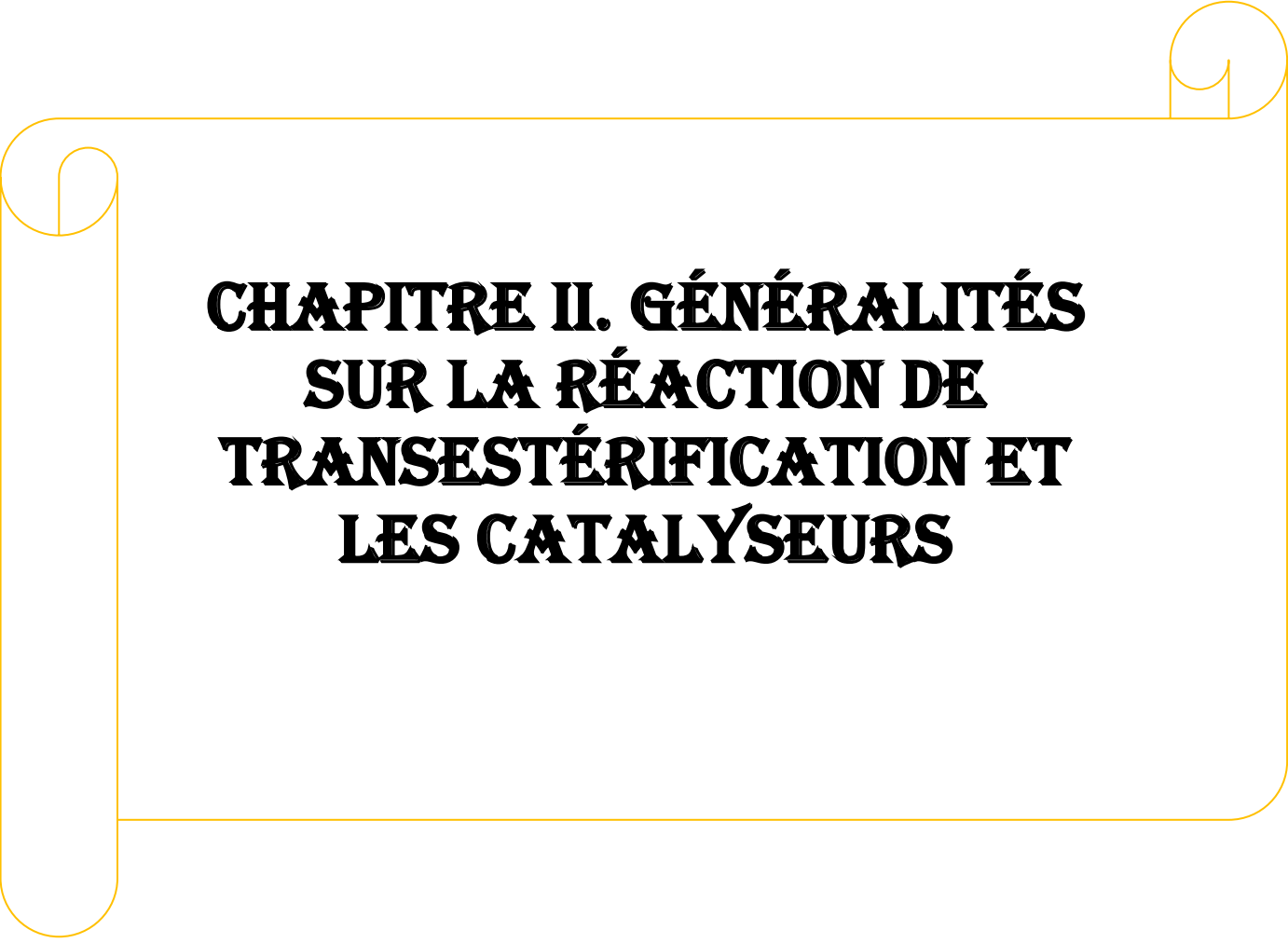
Pour réduire la viscosité des huiles végétales brutes, celles-ci peuvent être diluées avec du diesel ou utiliser des huiles usagées préalablement traitées. Par exemple, des mélanges contenant 10 à 25 % d'huile végétale ont démontré une viscosité acceptable, permettant leur utilisation dans les moteurs diesel sans modifications majeures (**Boumaza, 2014**).

➤ Microémulsion

La microémulsion est un mélange stable de trois phases : grasse, aqueuse et un agent tensioactif. Elle permet de réduire la viscosité de l'huile et de l'utiliser directement dans les moteurs diesel. Des études sur l'huile de soja et le méthanol ont montré une réduction de la viscosité jusqu'à 11,2 mm²/s à 25°C (**Boumaza, 2014**).

➤ **Transestérification**

Biodiesel. Elle consiste à transformer les triglycérides des huiles végétales en esters méthyliques (FAME) et en glycérol, en présence d'un catalyseur, sans eau. Cette méthode permet d'obtenir un produit défini et adapté à l'utilisation dans les moteurs diesel (**Ahmad et al, 2012**).



CHAPITRE II. GÉNÉRALITÉS SUR LA RÉACTION DE TRANSESTÉRIFICATION ET LES CATALYSEURS

II.1 Généralités sur la réaction de transestérification

II.1.1 Définition de la transestérification

La transestérification est la méthode la plus utilisée pour la production du biodiesel, en raison de sa simplicité et de son faible coût. Elle se réalise par réaction entre les triglycérides des huiles végétales ou des graisses et un alcool, en présence d'un catalyseur acide ou basique (Mia & Wu, 2006).

Selon l'alcool utilisé, on parle de méthanolyse (méthanol) ou d'éthanolyse (éthanol). Ce procédé permet d'obtenir des esters d'acides gras (biodiesel) et du glycérol (Khiari, 2016).

Il permet également de réduire la viscosité, la densité et la masse moléculaire de l'huile, tout en améliorant ses propriétés pour une utilisation dans les moteurs diesel (Tchakblo, 2009). La réaction de transestérification peut s'écrire :

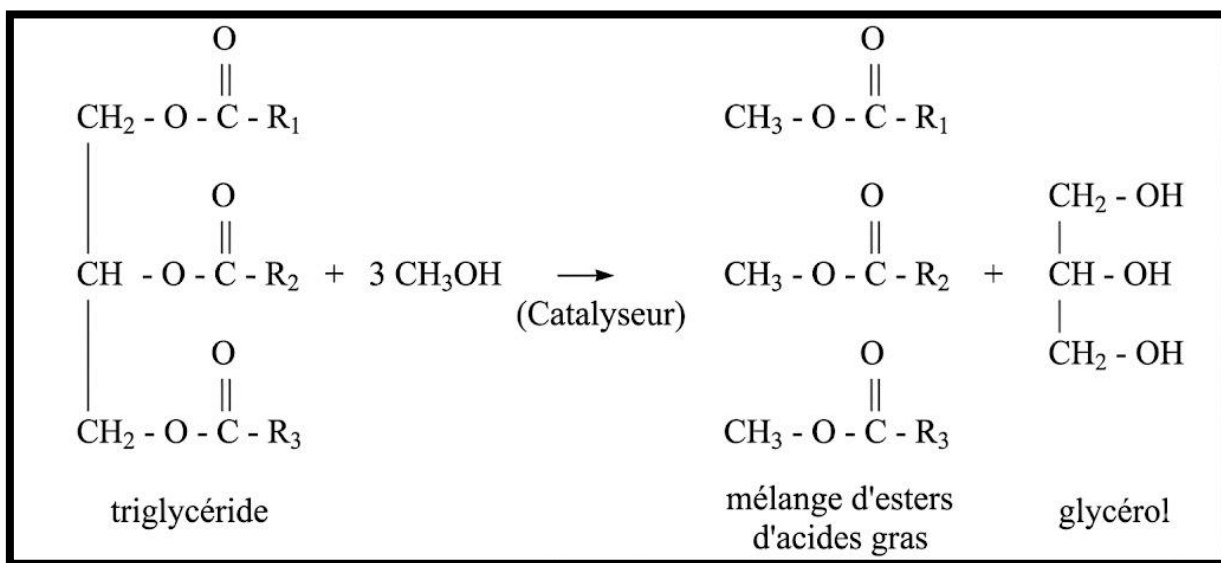


Figure II.1: Réaction de transestérification (Mia & Wu, 2006).

II.1.2 Mécanisme réactionnel

La réaction de transestérification se fait en trois étapes successives:

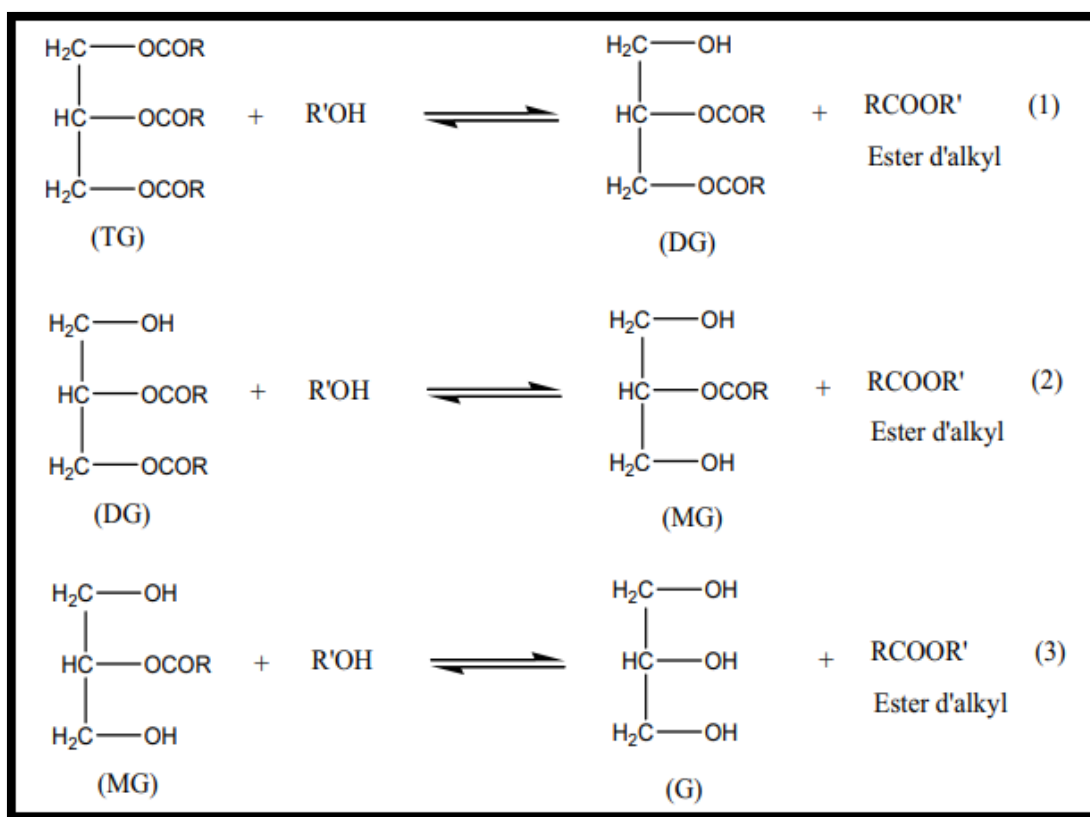


Figure II.2: Réactions successives de la transestérification (**Hamad, 2009**).

La réaction de transestérification est chimiquement équilibrée. Les étapes (1) et (2) sont rapides car les fonctions esters primaires sont transestérifiées en premier, l'étape (3) est plus lente (**Hamad, 2009**).

II.1.3 Objectifs de la réaction de transestérification

La transestérification a pour objectif de transformer les triglycérides des huiles végétales en esters d'acides gras (biodiesel) afin d'améliorer leurs propriétés physico-chimiques pour une utilisation dans les moteurs diesel ; l'étude conduit en même temps à :

- L'élimination totale de la glycérine ;
- La diminution du point d'ébullition de l'huile ;
- La diminution du point éclair de l'huile ;
- Utilisation de la glycérine dans l'industrie chimique ;
- Utilisation des sous-produits dans l'industrie du savon et des détergents (**Poré, 1960**).

II.1.4 Paramètres influençant la réaction de Transestérification

II.1.4.1 Rapport alcool/huile

Le rapport molaire alcool/triglycéride est l'un des paramètres les plus importants influençant le rendement de la réaction de transestérification. Selon la stœchiométrie de la réaction, trois moles d'alcool réagissent avec une mole de triglycéride pour produire trois moles d'esters d'acides gras et une mole de glycérol (**Ahmad et al, 2012**).

Cependant, la transestérification étant une réaction d'équilibre, un excès d'alcool est nécessaire pour déplacer l'équilibre vers la formation des esters, conformément au principe de Le Chatelier, et ainsi améliorer le rendement. Néanmoins, un rapport molaire trop élevé peut affecter la séparation de la glycérine en augmentant sa solubilité dans le milieu réactionnel. La présence de glycérol dans la phase biodiesel favorise le déplacement de l'équilibre vers les triglycérides, ce qui diminue le rendement en esters (**Khiari, 2016**).

Plusieurs études ont montré que le rendement augmente avec le rapport molaire jusqu'à une valeur optimale généralement comprise entre 6:1 et 12:1. En dessous de 6:1, la réaction reste incomplète, tandis qu'au-delà de 12:1, la séparation devient difficile et le rendement diminue (**Hamad, 2009**).

Par ailleurs, le méthanol et l'éthanol sont les alcools les plus utilisés. Le méthanol présente une réactivité plus élevée, tandis que l'éthanol offre une meilleure solubilité mais peut compliquer les étapes de séparation (**Sridharan & Mathai, 2009**).

II .1.4.2 Nature et qualité de l'huile

La nature et la qualité de l'huile influencent fortement la réaction de transestérification. En effet, la présence d'eau et d'acides gras libres peut provoquer des réactions secondaires indésirables, ce qui affecte la cinétique de la réaction (**Bensaid et al, 2004**).

II.1.4.3 Nature, type et quantité de catalyseur

La réaction de transestérification est généralement réalisée en présence d'un catalyseur, qui peut être homogène, hétérogène ou enzymatique. La quantité de catalyseur utilisée influence directement la vitesse de réaction et le rendement en esters. Cependant, certains travaux ont montré que la transestérification peut être réalisée sans catalyseur, bien que cette voie reste moins courante (**Bensaid et al, 2004**).

II.1.4.4 Température et pression

La littérature montre que pratiquement toutes les études de transestérification catalysées des huiles végétales sont réalisées sous pression atmosphérique. Quant à la température elle varie de 40 à 100°C environ; selon la nature de l'huile, du type de catalyse de la réaction et du catalyseur. La limite supérieure de la température utilisée ne dépassant pas la température de dégradation de l'huile (**Formo, 1979**).

