



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université SAAD DAHLAB Blida-1

Faculté des sciences

Département de chimie

Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de

Master en CHIMIE

Option : Chimie analytique

Thème

**Valorisation des huiles végétales usagées :
Caractérisation physico-chimique et potentiel des esters
méthyliques pour une production durable de biodiesel**

Présenté par : M^{elle} CHABNI Souad

M^r CHANANE Moussa

Soutenue publiquement

Le 03 Juillet 2024

Devant le jury composé de :

Jury	Nom & Prénom	Grade	Organisme	Signature
Président	Ati Fella	MAA	Université SD, Blida 1	
Examineur	Aggoun Amel	MCA	Université SD, Blida 1	
Promoteur	Chibi Souaad	MCB	Université SD, Blida 1	

Année Universitaire : 2023/2024

Résumé

L'étude sur la valorisation des huiles végétales usagées revêt une importance capitale à la fois sur le plan environnemental et énergétique. En effet, la réutilisation de ces huiles usagées constitue une stratégie efficace de protection de l'environnement en réduisant les déchets et en limitant l'impact néfaste sur les écosystèmes aquatiques et terrestres.

Outre ses bénéfices environnementaux, la valorisation des huiles usagées offre également une opportunité précieuse dans la production d'esters méthyliques, notamment pour la fabrication de biodiesel. Ce biocarburant renouvelable présente de multiples avantages, tels que la réduction des émissions de gaz à effet de serre et la diminution de la dépendance aux combustibles fossiles.

Cependant, pour garantir la qualité et l'efficacité du biodiesel produit à partir d'huiles usagées, il est impératif de fixer des limites d'utilisation de ces huiles en fonction de leur degré de dégradation. L'établissement de ces seuils d'utilisation permet de prévenir la détérioration excessive de l'huile et d'assurer des rendements optimaux lors de la production d'esters méthyliques.

Ainsi, cette étude souligne l'importance cruciale de la valorisation des huiles végétales usagées non seulement dans la préservation de l'environnement, mais également dans la production durable de biocarburants. En fixant des limites d'utilisation appropriées, nous pouvons exploiter pleinement le potentiel des huiles usagées tout en minimisant leur impact sur notre écosystème, contribuant ainsi à un avenir énergétique plus propre et plus durable.

Mots clés : Valorisation des huiles végétales usagées, Environnemental, Énergétique, Réutilisation, Réduction des déchets, Biodiesel

Summary

The study on the valorization of used vegetable oils is of paramount importance both environmentally and energetically. Indeed, the reuse of these used oils is an effective strategy for environmental protection by reducing waste and limiting the harmful impact on aquatic and terrestrial ecosystems.

In addition to its environmental benefits, the valorization of used oils also offers a valuable opportunity in the production of methyl esters, particularly for biodiesel production. This renewable biofuel has multiple advantages, such as reducing greenhouse gas emissions and decreasing dependence on fossil fuels.

However, to ensure the quality and efficiency of biodiesel produced from used oils, it is imperative to establish limits on the use of these oils based on their degree of degradation. Setting these usage thresholds helps prevent excessive oil deterioration and ensures optimal yields during methyl ester production.

Thus, this study emphasizes the crucial importance of valorizing used vegetable oils not only in environmental preservation but also in sustainable biofuel production. By setting appropriate usage limits, we can fully exploit the potential of used oils while minimizing their impact on our ecosystem, thereby contributing to a cleaner and more sustainable energy future.

Keywords: Valorization of used vegetable oils, Environmental, Energetic, Reuse, Waste reduction, Biodiesel

الملخص

تعتبر الدراسة المتعلقة باسترداد الزيوت النباتية المستعملة ذات أهمية كبيرة من منظور البيئة والطاقة. وبالفعل فإن إعادة استخدام هذه الزيوت المستعملة تشكل استراتيجية فعالة لحماية البيئة من خلال تقليل النفايات والحد من التأثير الضار على النظم البيئية المائية والبرية.

بالإضافة إلى فوائده البيئية، فإن استخلاص الزيوت المستعملة يوفر أيضًا فرصة قيمة في إنتاج إسترات الميثيل، وخاصةً لتصنيع وقود الديزل الحيوي. ولهذا الوقود الحيوي المتجدد فوائد متعددة، مثل الحد من انبعاثات الغازات الدفيئة وتقليل الاعتماد على الوقود الأحفوري.

ومع ذلك، لضمان جودة وكفاءة وقود الديزل الحيوي المنتج من الزيوت المستعملة، لا بد من وضع حدود لاستخدام هذه الزيوت وفقًا لدرجة تحللها. يساعد تحديد عتبات الاستخدام هذه على منع التدهور المفرط للزيت ويضمن الحصول على أفضل النتائج أثناء إنتاج إسترات الميثيل.

وبالتالي، تسلط هذه الدراسة الضوء على الأهمية الحاسمة لتثمين الزيوت النباتية المستعملة ليس فقط في الحفاظ على البيئة، ولكن أيضًا في الإنتاج المستدام للوقود الحيوي. من خلال وضع حدود الاستخدام المناسبة، يمكننا تسخير الإمكانيات الكاملة للزيوت المستعملة مع تقليل تأثيرها على نظامنا البيئي، والمساهمة في مستقبل طاقة أنظف وأكثر استدامة.

كلمات مفتاحية: تثمين الزيوت النباتية المستعملة، بيئي، طاقي، إعادة الاستخدام، تقليل النفايات، البيوديزل

Remerciements

Je remercie tout d'abord le Dieu qui m'a donné le courage et la patience dans toute ma vie et pour terminer ce modeste travail.

Je tiens à exprimer mes profondes remerciements à mon encadrante, Madame Souad CHIBI, pour avoir proposé et accepté de superviser avec patience et dévouement ce sujet de mémoire de fin d'études. Je n'oublierai jamais ses encouragements et ses conseils précieux, et je lui adresse ici le témoignage de ma respectueuse reconnaissance.

Je souhaite également exprimer mes sincères remerciements aux membres du jury : « Madame Fella Ati » pour avoir accepté de présider ce jury, et Madame « Amel Aggoun » pour l'honneur d'examiner et de juger ce travail.

Je remercie chaleureusement tous les professeurs du département de chimie ainsi que toutes les équipes de laboratoire du département. Ma reconnaissance va également à tout le personnel du Laboratoire NAFTAL Chiffa Blida, sous la direction de Monsieur Amine.

Enfin, nous tenons à remercier toutes les personnes impliquées dans la préparation de ce mémoire

Dédicaces

A L'aide De Allah J'ai Pu Réaliser Ce Modeste Travail

Que Je Dédie :

- *A ma mère, qui a Œuvré pour ma réussite, par son a, amour, son soutien, et tous les sacrifices qu'elle a consentis, pour toute son aide et sa présence. Dans ma vie.*
- *A mon père qui peut être fier et trouver ici le fruit des nombreuses années de sacrifice qu'il a consenti pour moi.*
- *Je n'oublie pas mon plus le soutien de mes sœurs et des frères et de tous ceux qui m'ont encouragé à étudier.*
- *A tous mes amis pour la grande aide à tous les étudiants en master merci, pour les agréables moments passés ensemble je vous aime tous. et mes professeurs qui devraient voir dans ce travail la fierté de leurs connaissances bien acquises*

Souad. Chabni

chanane moussa

TABLE DE MATIERES

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des photos

Liste des abréviations

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I : Généralités sur les huiles végétales

I.1. Introduction

I.2. Héstorique

I.3. Définition des huiles végétales

I.4. Méthodes d'extraction des huiles alimentaires

I.4.1. Extraction par pression (Extraction par Pression à Froid)

I.4.2. Extraction par Solvant

I.4.3. Extraction Chimique

I.4.4. Extraction Ultrasonique

I.4.5. Extraction Aqueuse

I.4.6. Extraction par Micro-Ondes

I.5. Composition des huiles végétales

I.5.1. Acides gras

I.5.2. Autres composés

a) Tocophérols

b) Phytostérols

c) Caroténoïdes

d) Composés phénoliques

I.5.3. Composition nutritionnelle des huiles végétales

I.6. Les huiles végétales comestibles (alimentaire)

I.6.1. Définition et origine

I.7. Classification des huiles végétales selon leur composition

I.8. Composition des corps gras

I.8.1. Constituants majeurs

A. Triglycérides

B. Acides gras

✦ Phospholipides

✦ Cérides

I.9. Les différentes huiles alimentaires commercialisées en Algérie et leur composition

I.9.1. Qualité d'une huile alimentaire

I.9.2. Propriétés physiques et chimiques des corps gras

I.10. Les huiles alimentaires usagées

I.10.1. Les alimentaires usagées et leur définition

I.10.2. Les huiles de friture

I.10.2.1. Composition des huiles de friture

I.10.2.2. Devenir des huiles de friture

I.10.2.3. Classification des huiles de friture

I.10.2.4. Aspects réglementaires de ces huiles

.2.5. L'impact des huiles de friture usagées

A. Sur l'environnement :

*L'air

*Le Sol

*L'eau

I.9. Conclusion...

CHAPITRE II : Carburants et biodiesel

II. 1. Introduction

II.2. Le biodiesel

II.2.1. Avantage du biodiesel

II.2.2. Inconvénients et Défis

II.3. Définition de la transestérification

II.4. Mécanisme de la réaction de transestérification

II.5. But de la réaction de Trans estérification

II.6. Etude de l'effet des paramètres réactionnels sur la réaction de transestérification

II.7. Les paramètres influents la cinétique de cette réaction

II.7.1. Le rapport alcool/Huile

II.7.2. La nature et la qualité de l'huile

II.7.3. La nature, la quantité et le type de catalyseur

II.7.4. La température et la pression

II.8. Etude de l'effet des paramètres réactionnels sur la réaction de trans estérification

II.8.1. La catalyse

II. 9. Principaux travaux récents sur la production de biodiesel à partir d'huiles de cuisson usagées

Conclusion

CHAPITRE III : Matériel et Méthodes

III.1. Introduction

III.2. Huile végétale alimentaire neuve et usagée

III.3. Choix de l'huile

III.4. Échantillonnage

III.5. Caractérisation physico-chimiques

III.5.1. Caractérisation physique des huiles brutes

III.5.1.1. Densité

III.5.1.2. Viscosité

III.5.1.3. Point de congélation

III.5.1.4. Point d'écoulement (ASTM D97)

III.5.2. Caractérisation chimique des huiles brutes

III.5.2.1. Détermination du pH

III.5.2.2. Indice d'acide (AFNOR T60-204)

III.5.2.3. Indice de peroxyde

III.5.2.4. Indice d'ester (AFNOR T60 206)

III.5.2.5. Détermination de l'indice de réfraction (AFNOR T30-015)

III.5.2.6. Indice de Saponification (NFT 60-206)

III.5.2.7. Indice d'iode (ISO 3961)

III.6. Analyse FTIR des huiles brutes

III.7. Réaction de trans-esterification

II.7.1. Purification des Bio-Esters Méthyliques Obtenus

II.7.1.1. Lavage à l'eau chaude

II.7.1.2. Adsorption avec du charbon actif

II.7.1.3. Neutralisation

II.7.1.4. Décantation et lavage final

III.8. Conclusion

CHAPITRE IV : Résultats et Discussions

IV.1. Introduction

IV.2. Les caractéristiques physico-chimiques des huiles végétales alimentaires neuves et usagées

- Indice de saponification (IS)
- L'indice de réfraction

- La densité

- Indice de Peroxyde

- Indice d'ester

- Indice d'acide

- Viscosité Cinématique (cSt) en (mm^2/s)

- Point d'écoulement et point de point de congélation

IV.3. Analyse FITR des huiles usagées et d'une huile neuve

IV.4. Les caractéristiques physico-chimiques des esters éthyliques obtenus (Biodiesel)

IV. 5. Conclusion

Liste des figures

Figure I.1:	Classement de quelques huiles végétales par catégorie d'acides gras	
Figure I.2	Structure d'un glycérol et d'un triglycéride	
Figure I.3	Composition panoramique des corps gras et importance relative des principales classes de composés. (ITERG)	
Figure I.4	Différentes huiles alimentaires commercialisée en Algérie.	
Figure II. 1	Equation de la Transestérification	
Figure II.2	Réactions successives de la transestérification	
Figure II.3	Mécanisme de la réaction de transestérification d'huile végétale par le méthanol catalysé par une base	
<i>Figure IV.1</i>	<i>Évolution de l'indice de saponification en fonction du nombre de fritures</i>	
Figure IV.2	<i>Évolution de l'indice de réfraction en fonction du nombre de fritures</i>	
Figure IV.3	<i>Évolution de la densité des huiles végétales étudiées en fonction du nombre de fritures.</i>	
<i>Figure IV.4</i>	<i>Évolution de l'indice de peroxyde en fonction du nombre de fritures</i>	
Figure IV.5	Variation de l'indice d'ester en fonction de nombre de fritures	
<i>Figure IV.6</i>	<i>Évolution de l'indice d'acide en fonction du nombre de fritures.</i>	
Figure IV.7	<i>Variation de la viscosité cinématique des huiles végétales étudiées en fonction du nombre de fritures.</i>	
Figure IV.8	Analyse comparée des spectres FTIR de huiles usagées et d'huile neuve	
<i>Figure IV.9</i>	<i>Évolution de l'indice d'acide en fonction du nombre de fritures</i>	
<i>Figure IV.10</i>	<i>Évolution de l'indice de peroxyde en fonction du nombre de fritures de biodiesel</i>	
Figure IV.11	Variation de la densité <i>en fonction du nombre de fritures de biodiesel.</i>	
Figure IV.12	Variation de l'indice d'ester de biodiesel en fonction de nombre de fritures	

Figure IV.13	Variation de la viscosité cinématique de biodiesel obtenu en fonction de la température	
Figure IV.14	Analyse de FTIR de biodiesel obtenu	

Liste des tableaux

Tableau I.1	: Composition moyenne en acides gras des huiles des neuf grandes cultures d'oléagineux	
Tableau I.2	Composition en acide gras des huiles alimentaires fabriquées en Algérie	
Tableau I.3	Propriétés physico-chimiques des corps gras et leurs caractéristiques	
Tableau I.4	Principales voies de formation d'espèces chimiques nouvelles	
Tableau II. 1	Avantage et inconvénients des catalyseurs basiques et acides	
Tableau II.2	Comparaison des catalyses homogènes et hétérogènes	
Tableau II.3	Tableau récapitulatif des travaux récents	
Tableau III.1	La différence entre l'huile végétale alimentaire neuve (non usagée) et l'huile végétale alimentaire usagée (recyclée)	
Tableau III.2	Les échantillons prélevés en fonction du nombre d'utilisations, du temps de friture et de la température de friture.	
Tableau IV. 1	Les points de congélation et d'écoulement de l'huile neuve et des huiles usagées :	
Tableau IV.2	Principales liaisons chimiques identifiés avec FTIR pour le biodiesel obtenu	

Liste des abréviations

EM	Ester méthylique
HVA1	Huile usagée 1 fois
HVA3	Huile usagée 3 fois
HVA5	Huile usagée 5 fois
HVA7	Huile usagée 7 fois
HVA10	Huile usagée 10 fois
AG	acide gras
TG	Triglycéride
TG 3	Triglycéride- oméga3
TGS	Acide gras saturé
TGI	Acide gras insaturé
AGMI	Acide gras mono-insaturé
AGPI	Acide gras poly-insaturé
HV	Huile végétale
Na OH	Hydroxyde de sodium
KI	Iodure de potassium
EPA	acide eicosapentaénoïque
DHA	acide docosahexaénoïque

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les huiles végétales alimentaires usagées, également appelées huiles alimentaires usagées (HAU), sont des déchets provenant de la cuisine et des restaurants. Elles sont principalement constituées d'huiles de friture et de cuisson. Ces huiles peuvent être valorisées en d'autres produits, tels que du savon écologique et biodégradable. Cependant, il est crucial de ne pas jeter les huiles usagées dans les égouts, les caniveaux ou les remblais, car cela peut causer des dommages importants à l'environnement. Les huiles usagées peuvent être recyclées ou régénérées selon leur type. Les huiles usagées claires sont principalement recyclées, tandis que les huiles usagées noires sont soit régénérées, soit incinérées dans des cimenteries ou bien encore brûlées dans des centres spécialisés pour la récupération d'énergie.