II.1.4.5 Agitation

Le milieu réactionnel étant biphasique, une agitation suffisante est nécessaire afin d'augmenter la surface de contact entre les deux phases et d'améliorer le transfert de matière, ce qui favorise une meilleure conversion lors de la transestérification. La vitesse d'agitation joue un rôle important au début de la réaction ainsi que tout au long du processus. Des études ont montré que l'augmentation de la vitesse d'agitation (110, 220 et 330 tr/min) permet d'améliorer le rendement, avec des valeurs maximales obtenues à la vitesse la plus élevée pour une durée de réaction donnée (**Stern et al, 1996**).

II.1.5 Différentes étapes de la production du biodiesel par transestérification

La production du biodiesel par transestérification comprend plusieurs étapes (**Aboïna, 2009**):

II.1.5.1 Mélange des réactifs

En présence d'un catalyseur, l'huile et l'alcool (méthanol ou éthanol) sont introduits puis mélangés dans le réacteur. Selon la configuration du système, les réactifs peuvent être introduits ensemble ou séparément avant leur mélange.

II.1.5.2 Réaction de transestérification

Le mélange est soumis à une agitation et à un chauffage pendant une durée déterminée. Au cours de cette étape, les triglycérides sont transformés en esters d'acides gras (biodiesel), avec formation de glycérol, ce qui modifie les propriétés physico-chimiques du milieu.

II.1.5.3 Décantation

Après la réaction, une phase de décantation permet de séparer le biodiesel du glycérol. Ce dernier, plus dense, se dépose au fond, tandis que le biodiesel reste en phase supérieure. Cette séparation peut se faire par gravité, dans des décanteurs ou à l'aide de centrifugeuses.

II.1.5.4 Lavage

Le biodiesel est lavé à l'eau distillée afin d'éliminer les impuretés telles que le glycérol résiduel, l'excès d'alcool, les traces de catalyseur, les savons et les sels formés lors de la réaction.

II.1.5.5 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.2 Catalyseurs dans la production du biodiesel

II.2.1 Définition

Un catalyseur est une substance chimique qui vise à modifier la vitesse d'une réaction chimique. Il participe à la réaction sans être consommé au cours de celle-ci. Il fonctionne en proposant une voie réactionnelle alternative avec une énergie d'activation réduite, ce qui facilite l'accélération de la réaction ou la diminution des conditions de fonctionnement, notamment la température. À la fin de la réaction, le catalyseur est régénéré et n'influence pas les grandeurs thermodynamiques globales telles que l'énergie libre de Gibbs ou la constante d'équilibre.

La catalyse est elle-même le phénomène au cours duquel agit le catalyseur. Ce processus est de nature purement cinétique. La catalyse offre également la possibilité de diriger la réaction vers la production préférentielle des produits désirés, grâce à l'optimisation de la sélectivité du processus, ce qui en fait un outil essentiel dans les procédés industriels et environnementaux, en particulier pour la production de biodiesel (**Dou & Germain, 2003**).

II.2.2 Catalyse homogène

Dans les réactions catalytiques en milieu homogène, toutes les molécules des réactifs, y compris celles du catalyseur, sont généralement en phase liquide. L'expression « catalyse homogène » implique que le catalyseur se dissout dans l'environnement de réaction. Lors d'une première étape de réaction, le catalyseur est utilisé et ensuite récupéré sous sa forme originale. Il ne figure donc pas dans l'évaluation globale de la réaction. En outre, il favorise

l'accélération d'une réaction chimique et est introduit en quantité inférieure à celle requise par la stœchiométrie (Vanha Verbeke, 2012).

II.2.3 Catalyse hétérogène

On parle de catalyse hétérogène lorsque le catalyseur et les réactifs ne sont pas dans la même phase. Dans la quasi-totalité des situations de catalyse hétérogène, un catalyseur en phase solide est utilisé, tandis que les réactifs se présentent sous forme gazeuse et/ou liquide. Le bénéfice de ce genre de catalyse, qui s'applique à 80 % des processus industriels catalysés, réside dans la simplicité de séparation du catalyseur des produits et des réactifs. Même dans le second cas, une simple filtration est suffisante (Somorjai & Delplancke, 1995).

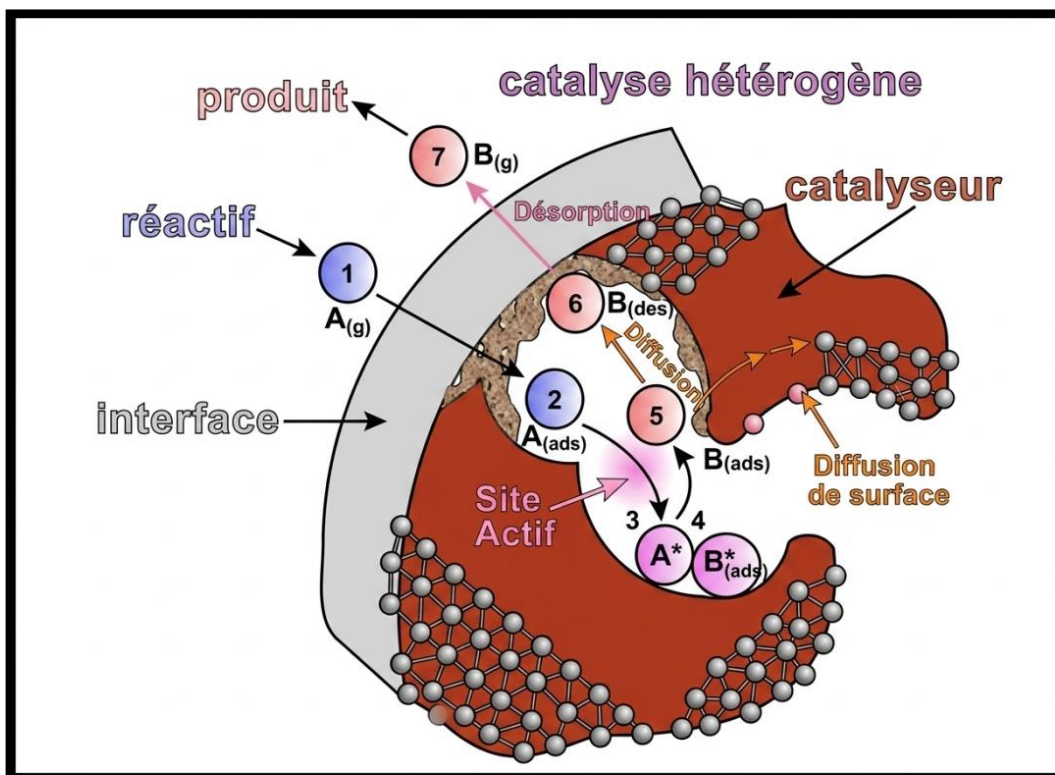


Figure II.3: La catalyse hétérogène (Aquaportail, 2026).

II.2.4 Comparaison entre catalyse homogène et hétérogène

Tableau II.1: Différences entre catalyse homogène et hétérogène (Chauvin & Védrine, 1996).

Catalyse homogène	Catalyse hétérogène
- Le catalyseur et les réactifs sont dans la même phase (souvent liquide)	- Le catalyseur et les réactifs sont dans des phases différentes (souvent catalyseur solide et réactifs liquides ou gazeux)
- Bonne sélectivité et activité élevée	- Séparation du catalyseur plus facile après la réaction
- Conditions opératoires généralement modérées	- Catalyseur réutilisable et régénérable
- Mélange réactionnel uniforme	- Utilisation industrielle plus simple pour les procédés continus
- Séparation du catalyseur difficile	- Peut présenter des limitations de transfert de matière et de chaleur
- Catalyseur souvent sensible à la température et aux impuretés	- Seule la surface du solide est active
- Coût de purification plus élevé.	- Bonne stabilité thermique et mécanique

II.2.5 Argiles : structure, propriétés et applications

II.2.5.1 Définition

L'argile désigne une roche sédimentaire fine composée principalement de minéraux cristallins de taille inférieure à 2 μm . Sa formation est liée aux altérations chimiques, physiques et biologiques qui affectent les roches mères (Caillère & Hénin, 1963). À l'état naturel, l'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés, sous forme de débris rocheux de composition variée. Elle appartient à la famille des aluminosilicates hydratés appelés phyllosilicates (silicates en feuillets). Ces derniers sont constitués d'un empilement de feuillets séparés par des intervalles appelés espaces interfoliaires. L'argile est un matériau abondant, disponible et peu coûteux, utilisé depuis longtemps comme adsorbant (Moore & Reynolds, 1989).

II.2.5.2 Structure des argiles

Les argiles possèdent une structure cristalline en feuillets, résultant de l'association de deux unités principales : les couches tétraédriques et les couches octaédriques. Selon la géologie, la composition et la structure des argiles les distinguent les unes des autres (Le Ray, 2016).

➤ **La couche octaédrique**

Elle est constituée de deux couches d'oxygène ou d'hydroxyle condensées, dans lesquelles sont enchâssés des ions d'aluminium, de fer et de magnésium (Kadi, 2014).

➤ **La couche tétraédrique**

Dans chaque structure tétraédrique, un atome de silice occupe la position centrale d'un tétraèdre, à distance égale des quatre atomes d'oxygène ou hydroxyle. Les groupes de silice en forme de tétraèdres sont agencés en un réseau hexagonal qui se prolonge indéfiniment pour former un réseau tétraédrique silicaté continu (Kadi, 2014).

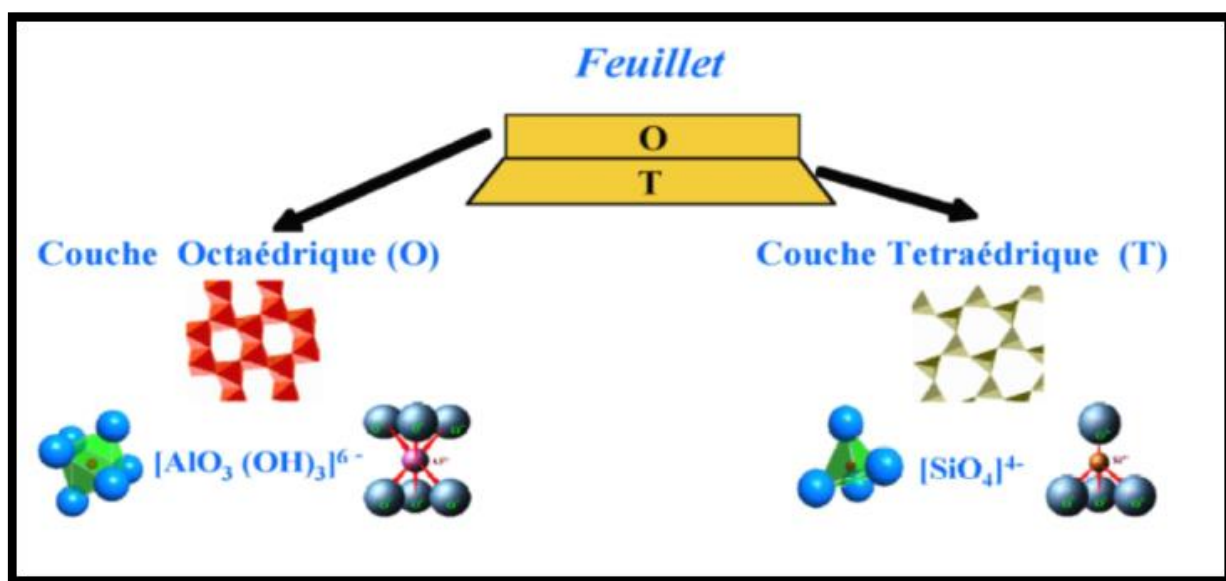


Figure II.4: Schéma de la structure d'un feuillet d'argile (couches tétraédriques et octaédriques) (Amraoui, 2018).

➤ **La superposition des couches tétraédriques et octaédriques**

Crée un feuillet élémentaire distinct, généralement séparé par un espace interfoliaire. Cet espace interfoliaire peut être vide, ou bien contenir des cations alcalins ou alcalino-terreux

ainsi que des molécules d'eau. Ces cations ont la capacité de quitter aisément l'espace interfoliaire et d'être substitués par d'autres cations (Bergaya et al, 2006).

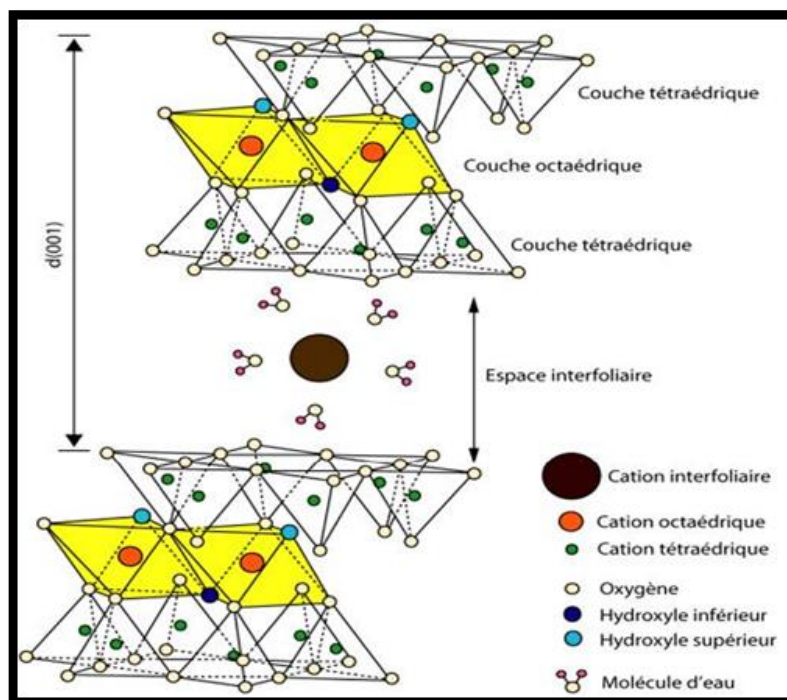


Figure II.5: Schéma de la structure de la montmorillonite (Abakar, 2018).

II.2.5.3 Propriétés des argiles

Les minéraux argileux présentent plusieurs caractéristiques majeures : leur morphologie et leur surface spécifique, leur capacité d'adsorption d'eau et de gonflement, et leurs multiples possibilités d'échanges ioniques.

➤ Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique d'une argile provient de la substitution isomorphique des atomes d'aluminium de la couche octaédrique par des atomes de Mg^{2+} et Fe^{3+} , et de la substitution de Si^{4+} par Al^{3+} dans la couche tétraédrique. Ces substitutions entraînent un déficit en charge du feuillet, qui est réduit par la présence des cations compensateurs. Les feuillets sont faiblement liés entre eux et encore plus en présence de molécules d'eau ce qui rend possible l'échange entre les cations compensateurs interfoliaires ou superficiels et les cations des solutions mises en contact avec l'argile, ces actions sont appelés « cations échangeables » (Belaidi, 2010).

➤ **Capacité de gonflement**

Le gonflement d'une argile résulte de l'intercalation de molécules d'eau entre les feuillets. Lorsque la distance entre les feuillets est supérieure à 3Å (taille de la molécule d'eau), l'eau a accès. L'eau affaiblit les forces d'attraction entre les feuillets, ce qui donne aux feuillets d'argile une tendance à s'écarter les uns des autres en augmentant l'espace interfoliaire et provoque ainsi le phénomène de gonflement (**Belaidi, 2010**).

➤ **Colloïdalité**

Cette propriété est très importante pour le processus de purification des argiles. Elle résulte de la présence de charges négatives à la surface de chaque grain d'argile. Le caractère colloïdal se manifeste par le recouvrement de chaque grain d'argile par une double couche d'ions hydrosolubles de charges opposées (**Amiri, 2011**).

II.2.5.4 Avantages du traitement par l'argile

➤ **Capacité d'adsorption**

Grâce à leur surface spécifique importante, les argiles activées peuvent adsorber efficacement divers contaminants, tels que les produits de dégradation polaires, les acides, les colorants et les impuretés métalliques (**Zhu et al, 2009**).

➤ **Coût réduit**

Le recours aux argiles est généralement plus abordable que d'autres techniques de purification comme la distillation ou les traitements chimiques sophistiqués, en particulier pour le traitement de grandes quantités d'huile (**Hami et al, 2023**).

➤ **Facilité de mise en œuvre**

Les procédures d'adsorption employant des argiles sont généralement aisées à appliquer et peuvent fréquemment être intégrées dans les systèmes actuels de traitement des huiles (**Bendou, 2009**).

➤ **Sécurité et compatibilité**

Les argiles, particulièrement celles qui sont naturellement activées telles que la terre de Fuller, sont généralement non toxiques et chimiquement neutres, ce qui permet leur utilisation avec diverses huiles (**Le Ray, 2016**).

➤ **Possibilité de régénération**

Les argiles peuvent être régénérées par des traitements thermiques ou chimiques, ce qui permet leur réutilisation et réduit l'ensemble des coûts du processus (Zhu et al, 2009).

II.3 Etude thermodynamique de la réaction de transestérification

L'étude thermodynamique permet d'évaluer l'effet de la température sur la réaction de transestérification des huiles alimentaires usagées en biodiesel. Elle fournit des informations sur la faisabilité de la réaction, les échanges énergétiques ainsi que les variations de l'ordre moléculaire au cours du procédé. Les principaux paramètres thermodynamiques étudiés sont l'enthalpie standard (ΔH°), l'entropie standard (ΔS°) et l'énergie libre de Gibbs (ΔG°) (Smith et al, 2005).

➤ **Equation de Van't Hoff**

$$\ln(K) = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta S}{R} \quad (\text{II.1})$$

Où :

K : constante d'équilibre ;

T : température absolue (K) ;

R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

Le tracé de $\ln(K)$ en fonction de $\frac{1}{T}$ permet d'obtenir une droite dont :

- La pente (a) est égale à $-\frac{\Delta H}{R}$
- L'ordonnée à l'origine (b) est égale à $\frac{\Delta S}{R}$

➤ **Paramètres thermodynamiques**

- ΔH° (enthalpie standard) : indique le caractère endothermique ou exothermique de la réaction.
- ΔS° (entropie standard) : renseigne sur la variation du désordre moléculaire du système.
- ΔG° (énergie libre de Gibbs) : permet d'évaluer la spontanéité de la réaction selon :

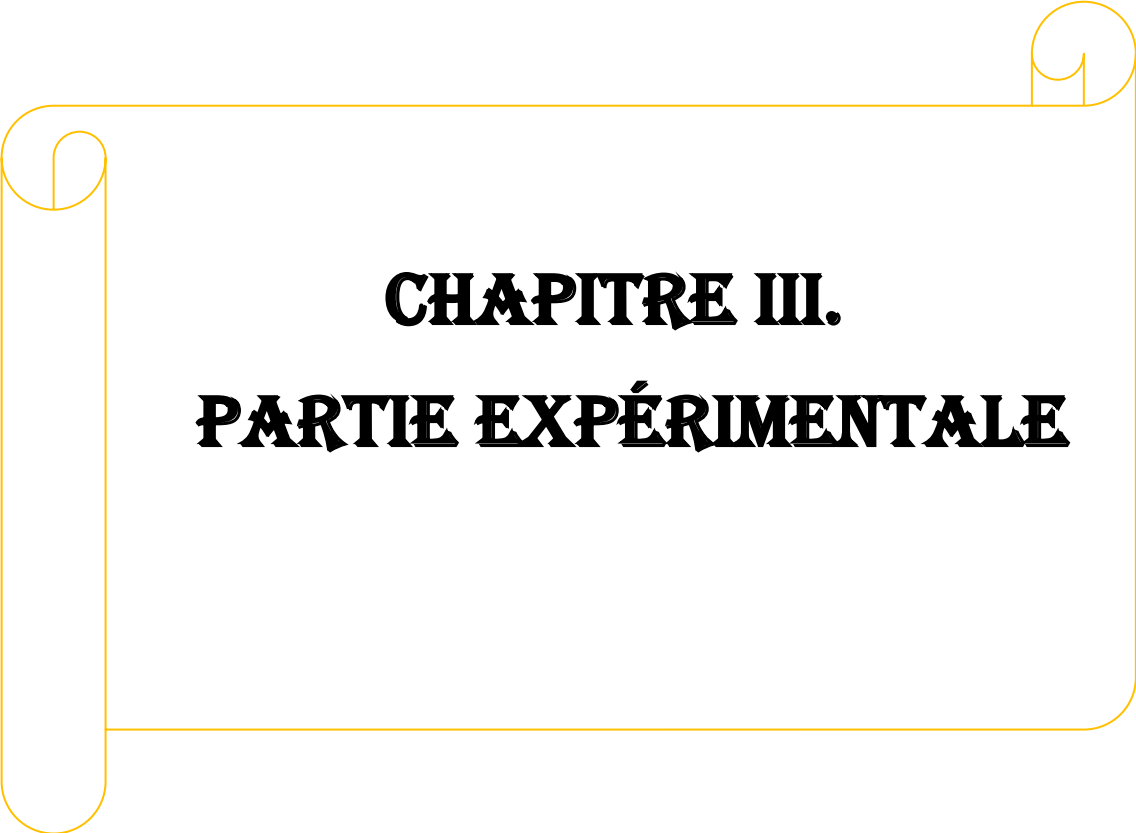
Si $\Delta G^\circ < 0 \rightarrow$ réaction spontanée

Si $\Delta H^\circ > 0 \rightarrow$ réaction endothermique

Si $\Delta S^\circ > 0 \rightarrow$ augmentation du désordre moléculaire (Atkins & Paula, 2014).

➤ **Importance de l'étude thermodynamique**

L'étude thermodynamique permet d'évaluer l'influence de la température sur la réaction de transestérification, de déterminer son caractère énergétique et sa spontanéité, ainsi que d'optimiser les conditions opératoires afin d'améliorer le rendement en biodiesel (Atabani, et al, 2012).

A decorative border in a light orange color, resembling a scroll. It features a vertical strip on the left side and a horizontal strip at the top, both with rounded ends and small loops at the corners, framing the central text.

CHAPITRE III.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

III.1 Matériels et produits chimiques utilisés

Tableau III.1: Les produits et les matériels utilisés.

Matériels	Produits chimiques
- Eprouvette graduée - Bêchers - Ampoule à décanter - Ballon tricol de 250 mL - Barreau magnétique - Entonnoir - Papier filtre - Spatule - Verre de montre - Balance électronique - Thermomètre - Pycnomètre - Four de calcination - Plaque chauffante avec agitation - Étuve - pompe à vide - Centrifugeuse - Tamis	- Méthanol (CH_3OH) - Éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) - Hydroxyde de potassium (KOH) - Hydroxyde de sodium (NaOH) - Acide chlorhydrique (HCl) - Nitrate d'argent (AgNO_3) - Phénolphthaléine ($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$) - Nitrate de calcium ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) - Oxyde de calcium (CaO) - Eau distillée - Huile usagée

III.2 Matières premières utilisées

III.2.1 Huile usagée

L'huile utilisée dans cette étude est une huile de friture usagée. Elle a été récupérée après plusieurs cycles de cuisson.



Figure III.1: Huile de friture.

III.2.2 Préparation de l'huile usagée

III.2.2.1 Filtration

L'huile de friture usagée a été filtrée à l'aide d'une pompe à vide (erlenmeyer, entonnoir et papier filtre) pour éliminer les impuretés.



Figure III.2: Huile de friture usagée avant et après filtration.

III.2.2.2 Centrifugation

Une centrifugation optionnelle a été réalisée à une vitesse de 3000 à 5000 tr/min pendant 10 à 15 minutes, afin d'améliorer la séparation des particules fines en suspension.

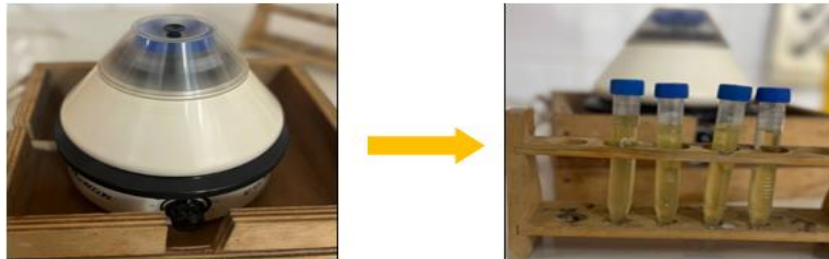


Figure III.3: La centrifugation d'huile.

III.2.2.3 Déshydratation

L'huile filtrée a été chauffée entre 110 et 120 °C pendant 60 min afin d'éliminer les traces d'eau susceptibles de provoquer des réactions de saponification pendant la transestérification et de diminuer le rendement en biodiesel. (Lam et al, 2010).

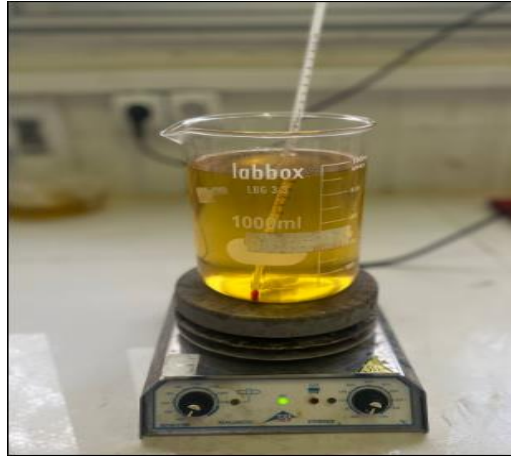


Figure III.4: Huile après déshydratation.

III.2.3 Caractérisation de l'huile usagée

III.2.3.1 Masse volumique

La masse volumique (ρ) d'un liquide est définie comme le rapport de sa masse sur son volume, à une température donnée (généralement 20 °C).

$$\rho = m/v \quad (\text{III.1})$$

Où:

ρ = masse volumique (g/cm³)

m = masse du liquide (g)

V = volume du liquide (cm³)

➤ Procédure expérimentale

La masse volumique de l'huile usagée a été déterminée à l'aide d'un pycnomètre selon la procédure suivante (Knothe et al, 2010) :

- Le pycnomètre a été soigneusement nettoyé et séché ;
- Le pycnomètre vide a été pesé et la masse obtenue est notée m_0 ;

- Le pycnomètre a été rempli avec de l'eau distillée maintenue à 20 °C ;
- L'extérieur a été essuyé, puis l'ensemble a été pesé et la masse est notée m_1 ;
- Le pycnomètre a ensuite été vidé, séché, puis rempli avec l'huile à analyser ;
- L'échantillon d'huile a été maintenu à 20 °C dans un bain thermostaté ;
- Le pycnomètre rempli d'huile a été pesé et la masse obtenue est notée m_2 .

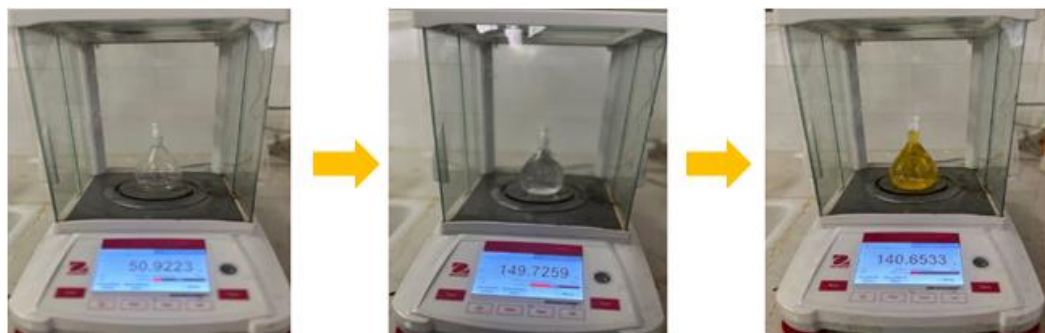


Figure III.5: Mesure de la masse volumique.

III.2.3.2 Indice d'acidité

L'indice d'acidité correspond à la quantité de bases nécessaires pour neutraliser les acides libres présents dans l'huile. Il est déterminé par titrage des acides gras libres à l'aide d'une solution de KOH.

➤ Procédure expérimentale

Une masse de 1 à 2 g d'huile a été pesée dans un erlenmeyer. Ensuite, 50 mL du mélange de solvants ont été ajoutés afin de dissoudre l'échantillon. Le mélange a été légèrement chauffé si nécessaire. Puis, 2 à 3 gouttes de phénolphthaléine ont été ajoutées comme indicateur. Le titrage a été effectué avec une solution de KOH jusqu'à l'apparition d'une coloration rose persistante pendant environ 30 secondes (**Knothe et al, 2010**).

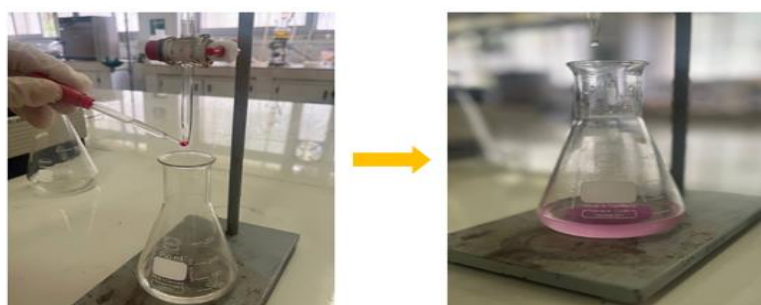


Figure III.6: Dosage de l'indice d'acidité de l'huile par titrage.