L'utilisation des huiles végétales alimentaires usagées comme source potentielle de biodiesel est devenue une préoccupation majeure dans le domaine de la recherche en énergie renouvelable. Dans cette étude, nous détaillerons le processus expérimental utilisé pour purifier l'huile végétale usagée et produire des esters méthyliques à des fins de biodiesel. La première étape consiste à purifier l'huile végétale usagée afin d'éliminer les impuretés et les contaminants qui pourraient compromettre la réaction de transestérification, essentielle pour garantir la qualité et l'efficacité du biodiesel produit. Ensuite, nous appliquerons la transestérification, un processus chimique bien établi, pour convertir l'huile purifiée en esters méthyliques, qui constituent la base du biodiesel. La transestérification implique la réaction des triglycérides présents dans l'huile avec un agent alkylant, généralement du méthanol en présence d'un catalyseur, pour produire des esters méthyliques et du glycérol. Dans cette section, nous détaillerons les conditions expérimentales spécifiques, les réactifs utilisés, ainsi que les techniques et les équipements employés pour mener à bien ces processus.

La problématique soulevée concerne l'utilisation d'huiles alimentaires végétales usagées comme source de biodiesel dans de nombreuses recherches scientifiques. La question principale est liée à la diversité des approches utilisées dans ces études. Certains chercheurs ne spécifient pas le nombre de fois où l'huile a été utilisée, tandis que d'autres limitent son utilisation à un certain nombre de fois sans justification claire. L'objectif principal de notre étude est d'évaluer l'état de dégradation de l'huile végétale usagée et de déterminer ses limites d'utilisation. Pour réaliser cette partie, nous avons proposé une fourchette de variations du taux d'utilisation de l'huile végétale

usagée, en commençant par l'huile neuve et en allant jusqu'à 10 fois utilisée. Cette approche méthodique et pertinente permet de couvrir une gamme représentative de conditions d'utilisation et de déterminer à quel stade l'huile devient inutilisable en raison de sa dégradation excessive.

Structure de la Mémoire

Pour aborder cette problématique de manière structurée et logique, notre mémoire est composée des chapitres suivants :

CHAPITRE I : Synthèse bibliographique sur les huiles végétales

Ce chapitre présente des généralités sur les huiles végétales, leurs types, propriétés, et utilisations courantes. Il établit le cadre théorique nécessaire pour comprendre les enjeux liés à la valorisation des huiles usagées.

CHAPITRE II : Carburants et biodiesel

Ce chapitre fournit des informations générales sur les carburants en général et le biodiesel en particulier, ainsi que sur le processus d'estérification. Cette section met en lumière l'importance du biodiesel comme alternative énergétique et introduit les bases chimiques de sa production.

CHAPITRE III : Partie expérimentale

Dans ce chapitre, nous décrivons en détail les différentes techniques de caractérisation physiques et chimiques utilisées pour évaluer les propriétés des huiles usagées et des esters méthyliques produits. Les méthodologies de purification, de transestérification et d'analyse sont présentées avec précision.

CHAPITRE IV : Résultats et interprétation

Ce chapitre présente les résultats obtenus lors des expériences, ainsi que leur interprétation. Nous analysons l'impact de la dégradation de l'huile sur la qualité du biodiesel produit et discutons des limites d'utilisation des huiles usagées. Enfin, une conclusion générale regroupe toutes les découvertes et propose des perspectives pour de futures recherches.

*Synthèse
Bibliographique*



Chapitre I

Huiles végétales

I.1. Introduction

Les huiles végétales représentent un vaste ensemble très varié de corps gras d'origine, de composition, de qualité et de goûts différents. Celles-ci sont présentées selon leurs caractéristiques physico-chimiques, leur mode de fabrication, leur composition en acides gras, en vitamines, en composés mineurs, leur intérêt nutritionnel et leurs usages. Toutes les huiles ont un intérêt différent [1].

Les huiles végétales jouent un rôle essentiel dans l'alimentation humaine. Elles contribuent à assurer des fonctions nutritionnelles, énergétiques et technologiques. La transformation des graines oléagineuses en huile commerciale implique une succession d'étapes de trituration des graines (broyage, décortilage, aplatissage, cuisson, séchage, pressage et extraction par l'hexane) et de raffinage des huiles brutes (dégommage, neutralisation, décoloration, désodorisation, décirage) réalisées dans des appareillages spécifiques conçus pour chacune de ces étapes [2].

I.2. Historique

L'huile est utilisée depuis des siècles, bien que les premières matières grasses utilisées par l'homme proviennent de la graisse fondue des animaux. La première utilisation de l'huile n'avait pas de vocations alimentaires, il s'agissait bien souvent de combustible servant à l'éclairage. L'huile est une matière grasse, onctueuse et épaisse, souvent liquide à température ambiante. Une huile végétale renferme en général plus de 99 % de lipides, ni glucides, ni protides et très peu ou pas de cholestérol. Quelques vitamines et antioxydants liposolubles complètent le pourcentage restant (1%).

Elles sont indispensables pour les papilles mais également pour la santé car elles apportent les acides gras nécessaires au bon fonctionnement de l'organisme. De plus que leur goût et leur prix, les huiles végétales diffèrent par leur composition, d'où l'importance de bien choisir ses produits, surtout pour un usage quotidien. [3]

I.3. Définition des huiles végétales

Le terme « huile » fait généralement référence aux triglycérides liquides à température ambiante. Ils peuvent être trouvés dans diverses plantes, telles que les légumineuses (arachide, soja), les graines (de colza, de tournesol), les fruits (amande, olive, palme, pépins de raisin), les céréales (maïs) et le coton [4]

Les huiles sont des composantes des AG avec des structures chimiques différentes ; elles sont principalement constituées des TG (3AG), des AGS ou des AGI (AGMI et AGPI) [5]. Les huiles sont des liquides gras végétaux, animaux ou minéraux qui ont une grande variété d'applications dans notre vie quotidienne. Elles sont cruciales dans la cuisine, la nutrition, les soins de la peau, l'industrie et bien plus encore.

I.4. Méthodes d'extraction des huiles alimentaires

Les méthodes d'extraction des huiles alimentaires sont variées et peuvent être divisées en plusieurs catégories [6-7] :

I.4.1. Extraction par pression (Extraction par Pression à Froid) : Cette méthode consiste à extraire l'huile contenue dans le fruit ou la graine d'une plante par broyage ou pression mécanique sans utiliser de chaleur ni de solvants. Elle permet de conserver la richesse biologique de l'huile et est courante pour les huiles alimentaires.

I.4.2. Extraction par Solvant : Cette méthode utilise des solvants pour extraire l'huile des matériaux oléagineux. L'hexane est souvent utilisé en raison de sa basse température d'ébullition et de sa forte solubilité pour les huiles et les graisses. Le procédé d'extraction par solvant est efficace pour récupérer la quasi-totalité des huiles et ne laisse que 0,5% à 0,7% d'huile résiduelle dans les matières premières.

I.4.3. Extraction Chimique : Cette méthode utilise des solvants pour extraire les huiles végétales. Elle est souvent utilisée pour les huiles alimentaires et peut présenter des inconvénients tels que la présence de résidus de solvants dans le produit final.

I.4.4. Extraction Ultrasonique : Cette méthode utilise des ondes sonores pour extraire les principes actifs des plantes. Elle est souvent utilisée pour obtenir des extraits de plantes à partir de matières premières difficiles à extraire.

I.4.5. Extraction Aqueuse : Cette méthode utilise de l'eau pour extraire les huiles végétales. Elle est souvent utilisée pour les huiles de colza et peut être réalisée avec des technologies moins énergivores que les méthodes traditionnelles.

I.4.6. Extraction par Micro-Ondes : Cette méthode utilise des micro-ondes pour distiller les huiles végétales. Elle est souvent utilisée pour les huiles de graines oléagineuses et peut réduire le temps d'extraction et la consommation d'énergie.

I.5. Composition des huiles végétales

Les huiles végétales et les corps gras d'origine animales, appartiennent à la classe des lipides et sont essentiellement constitués de TG et de constituants mineurs [8].

I.5.1. Acides gras : La composition en AG saturés et insaturés de quelques huiles végétales sont mentionnés dans tableau (I.1).

Tableau I.1 : Composition moyenne en acides gras des huiles des neuf grandes cultures d'oléagineux [9].

Acide gras Constituant (g/100g)		Coprah	Palme	Palmiste	Tournesol	Arachide	Colza	Olive	Soja	Coton
6 :0	Caproïque	0,4	0	0,2	0	0	0	0,01	0	0
8 :0	Caprylique	5,4	0	3,3	0	0	0	0,01	0	0
10 :0	Caprique	4,9	0	3,7	0	0	0	0,01	0	0
12 :0	Laurique	45,8	0,1	47	0,1	0,1	0,1	0,01	0	0
14 :0	Myristique	16,6	1,0	16,4	0,1	0,1	0,1	0,01	0,1	0,8
16 :0	Palmitique	8,2	43,5	8,0	6,0	8,9	4,5	11,8	10,0	22,7
18 :0	Stéarique	2,8	4,3	2,8	3,8	2,4	1,7	2,8	4,0	2,3
18 :1 (n-9)	Oléique	8,6	36,6	0	29,4	49,5	55,2	69,8	21,9	17
18 :2 (n-6)	Linoléique	1,6	9,1	0	54,4	25,7	19,4	6,5	52,0	51,5
18 :3 (n-3)	α-linoléique	0	0,2	0	0,1	0,2	7,5	0,7	6,9	0,2
20 :4 (n-6)	Arachidonique	0	0	0	0	0	0	0,01	0	0,1
20 :5 (n-3)	EPA	0	0	0	0	0	0	0,01	0	0
22 :6 (n-3)	DHA	0	0	0	0	0	0	0,01	0	0

I.5.2. Autres composés : Les composés mineurs d'une huile sont de nature diverse et représentent environ 1%.

- **Tocophérols :** La vitamine E est le terme générique utilisé habituellement pour désigner les différents tocophérols. Les tocophérols de forme alpha est la plus active (100%), les formes beta et gamma présentent des activités plus faibles (respectivement 50% et 10%) et la forme delta ne possède qu'un très faible pouvoir vitaminique E. Elles jouent un rôle d'antioxydant biologique, protecteur des acides gras polyinsaturés au niveau des membranes cellulaires et des lipoprotéines [10].
- **Physiologist :** Toutes les huiles végétales contiennent des phytotrons (en moyenne de 0,1 à 0,5%) qui présentent une analogie de structure avec le cholestérol [11].

- **Caroténoïdes** : Les caroténoïdes sont des pigments lipophiles sensibles à la lumière (rayonnement ultraviolet) et à la chaleur. Les caroténoïdes et plus particulièrement la beta carotène, sont des précurseurs de la vitamine A. Les huiles végétales non raffinées, contiennent en général de faibles quantités. Les caroténoïdes sont une partie à éliminer au cours du raffinage [10].
- **Composés phénoliques** : Ces constituants, encore appelés « bisphénols » sont des substances naturelles en importantes propriétés anti-oxydantes, présentes dans les huiles d'olive vierges [11].

I.5.3. Composition nutritionnelle des huiles végétales

Les huiles végétales peuvent varier considérablement en composition nutritionnelle en fonction de la plante à partir de laquelle elles sont extraites [12]. Cependant, voici une vue d'ensemble générale de la composition nutritionnelle typique des huiles végétales :

Environ 100 % de lipides.

- Huiles fluides, donc composées majoritairement d'acides gras insaturés : plus l'huile est fluide, plus elle est riche en acides gras polyinsaturés ;
- Vecteur naturel de vitamine E ;
- Pauvre en acides gras (inférieur à 1% pour la grande majorité des huiles).

I.6. Les huiles végétales comestibles (alimentaire)

I.6.1. Définition et origine

Les corps gras sont des aliments dont le pourcentage en lipides est très élevé. Ils comprennent les huiles et les graisses d'origine végétale ou animale [13], les beurres et les margarines ; les premières sont composées uniquement de triglycérides et quelques constituants mineurs, tandis que les beurres et les margarines sont des émulsions d'une phase aqueuse dans une phase grasse douées de propriétés plastiques. La distinction entre huile et graisse repose sur le point de fusion. Les huiles sont fluides à la température de 15°C tandis que les graisses sont solides ou concrètes à la même température [14].

En alimentation, on distingue les corps gras visibles et les corps gras invisibles ou cachés. Les corps gras « visibles », sont des matières grasses isolées du tissu adipeux des animaux (saindoux, suifs), des graines oléagineuses (huile d'arachide, de tournesol et de colza), de germe de graines

(maïs), de fruits oléagineux (olive, coprah, palme) ou du lait (beurre). Les corps gras « invisibles », font partie intégrante du tissu que l'on consomme : viandes, poissons, fromages, noix [15].

I.7. Classification des huiles végétales selon leur composition

Selon leurs compositions en acides gras, les corps gras d'origine végétale « huiles, graisses, beurres, végétaux » se répartissent entre différentes familles, et selon les critères de caractérisation de ces familles, elles peuvent être plus ou moins nombreuses [16], mais il en existe quatre principales (figure 1) [17] :

- Famille oléique ou les acides gras mono-insaturés (AGMI), sont majoritaires : huiles d'olive, d'arachide, de noisette, les variétés de tournesol et de colza riches en acide oléique et l'huile de colza elle-même ;
- Famille linoléique ou cet acide gras (C18:2 oméga-6), les acides gras polyinsaturés (AGPI), sont majoritaires : huiles de soja, de tournesol, de germe de maïs et de pépins de raisin ;
- Famille α -linoléique ou cet acide gras (C18:3 oméga-3/AGPI) est présent en quantité significative : huiles de colza, de soja, de noix et de lin ou cet acide gras est majoritaire ;
- Famille des corps gras riches en acides gras saturés (AGS) avec leurs principaux représentants (C12:0, C16:0, C18:0) présents en quantité moyenne: les huiles de palme, les huiles de palmiste et de coprah riches en acide laurique (C12:0)...etc.