III.3 Analyse chimique de l'argile par fluorescence des rayons X (XRF)

La composition chimique élémentaire de l'échantillon d'argile a été déterminée par spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF). Cette technique permet d'identifier et de quantifier les principaux oxydes présents dans le matériau en analysant le rayonnement fluorescent émis par les éléments chimiques après excitation par une source de rayons X (Jenkins et al, 1995).

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre de fluorescence X PANalytical Axios (voir Figure III.7). Les échantillons ont été préalablement séchés, broyés puis homogénéisés avant l'analyse. Les résultats sont exprimés en pourcentage massique des oxydes majeurs (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O , CaO , MgO , Na_2O , TiO_2 , etc.) ainsi qu'en perte au feu (LOI) (Murray, 2007).



Figure III.7: Spectromètre de fluorescence X PANalytical Axios (Jenkins et al, 1995).

III.4 Argile

Ce mode opératoire est utilisé pour purifier et activer l'argile, afin d'éliminer les impuretés et d'améliorer ses propriétés catalytiques :

III.4.1 Préparation de l'argile

L'argile provenant de la région d'Azzaba a été choisie en raison de ses propriétés adsorbantes et de son potentiel catalytique dans la production du biodiesel.



Figure III.8: Argile d'Azzaba.

- l'argile a été broyée ;



Figure III.9: Broyage d'argile.

- A l'aide d'un tamis, l'argile a été tamisée afin d'obtenir une poudre fine d'une granulométrie comprise entre 125 et 250 μm ;



Figure III.10: Tamisage d'argile.

- Placer l'argile tamisée dans un seau ou un récipient propre et sec.



Figure III.11: Argile prête à l'activation.

III.4.2 Activation chimique

- Préparer une solution d'acide chlorhydrique (HCl) à une concentration de 1 M ;
- Peser 30 g d'argile ;
- L'argile est introduite dans un montage à reflux puis une solution d'acide est ajoutée ; avant de chauffer le mélange à 80 °C sous agitation ;
- Refroidissement puis filtration du mélange.

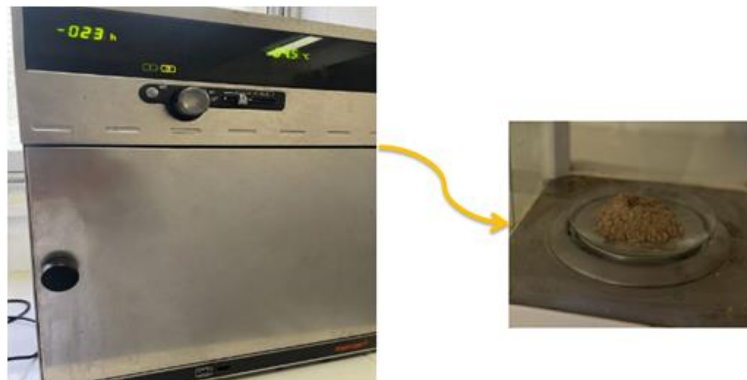


Figure III.12: Activation d'argile.

- Lavage de l'argile à l'eau distillée jusqu'à neutralisation complétée.

**Figure III.13:** Avant et après lavage.

- Séchage de l'argile activée dans une étuve à 110 °C pendant 24 heures pour éliminer toute humidité résiduelle (Ravichandran & Sivasankar, 1997).

**Figure III.14:** Séchage d'argile.

III.4.3 Imprégnation de l'argile

- Une solution de nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ de concentration 1 M est préparée en dissolvant 8,85 g de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ dans 100 mL d'eau distillée ;
- 15 g d'argile activée sont pesés puis introduits dans la solution préparée dans un bécher ;
- Le mélange est agité à température ambiante pendant 12 heures afin d'assurer une bonne imprégnation des ions calcium sur le support ;
- La suspension est ensuite laissée au repos pendant 2 à 3 heures ;
- Le solide est récupéré par filtration puis séché à 110 °C pendant 24 heures dans une étuve ;

- L'échantillon sec est ensuite placé dans un creuset et soumis à une calcination jusqu'à une température finale de 700 °C pendant 4 heures ; afin de favoriser la décomposition du nitrate de calcium en oxyde de calcium actif, utilisé comme phase catalytique.
- Après refroidissement dans un dessiccateur, le catalyseur CaO/Argile est obtenu et conservé pour utilisation (Campbell, 2001 ; Delanna, 1995).

Équation chimique mal écrite et il faut numéroter :

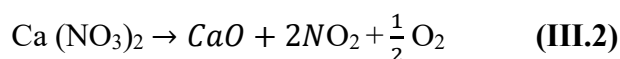


Figure III.15: Les étapes d'imprégnation.

III.5 Etude des catalyseurs utilisés dans la transestérification

III.5.1 Production de biodiesel en utilisant des catalyseurs homogènes

La production de biodiesel à partir des huiles végétales usagées a été réalisée par la réaction de transestérification en utilisant des catalyseurs homogènes basiques. Dans cette étude, deux catalyseurs ont été employés, à savoir NaOH et KOH, afin d'évaluer leur efficacité dans les mêmes conditions opératoires. Différents paramètres expérimentaux, tels que la nature de l'alcool utilisé, la température de réaction, la quantité du catalyseur ainsi que le rapport alcool/huile, ont été étudiés afin de déterminer les conditions optimales de production du biodiesel (Ma & Hanna, 1999).

➤ Etapes de la production de biodiesel

- Préparer 25 ml du méthanol dans un bécher avec 1g du catalyseur (KOH ou NaOH) ;
- Introduire 100 mL d'huile chauffée dans le ballon ;
- Ajouter la solution méthanol-catalyseur sous agitation pendant 2 heures, la réaction de transestérification a été réalisée à différentes températures (40,50 et 60°C).



Figure III.16: Montage de la réaction de transestérification (KOH/NaOH).

- Verser le mélange réactionnel dans une ampoule à décanter, Laisser reposer pendant 24 heures ;
- Après décantation, deux phases ont été obtenues.
- Phase supérieure : biodiesel
- Phase inférieure : glycérol et impuretés



Figure III.17: Schéma de l'échantillon après 24H.

- Séparer soigneusement les deux phases ;
- Après séparation, le biodiesel a été récupéré puis lavé avec de l'eau distillée tiède ($\approx 50\text{ }^{\circ}\text{C}$) agiter doucement et laisser décanter ;
- Répéter l'opération de lavage 2 à 3 fois jusqu'à clarification de l'eau.

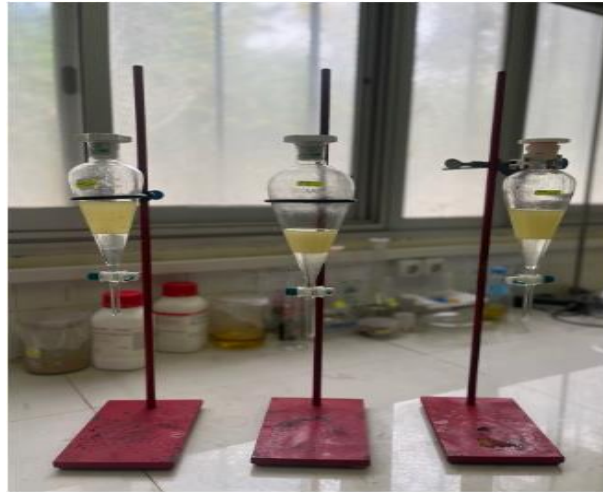


Figure III.18: Lavage du biodiesel.

- Chauffer le biodiesel à 100 °C pendant 10 à 15 minutes afin d'éliminer l'eau résiduelle.



Figure III.19: Biodiesel dans l'étuve.

III.5.2 Production de biodiesel en utilisant des catalyseurs hétérogènes

Les catalyseurs hétérogènes sont largement utilisés dans la production du biodiesel grâce à leur facilité de séparation et de réutilisation. Parmi eux, l'oxyde de calcium (CaO) présente une bonne activité catalytique pour la réaction de transestérification des huiles usagées, tout en réduisant les étapes de purification du biodiesel (Boey et al, 2011).

➤ Etapes de production du biodiesel

- Le CaO est soit calciné à une température comprise entre 700 et 800 °C pendant 2 heures ;

- Dans un bécher, 25 ml de méthanol sont mélangés avec 3 g de CaO préalablement calciné. Le mélange est ensuite agité à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 15 minutes ;
- Chauffer l'huile prétraitée jusqu'à atteindre une température de 60 à 65 °C ;
- Ajouter progressivement le mélange méthanol-CaO à l'huile chauffée sous agitation continue et forte pendant 2 à 3 heures, avec maintien de la température de réaction entre 60 et 65 °C.



Figure III.20: Montage de la réaction de transestérification (CaO).

- Après la réaction, filtrer le mélange afin de récupérer le catalyseur solide (CaO) ;
- Transférer le filtrat dans une ampoule à décanter, laisser reposer pendant 24 heures pour permettre la séparation des phases.



Figure III.21: La séparation de l'échantillon après 24H.

- Séparer soigneusement la phase biodiesel, a ensuite lavée avec de l'eau distillée tiède ($\approx 50\text{ }^{\circ}\text{C}$) agiter doucement et laisser décanter ;
- Répéter l'opération de lavage 2 à 3 fois jusqu'à clarification de l'eau.

**Figure III.22:** Lavage de biodiesel.

- Après le lavage, le biodiesel a été chauffé environ $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 10 à 15 minutes afin d'éliminer les traces d'eau résiduelles.

III.5.3 Production de biodiesel en utilisant un système catalytique mixte à base de Ca/Argile et de KOH

Afin d'évaluer l'effet combiné d'un catalyseur hétérogène (Ca/Argile) et d'un catalyseur homogène (KOH), plusieurs essais ont été réalisés en faisant varier les quantités des deux catalyseurs tout en maintenant les autres paramètres opératoires constants.

Tableau III.2: Quantités d'argile et de KOH utilisées dans les différents essais.

Essai	Ca/Argile (g)	KOH (g)
E1	3	0,7
E2	0,5	1

➤ **Etapes de la production de biodiesel**

Après la préparation des mélanges catalytiques, la réaction de transestérification a été réalisée selon le protocole décrit précédemment. Les principales étapes de production du biodiesel sont illustrées dans les figures suivantes :

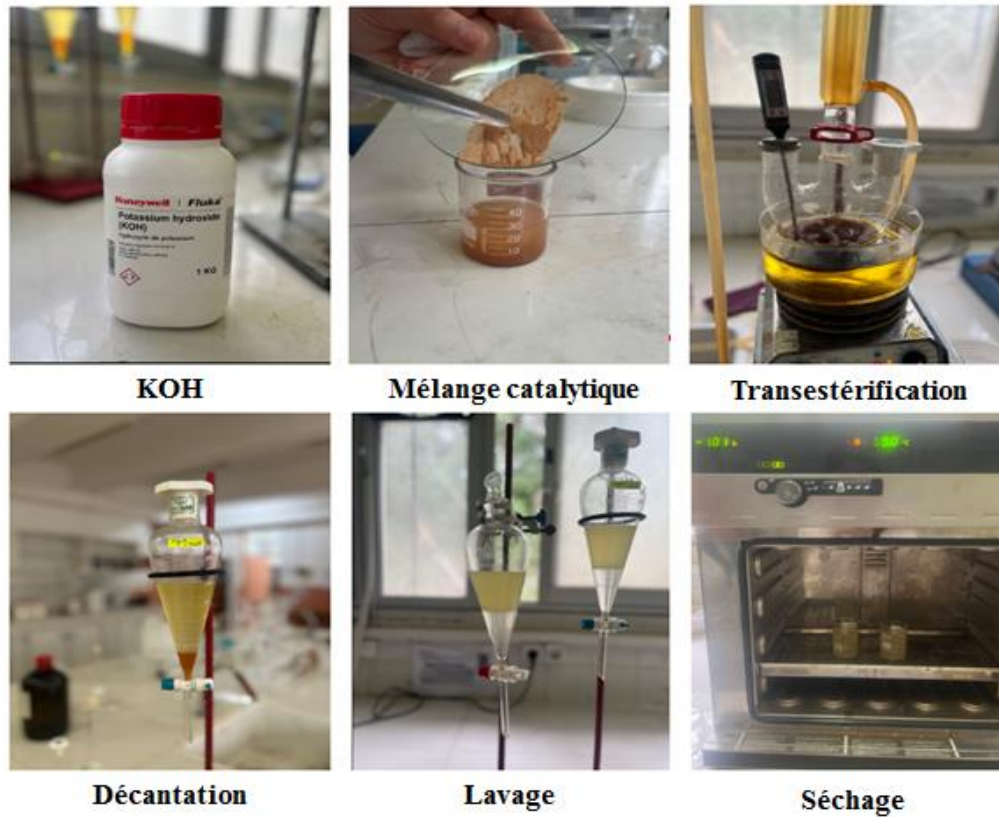
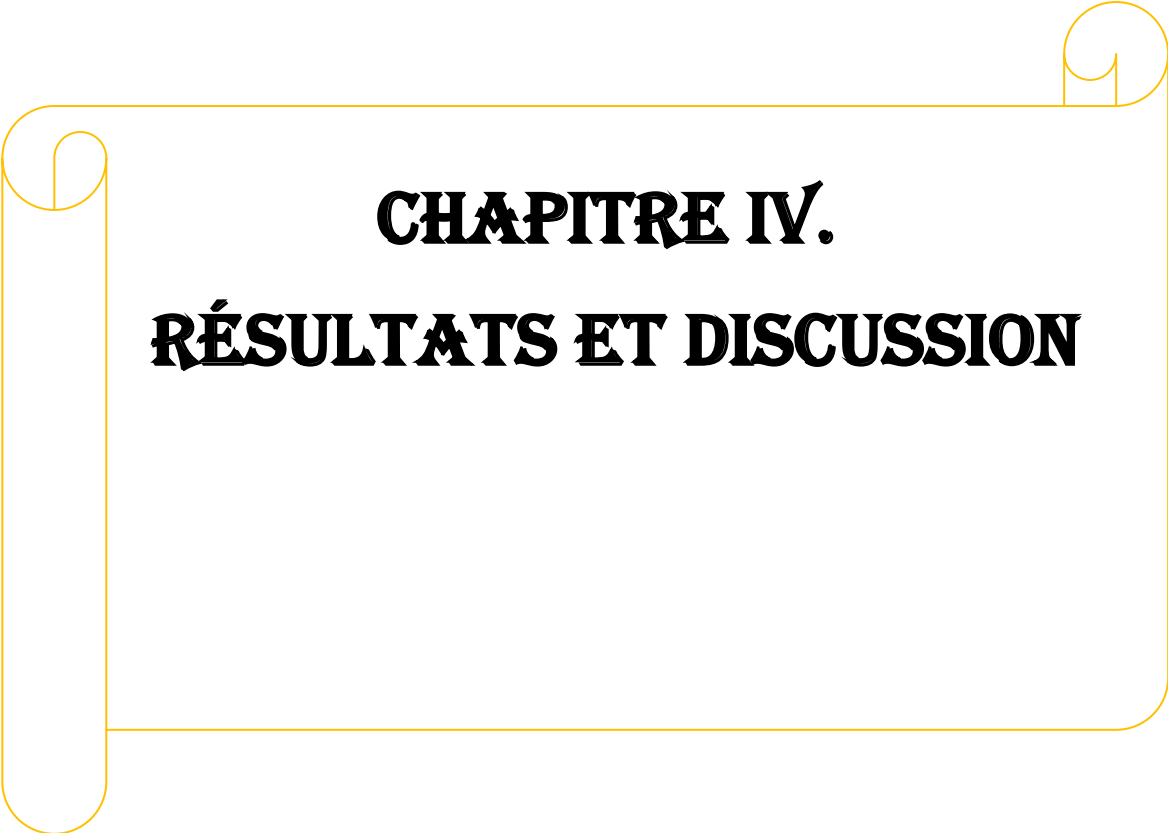


Figure III.23: Schéma des étapes expérimentales.