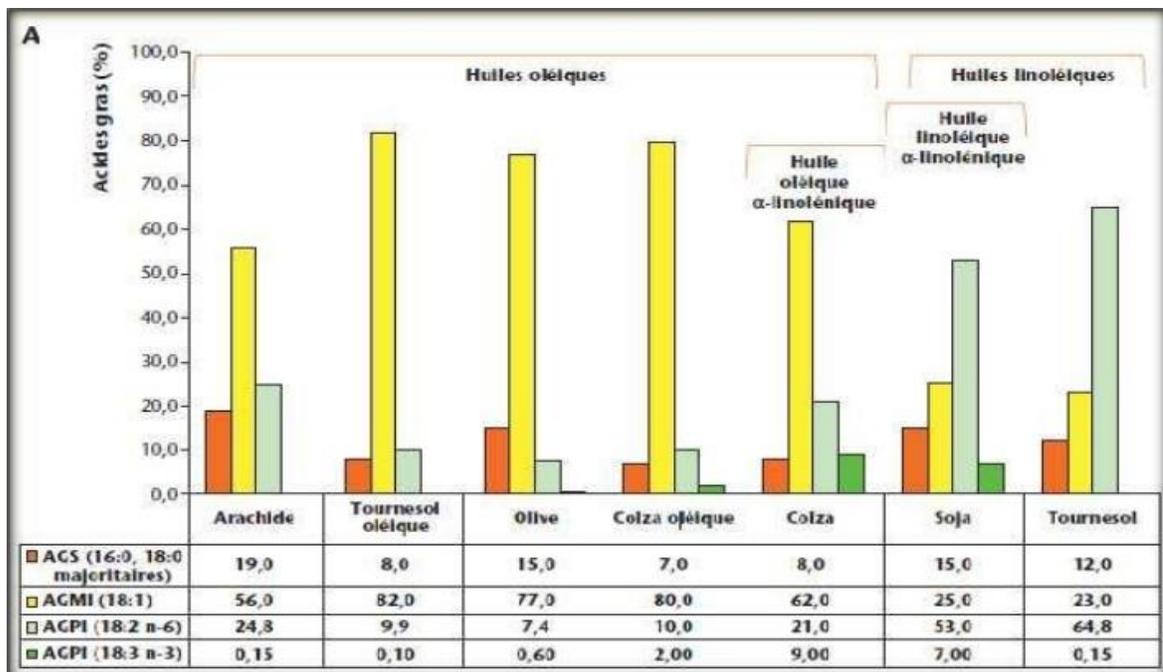


Figure I.1: Classement de quelques huiles végétales par catégorie d'acides gras [17].

I.8. Composition des corps gras

I.8.1. Constituants majeurs

- A. Triglycérides :** Les triglycérides sont très largement majoritaires « 95-99 % ». Ce sont des triples esters d'acides gras et de glycérol. Il s'agit de molécules très hydrophobes. Formés d'un glycérol qui est un triol, il pourra donc par estérification avec des acides gras donner des mono esters, des diester ou encore, des triesters (mono-, di- ou triglycérides) (Figure I.2) [17].

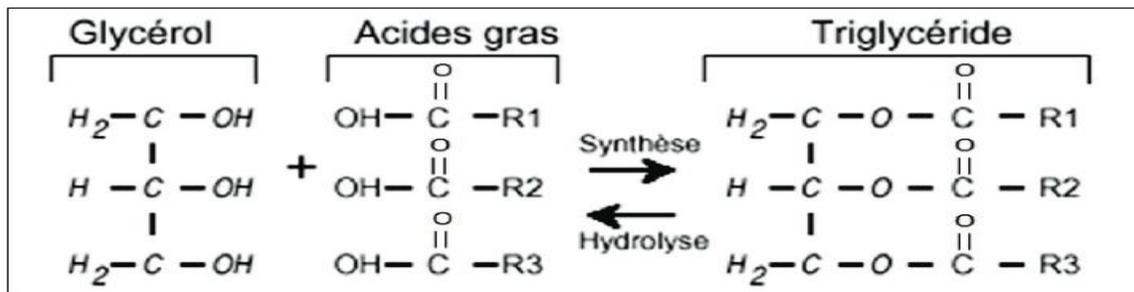


Figure I.2 : Structure d'un glycérol et d'un triglycéride [18].

- B. Acides gras :** Plus de 1000 acides gras différents, de sources végétales, animales ou microbiennes ont été identifiés, mais une vingtaine seulement est communément rencontrée dans l'alimentation. [19]. Les acides gras peuvent être saturés ou insaturés :

- ✓ **Acides gras saturés (AGS) :** Ce sont des AG ayant des atomes de carbones totalement saturés en hydrogène de formule $CH_3-(CH_2)_n-COOH$, n allant de 2 à 20 rarement plus. [20].
- ✓ **Acides gras insaturés (AGIS) :** Ils peuvent présenter une ou plusieurs doubles liaisons, ils sont mono insaturés ou poly insaturés [21]. L'insaturation augmente « l'encombrement » de la chaîne carbonée, et la rend moins souple. Voilà pourquoi les acides gras insaturés (avec des doubles liaisons ou insaturations) donnent des corps gras liquides « les huiles » [22]

I.8.2. Les constituants mineurs : La fraction insaponifiable représente en général 2 à 10 % des corps gras. Elle est constituée d'un ensemble de familles de composés chimiques (hydrocarbures, tocophérols, tocotriénols, phytostéroïdes, composés phénoliques,) mais aussi de pigments comme les caroténoïdes qui peuvent avoir un pouvoir antioxydant. Ces composés, tels que le glycérol et les triglycérides, ont diverses fonctions [19]. Certains d'entre eux sont impliqués dans la coloration et l'aromatisation des huiles, possèdent des propriétés vitaminiques, tandis que d'autres jouent un rôle dans la préservation des matières grasses (voir figure I.2).

✓ **Phospholipides :** Ce sont des diester d'acides gras et de glycérol dont la troisième fonction alcoolique est liée à un acide phosphorique qui lui-même peut être associé à une base alcoolique azotée ou un acide aminé. Ce sont les principaux constituants des membranes biologiques.

✓ **Cérides :** On désigne par ce nom général des esters d'acides gras et de mono ou dialcools dont les masses moléculaires très élevées les rendent insolubles dans l'eau. On compte parmi les cérides :

- **Cires :** Ce sont des esters d'acides gras et de mono-alcools aliphatiques. Les cires sont présentes aussi bien dans les lipides animaux que dans les lipides végétaux. Les cires contribuent à la formation des pellicules protectrices des grains et des fruits.

- **Stérides :** Ce sont des esters d'acides gras et de stérols. Les stérols sont des alcools tétracycliques rattachés au groupe des stéroïdes. Les esters de cholestérol sont les seuls stérides des tissus animaux dans lesquels ils sont très réponsus, tandis que les tissus végétaux renferment des esters de nombreux stérols différents.

- **Substances insaponifiables :** la fraction insaponifiable d'un corps gras donné, comprend l'ensemble de ses constituants, qui après hydrolyse basique (saponification), sont très peu soluble dans l'eau et soluble dans les solvants organiques (hexane, heptane, éther de pétrole et le chloroforme...).

La figure (I.3) ci-dessous fait référence à l'ensemble des constituants des corps gras.

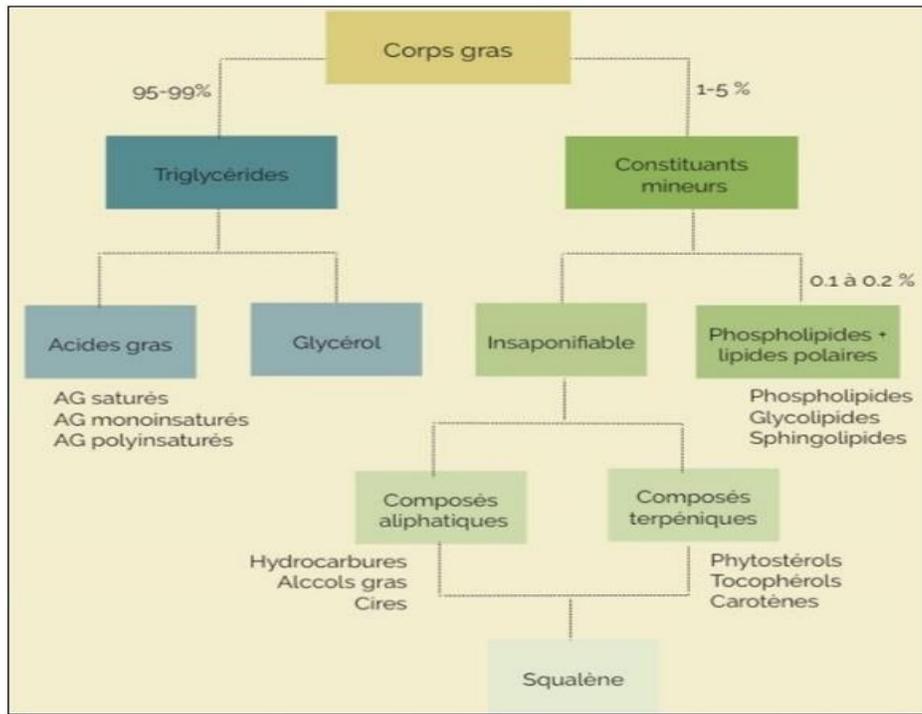


Figure I.3 : Composition panoramique des corps gras et importance relative des principales classes de composés. (ITERG) [23].

I.9. Les différentes huiles alimentaires commercialisées en Algérie et leur composition

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



Figure I.4: Différentes huiles alimentaires commercialisée en Algérie.

Les différentes compositions des huiles alimentaires fabriquées en Algérie sont représentées dans le tableau (I.2) suivant. :

Tableau I.2: Composition en acide gras des huiles alimentaires fabriquées en Algérie [24]

<i>Marque</i>	<i>Nature de l'huile</i>
<i>Huile ELIO</i>	80 % Soja , 20% Tournesol
<i>Huile FLEURIAL</i>	100% Tournesol
<i>AFIA</i>	95 % Soja , 5 % Mais
<i>HUILOR</i>	100% Soja
<i>BONAL</i>	100 % Soja
<i>LYNOR</i>	90 % Soja , 10% Palme
<i>SAFIA</i>	100 % Soja

I.9.1. Qualité d'une huile alimentaire

La qualité des huiles alimentaire est caractérisée par leurs propriétés physiques [25], nutritionnelles, organoleptiques parmi les aspects qualitatifs d'une huile les plus importants sont sa composition et sa stabilité oxydative. Du fait de leur richesse en acides gras mono insaturés et /ou polyinsaturés, les huiles sont sujettes à des réactions chimiques telles que l'isomérisation et l'oxydation [26] (responsables d'odeurs et composés indésirables rendant l'huile impropre à la consommation [27] Elles peuvent aussi subir des dégradations par hydrolyse chimique et/ ou enzymatique, par polymérisation (dans le cas des huiles de friture) et plus rarement par isomérisation ou cyclisation. [28]

La vitesse d'oxydation dépend de la qualité initiale de, en particulier de sa concentration en hydro-peroxydes qui réduira d'autant plus le temps d'induction qu'elle est élevée [29]. Les huiles végétales alimentaires peuvent être différenciées suivant le procédé d'obtention des huiles et leur degré de raffinage. On distingue ainsi selon le Codex Alimentaire [30].

I.9.2. Propriétés physiques et chimiques des corps gras

Les propriétés physico-chimiques attribuées aux corps gras sont illustrées dans le tableau (I.3) ci après :

Tableau I.3 : Propriétés physico-chimiques des corps gras et leurs caractéristiques.

Paramètres physicochimiques	Caractéristiques	Références
Etat naturel et aspect	- Solide ou liquide, cela dépend du nombre de carbone et d'insaturation qu'il contient	(DENISE, 1982)
Solubilité	- Diminue avec la longueur de la chaîne hydrocarbonée et augmente avec l'insaturation pour une température donnée	(TOUISOT, 1974)
Point de fusion (point de solidification)	-Permet d'apprécier le degré de pureté -S'élève avec la longueur de la chaîne hydrocarbonée dans le cas AGS et s'abaisse avec le nombre de doubles liaisons pour AGIS	(KESSOUS, 1993 ; GRAILLE, 2003)
Densité	- Dépend de la composition chimique, et de la température. -Augmente avec l'augmentation d'indice d'iode et indice de saponification	(FRANCOIS, 1974) (BENNANIBA, 2003)
Viscosité	-Dépend de la composition chimique et de la température. -Augmente avec l'augmentation du poids moléculaires et diminue avec l'augmentation de la température.	(KARLESKIND, 1992)
Indice d'iode	-Permet de calculer l'insaturation totale de la graisse	(FRANCOIS, 1974)
Indice de peroxyde	- Renseigne sur le degré d'oxydation et le nombre d'AG constituant le corps gras à analyser	
Indice d'acide	- Permet la neutralisation des corps gras	(DEBRUYNE,
Insaponifiable	- Caractérise un corps gras grâce à sa constitution (colorants caroténoïdes, chlorophylle, stérols,	

	tocophérols et divers alcools aliphatiques ou cyclique)	1999)
--	---	-------

I.10. Les huiles alimentaires usagées

I.10.1. Les alimentaires usagées et leur définition

Les huiles alimentaires sont des huiles végétales utilisées en cuisine pour l'assaisonnement, la cuisson ou la friture [31]. La friture est l'un des procédés d'élaboration des aliments. Elle a été probablement inventée puis développée autour du bassin méditerranéen. Elle consiste à mettre en contact un matériau généralement humide avec une couche fine de matière grasse (friture plate) ou dans un grand volume d'huile (friture profonde) [32].

La friture plate consiste à préparer certains aliments par cuisson en poêle en présence d'une petite quantité de matière grasse. Elle se caractérise par le fait que la matière grasse n'est utilisée qu'une seule fois, par contre en friture profonde, l'aliment est cuit dans un bain d'huile préalablement chauffé à des températures optimales comprises entre 160°C à 180°C.

Durant ces dernières décennies, l'évolution de nos modes de vie (éloignement du milieu de travail, restauration hors foyer...) a contribué à la diversification des produits de fritures comme les : pomme de terre frites, poissons ou poulets frits, chips, produits soufflés etc.,[32]

I.10.2. Les huiles de friture

On entend par huiles alimentaires usagées, les résidus de matières grasses, majoritairement d'origine végétale, utilisées lors des opérations de friture destinées à l'alimentation humaine, en industrie agroalimentaire et en restauration commerciale et collective, mais également par les particuliers (anonyme 4.). Plusieurs facteurs influencent le vieillissement de l'huile, ce qui rend difficile de déterminer le moment précis pour changer l'huile. Une huile usée est d'apparence foncée, épaisse ou visqueuse, peut contenir des dépôts et peut avoir une saveur âcre. Un litre d'huile neuf utilisé génère environ 0,3 litre d'huiles usagées [33].