III.6 Caractérisation du biodiesel obtenu

Après la production du biodiesel à partir d'huile alimentaire usagée par réaction de transestérification, plusieurs propriétés physicochimiques ont été déterminées afin d'évaluer la qualité du produit obtenu de l'échantillon E₁. Les paramètres analysés comprennent la masse volumique à 15 °C, la viscosité cinématique à 40 °C, l'indice d'acidité, le point d'éclair, l'indice de cétane ainsi que la teneur en eau. Les méthodes d'analyse ont été réalisées conformément aux normes applicables aux biocarburants.

A decorative border in a light orange color, resembling a scroll. It starts with a small loop at the top right, goes down, then left, then down again, ending in a larger loop at the bottom left.

CHAPITRE IV.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

IV.1 Caractérisation de l'huile usagée

IV.1.1 Masse volumique de l'huile

Tableau IV.1: Valeur de la masse volumique de l'huile de friture usagée.

Paramètre	Valeur mesurée
Masse volumique à 20°C	0,90 g/cm ³

La masse volumique constitue un indicateur important pour la caractérisation des huiles utilisées dans la production du biodiesel. La valeur obtenue est de 0,90 g/cm³ en accord avec celles rapportées dans la littérature pour les huiles végétales usagées, qui se situent généralement entre 0,90 et 0,93 g/cm³ à température ambiante (**Demibras, 2008**).

L'utilisation répétée de l'huile lors des opérations de friture peut entraîner des modifications de sa composition chimique. Sous l'effet des températures élevées, des réactions d'oxydation, d'hydrolyse et de polymérisation se produisent, conduisant à la formation de nouveaux composés qui peuvent légèrement augmenter la masse volumique de l'huile par rapport à une huile vierge. Ces transformations chimiques affectent également les propriétés physicochimiques des huiles usagées destinées à la production de biodiesel (**Gupta, 2005 ; Wassef & Nawar, 1996**).

IV.1.2 Indice d'acidité

Tableau IV.2: Valeur de l'indice d'acidité de l'huile de friture usagée.

Paramètre	Valeur mesurée
Indice d'acidité (mg KOH/g)	1,86

L'indice d'acide obtenu est de 1,86 mg KOH/g (**voir Tableau IV.2**). Cette valeur est comparable à celles rapportées dans la littérature pour les huiles de friture usagées, généralement comprises entre 1 et 10 mg KOH/g selon l'origine de l'huile et le nombre de cycles de friture. Cette valeur indique la présence d'acides gras libres formés principalement

par les réactions d'hydrolyse et d'oxydation qui se produisent lors des chauffages répétés de l'huile. La présence de ces acides gras libres peut favoriser la formation de savons lors de la transestérification, ce qui peut affecter le rendement en biodiesel (Choe & Min, 2007).

IV.2 Production du biodiesel avec les catalyseurs homogènes

IV.2.1 Effet de la température sur le rendement avec KOH

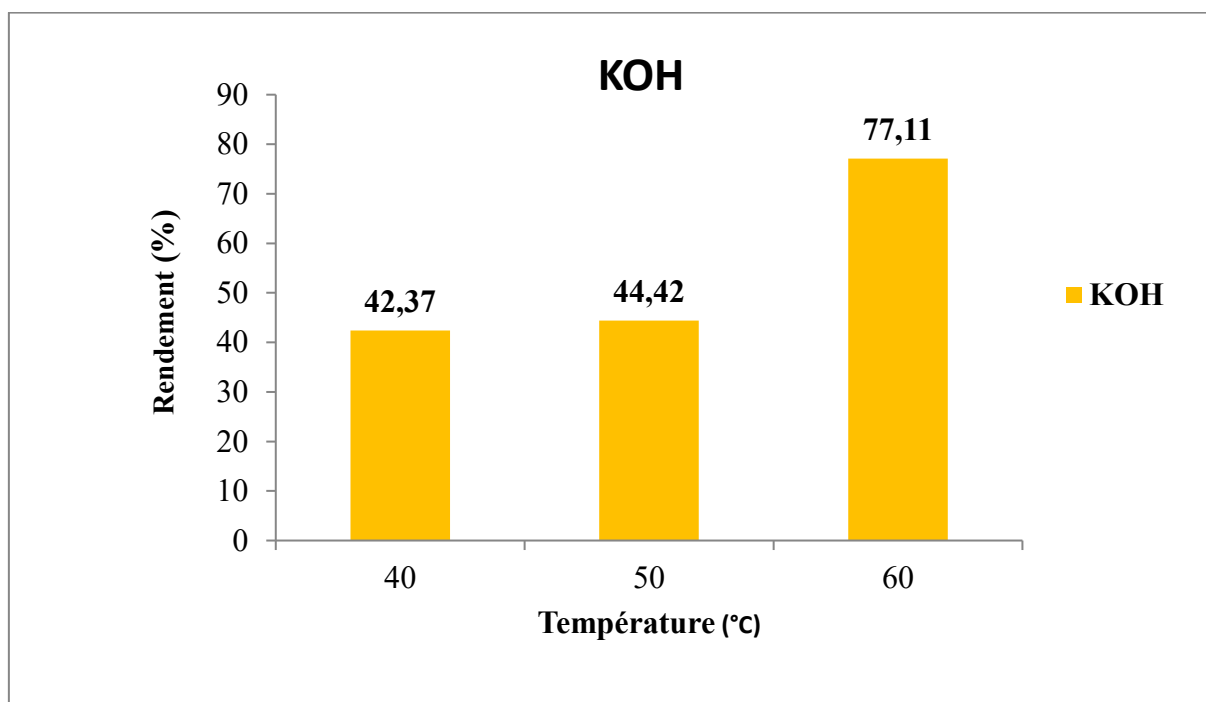


Figure IV. 1: Effet de la température de réaction sur le rendement en biodiesel avec KOH.

La figure IV.1 présente l'effet de la température sur le rendement en biodiesel obtenu en présence du catalyseur KOH. Les résultats montrent que le rendement augmente avec l'élévation de la température, passant de 42,37 % à 40 °C à 44,42 % à 50 °C, puis atteignant 77,11 % à 60 °C. Une faible augmentation est observée entre 40 et 50 °C, tandis qu'une amélioration importante apparaît à 60 °C. Cette augmentation peut être attribuée à l'accélération de la vitesse de la réaction de transestérification et à l'amélioration du transfert de matière entre l'huile et le méthanol. En effet, l'élévation de la température favorise les collisions entre les molécules réactives et améliore leur miscibilité, ce qui conduit à une conversion plus importante des triglycérides en biodiesel. Parmi les températures testées, 60 °C a permis d'obtenir le rendement le plus élevé et apparaît ainsi comme la température optimale (Freedman et al, 1986).

IV.2.2 Effet de la température sur le rendement avec NaOH

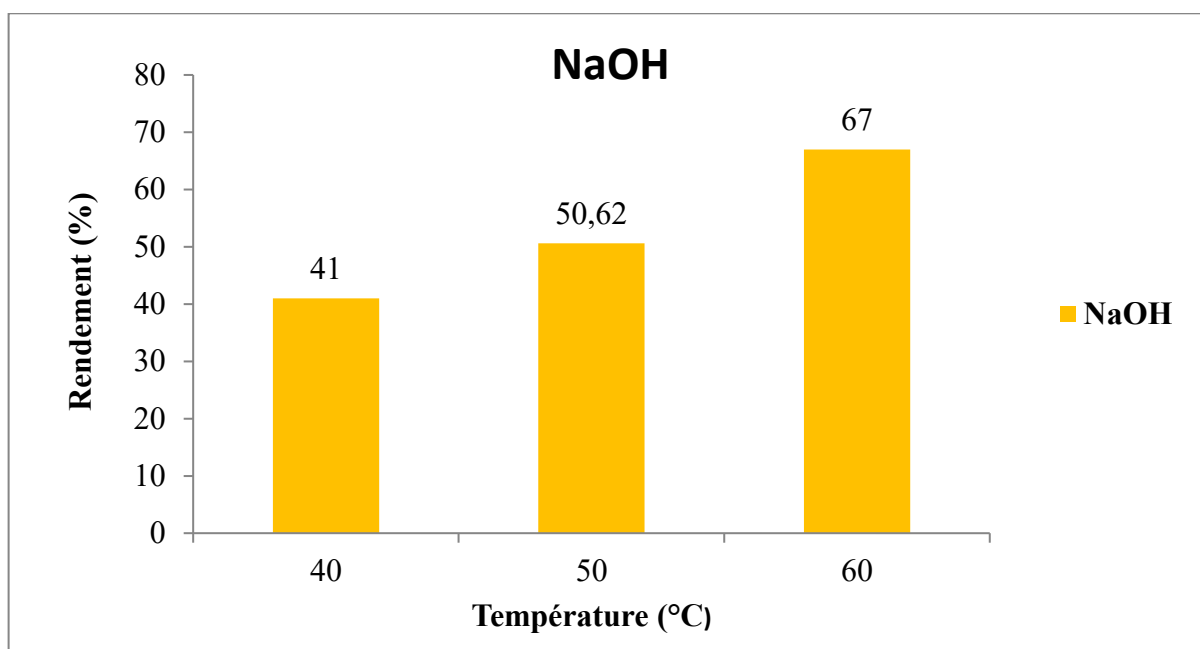


Figure IV.2: Effet de la température de réaction sur le rendement en biodiesel avec NaOH.

Selon les résultats exposés dans la Figure IV.2, le rendement de la réaction de transestérification augmente avec l'augmentation de la température. Il passe de 41 % à 40 °C, à 50,62 % à 50 °C, pour atteindre sa valeur maximale de 67 % à 60 °C. Cette évolution s'explique par l'amélioration de la cinétique réactionnelle et l'augmentation de la fréquence des collisions entre les réactifs à des températures plus élevées.

IV.2.3 Comparaison des performances des catalyseurs KOH/NaOH

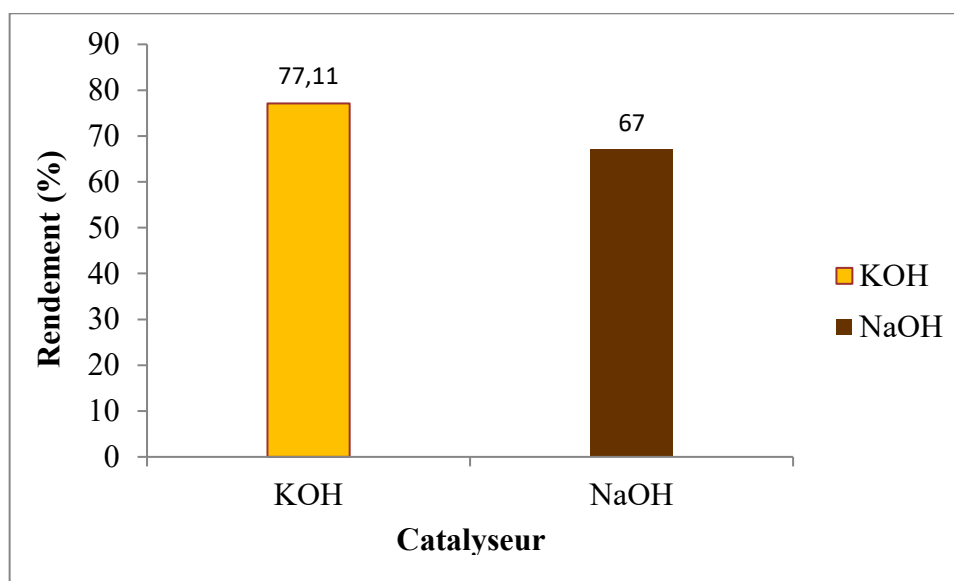


Figure IV. 3: Comparaison des rendements en biodiesel entre KOH et NaOH.

D'après les résultats montrent que la température optimale de réaction est de 60 °C dans les deux cas. Cependant, le catalyseur KOH présente des rendements légèrement plus élevés que le NaOH dans les mêmes conditions expérimentales, ce qui peut être attribué à sa meilleure solubilité et à une efficacité catalytique plus importante dans le milieu réactionnel. Des observations similaires ont été rapportées par **Ma et Hanna (1999)** ainsi que par **Knothe et al, (2010)**, qui indiquent que les catalyseurs alcalins homogènes sont les plus efficaces pour la production de biodiesel

IV.3 Production du biodiesel avec le catalyseur hétérogène

IV.3.1 Effet de la température sur le rendement avec CaO

Les résultats obtenus lors de la réaction de transestérification en présence du catalyseur CaO sont présentés dans le tableau IV.3:

Tableau IV.3: Effet de la température sur la réaction en présence du catalyseur CaO.

Température (°C)	Observation
40	Formation de savon
50	Formation de savon
60	Biodiesel

Dans le cas du catalyseur CaO, les résultats montrent que la réaction de transestérification réalisée à 40 °C et 50 °C a conduit principalement à la formation de savon, ce qui indique la présence d'une réaction de saponification. Cette saponification est probablement due à la présence d'acides gras libres dans l'huile usagée, qui réagissent avec le catalyseur basique CaO. En revanche, à 60 °C, la réaction de transestérification a été favorisée, permettant l'obtention d'un rendement en biodiesel de 35 %. Cette amélioration peut s'expliquer par une meilleure activation du catalyseur ainsi que par une cinétique réactionnelle plus efficace à cette température (**Kouzu & Hidaka, 2012**).

IV.4 Composition chimique et interprétation des principaux oxydes de l'argile déterminées par XRF

Les résultats de l'analyse XRF présentés dans le tableau IV.4 montrent que l'argile d'Azzaba est principalement constituée de silice et d'alumine, ce qui confirme sa nature aluminosilicatée et suggère son potentiel en tant que support catalytique dans la production du biodiesel.

Tableau IV.4: Composition et interprétation des résultats d'argile d'Azzaba (**Murray, 2007**).

Composé	Pourcentage	Interprétation
SiO₂ (dioxyde de silicium)	52%	La silice constitue le composant majoritaire de l'échantillon. Cette teneur élevée indique une structure silicatée importante et suggère la présence de quartz associé à la fraction argileuse. Elle contribue à la stabilité thermique et à la résistance mécanique du matériau.
Al₂O₃ (oxyde d'aluminium)	18%	La teneur significative en alumine confirme la nature aluminosilicatée de l'argile. L'aluminium participe à la structure cristalline des minéraux argileux et améliore leur stabilité thermique.
Fe₂O₃ (oxyde de fer)	9%	La présence relativement élevée de fer indique l'existence d'oxydes ou d'hydroxydes ferriques, ou encore son intégration dans la structure des minéraux argileux. Cette teneur peut influencer la coloration rougeâtre ou brunâtre après traitement thermique.
K₂O (oxyde de potassium)	3%	La teneur en potassium est caractéristique de la présence d'illite, un minéral argileux dont la structure contient des ions potassium dans les espaces interfoliaires.
MgO (oxyde de magnésium)	1,5%	Cette teneur traduit la présence de minéraux magnésiens en faible proportion. Le magnésium peut contribuer à certaines propriétés physicochimiques de l'argile.
CaO (oxyde de calcium)	5%	La présence de calcium suggère l'existence de phases carbonatées telles que la calcite ou la dolomite, ou encore de feldspaths calciques associés à la fraction argileuse.
Na₂O (oxyde des sodium)	0,2%	La faible teneur en sodium indique une faible proportion de minéraux sodiques dans l'échantillon.
TiO₂ (oxyde de titane)	1,2%	Cette teneur est généralement associée à la présence de minéraux accessoires tels que le rutile ou l'ilménite.
ZrO₂ (oxyde de zirconium)	0,1%	La présence de zirconium est liée à des traces de zircon, minéral accessoire fréquent dans les sédiments détritiques
Paf (Perte au feu)	10%	La perte au feu reflète principalement la déshydroxylation des minéraux argileux et la décomposition des carbonates lors du chauffage, confirmant la présence d'eau structurale et de phases carbonatées.

IV.5 Production du biodiesel avec le système Ca/Argile+KOH

IV.5.1 Influence de la composition du système Ca/Argile+KOH sur le rendement en biodiesel

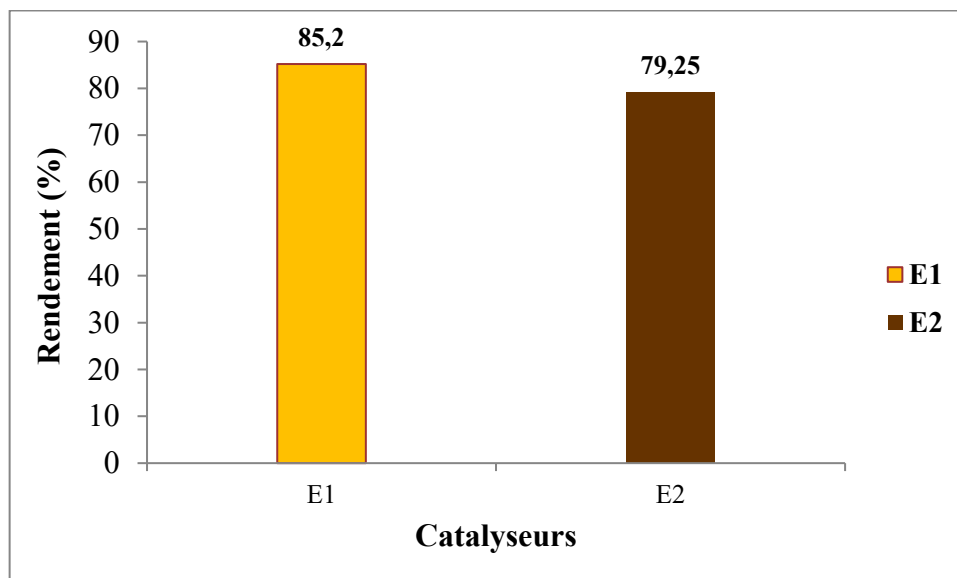


Figure IV.4: Influence de la composition du système Ca/Argile+KOH sur le rendement en biodiesel.

Il ressort des résultats présentés dans la figure IV.4 et obtenus à 60 °C que la proportion entre le Ca/Argile et le KOH influence significativement le rendement de la réaction de transestérification. Une amélioration du rendement a été observée lorsque la quantité de Ca/Argile est supérieure à celle du KOH. Ce comportement peut être attribué au rôle du support Ca/Argile, qui favorise la dispersion des espèces actives et augmente le nombre de sites réactionnels disponibles, améliorant ainsi l'efficacité catalytique du système. L'amélioration du rendement peut également être liée à l'augmentation de la surface spécifique du système catalytique supporté, favorisant ainsi le transfert de matière entre les réactifs et les sites actifs. Le support Ca/Argile assure une meilleure dispersion du KOH, ce qui augmente l'accessibilité des espèces actives et limite leur agglomération. De plus, l'augmentation du nombre de sites basiques disponibles favorise la conversion des triglycérides en esters méthyliques, conduisant à une amélioration des performances catalytiques du système Ca/Argile+KOH (Lam et al, 2010).

Ces résultats soulignent l'importance de l'optimisation de la composition du catalyseur afin d'obtenir de meilleures performances lors de la réaction de transestérification.

IV.6 Comparaison globale des performances des catalyseurs étudiés

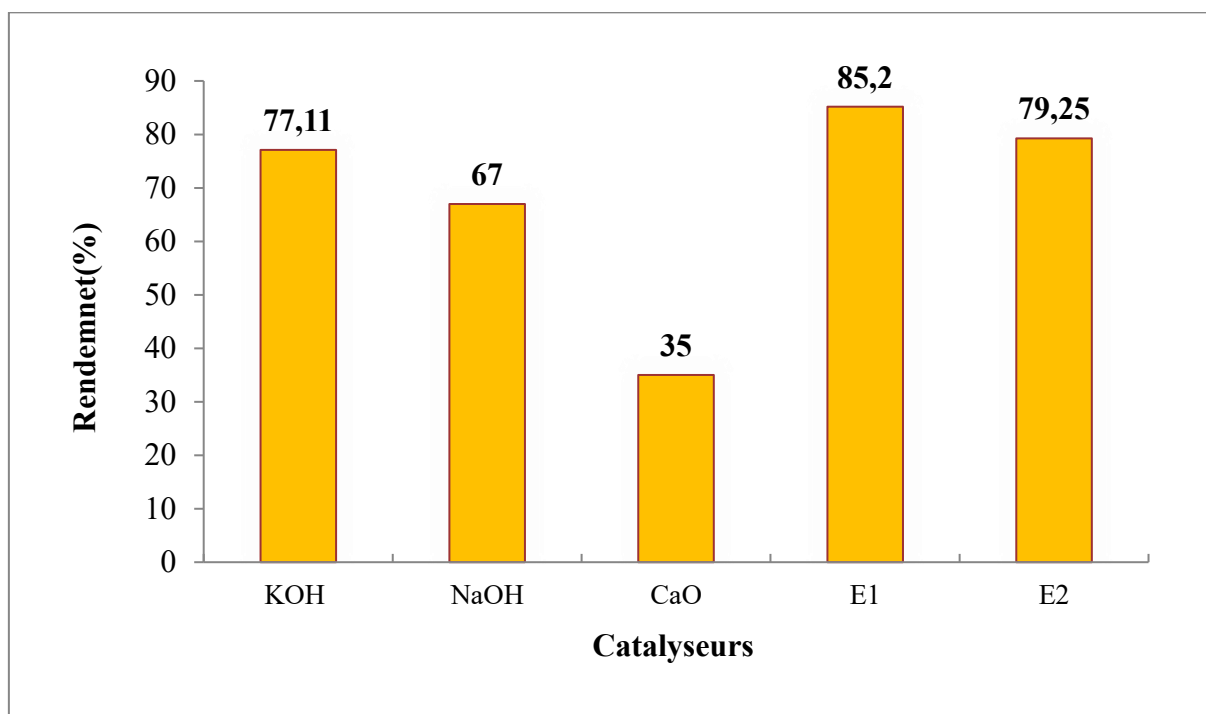


Figure IV.5: Comparaison globale des rendements obtenus avec les différents catalyseurs étudiés.

Les résultats de la comparaison globale des différents catalyseurs montrent des différences significatives en termes de rendement de la réaction de transestérification. Il apparaît que les catalyseurs solides supportés présentent généralement de meilleures performances par rapport aux catalyseurs homogènes.

En particulier, le système Ca/Argile+KOH donne les meilleurs résultats, ce qui met en évidence l'importance du support dans l'amélioration de l'activité catalytique. Les catalyseurs KOH et NaOH présentent des rendements intermédiaires, tandis que le CaO montre une efficacité plus limitée en raison de la formation de savon dans certaines conditions, ce qui peut réduire le rendement en biodiesel.

Ainsi, cette comparaison confirme que la nature du catalyseur et sa composition jouent un rôle déterminant dans l'optimisation du rendement de la réaction de transestérification.

Ces résultats sont en accord avec les observations rapportées par **Knothe et al, (2010)**, qui ont montré que les performances de la réaction de transestérification dépendent fortement de la nature du catalyseur, de sa basicité et de sa dispersion sur le support. Les catalyseurs

supportés permettent généralement une meilleure accessibilité des sites actifs et peuvent conduire à une amélioration du rendement en biodiesel.

IV.7 Etude thermodynamique de la réaction de transestérification

Une étude thermodynamique a été réalisée afin d'évaluer l'influence de la température sur la spontanéité et le comportement énergétique de la réaction de transestérification en présence KOH et NaOH.

IV.7.1 Etude thermodynamique de catalyseur KOH

Le tableau suivant présente les paramètres thermodynamiques de catalyseur KOH nécessaires à l'établissement de la courbe de Van't Hoff:

Tableau IV.5: Données thermodynamiques utilisées pour l'étude de Van't Hoff de la réaction de transestérification avec KOH.

Température (°K)	Rendement (%)	Constante d'équilibre (K)	Ln (K)	1/T (K ⁻¹)
313,15	42,37	0,735	-0,308	0,0032
323,15	44,42	0,799	-0,224	0,0031
333,15	77,11	3,37	1,215	0,003

La figure suivante représente la courbe de Van't Hoff obtenue à partir des valeurs de $\ln(K)$ en fonction de $1/T$

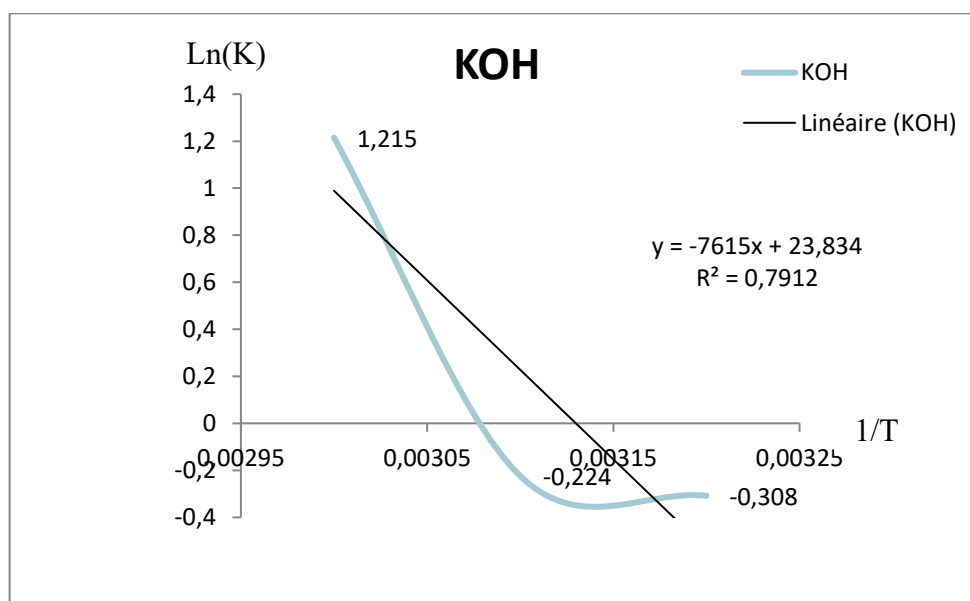


Figure IV.6: Courbe de Van't Hoff du catalyseur KOH.

Les paramètres thermodynamique ΔH° , ΔS° et ΔG° calculés sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau IV.6: Paramètre thermodynamique obtenues à partir de la courbe de Van't Hoff du catalyseur KOH.

T (K)	ΔH°	ΔS°	ΔG°
313.15	63,33(KJ/mol)	198,16(J/mol.K)	1,277(KJ/mol)
323.15			-0,704(KJ/mol)
333.15			-2,686(KJ/mol)

Les valeurs positives de ΔH° (63,33 KJ/mol) et ΔS° (198,17 J/mol.K) indiquent que la réaction de transestérification est endothermique et s'accompagne d'une augmentation du désordre moléculaire. Les valeurs de ΔG° deviennent négatives avec l'augmentation de la température, ce qui montre que la réaction devient spontanée à haute température.

IV.7.2 Etude thermodynamique de catalyseur NaOH

Le tableau IV.8 présente les paramètres thermodynamiques de catalyseur NaOH nécessaires à l'établissement de la courbe de Van't Hoff:

Tableau IV.7: Données thermodynamiques utilisées pour l'étude de Van't Hoff de la réaction de transestérification avec NaOH.