I.10.2.1. Composition des huiles de friture

Lorsque les huiles sont utilisées dans la friture, sous l'effet de l'eau contenue dans les aliments, de l'air et des aliments eux-mêmes, l'huile chaude subit 10 des transformations chimiques conduisant à la formation de composés polaires et diminution de composés d'intérêt nutritionnel, à l'apparition de composés volatils responsables d'odeurs désagréables et de composés non volatils

toxiques à fortes doses. L'ensemble des réactions se résumant en trois grandes familles : oxydation, polymérisation et hydrolyse [33] Le tableau (03) donne la composition d'huile après utilisation :

Tableau I.4: Principales voies de formation d'espèces chimiques nouvelles [34]

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

I.10.2.2. Devenir des huiles de friture :

Une fois que l'huile de friture est devenue usée ce qui veut dire impropre à la consommation. Elle est considérée comme un déchet spécial et la plupart de temps elle déversée dans l'évier de cuisine ou dans la nature.

I.10.2.3. Classification des huiles de friture

Le Décret exécutif n° 06-104 du 28 février 2006 de la loi Algérienne, classe les huiles de friture dans la catégorie des déchets spéciaux et postule le code 20.1.8

I.10.2.4. Aspects réglementaires de ces huiles [35]

La réglementation sur les huiles de friture usagées selon l'article 3 du chapitre1 des dispositions générales de la loi n°01-19, du 12 décembre 2001 énonce : Tous déchets issus des activités industrielles, agricoles, de soin, de services et toute autre activité qui, en raison de leur nature et de la composition des matières qu'ils contiennent, ne peuvent pas être collectés, transportés et traités dans les mêmes conditions que les déchets ménagers et assimilés et les déchets inertes. Tout générateur et/ou détenteur de déchets est tenu d'assurer ou de faire assurer la valorisation des déchets engendrés par les matières qu'il importe ou écoule et les produits qu'il fabrique. Les générateurs et/ou les détenteurs des déchets spéciaux sont tenus d'assurer ou de faire

assurer, à leur charge' la gestion de leurs déchets. Ils peuvent à cet effet, décider de s'associer dans des groupements agréés chargés de remplir les obligations qui leur incombent.

I.10.2.5. L'impact des huiles de friture usagées [36]

A. Sur l'environnement :

***L'air :** Les huiles de friture usagées n'ont pas beaucoup d'influence sur l'air sauf lorsque ces huiles sont mélangées ou jetées avec les déchets ménagers et incinérées à l'air libre, ce qu'il peut engendrer des rejets atmosphériques polluants.

***Le Sol :** Lorsque elles sont déversées dans la nature elles influencent le sol en modifiant sa composition chimique ce qui peut rendre ce sol non fertile à long terme.

***L'eau :** L'huile est de nature non nuisible et provoque :

- L'huile est moins dense par rapport à l'eau donc elle va flotter et rester à la surface en formant une sorte de couche ou pellicule imperméable qui empêche l'oxygène de pénétrer, asphyxier alors la flore et la faune aquatique ;
- Une partie de cette huile adhère aux branchies et à la peau des poissons ce qui perturbe leur mode de vie.

I.9. Conclusion

Dans cette synthèse sur les huiles végétales et leur utilisation, nous avons parcouru un chemin fascinant à travers l'histoire, la composition, la classification, et même les aspects environnementaux des huiles alimentaires. Nous avons exploré en détail les constituants majeurs des huiles, tels que les triglycérides et les acides gras, ainsi que d'autres composés comme les tocophérols, les phytostérols, les caroténoïdes, et les composés phénoliques. Nous avons également examiné les différentes qualités des huiles alimentaires, leur utilisation en cuisine, ainsi que les implications environnementales des huiles usagées, en mettant l'accent sur les effets potentiels sur l'air, le sol et l'eau. Cette exploration approfondie nous permet de mieux comprendre l'importance des huiles végétales dans notre alimentation et dans notre environnement, et souligne l'importance de leur gestion responsable pour assurer un avenir durable.

Chapitre II

CARBURANTS ET BIODIESEL

II. 1. Introduction

Le biodiesel est un carburant alternatif prometteur qui est produit à partir de ressources renouvelables telles que les huiles végétales, les graisses animales ou même les algues. Sa popularité découle principalement de son potentiel à réduire les émissions de gaz à effet de serre et à contribuer à la transition énergétique vers des sources plus durables.

L'optimisation de la transestérification est une étape cruciale dans la production de biodiesel. La transestérification est le processus chimique par lequel les huiles ou les graisses sont transformées en esters méthyliques ou éthyliques, qui sont les composants principaux du biodiesel. Cette réaction nécessite l'utilisation de catalyseurs, tels que la soude caustique ou la potasse, ainsi que des conditions spécifiques de température, de pression et de mélange.

Dans ce chapitre, nous explorerons les différentes stratégies et techniques utilisées pour optimiser le processus de transestérification afin d'obtenir un biodiesel de haute qualité. Cela inclut le choix des catalyseurs et des conditions de réaction, ainsi que les méthodes de purification pour éliminer les impuretés et améliorer les rendements. En comprenant et en optimisant la transestérification, nous pouvons améliorer l'efficacité et la durabilité de la production de biodiesel, ouvrant ainsi la voie à une utilisation plus répandue de cette alternative énergétique propre et renouvelable [37]

II.2. Le biodiesel [38]

Le biodiesel, également connu sous le nom de biogazole, est un biocarburant renouvelable produit à partir de matières premières biologiques telles que les huiles végétales, les graisses animales et les huiles usagées de cuisson. Il est composé d'esters méthyliques d'acides gras (FAME - Fatty Acid Methyl Esters) et peut être utilisé dans les moteurs diesel en tant que substitut ou complément au diesel conventionnel. Il est fabriqué à partir de matières premières renouvelables telles que :

- **Huile végétale** : canola, caméline, soya, lin, médicinier, mahua, pongamia pinnata, moutarde, noix de coco, palme, chanvre et tournesol ;
- **Huile de cuisson usée** : graisse consistante ou graisses usées ;
- **Graisses animales** : suif de bœuf ou de mouton, lard de porc ou graisse de volaille ;
- **Huiles de poisson** : huile de poisson ;
- **Huiles d'algues**: algues;

- **Matières premières cellulosiques** : biomasse agricole ou forestière.

II.2.1. Avantage du biodiesel [39]

Le biodiesel présente plusieurs avantages environnementaux et économiques, ce qui en fait une alternative attractive aux carburants fossiles.

1. **Réduction des Émissions de Gaz à Effet de Serre** : Le biodiesel brûle plus proprement que le diesel fossile, réduisant les émissions de dioxyde de carbone (CO₂), de monoxyde de carbone (CO), d'oxydes de soufre (SO_x) et de particules. Ceci contribue à une diminution de l'empreinte carbone globale.
2. **Biodegradabilité et Moindre Toxicité** : Le biodiesel est biodégradable et moins toxique que les carburants fossiles. En cas de déversement accidentel, il présente un risque environnemental moindre.
3. **Indépendance Énergétique** : La production locale de biodiesel à partir de ressources renouvelables peut réduire la dépendance aux importations de pétrole, améliorant ainsi la sécurité énergétique nationale.
4. **Compatibilité avec les Moteurs Existants** : Le biodiesel peut être utilisé dans la plupart des moteurs diesel sans modifications majeures, soit en mélange avec le diesel fossile (B20, B5), soit pur (B100).

II.2.2. Inconvénients et Défis

1. **Disponibilité des Matières Premières** : La production de biodiesel à grande échelle nécessite une source abondante et durable de matières premières, ce qui peut être un défi pour certaines régions.
2. **Coût de Production** : Les coûts de production du biodiesel peuvent être plus élevés que ceux du diesel fossile, en particulier en raison des fluctuations des prix des matières premières.
3. **Propriétés au Froid** : Le biodiesel a tendance à gélifier à des températures plus basses que le diesel fossile, ce qui peut poser des problèmes dans les climats froids.

II.3. Définition de la transestérification

La transestérification est une réaction catalytique homogène ou hétérogène des triglycérides et de l'alcool. Le catalyseur peut être un acide ou une base au sens de Brønsted et/ou de Lewis. Si l'alcool utilisé est le méthanol, on parle de méthanolyse; si c'est l'éthanol, on parle d'éthanololyse [39]. Les huiles végétales sont essentiellement des triglycérides, constituées de trois acides gras liés au glycérol sous forme de triester. Leur réaction avec l'alcool conduit à la formation d'esters alkylés d'huiles végétales et de glycérol. L'équation de la réaction est représentée dans la figure II.1.

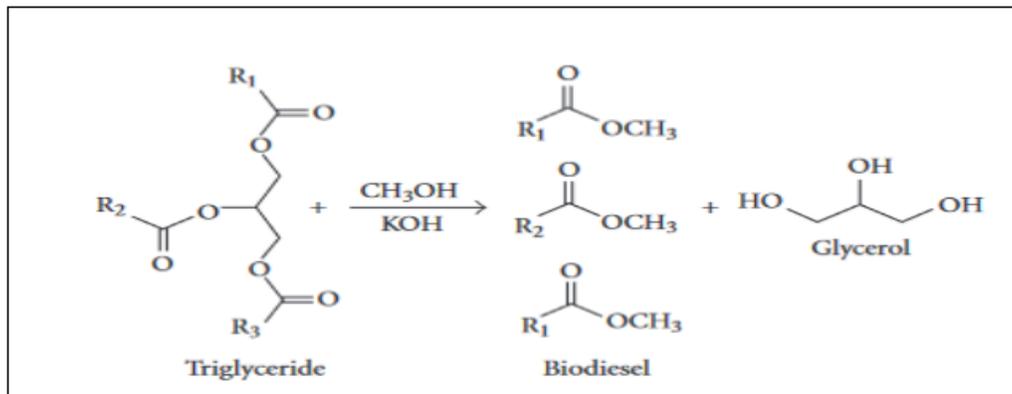


Figure II. 1 : Equation de la Transestérification [40]

II.4. Mécanisme de la réaction de transestérification

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, On peut illustrer ce mécanisme par le schéma sur la Figure II.2. [41]

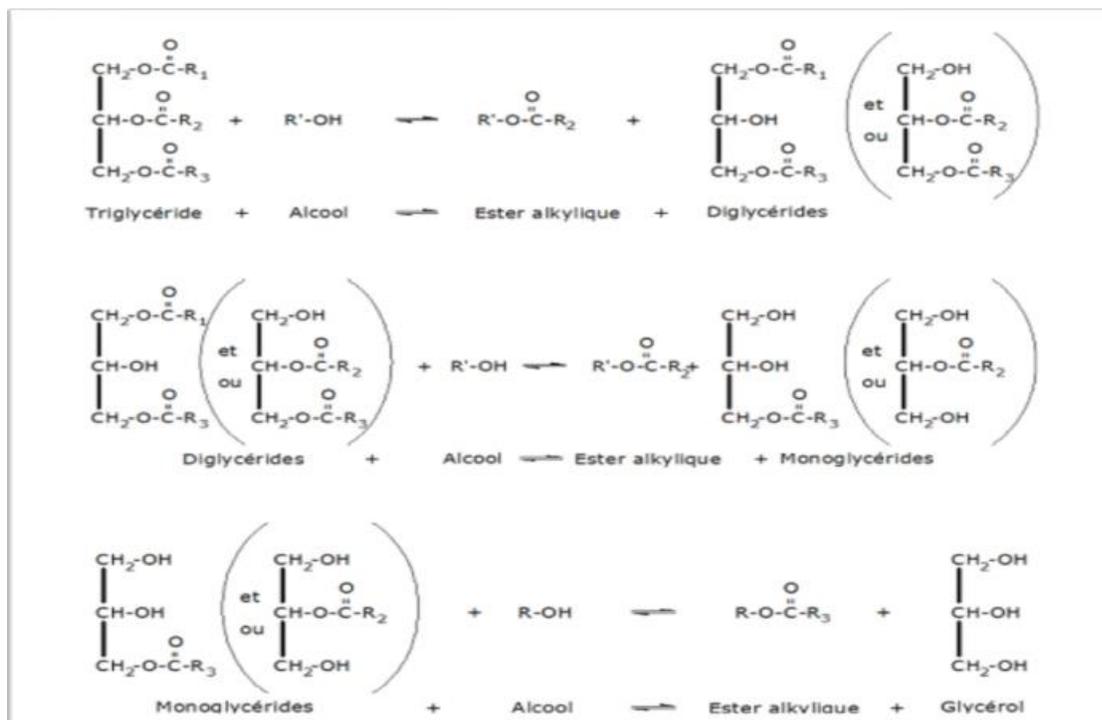


Figure II.2 : Réactions successives de la transestérification [42]

La cinétique de la réaction est très rapide mais la réaction compétitive de saponification réduit l'efficacité de production de biodiesel. Pour empêcher la perte de rendement de biodiesel due à la réaction de saponification, l'alcool doit être sec et l'huile devrait avoir une quantité minimum d'acides gras libres [41].

➤ En catalyse basique, le mécanisme est le suivant [43] :

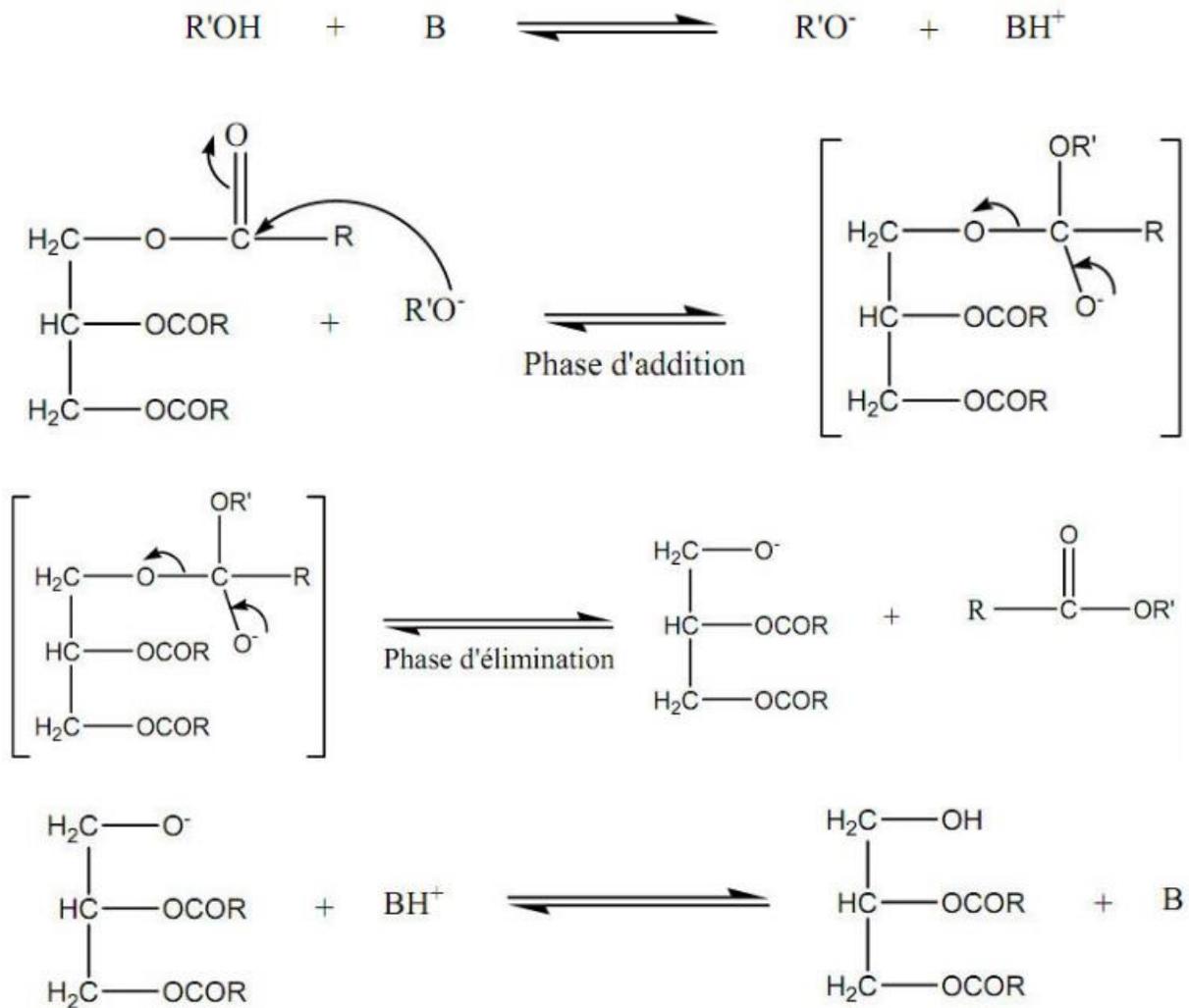


Figure II.3 : Mécanisme de la réaction de transestérification d'huile végétale par le méthanol catalysé par une base.

Il consiste d'abord en une attaque nucléophile du carbonyle (du triglycéride) par l'anion alcoolate pour former un carbanion intermédiaire (phase d'addition). Puis, départ nucléofuge lors du rabattement du doublet de l'oxygène (phase d'élimination). L'alcoolate est régénéré dès l'apparition d'une fonction alcoolate du glycérol. Avec le NaOH, le KOH, le K_2CO_3 ou d'autres catalyseurs similaires, l'alcoxyde formé est souvent identifié comme l'espèce catalytique [44]. La troisième réaction (mono donne l'ester) semble être l'étape déterminante de la réaction car les monoglycérides sont des intermédiaires plus stables que les diglycérides [45, 46].

II.5. But de la réaction de Trans estérification

En l'absence d'oxygène, la décomposition thermique d'une huile, qui est un ester de glycérine, entraîne la formation de glycérol et d'un mélange d'esters. L'objectif de cette étude est de pouvoir utiliser les esters ainsi obtenus comme carburant diesel. En parallèle, cette étude présente les avantages suivants :

- Élimination complète de la glycérine ;
- Réduction du point d'ébullition de l'huile ;
- Réduction du point d'éclair de l'huile ;
- Utilisation de la glycérine dans l'industrie chimique ;
- Utilisation des sous-produits dans l'industrie du savon et des détergents [47].

II.6. Etude de l'effet des paramètres réactionnels sur la réaction de transestérification

Dans le procédé de transestérification, un mélange de catalyseur et d'alcool est ajouté à l'huile à transformer. La réaction réduit ainsi le poids moléculaire, la viscosité et augmente la volatilité des lipides. Toutefois différents paramètres peuvent influencer le rendement de transestérification comme le type d'alcool, le ratio alcool-huile, le type de catalyseur et sa concentration, la température de la réaction et la vitesse d'agitation, le temps de réaction. Une transestérification des huiles avec du méthanol à l'état supercritique (sans catalyseur) a été développée, mais le coût de cette technologie rend son utilisation impossible à ce jour [48]

II.7. Les paramètres influents la cinétique de cette réaction

II.7.1. Le rapport alcool/Huile : Selon la majorité des études, le rapport molaire et la température sont les deux facteurs les plus importants qui influencent la vitesse de la réaction de Trans estérification des huiles végétales. La stœchiométrie de la réaction implique l'utilisation de trois moles d'alcool pour une mole de triglycéride, ce qui donne une mole de glycérol et trois moles d'esters d'acides gras. Cependant, la Trans estérification est une réaction équilibrée où un excès d'alcool est nécessaire pour favoriser la formation des esters.

Des recherches [48] [49] ont montré que, pour maximiser le rendement en présence d'une catalyse basique, un rapport molaire d'au moins 6 :1 doit être utilisé. Il est mentionné que des rapports molaires plus élevés que 6 :1 rendent plus difficile la décantation du glycérol et la séparation des esters, car la présence de glycérine dans le milieu réactionnel pousse l'équilibre vers la formation des triglycérides, ce qui réduit le rendement en esters. En revanche, pour une catalyse acide, un rapport molaire plus élevé est recommandé pour augmenter le rendement de la réaction [50].

Le rapport molaire d'alcool par rapport aux triglycérides est l'un des paramètres les plus le de trois moles d'alcool et une mole de triglycérides est nécessaire pour obtenir trois Moles d'esters d'acides gras et une mole de glycérol. L'excès d'alcool favorise la conversion Maximale en esters en conduisant la réaction dans le sens souhaité, conformément au principe de Le Chatelier [51].

Cependant, un rapport molaire élevé en alcool/huile végétale peut affecter la séparation de la glycérine en augmentant sa solubilité. La présence de glycérine en solution déplace l'équilibre de la réaction vers la gauche, réduisant ainsi le rendement en esters.

Le méthanol et l'éthanol sont les principaux alcools utilisés dans les réactions de Trans estérification. Le méthanol présente une meilleure réactivité que l'éthanol, mais sa solubilité est plus faible, ce qui limite le rendement de transfert de masse. En revanche, l'éthanol est plus soluble mais moins réactif que le méthanol, ce qui a un impact positif sur le rendement mais un effet négatif sur la vitesse de réaction. Cependant, l'émulsion formée par le mélange obtenu après la réaction avec l'éthanol peut poser des difficultés lors de la séparation [48].

II.7.2. La nature et la qualité de l'huile : La présence d'eau et d'acides gras libres dans l'huile peut entraîner des réactions secondaires indésirables. En conséquence, la cinétique de la transestérification est affectée.

II.7.3. La nature, la quantité et le type de catalyseur : La transestérification est généralement effectuée en présence d'un catalyseur, qui peut être une substance chimique (catalyse homogène ou hétérogène) ou une enzyme (catalyse enzymatique). Cependant, quelques études ont signalé des cas de transestérification réalisée sans l'utilisation d'un catalyseur dans la littérature.

II.7.4. La température et la pression : La majorité des études sur la Trans estérification catalysée des huiles végétales, comme indiqué dans la littérature, sont menées sous pression atmosphérique. La plage de température utilisée varie généralement de 40 à environ 300°C, en fonction de la nature de l'huile, du type de catalyseur et du catalyseur lui-même. Il convient de noter que la température maximale appliquée ne dépasse pas la température de dégradation de l'huile [52].

II.8. Etude de l'effet des paramètres réactionnels sur la réaction de trans estérification

II.8.1. La catalyse

A) *Catalyse homogène* : La transestérification avec catalyse homogène implique la mise en contact de l'huile et de l'alcool avec un catalyseur dilué dans la phase alcool. Le catalyseur peut être de nature alcaline, acide ou enzymatique.

Parmi les exemples de catalyseurs homogènes, on retrouve :

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

Tableau II. 3 : Avantage et inconvénients des catalyseurs basiques et acides [53].

Catalyseurs basiques		Catalyseurs acides	
Avantages	Inconvénients	Avantages	Inconvénients

<ul style="list-style-type: none"> - Catalyseurs disponibles (NaOH, KOH), moins coûteux. - Conditions réactionnelles modérées (T et P faibles). 	<ul style="list-style-type: none"> - Sensible aux AGLs - Existence de réaction de saponification. - Difficulté de purification du produit final pour cause d'émulsion savonneuse. 	<ul style="list-style-type: none"> - Insensible aux AGLs et à l'eau contenue dans l'huile. - Estérification et transestérification simultanées, ce qui améliore le rendement. 	<ul style="list-style-type: none"> - Réaction très lente. - Réactions coûteuses en énergie. - Corrosion des installations. - Impossibilité de récupérer le catalyseur.
---	--	---	--

B) *Catalyse hétérogène* : la catalyse est qualifiée d'hétérogène lorsque les réactifs et le catalyseur se trouvent dans des phases distinctes. Dans le cas de la Trans estérification, nous avons un système à trois phases composées d'huile végétale, d'alcool et d'un catalyseur solide [54]. Pour développer des procédés de production de biodiesel économiques, il est essentiel d'utiliser des catalyseurs hétérogènes sélectifs. Ces catalyseurs sont efficaces pour les réactions de Trans estérification, même en présence d'acides gras libres et d'eau. De plus, ils facilitent la séparation du glycérol pur et ne nécessitent pas de méthodes complexes pour purifier le produit [55].

Les principaux types de catalyseurs solides utilisés jusqu'à présent peuvent être classés dans plusieurs catégories, notamment les catalyseurs d'oxyde métallique, les catalyseurs issus de la biomasse, etc.

Tableau II.4 : Comparaison des catalyses homogènes et hétérogènes [56].

	Catalyse Homogène	Catalyse Hétérogène
Conditions de température et de pression	Douces : 45 à 85°C à la pression atmosphérique	Elevées : 180à 220°C sous 40 à 6 0bars
Vitesse de la réaction	Elevée	Faible
Séparation catalyseur/produits	Pas aisée	Facile

Formation de savons, émulsion	Oui	Non
Emission de gaz à effet de serre	Plus importante	Moins importante
Coût du catalyseur	Faible	Moins faible
Durée de vie du catalyseur	Courte	Plus longue
Rendement	98,5 à 99,4%	Peut atteindre 100%

II. 9. Principaux travaux récents sur la production de biodiesel à partir d'huiles de cuisson usagées

La production de biodiesel à partir d'huiles de cuisson usagées est une solution prometteuse pour répondre aux préoccupations environnementales et énergétiques mondiales. L'utilisation d'huiles usagées, un déchet souvent mal géré, permet non seulement de produire un carburant renouvelable mais aussi de réduire l'impact environnemental lié à leur élimination. Plusieurs recherches ont été menées pour optimiser les conditions de réaction et améliorer le rendement en biodiesel. Les variables clés incluent le type de catalyseur utilisé, le rapport molaire méthanol/huile, la température de réaction, le temps de réaction et le taux de rotation. Le tableau (II.5) résume les principaux travaux récents dans ce domaine, mettant en évidence les avancées et les techniques employées pour maximiser le rendement du biodiesel.

Tableau II.5 : Tableau récapitulatif des travaux récents

Type d'huile	Rapport molaire méthanol/huile	Type de catalyseur	Température de la réaction	Temps de la réaction	Taux de rotation (tr/min)	Rendement (%)	Référence
Huiles de cuisson usagées	6:1	CaO (1%)	75 C°	90 min	350	97	<u>Sabah Mohamed Farouk et al., 2024</u>
Huiles de cuisson usagées	8 :1	KOH (1%)	50°C	1 heure	350	92	Zhang et al.,2023
Huiles de cuisson usagées	7 :1	H ₂ SO ₄ (1%) + NaOH (0,5%)	55 °C	90min	300	89	Patel et al.,2023

Huiles de cuisson usagées	9 :1	NaOH (1,5%)	45°C	75 min	400	91	Lee et al.,2023
Huiles de cuisson usagées	10 :1	KOH (1,2 %)	35°C	45 min	250	94	Singh et al., 2023
Huiles de cuisson usagées	9 :1	ZnO (2,5%)	60 °C	2 heures	-	92	Gad et al., 2023
Huiles de cuisson usagées	12 :1	Ba(OH) ₂ , CaO, MgO, ZnO, et AlCl ₃ (2,5%)	60	120 min	600	92-95	Viraj Miyuranga et al., 2023
Huiles de cuisson usagées	9:1–15:1	KOH (1–5%)	65	60–120 min	600	60-80	Ayşe Hilal Ulukardesler et al., 2023
Huiles de cuisson usagées	1 :6	CaO (1%)	70°C	85 min	400	97	Tayeb et al.2023

Étude expérimentale



Chapitre III

Matériel et méthodes



III.1. Introduction

Ce chapitre présente les matériels et méthodes utilisés pour caractériser les huiles végétales alimentaires neuves et usagées, ainsi que les esters méthyliques obtenus. La caractérisation physico-chimique est essentielle pour évaluer la qualité des matières premières et des produits finaux, ce qui influence directement l'efficacité de la transformation en biodiesel et la conformité aux normes de qualité. Les différentes méthodes employées permettent d'identifier les propriétés clés, d'analyser la composition chimique et de déterminer la stabilité des produits.

III.2. Huile végétale alimentaire neuve et usagée

L'huile végétale alimentaire usagée est celle qui a déjà été utilisée pour la cuisson ou la préparation des aliments. La principale différence entre l'huile végétale alimentaire neuve et usagée réside dans leur composition chimique et leur pureté, ce qui affecte leur potentiel de transformation en biodiesel.

Tableau III.1 : La différence entre l'huile végétale alimentaire neuve (non usagée) et l'huile végétale alimentaire usagée (recyclée)

Huile végétale alimentaire neuve (non usagée)	Huile végétale alimentaire usagée (recyclée)
Pureté élevée : Elle est généralement exempte d'impuretés et de contaminants.	Contaminants potentiels : Elle peut contenir des impuretés telles que des résidus alimentaires, des particules carbonisées et des contaminants provenant du processus de cuisson.
Meilleure qualité chimique : Elle a une composition chimique stable et uniforme, ce qui facilite sa transformation en biodiesel.	Qualité variable : La qualité chimique de l'huile usagée peut varier en fonction de la manière dont elle a été utilisée et stockée.
Coût plus élevé : En raison de sa pureté et de sa qualité, elle peut être plus chère que l'huile usagée.	Coût potentiellement réduit : En raison de son statut d'huile usagée, elle peut être moins chère que l'huile neuve.

Avec des utilisations multiples (1, 3, 5, 7, 10 fois), la qualité de l'huile usagée peut se dégrader à chaque utilisation supplémentaire en raison de l'accumulation de contaminants, de la décomposition des composés organiques et de la détérioration des propriétés chimiques. Cela peut rendre la conversion en biodiesel plus difficile et nécessiter des processus de purification supplémentaires. Plus l'huile est réutilisée, plus elle peut être dégradée, ce qui peut également augmenter les coûts de production du biodiesel en raison des exigences de traitement supplémentaires pour purifier l'huile usagée.