Température (°K)	Rendement (%)	Constante d'équilibre (K)	ln(K)	1/T (K ⁻¹)
313.15	41	0.695	-0.364	0.0032
323.15	50.62	1,02	0,02	0.0031
333.15	67	2,03	0.708	0.003

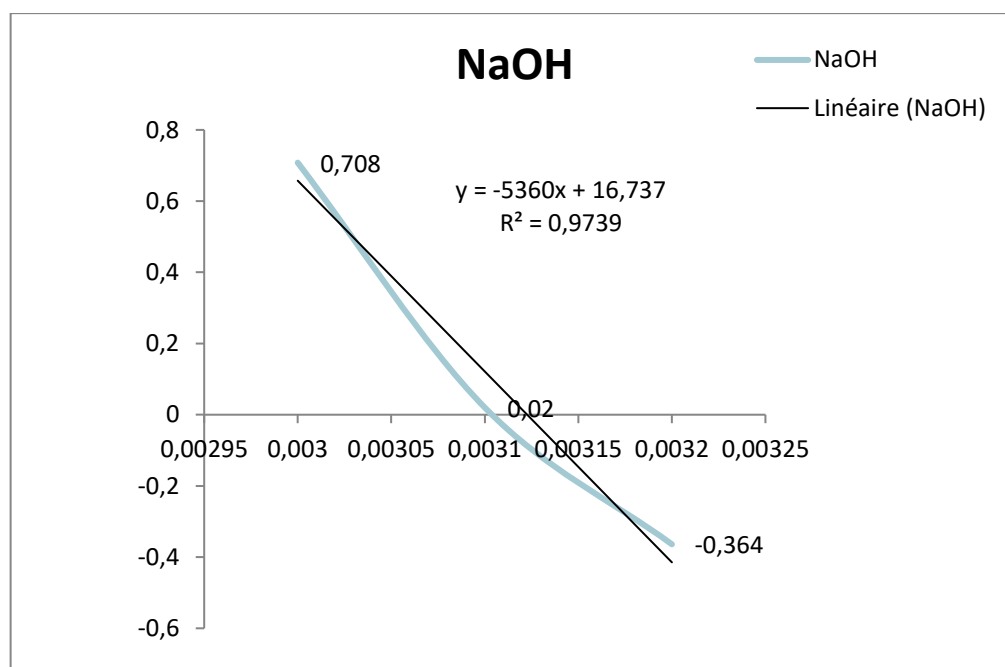


Figure IV.7: Courbe de Van't Hoff du catalyseur NaOH.

À partir de l'équation de la droite obtenue à la Figure IV.7, les paramètres thermodynamiques ΔH° , ΔS° et ΔG° ont été déterminés. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau IV.8: Paramètre thermodynamique obtenues à partir de la courbe de Van't Hoff du catalyseur NaOH.

T (°K)	ΔH°	ΔS°	ΔG°
313.15	44,56(KJ/mol)	139,15(J/mol.K)	0,988(KJ/mol)
323.15			-0,403(KJ/mol)
333.15			-1,791(KJ/mol)

L'analyse thermodynamique de la réaction de transestérification en présence de NaOH montre que les valeurs positives de ΔH° (44,56 KJ/mol) et ΔS° (139,15 J/mol.K) montrent que la réaction est endothermique et favorise une augmentation du désordre du système. Les valeurs négatives de ΔG° à 50 °C et 60 °C confirment la spontanéité de la réaction lorsque la température augmente.

✚ Les résultats thermodynamiques obtenus montrent que la réaction devient plus favorable avec l'augmentation de la température. Les valeurs négatives de l'énergie

libre de Gibbs (ΔG°) indiquent que la réaction de transestérification est spontanée. La valeur positive de l'enthalpie (ΔH°) suggère un caractère endothermique de la réaction, ce qui explique l'amélioration du rendement à température élevée.

IV.8 Caractérisation du biodiesel obtenu

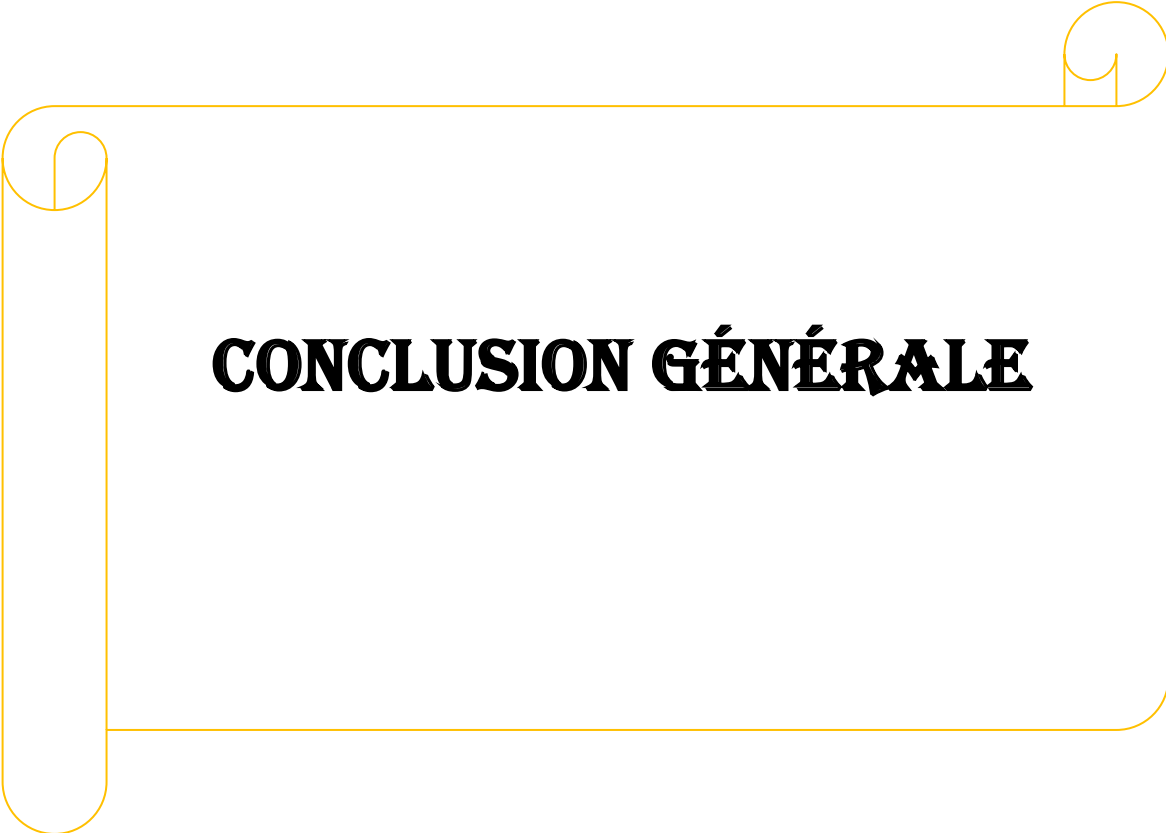
Tableau IV.9: Comparaison des caractéristiques du biodiesel produit avec la norme (voir annexe).

Propriété	Biodiesel produit	Exigence EN 14214	Conformité
Masse volumique à 15 °C	0,890 g/cm ³	0,860 – 0,900 g/cm ³	✓ Conforme
Viscosité cinématique à 40 °C	4,5 mm ² /s	3,5 – 5,0 mm ² /s	✓ Conforme
Indice d'acidité	0,45 mg KOH/g	≤ 0,50 mg KOH/g	✓ Conforme
Point d'éclair	140 °C	> 120 °C	✓ Conforme
Indice de cétane	59	≥ 51	✓ Conforme
Teneur en eau	400 mg/kg	≤ 500 mg/kg	✓ Conforme

D'après le **Tableau IV.9** les résultats obtenus montrent que toutes les propriétés analysées du biodiesel produit à partir des huiles alimentaires usagées sont conformes aux exigences. La masse volumique de 0,890 g/cm³ se situe dans l'intervalle recommandé, ce qui indique une bonne qualité du biocarburant. La viscosité cinématique de 4,5 mm²/s est également conforme, garantissant une bonne atomisation lors de l'injection dans les moteurs biodiesel.

L'indice d'acidité de 0,45 mg KOH/g est inférieur à la limite maximale fixée par la norme, ce qui témoigne d'une faible teneur en acides gras libres et d'une bonne stabilité du biodiesel. Le point d'éclair de 140 °C dépasse largement la valeur minimale exigée, assurant une manipulation et un stockage plus sûrs.

Par ailleurs, l'indice de cétane de 59 est supérieur à la valeur minimale de 51 imposée par la norme, indiquant une excellente qualité de combustion. Enfin, la teneur en eau de 400 mg/kg reste inférieure à la limite réglementaire de 500 mg/kg, réduisant ainsi les risques de corrosion et de dégradation du biocarburant.

A decorative border in a golden-yellow color, shaped like a scroll. It starts with a small loop at the top right, goes left, then down on the left side with another loop, then right at the bottom, and finally up on the right side to close the scroll.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Cette étude a permis d'évaluer la production du biodiesel à partir d'huiles de friture usagées par la réaction de transestérification en utilisant différents systèmes catalytiques. L'utilisation de cette matière première présente un intérêt à la fois économique et environnemental, puisqu'elle permet la valorisation d'un déchet tout en réduisant les coûts liés à la production du biodiesel.

Les résultats expérimentaux obtenus ont montré que les paramètres opératoires influencent fortement le rendement de la réaction. Parmi ces paramètres, la température joue un rôle déterminant dans l'amélioration de la conversion des triglycérides en esters méthyliques. L'étude réalisée avec les catalyseurs homogènes NaOH et KOH a mis en évidence une augmentation du rendement avec l'élévation de la température, la valeur optimale étant obtenue à 60 °C. Dans les mêmes conditions expérimentales, le catalyseur KOH s'est révélé plus performant que le NaOH, avec un rendement maximal de 77,11 % contre 67 %. Cette différence peut être attribuée à une meilleure activité catalytique du KOH et à une efficacité plus élevée lors de la réaction de transestérification.

L'étude menée avec le catalyseur hétérogène CaO a montré que les conditions opératoires influencent fortement son comportement catalytique. Aux températures de 40 °C et 50 °C, la formation de savon a limité la production du biodiesel et rendu difficile la récupération du produit final. En revanche, à 60 °C, un rendement de 35 % a été obtenu, confirmant que l'augmentation de la température favorise l'activité du catalyseur et améliore les conditions de déroulement de la réaction.

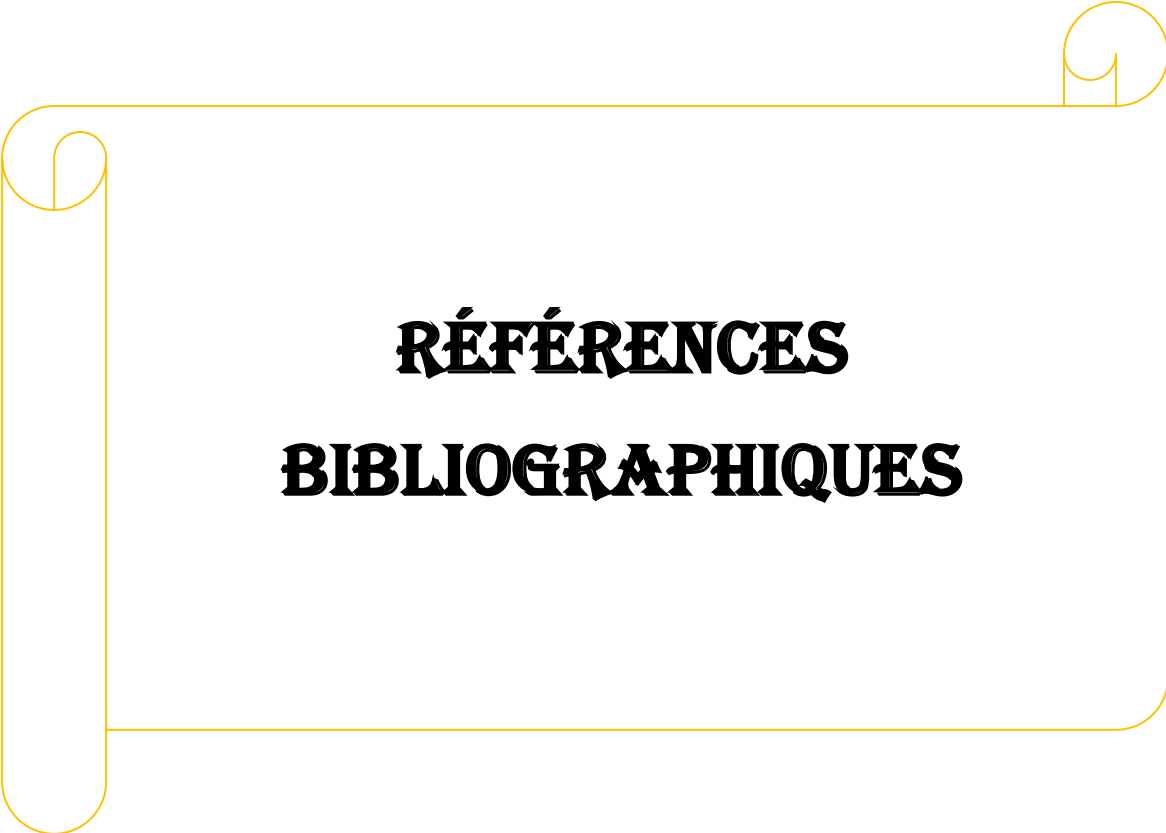
L'élaboration du catalyseur Ca/Argile et son association avec le KOH ont permis d'obtenir les meilleurs rendements parmi les systèmes étudiés, grâce au rôle du support argileux qui favorise la dispersion des espèces actives et augmente les sites catalytiques. L'étude thermodynamique a montré que la transestérification est un processus endothermique dont l'avancement est favorisé par l'augmentation de la température, devenant spontané aux températures élevées. Les paramètres thermodynamiques obtenus avec le KOH se sont révélés plus favorables que ceux du NaOH, en accord avec les rendements expérimentaux observés.

D'une manière générale, les résultats obtenus confirment l'intérêt de l'utilisation des huiles de friture usagées comme matière première pour la production du biodiesel. Ils montrent également que le choix du catalyseur constitue un facteur essentiel pour

l'optimisation du procédé. Parmi les systèmes étudiés, le catalyseur Ca/Argile+KOH a présenté les meilleures performances, ce qui met en évidence le potentiel de ce matériau pour des applications futures dans le domaine des biocarburants.

Le biodiesel obtenu à l'aide du catalyseur Ca/Argile satisfait aux principales spécifications de la norme et peut être considéré comme un biocarburant de bonne qualité, adapté à une utilisation dans les moteurs diesel.

Enfin, ce travail ouvre des perspectives intéressantes portant sur l'optimisation des conditions de préparation du catalyseur Ca/Argile, l'étude de sa stabilité et de sa réutilisation au cours de plusieurs cycles réactionnels, ainsi que son application à plus grande échelle. De telles investigations permettraient de renforcer davantage l'intérêt de ce système catalytique dans le développement de procédés de production de biodiesel plus performants, économiques et respectueux de l'environnement.

A decorative border in a light orange color, resembling a scroll. It features a vertical strip on the left side and a horizontal strip at the top, both with rounded ends and small loops at the corners, framing the central text.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- Abaga, N. O. (2013).** *Valorisation non alimentaire des huiles de friture usagées en tant que biolubrifiants* [Thèse de doctorat, Université de Lorraine].
- Abakar, A. (2018).** *Caractéristiques mécaniques et thermiques de l'argile stabilisée par la gomme arabique et renforcée par la paille de riz.* <https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01920664>
- Aboïna, G. (2009).** *Production de biodiesel par transestérification alcoolique* [Mémoire de master, Laboratoire Biomasse, Énergie et Biocarburant, Burkina Faso].
- Ahmad, M., Khan, M. A., & Zafar, M. (2012).** *Practical handbook on biodiesel production and properties.* CRC Press.
- Amiri, A. (2011).** Mémoire de master. Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen.
- Amraoui, M. (2018).** *Préparations, caractérisations électriques et cristallographiques de montmorillonites modifiées par des liquides ioniques.*
- Aquaportail. (2026).** *Catalyse hétérogène : Définition.* <https://www.aquaportail.com/definition-13857-catalyse-heterogene.htm>
- Atabani, A. E., Silitonga, A. S., Badruddin, I. A., Mahlia, T. M. I., Masjuki, H. H., & Mekhilef, S. (2012).** A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(4), 2070–2093.
- Atkins, P., & de Paula, J. (2014).** *Physical chemistry* (10th ed.). Oxford University Press.
- Barka, A. (2016).** *Évaluation des indices de nature physico-chimiques de quelques huiles alimentaires de friture et impact sur la santé du consommateur* (Mémoire de master, Université de Tlemcen).
- Belaidi, N. (2010).** Mémoire de magister. Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen.
- Bensaid, B., Sagary, C., & Hureau, G. (2004).** *L'industrie pétrolière.* Institut Français du Pétrole.
- Berg, J. M., Tymoczko, J. L., Gatto, G. J., & Stryer, L. (2019).** *Biochemistry* (9th ed.). W. H. Freeman. and Company.

- Bergaya, F., Theng, B. K. G., & Lagaly, G. (Eds.). (2006).** *Handbook of clay science*. Elsevier.
- Bendou, S. (2009).** *Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture*.
- Boey, P. L., et al. (2011).** *A review on heterogeneous catalysts for biodiesel production*.
- Boumaza, W. (2014).** *Contribution à l'étude du cortège floristique Ricinus communis* (Mémoire de magister, Université de Tlemcen).
- Caillère, S., & Hénin, S. (1963).** *Minéralogie des argiles*. Masson.
- Campbell, I. M. (2001).** *Catalysis at Surfaces*.
- Chauvin, Y., & Védrine, J. C. (1996).** *Catalyses hétérogène et homogène : les enjeux industriels*. L'Actualité Chimique, 58–59.
- Choe, E., & Min, D. B. (2007).** *Chemistry of deep-fat frying oils*. *Journal of Food Science*, 72(5), R77–R86.
- Delannay, F. (1995).** *Supported Catalysts: Preparation, Characterization and Industrial Applications*.
- Demibras, A. (2008).** "Relationships derived from physical properties of vegetable oil and biodiesel fuels." *Fuel*, 87(8–9), 1743–1748.
- Didouche, Y. (2012).** *Étude des sous-produits issus du traitement des oléagineux et perspectives de valorisation* (Thèse de doctorat, Université M'Hamed Bougara).
- Djaber, A., & Hamoulili, A. (2022).** *Suivi de la qualité physicochimique d'une huile de friture et sa valorisation comme biocarburant (biodiesel)*. Université d'Adrar.
- Dou, H. J. M., & Germain, J. E (2003).** *Catalyse*. Encyclopædia Universalis.
- Fayyazi, E., Ghobadian, B., Van Gerpen, J., Najafi, G., Hosseinzadeh, B., Heeres, H., & Yue, J. (2015).** *Optimisation de la production de biodiesel sur catalyseur CaO dérivé de coquilles d'œufs*. *Ultrasonics Sonochemistry*, 26, 312–320.
- Fernando, S., Karra, P., Hernandez, R., & Jha, S. K. (2007).** *Effect of incompletely converted soybean oil on biodiesel quality*. *Energy*, 32, 844–851.

Formo, M. W. (1979). *Physical properties of fats and fatty acids. In D. Swern (Ed.), Bailey's Industrial Oil and Fat Products* (Vol. 1, pp. 177–232). John Wiley & Sons.

Freedman, B. et al. (1986). *Transesterification kinetics of soybean oil*

Gouvernement de l'Alberta. (2007). *Aperçu du biodiesel.*

Grossley, T. D., Heyes, T. D., Hudson, B. J. F. (1962). *JAACS*, 39, 9–14.

Gunstone, F. D., Harwood, J. L., & Dijkstra, A. J. (2007). *The Lipid Handbook* (3rd ed.). CRC Press.

Gupta, M. K. (2005). *Frying Oils. Bailey's Industrial Oil and Fat Products, 6th Edition, Wiley-Interscience.*

Hamad, B. (2009). *Transestérification des huiles végétales par l'éthanol en conditions douces par catalyses hétérogènes acide et basique* (Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1).

Hami, M., Alawi, S., & Ahmed, M. (2023). *Spent bleaching earth: Recycling and utilization techniques: A review. Resources, Conservation & Recycling Advances*

Hart Energy Consulting. (2007). *Establishment of the guidelines for the development of biodiesel standards in the APEC region.*

Hoekman, S. K., Broch, A., Robbins, C., Cenicerros, E., & Natarajan, M. (2011). *Review of biodiesel composition, properties, and specifications.*

Imahara, H., Minami, E., & Saka, S. (2006). *Thermodynamic study on cloud point of biodiesel.*

Jahouach, W. (2002). *Décoloration des huiles végétales sur des argiles : étude de la stabilité physico-chimique des huiles décolorées* (Mémoire DEA, Université de Sfax).

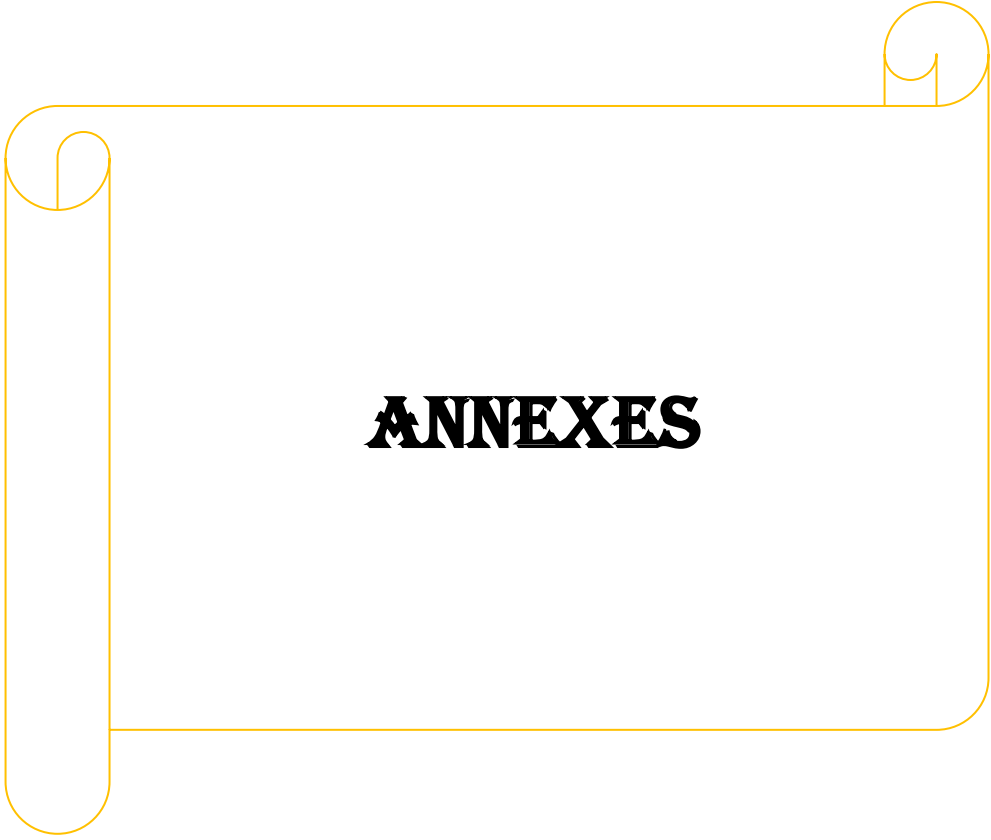
Jenkins, R., Gould, R. W., Gedcke, D. (1995). *Quantitative X-ray Spectrometry* (2nd Edition)

Kadi, S. (2014). *Étude des propriétés structurale, texturale et application d'une argile locale.*

- Khiari, K. (2016).** *Contribution à l'étude des propriétés thermo-physiques des biocarburants de seconde génération et leur influence sur le comportement des moteurs* (Thèse de doctorat, École des Mines de Nantes).
- Kiritsakis, A. K., & Christie, W. W. (2000).** *Analysis of edible oils. In A. K. Kiritsakis (Ed.), Handbook of Olive Oil (pp. 129–158). Aspen Publishers.*
- Knothe, G., Van Gerpen, J., & Krahl, J. (2010).** *The Biodiesel Handbook (2nd ed.). AOCS Press.*
- knothe, G K h Gerpen, V, (2005).***Voyo biodiesel the bod ese handbook pp.81-82 AOCS Press, Champaign llinoi USA.*
- Knothe, G Krahl, Gerpen V (2005a).** *Cetane number and combustion of vegetable oil and their derivatives suitable as diesel.*
- Kouzu, M., & Hidaka, J. (2012).** *Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO.*
- Kulkarni, M. G., & Dalai, A. K. (2006).** *Waste cooking oil—An economical source for biodiesel: A review. Industrial & Engineering Chemistry Research, 45(9), 2901–2913.*
- Lam, M. K., Lee, K. T., & Mohamed, A. R. (2010).** Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. *Biotechnology Advances, 28(4), 500–518.*
- Le Ray, A.-M. (2016).** *L'argile, son utilisation à l'officine.*
- Lounis, T. (2013).** *Valorisation des grignons d'olive : Étude de cas : Essai de valorisation en biocarburant* (Mémoire de Magister en Génie Alimentaire). Université M'Hamed Bougara de Boumerdès, Algérie.
- Ma, F., & Hanna, M. A. (1999).** *Biodiesel production: a review*
- Mia, X., & Wu, Q. (2006).** *Biodiesel production from heterotrophic microalgal oil. Bioresource Technology, 97(6), 841–846.*
- Ministère du Commerce, (2012).** *Guide de contrôle des huiles de friture Algérie.*

- Moazeni, F., Chen, Y. C., & Zhang, G. (2019).** *Enzymatic transesterification for biodiesel production from used cooking oil: A review.* Journal of Cleaner Production, 216, 117–128.
- Moore, D. M., & Reynolds, R. C. (1989).** *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals.* Oxford University Press.
- Morin, O., & Pagès-Xatart-Parès, X. (2012).** *Huiles et corps gras végétaux: ressources.* Tec & Doc.
- Murray, H. H. (2007)** *Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays*
- National renewable Energy laboratory, (2009).** *Biodiesel handling and use guide* .PP.1-56
- Nikiema, J., & Heitz, M. (2008).** *Le biodiesel. II. Production : Une synthèse.* Canadian Journal of Civil Engineering.
- Panadare, D. C., & Rathod, V. K. (2015).** *Biodiesel production from waste cooking oil: A review.* Renewable and Sustainable Energy Reviews, 59, 1408–1424.
- Poré, J. (1960).** *Oléagineux*, 15(3), 165–172.
- Ravichandran, S., & Sivasankar, B. (1997).** *Properties and catalytic activity of acid-activated clay minerals*
- Rossell, J. B. (2001).** *Frying: Improving Quality.* Woodhead Publishing.
- Saidi, A., & Salmi, N. I. (2018).** *Approche d'étude sur les perspectives de la valorisation des huiles alimentaires usagées.*
- Selaimia, R. (2018).** *Étude de l'huile d'olive d'Algérie* (Thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma).
- Seregin, E.P., A.A., Bugai, V.T., Makarov, A.A., Sarantidi, P, P .G. et Skovorodin, G.B. (1975).** *Lubricité of diesel fuels. Chemistry and Technology of Fuels and Oils , volume 11, numéro 5,p.360-363.*
- Service de la Protection de la Consommation, (2002).** *Les huiles de friture, Département de L'Action Sociale et de la Santé GENÈVE*, page 1-4.

- Smith, J. M., Van Ness, H. C., & Abbott, M. M. (2005).** *Introduction to chemical engineering thermodynamics* (7th ed.). McGraw-Hill
- Somorjai, G. A., & Delplancke, M. P. (1995).** *Chimie des surfaces et catalyse. Edi-science International.*
- Stansell, G. R., Gray, V. M., & Sym, S. D. (2012).** *Microalgal fatty acid composition: Implications for biodiesel quality. Journal of Applied Phycology*, 24(4), 791–801.
- Stern, R., Hillion, G., Rouxel, J. J., & Leporq, S. (1996).** *Brevet français 2 752 242.*
- Sridharan, R., & Mathai, I. M. (2009).** *Journal of Scientific and Industrial Research*, 50, 14–34.
- Tchakblo, A. (2009).** *Production de biodiesel par transestérification alcoolique : Étude sur réacteur pilote* (Mémoire de master).
- Vanha Verbeke, C. (2012).** *Catalyseurs.* Université Joseph Fourier de Grenoble.
- Wassef, M. R., & Nawar, W. W. (1996).** “*Thermal degradation of lipids.*” *Journal of Agricultural and Food Chemistry.*
- Ya Sanghare. (2008).** *Production et caractérisation physico-chimique de biodiesel à partir d'une huile végétale pure.*
- Zheng, J. L. (2016).** *Développement d'un procédé pour l'époxydation et la carbonatation des huiles végétales : application à l'huile de coton* (Thèse de doctorat, INSA de Rouen).
- Zhu R., Zhu J., Ge F., Yuan P. (2009).** *Regeneration of spent organoclays after the sorption of organic pollutants: A review, Journal of Environmental Management.*



ANNEXES

Annexe : Principales propriétés physico-chimiques du biodiesel Norme (14214).

Propriété	Unité	Valeurs typiques du biodiesel	Importance
Densité relative à 20 °C	g/cm ³	0,86 – 0,90	Influence l'injection et la combustion du carburant
Viscosité cinématique à 40 °C	mm ² /s	1,9 – 6,0	Affecte l'atomisation et l'écoulement du carburant
Indice d'acidité	mg KOH/g	≤ 0,5	Indique la présence d'acides gras libres
Point d'éclair	°C	> 120	Mesure la sécurité de stockage et de manipulation
Pouvoir calorifique	MJ/kg	37 – 40	Représente l'énergie libérée lors de la combustion
Indice de cétane	—	48 – 65	Évalue la qualité d'auto-inflammation
Teneur en eau	%	≤ 0,05	Une forte teneur favorise la corrosion
Masse volumique	kg/m ³	860 – 900	Paramètre important pour les performances moteur
Teneur en soufre	ppm	Très faible	Réduit les émissions polluantes
Stabilité à l'oxydation	heures	≥ 6	Évalue la résistance au vieillissement
Température de trouble	°C	Variable	Détermine le comportement à basse température
Température d'écoulement	°C	Variable	Influence l'utilisation en climat froid