III.3. Choix de l'huile :

Les caractéristiques portées sur l'étiquette de l'emballage sont:

- ✓ 100% végétale ;
- ✓ Assaisonnement, cuire et friture ;
- ✓ Sans cholestérol ;
- ✓ Température maximum conseillée : 180°C ;
- ✓ Réutilisable 13 fois ;
- ✓ Stockée à l'abri de la lumière et source de chaleur ;
- ✓ Produit certifié ISO 22000.2005 par le Bureau VERITAS Certifications ;
- ✓ Fabriquée par : spa Cévital Bejaïa, Algérie ;
- ✓ Composée de deux huiles : *Huile de Tournesol* à 20% et *Huile de Soja* à 80%.

Notre choix s'est porté sur l'huile "Elio", une huile largement utilisée en raison de sa disponibilité et de son coût raisonnable comparé à d'autres huiles disponibles dans notre pays. Produite par la raffinerie "Cévital", cette huile est destinée à l'assaisonnement et à la friture. Elle est disponible en formats de 1 litre, 2 litres et 5 litres.

III.4. Échantillonnage

Après chaque friture, testez la température avec un thermomètre dans le bain d'huile et prélevez un volume de 1L d'huile après homogénéisation du bain de friture. L'huile prélevée est filtrée et mise aussitôt dans des bouteilles. Après refroidissement à température ambiante et à l'obscurité, l'huile prélevée est conservée au réfrigérateur. Les échantillons prélevés apparaissent sur la photographie suivante.



Photo III.1 : Bain de friture



Photo III.2 : Les échantillons prélevés

Le tableau (III.2) présente les résultats des mesures de temps et de température de friture pour différentes utilisations de l'huile.

Tableau III.2 : Les échantillons prélevés en fonction du nombre d'utilisations, du temps de friture et de la température de friture.

Nombre d'utilisation	Temps de friture (min)	Température de friture
1 fois	34	106
3 fois	33	108
5 fois	31	112
7 fois	25	116
10 fois	24	116

Lors de la première utilisation, l'huile est chauffée pendant 34 minutes à une température de 106 °C. Après trois utilisations, le temps de friture est de 33 minutes à une température de 108 °C. Après cinq utilisations, le temps de friture est réduit à 31 minutes et la température augmente à 112°C. Après sept utilisations, le temps de friture est de 25 minutes avec une température de 116°C. Enfin, après dix utilisations, le temps de friture est de 24 minutes, toujours à une température de 116 °C.

III.5. Caractérisation physico-chimiques

La caractérisation physico-chimique des huiles végétales et des esters méthyliques comprend plusieurs étapes essentielles pour évaluer la qualité et la conformité aux normes.

III.5.1. Caractérisation physique des huiles brutes :

III.5.1.1. Densité

La densité, dans le contexte de la physique et de la chimie, est une grandeur qui caractérise la masse d'une substance par unité de volume. Elle se calcule en divisant la masse de l'objet par son volume. La formule de la densité (d) est la suivante :

$$d = \frac{m}{V}$$

Avec :

d : la densité

m : la masse

V : le volume

La densité est souvent exprimée en kilogrammes par mètre cube (kg/m³) dans le Système international d'unités (SI). Cependant, pour les liquides et les solides, on utilise souvent des unités comme les grammes par centimètre cube (g/cm³).

Matériel nécessaire:

- **Éprouvette** : avec un diamètre intérieur supérieur d'au moins 25 mm au diamètre extérieur de l'aréomètre et une hauteur suffisante pour que l'aréomètre puisse flotter dans l'échantillon.
- **Aréomètre** : conforme aux spécifications E 100 / ISO 649-1.
- **Bain** : à température constante (si nécessaire).
- **Thermomètre** : conforme aux spécifications IP 39 C, IP 64 C ou ASTM 12 C.

Ce protocole expérimental permet de mesurer avec précision la densité d'un liquide en utilisant un aréomètre, dans des conditions contrôlées pour garantir la fiabilité des résultats.



Photo III.3: Densimètre automatique.

III.5.1.2. Viscosité

La viscosité est une mesure de la résistance d'un liquide à l'écoulement. C'est une propriété importante pour de nombreux matériaux, notamment les huiles, les graisses et les liquides industriels. Les normes AFNOR (Association Française de Normalisation) définissent des méthodes spécifiques pour mesurer la viscosité des liquides, garantissant des résultats précis et reproductibles.

1) Méthode de mesure de la viscosité selon les Normes AFNOR

Il existe plusieurs méthodes pour mesurer la viscosité, mais une des méthodes couramment utilisées est la mesure à l'aide d'un viscosimètre capillaire (ou viscosimètre d'Ubbelohde). Cette méthode est souvent référencée dans les normes AFNOR pour des liquides tels que les huiles lubrifiantes.

2) Matériaux et équipements:

- Viscosimètre capillaire (Ubbelohde ou Ostwald)
- Thermostat à bain-marie (capable de maintenir une température constante)
- Chronomètre
- Solvant approprié pour le nettoyage
- Échantillon de liquide à tester

3) Procédure

➤ Préparation de l'échantillon:

- Prélever une quantité appropriée de l'échantillon liquide.
- Si nécessaire, filtrer l'échantillon pour éliminer les particules en suspension.

4) Nettoyage du viscosimètre:

- Nettoyer soigneusement le viscosimètre avec un solvant approprié.
- Sécher complètement le viscosimètre avant l'utilisation.

5) Remplissage du viscosimètre:

- Remplir le viscosimètre avec l'échantillon liquide jusqu'à la marque de remplissage spécifiée.

- Placer le viscosimètre dans le bain-marie thermostaté à la température de mesure souhaitée (par exemple, 20°C ou 40°C pour les huiles).

6) Équilibrage thermique :

- Laisser l'échantillon atteindre l'équilibre thermique dans le bain-marie. Cela peut prendre environ 10 à 15 minutes.

7) Mesure le temps d'écoulement:

- Inverser le viscosimètre pour permettre au liquide de s'écouler à travers le capillaire.
- Utiliser le chronomètre pour mesurer le temps d'écoulement entre deux repères précis sur le viscosimètre (souvent marqués par des lignes).
- Répéter la mesure pour obtenir au moins trois lectures cohérentes et calculer la moyenne.

8) Calcul de la viscosité cinématique :

- Utiliser la formule suivante pour calculer la viscosité cinématique (ν) :

$$\nu = C \cdot t$$

Où :

ν : La viscosité cinématique (en centistokes, cSt)

C : La constante du viscosimètre (donnée par le fabricant)

t : Le temps moyen d'écoulement (en secondes)

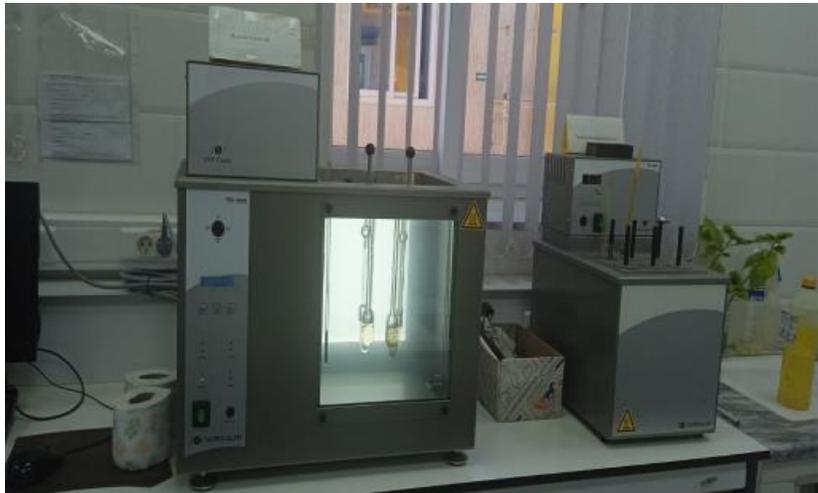


Photo III.4 : Viscosimètre capillaire (Ubbelohde ou Ostwald).

III.5.1.3. Point de congélation

Le point de congélation de l'huile, souvent appelé point de solidification ou point de trouble, est la température à laquelle une huile commence à se solidifier et à devenir trouble en raison de la formation de cristaux de cire ou de graisse. Les différentes huiles ont des points de congélation variés en fonction de leur composition chimique et de la présence d'impuretés.

III.5.1.4. Point d'écoulement (ASTM D97)

La température la plus basse à laquelle un liquide conserve sa capacité à s'écouler ou à couler lorsqu'il est refroidi sous des conditions spécifiques. Au-dessous de cette température, le liquide devient trop visqueux ou gèle, ce qui l'empêche de s'écouler.

1) Matériel utilisé:

- Tube à essai, cylindrique en verre transparent.
- Thermomètres, de type à immersion partielle.
- Jaquette.
- Bain réfrigérant.
- Chronomètre.

2) Calcule la masse volumique :

- En prise éprouvette de 25 ml vide et nous le mettons sur la balance analytique
- En ajoute 25 ml d'huile est mette sur la balance
- En calcule la masse volumique a cette méthode

$$\text{Masse volumique} = \frac{m_t - m_v}{v}$$

Avec :

m_t : La masse total de éprouvette + huile

m_v : La masse de éprouvette vide

v : Le volume de huile qui ajoute dans l'éprouvette



Photo III.5 : Appareil PENSKEY-MARTENS pour mesure le point d'écoulement

III.5.2. Caractérisation chimique des huiles brutes :

III.5.2.1. Détermination du pH

La définition du pH : Le pH représente la mesure de l'acidité ou de l'alcalinité d'une solution en chimie.

Méthode de détermination du pH :

- Mettre du papier pH dans l'huile usagée pure.
- Déterminer la valeur du pH de chaque huile usagée.

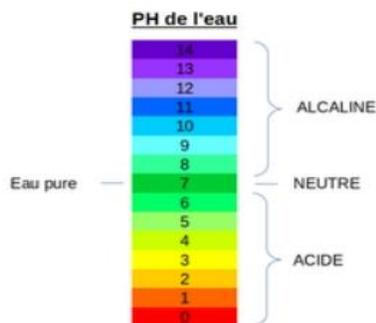


Photo III.6: Détermination du pH de l'huile usagée

III.5.2.2. Indice d'acide (AFNOR T60-204)

Définition :

L'indice d'acide, également connu sous le nom de nombre d'acide, mesure la quantité d'acides libres présents dans un échantillon de graisse ou d'huile. Cet indice est essentiel pour évaluer la qualité et l'état de conservation des huiles et des graisses. L'indice d'acide est défini comme la quantité de milligrammes d'hydroxyde de potassium (KOH) nécessaire pour neutraliser les acides gras libres dans un gramme d'huile ou de graisse.

Matériel nécessaire :

- Échantillon d'huile (m= 2 grammes);
- Solution d'hydroxyde de potassium (KOH) en éthanol (0,1 N) ;
- Solution d'acide chlorhydrique (HCl) (0,1 N) pour la titration ;
- Indicateur de phénolphthaléine ;
- Éthanol neutre (95%);
- Erlenmeyer de 250 mL;
- Burette de 50 mL;
- Agitateur magnétique;

1. Préparation :

- Peser précisément environ 2 grammes de l'échantillon d'huile ou de graisse et le placer dans un Erlenmeyer de 250 mL.
- Ajouter 50 mL d'éthanol neutre dans l'Erlenmeyer contenant l'échantillon.

2. Dissolution et titration:

- Chauffer légèrement le mélange pour dissoudre complètement l'échantillon, en utilisant un agitateur magnétique si nécessaire.
- Ajouter 2 à 3 gouttes d'indicateur de phénolphthaléine.

- Titrer immédiatement avec la solution de KOH en éthanol (0,1 N) jusqu'à l'apparition d'une couleur rose persistante (phénolphtaléine).

- **3. Calculs:**

- Calculer l'indice d'acide en utilisant la formule suivante :

$$\text{Indice d'acide} = 56,1 \cdot \frac{V}{m}$$

Où :

V = Le volume de la solution de KOH utilisée pour la titration (mL)

m = Le poids de l'échantillon d'huile ou de graisse (grammes)

56,1 = Le poids moléculaire de KOH

La réaction chimique correspondante est :

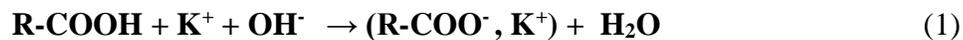


Photo III.7: Titrage colorimétrique.

III.5.2.3. Indice de peroxyde :

L'indice de peroxyde est une mesure de la quantité de peroxydes présents dans une graisse ou une huile, exprimée en millimoles d'oxygène actif par kilogramme d'échantillon. Les peroxydes sont des produits d'oxydation primaire des lipides, et un indice de peroxyde élevé indique que l'huile ou la graisse a subi une oxydation significative, affectant sa qualité et sa durée de conservation.

Procédure pour Déterminer l'Indice de Peroxyde

1. Matériaux et Réactifs:

- Échantillon d'huile ou de graisse ;
- Solution d'acide acétique-glace (glacial acetic acid) ;
- Solution de chloroforme ;
- Solution d'iodure de potassium (KI) saturée ;
- Solution de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0,01 N;
- Solution d'amidon (comme indicateur);
- Eau distillée;
- Bécher de 250 mL;
- Burette de 50 mL;
- Erlenmeyer de 250 mL;
- Pipette de 10 mL.

2. Préparation:

- Peser précisément environ 2 grammes de l'échantillon d'huile ou de graisse et le placer dans un bécher de 250 mL.
- Ajouter 15 mL de mélange acide acétique-10ml de chloroforme dans le bécher.

3. Réaction:

- Ajouter 0,5 mL de la solution d'iodure de potassium (KI) saturée au mélange.
- Agiter le bécher pendant exactement une minute.
- Ajouter 75 mL d'eau distillée dans le bécher pour arrêter la réaction.

4. Titration:

- Titrer immédiatement le mélange avec la solution de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0,01 N jusqu'à ce que la solution devienne jaune pâle.
- Ajouter quelques gouttes de solution d'amidon. La solution deviendra bleue foncé.
- Continuer la titration avec la solution de thiosulfate de sodium jusqu'à ce que la couleur bleue disparaisse complètement.

5. Calcul de l'Indice de Peroxyde :

Calculer l'indice de peroxyde en utilisant la formule suivante :

$$\text{Indice de peroxyde} = \frac{V \cdot N \cdot 1000}{m}$$

Où :

V = Volume de thiosulfate de sodium utilisé pour la titration (mL) ;

N = Normalité de la solution de thiosulfate de sodium (0,01 N) ;

m = Poids de l'échantillon (grammes).



Photo III.8 : Montage expérimental pour la détermination de l'indice de peroxyde

III.5.2.4. Indice d'ester (AFNOR T60 206)

Définition : L'indice d'ester (ou indice estérique) est une mesure utilisée pour déterminer la quantité d'esters présents dans une graisse ou une huile. Il est défini comme la différence entre

l'indice de saponification et l'indice d'acide. L'indice d'ester donne des informations sur la quantité de triglycérides (les principales molécules formant les huiles et graisses) et d'autres esters présents dans l'échantillon.

Procédure pour déterminer l'indice d'ester

1. Matériaux et réactifs :

- Échantillon d'huile ou de graisse ;
- Solution d'hydroxyde de potassium (KOH) en éthanol (0,5 N pour l'indice de saponification) ;
- Solution d'acide chlorhydrique (HCl) (0,5 N pour l'indice de saponification) ;
- Indicateur de phénolphtaléine;
- Éthanol neuter;
- Erlenmeyer de 250 mL;
- Burette de 50 mL;
- Appareil de reflux.

2. Mode opératoire:

- Peser précisément 2 grammes de l'échantillon d'huile d'argan et l'introduire dans un ballon en verre.
- Ajouter, à l'aide d'une burette, 25 mL de solution éthanoïque de KOH (0,5 N).
- Adapter le réfrigérant et placer le ballon sur un chauffe-ballon, puis laisser chauffer pendant 1 heure.
- Laisser refroidir, puis ajouter 20 mL d'eau distillée et 5 gouttes d'indicateur de phénolphthaléine.
- Enfin, titrer l'excès de KOH avec la solution de HCl (0,5 N).

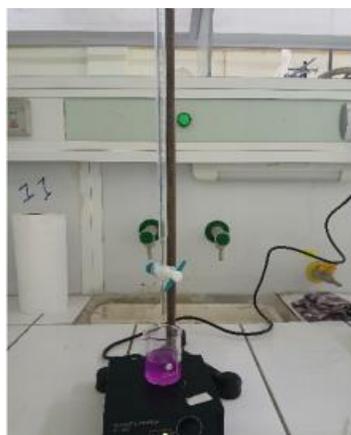


Photo III.8 : Titration pour détermination de l'indice d'ester.

3. Calcul de l'indice d'ester :

$$\text{Indice d'Ester} = \text{Indice de Saponification} - \text{Indice d'Acide}$$

Ce protocole permet de déterminer l'indice d'ester en mesurant les esters présents dans l'échantillon à travers la différence entre l'indice de saponification et l'indice d'acide, ce qui fournit des informations sur la qualité et la composition de l'huile ou de la graisse.

III.5.2.5. Détermination de l'indice de réfraction (AFNOR T30-015)

Définition : L'indice de réfraction est une mesure fondamentale utilisée pour décrire la manière dont la lumière se propage à travers un matériau. Il est défini comme le rapport de la vitesse de la lumière dans le vide à la vitesse de la lumière dans le matériau. L'indice de réfraction est crucial dans de nombreux domaines, notamment en optique, en chimie et dans les sciences des matériaux.

Définition de l'indice de réfraction (n) :

L'indice de réfraction est défini par la formule :

$$n = \frac{c}{v}$$

Où :

C : la vitesse de la lumière dans le vide

V : la vitesse de la lumière dans le matériau

Signification : Un indice de réfraction élevé indique que la lumière se déplace plus lentement dans le matériau par rapport au vide. Par exemple, l'indice de réfraction de l'eau est d'environ 1,33, et celui du verre varie généralement entre 1,5 et 1,9.

III.5.2.6. Indice de Saponification (NFT 60-206)

Définition : L'indice de saponification (Indice de Saponification) désigne la quantité d'hydroxyde de potassium (KOH) en milligrammes nécessaire pour saponifier un gramme de graisse ou d'huile. C'est un paramètre crucial dans l'industrie de la fabrication de savon et des cosmétiques, car il fournit des informations sur le poids moléculaire moyen des acides gras dans l'huile ou la graisse.

Procédure pour déterminer l'indice de saponification

1. Matériaux et réactifs:

- Échantillon d'huile ou de graisse
- Solution d'hydroxyde de potassium (KOH) (0,5 N)
- Solution d'acide chlorhydrique (HCl) (0,5 N)
- Indicateur phénolphtaléine
- Eau distillée
- Appareil de reflux
- Burette
- Fiole Erlenmeyer

2. Préparation:

- Peser avec précision environ 2 grammes de l'échantillon d'huile ou de graisse et le placer dans une fiole Erlenmeyer.
- Ajouter 25 mL d'éthanol dans la fiole et dissoudre complètement l'échantillon.

3. Saponification:

- Ajouter 25 mL de la solution de KOH 0,5 N dans la fiole contenant l'échantillon dissous.
- Fixer la fiole à l'appareil de reflux et chauffer doucement le mélange sous reflux pendant 30 minutes. Assurer que le mélange bout doucement.

4. Titration:

- Après le reflux, retirer la fiole et ajouter quelques gouttes d'indicateur de phénolphtaléine au mélange.

- Titrer la solution chaude avec la solution de HCl 0,5 N jusqu'à ce que la couleur rose de l'indicateur persiste.

5. Calculs :

Calculer l'indice de saponification en utilisant la formule suivante :

$$\text{Indice de Saponification} = \frac{(V_0 - V_1) \cdot C \cdot 56,1}{m}$$

Où :

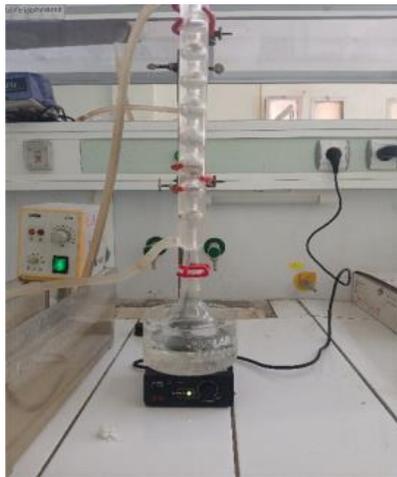
V_0 : Volume de HCl utilisé pour la détermination à blanc (mL).

V_1 : Volume de HCl utilisé pour la titration de l'échantillon (mL).

N : Normalité de la solution de HCl.

m : Poids de l'échantillon d'huile ou de graisse (grammes).

56,1 = Poids moléculaire de KOH.



- Photo III.9 : Montage à reflux pour déterminer l'indice de Saponification

III.5.2.7. Indice d'iode (ISO 3961)

Définition : L'indice d'iode est défini comme la quantité de diiode (en grammes) qui peut être fixée par 100 grammes de substance. La détermination de l'indice d'iode est une méthode classique en chimie analytique pour mesurer le degré d'insaturation des graisses et des huiles.

Procédure pour déterminer l'indice d'iode

1 Matériaux et réactifs nécessaires

- Réactif de Wijs (solution de diiode dans l'acide acétique glacé)
- Solution de thiosulfate de sodium (0,1 N)
- Solution de chlorure de potassium saturée
- Indicateur d'amidon
- Solution d'acide acétique glacé
- Échantillon de graisse ou d'huile
- Pipettes, burettes, flacons Erlenmeyer, béchers

2- Protocole experimental:

a) Préparation de l'échantillon :

- Peser avec précision une quantité appropriée de l'échantillon d'huile ou de graisse (généralement entre 0,1 et 1 g) et la dissoudre dans 10 ml d'acide acétique glacé dans un flacon Erlenmeyer.

b) Réaction avec le réactif de Wijs :

- Ajouter 25 ml de réactif de Wijs à la solution de l'échantillon. Agiter doucement pour bien mélanger.
- Boucher le flacon et le laisser reposer dans l'obscurité pendant une période déterminée (habituellement 30 minutes à température ambiante). Pendant ce temps, le diiode réagira avec les liaisons doubles de l'échantillon.

c) Préparation de l'échantillon témoin :

- Préparer un flacon témoin en ajoutant 10 ml d'acide acétique glacé et 25 ml de réactif de Wijs sans échantillon. Ceci permet de corriger l'éventuelle décomposition du diiode pendant la période d'incubation.

d) Titration:

- Après le temps d'incubation, ajouter 10 ml de solution de chlorure de potassium saturée pour arrêter la réaction et libérer l'iode lié.
- Ajouter environ 100 ml d'eau distillée pour diluer la solution.
- Titrer l'iode excédentaire avec la solution de thiosulfate de sodium (0,1 N) jusqu'à ce que la solution devienne pâle jaune.
- Ajouter quelques gouttes de solution d'amidon comme indicateur. La solution deviendra bleue.
- Continuer la titration avec le thiosulfate de sodium jusqu'à ce que la couleur bleue disparaisse complètement.

e) Calcul de l'indice d'iode :

- Noter les volumes de thiosulfate utilisés pour titrer l'échantillon et le témoin (V_1 et V_0 respectivement).
- Calculer l'indice d'iode (II) en utilisant la formule suivante :

$$II = \frac{(V_0 - V_1) \cdot N \cdot 12,69}{m}$$

où :

V_0 : le volume de thiosulfate utilisé pour le témoin (en ml),

V_1 : le volume de thiosulfate utilisé pour l'échantillon (en ml),

N : la normalité de la solution de thiosulfate de sodium,

m : la masse de l'échantillon en grammes,

12,69 : un facteur de conversion qui prend en compte la masse molaire de l'iode.

III.6. Analyse FTIR des huiles brutes

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), utilisée pour identifier les groupes fonctionnels présents dans les huiles et déterminer les changements chimiques après utilisation, a été réalisée à l'aide d'un spectromètre FTIR-4200 (JASCO). Les spectres FTIR ont été obtenus en prenant le spectre de l'air comme référence. Les mesures des scans de fond et des échantillons

d'huile ont été effectuées de manière séquentielle à température ambiante (25°C), couvrant une gamme de 4000 à 400 cm^{-1} avec un temps de balayage de 60 secondes et une résolution de 4 cm^{-1} en mode transmission. Tous les échantillons ont été analysés sous forme de couches minces sur des disques de KBr (32 mm \times 3 mm).

III.7. Réaction de trans-esterification

La transestérification est réalisée dans un ballon bi-colle en verre de 250 ml équipée d'un réfrigérant relié à un système de refroidissement. On verse (92 ml) de l'huile dans le ballon et on chauffe à l'aide d'une plaque chauffante agitée jusqu'à ce que la température atteigne 60°C à ce moment on ajoute le mélange (le catalyseur (0,92 de KOH) solubilisé dans 25 ml de méthanol). La durée de la réaction est de 3 heures.

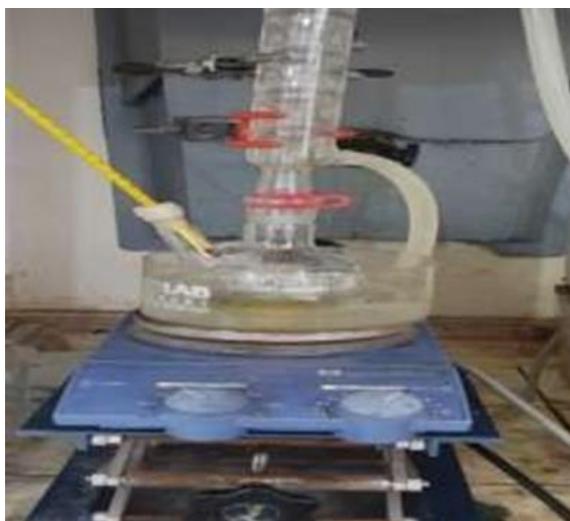


Photo III.10: Montage de chauffage à reflux pour la réaction de trans-esterification.

Les calculs :

1. **Calcul du rapport molaire huile/méthanol :** Rapport molaire recommandé pour la transestérification : 1 mol d'huile pour 6 mols de méthanol.

Données :

Masse molaire moyenne des triglycérides : 885 g/mol.

Densité moyenne des huiles : 0,92 g/ml.

Rapport molaire huile/méthanol : 1:6.

2. Calcule de la masse totale de l'huile

- Masse totale de l'huile = $100 \text{ ml} \times 0,92 \text{ g/ml} = \mathbf{92 \text{ g}}$
- Masse d'huile de tournesol (20% de l'huile totale)

Masse d'huile de tournesol = $92 \text{ g} \times 0,20 = 18,4 \text{ g}$

- Masse d'huile de soja (80% de l'huile totale)

Masse d'huile de soja = $92 \text{ g} \times 0,80 = 73,6 \text{ g}$

3. Calcule de nombre de moles d'huile totale

Nombre de moles d'huile = $92 \text{ g} / 885 \text{ g/mol} \approx 0,104 \text{ mol}$

4. Calcule de la quantité de méthanol nécessaire

Nombre de moles de méthanol = $0,104 \text{ mol} \times 6 = 0,624 \text{ mol}$

Masse de méthanol = $0,624 \text{ mol} \times 32 \text{ g/mol} = 19,968 \text{ g}$

Volume de méthanol = $19,968 \text{ g} / 0,79 \text{ g/ml} \approx \mathbf{25,27 \text{ ml}}$

5. Calcule de la quantité de KOH nécessaire

Masse de KOH nécessaire = $92 \text{ g} \times 1\% = \mathbf{0,92 \text{ g}}$.

II.7.1. Purification des Bio-Esters Méthyliques Obtenus

II.7.1.1. Lavage à l'eau chaude

Cette étape consiste à laver les bio-esters méthyliques avec de l'eau chaude afin d'éliminer les impuretés solubles, telles que les résidus de catalyseur et les sous-produits de réaction. Le lavage à l'eau chaude aide à dissoudre et à enlever les contaminants hydrosolubles, améliorant ainsi la pureté des esters.

II.7.1.2. Adsorption avec du charbon actif

Le charbon actif est utilisé pour retirer les colorants et les composés polaires présents dans les bio-esters méthyliques. Cette technique d'adsorption permet d'éliminer les impuretés organiques et d'améliorer la couleur et la clarté du produit final.

II.7.1.3. Neutralisation

La neutralisation vise à éliminer les traces de catalyseur acide ou basique qui peuvent rester dans les bio-esters méthyliques. Cette étape est essentielle pour prévenir la dégradation du produit et pour assurer la stabilité et la sécurité des bio-esters pour leurs applications ultérieures.

II.7.1.4. Décantation et lavage final

Cette dernière étape consiste en une décantation suivie d'un lavage final pour séparer les esters méthyliques purifiés des phases aqueuses et des résidus solides. La décantation permet de clarifier le mélange en séparant les différentes phases, tandis que le lavage final garantit l'élimination des dernières traces d'impuretés, assurant ainsi la haute pureté des bio-esters méthyliques.

Ces étapes de purification combinées permettent d'obtenir des bio-esters méthyliques de haute qualité, adaptés à diverses applications industrielles et pharmaceutiques.

III.8. Conclusion

Ce chapitre a exploré les matériels et méthodes employés pour la caractérisation des huiles végétales alimentaires neuves et usagées, ainsi que des esters méthyliques dérivés de ces huiles, dans le contexte de la production de biodiesel. La caractérisation physico-chimique est cruciale pour évaluer la qualité des matières premières et des produits finaux, impactant directement l'efficacité de la conversion en biodiesel et la conformité aux normes de qualité.

L'analyse a révélé des différences notables entre les huiles neuves et usagées, soulignant l'importance de la pureté et de la stabilité chimique pour une conversion optimale en biodiesel. L'huile usagée, contaminée par des résidus alimentaires et des particules carbonisées, présente des défis supplémentaires, nécessitant des étapes de purification pour atteindre les standards requis. Les variations de qualité chimique et la dégradation progressive des huiles usagées avec des utilisations répétées ont été documentées, affectant la viabilité économique et technique de leur transformation.

Le choix de l'huile "Elio", produite par la raffinerie "Cévital", s'est avéré pertinent en raison de sa disponibilité et de son coût abordable, offrant une base solide pour l'échantillonnage et les tests de friture. Les méthodes de caractérisation physique et chimique, incluant la densité, la viscosité, le point de congélation, le point d'écoulement, et les indices de pH, acide, peroxyde, ester, saponification, et iode, ont été rigoureusement appliquées pour évaluer les échantillons d'huiles.

La réaction de transestérification, réalisée avec un protocole précis et des calculs détaillés du rapport molaire huile/méthanol, a permis de transformer les huiles en esters méthyliques, essentiels pour la production de biodiesel. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a fourni une analyse approfondie des groupes fonctionnels et des modifications chimiques post-utilisation des huiles.

Chapitre IV

Résultat et interprétation

IV.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation et à l'analyse des résultats obtenus au cours de cette étude sur les huiles végétales alimentaires, neuves et usagées, ainsi que sur les esters méthyliques dérivés. Après avoir détaillé les matériaux et les méthodes de caractérisation dans le chapitre précédent, nous aborderons ici les résultats des différentes analyses physico-chimiques effectuées. Nous comparerons les caractéristiques des huiles neuves et usagées, en mettant en évidence les variations observées suite à l'utilisation culinaire. De plus, nous examinerons les propriétés des esters méthyliques produits à partir de ces huiles, en évaluant leur conformité aux normes de qualité du biodiesel. Cette section se veut une discussion approfondie des implications des résultats, soulignant les défis rencontrés, les solutions potentielles et les perspectives d'amélioration pour la transformation des huiles usagées en biodiesel.

IV.2. Les caractéristiques physico-chimiques des huiles végétales alimentaires neuves et usagées

Avant de présenter les résultats de la caractérisation physico-chimique des huiles végétales alimentaires neuves et usagées, il est essentiel de comprendre l'importance de ces analyses dans l'évaluation de la qualité des huiles. Les huiles végétales sont largement utilisées dans la cuisine et l'industrie alimentaire en raison de leurs propriétés nutritionnelles et de leurs capacités de cuisson. Cependant, ces huiles subissent des transformations physico-chimiques au fil de leur utilisation, notamment lors de processus comme la friture qui exposent les huiles à des conditions de température élevée et à l'oxygène. Dans cette section, nous examinerons comment ces paramètres physico-chimiques évoluent entre une huile neuve et une huile ayant subi plusieurs cycles d'utilisation, mettant en lumière les transformations importantes que subissent les huiles alimentaires dans des conditions réelles d'utilisation.

- Indice de saponification (IS)

L'indice de saponification (IS) est une mesure de la quantité de potassium hydroxyde (KOH) en milligrammes nécessaire pour saponifier un gramme de graisse ou d'huile. Il indique la quantité moyenne de triglycérides présents dans l'huile et leur capacité à former des savons par réaction avec une base. L'indice de saponification d'un corps gras est d'autant plus élevé que la chaîne carbonée des acides gras est courte (Lion, 1955).

avec une base. L'indice de saponification d'un corps gras est d'autant plus élevé que la chaîne carbonée des acides gras est courte (Lion, 1955).

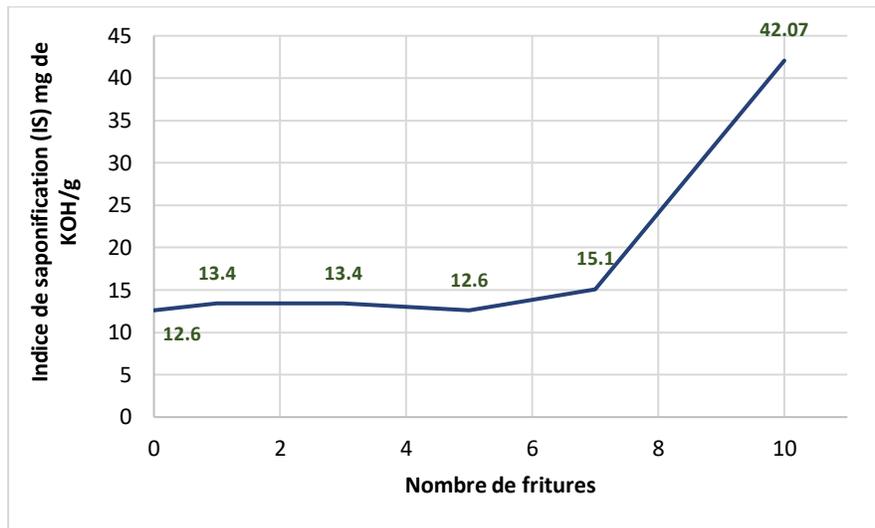


Figure IV.1 : Évolution de l'indice de saponification en fonction du nombre de fritures.

On observe une légère augmentation de l'indice de saponification jusqu'à 7 utilisations, suivie d'une augmentation significative à 42,07 mg de KOH/g d'huile après 10 utilisations. Cette augmentation progressive indique une formation continue de composés saponifiables, probablement due à la dégradation des triglycérides présents dans l'huile. La forte augmentation après 10 utilisations suggère une accumulation de produits de dégradation, soulignant une dégradation accrue de l'huile au fil des utilisations.

En conclusion, un indice de saponification élevé après 10 utilisations indique une dégradation substantielle des triglycérides présents dans l'huile "Elio". Cette augmentation significative reflète une accumulation continue de produits de dégradation, ce qui peut affecter négativement la qualité et la stabilité de l'huile lors de son utilisation prolongée.

- **L'indice de réfraction**

L'indice de réfraction est considéré comme un critère de pureté d'une huile. Il varie en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente ainsi qu'en fonction de la température à laquelle l'analyse se fait. Cet indice est proportionnel au poids moléculaire des acides gras ainsi qu'à leur degré d'insaturation.

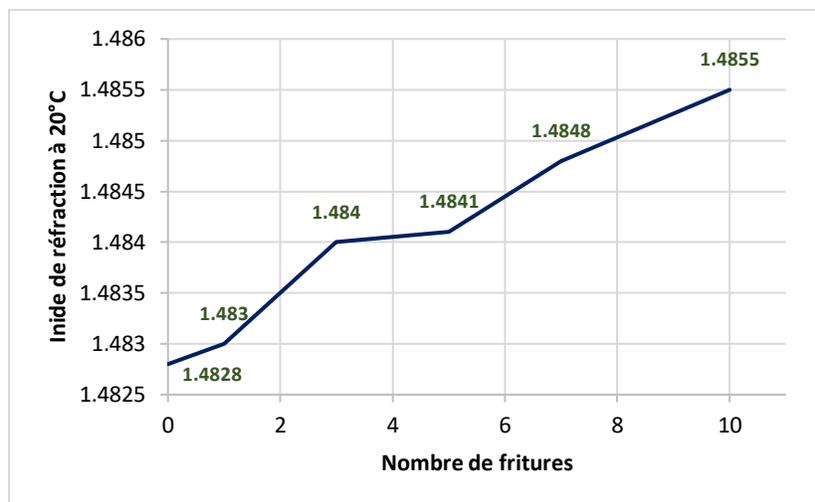


Figure IV.2 : Évolution de l'indice de réfraction en fonction du nombre de fritures.

L'indice de réfraction est une mesure sensible qui révèle des changements subtils dans la composition de l'huile végétale, influencée par son utilisation prolongée pour la friture. Initialement, l'huile neuve présente un indice de réfraction de 1,4828, indiquant une composition chimique initiale stable et homogène. Avec l'usage, cet indice augmente progressivement : après une friture, il atteint 1,483, puis 1,484 après trois et cinq fritures, et continue à augmenter jusqu'à 1,4848 après sept fritures et 1,4855 après dix fritures. Cette augmentation progressive suggère une modification légère mais notable dans la densité et la composition de l'huile à mesure qu'elle est exposée à des cycles répétés de chauffage et de refroidissement pendant la friture. Cette évolution peut influencer la qualité et la performance du biodiesel produit à partir de cette huile usagée, soulignant l'importance de surveiller et d'ajuster les processus de production pour maintenir des standards de qualité élevés tout au long du cycle de vie de l'huile.

- **La densité**

La densité des huiles végétales est une mesure de la masse par unité de volume de ces substances liquides. Elle varie en fonction de plusieurs facteurs, notamment la composition chimique de l'huile, sa température et son état (neuve ou usagée). Cette propriété physique est cruciale non seulement pour évaluer la qualité et la pureté des huiles, mais aussi pour comprendre leur comportement lors de processus tels que la cuisson et la friture, ainsi que leur utilisation dans diverses applications industrielles et alimentaires.

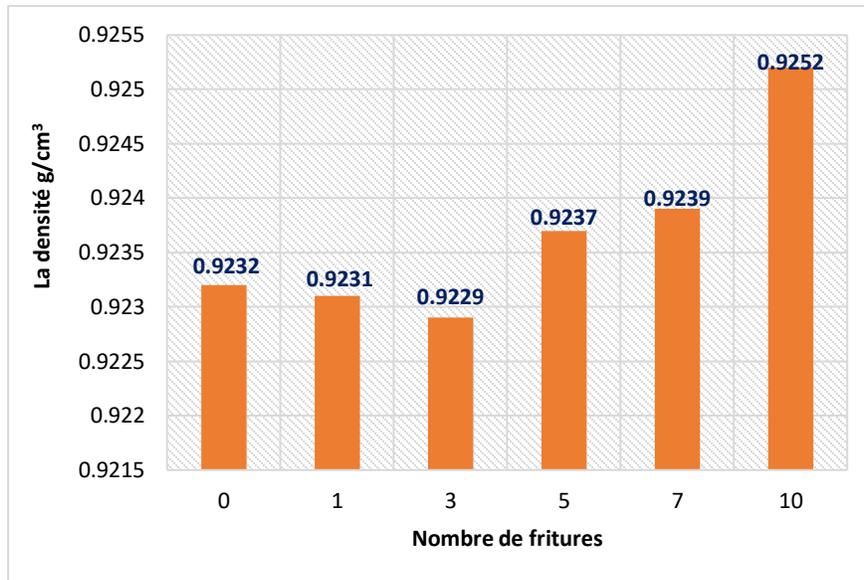


Figure IV.3 : *Évolution de la densité des huiles végétales étudiées en fonction du nombre de fritures.*

La densité initiale de l'huile neuve est de 0,9232, après une friture, la densité baisse légèrement à 0,9231. Il y a une légère diminution de la densité après les premiers cycles de friture, ce qui peut être dû à la perte d'humidité ou à des changements dans la structure du matériau causés par l'exposition à la chaleur. Après les premiers cycles, la densité commence à augmenter. Cela pourrait indiquer une réorganisation moléculaire du matériau ou une absorption d'huile de friture, augmentant ainsi la masse volumique. Bien que les changements soient présents, ils ne sont pas drastiques. Cela suggère que les huiles étudiées ont une certaine résistance aux effets de la friture sur sa densité.

Notons que, pour les produits alimentaires, ces variations de densité peuvent affecter la texture et la sensation en bouche. Une légère augmentation de densité pourrait être perçue comme une texture plus compacte. L'absorption d'huile, reflétée par l'augmentation de densité, pourrait avoir des implications sur la santé et les calories consommées.

Pour les produits non alimentaires, comme les huiles de friture industrielles ou les revêtements, ces variations de densité peuvent indiquer la durabilité et l'adaptabilité du matériau à des conditions répétées de friture.

En conclusion, les résultats montrent que la densité du matériau change légèrement avec le nombre de cycles de friture, avec une diminution initiale suivie d'une augmentation progressive. Ces

changements doivent être pris en compte en fonction de l'application du matériau, que ce soit dans l'industrie alimentaire ou ailleurs.

- Indice de Peroxyde

L'indice de peroxyde mesure le degré d'oxydation des matières grasses, essentiel pour évaluer la qualité des huiles végétales alimentaires, surtout après des cycles de friture répétés. Une valeur élevée de l'indice de peroxyde indique une oxydation accrue et une dégradation de l'huile. Les valeurs typiques pour une huile fraîche se situent entre 0 et 10 meq O₂/Kg.

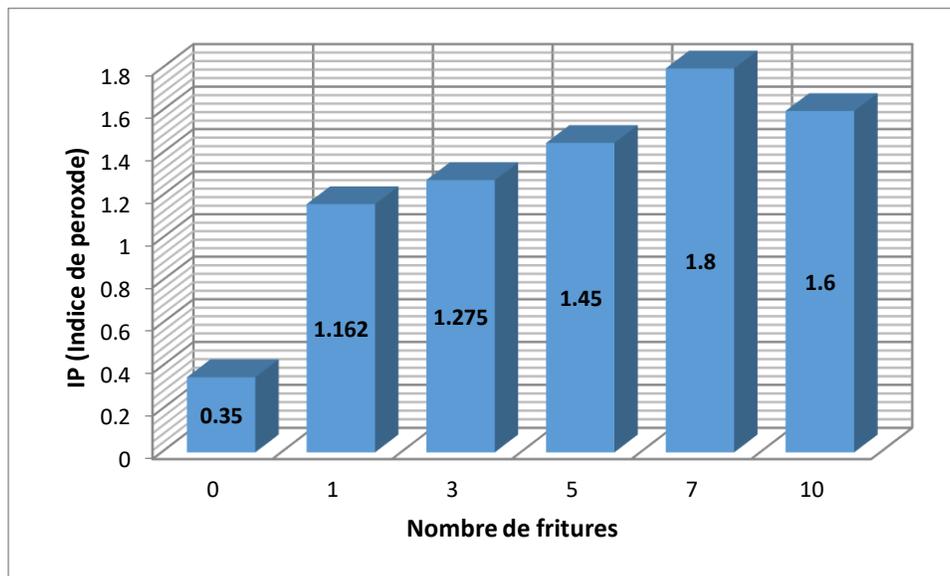


Figure IV.4 : Évolution de l'indice de peroxyde en fonction du nombre de fritures.

L'analyse de l'indice de peroxyde de l'huile de friture "Elio" à différents intervalles de temps ou cycles de friture révèle plusieurs tendances importantes. Pour l'huile neuve, l'indice de peroxyde est de 0,35 meq O₂/Kg, ce qui indique une faible oxydation initiale, bien en dessous de la norme ISO 3960 (10 meq O₂/Kg). Après un cycle de friture, l'indice de peroxyde augmente notablement à 1,162 meq O₂/Kg, montrant que les conditions de friture favorisent l'oxydation des acides gras en raison des hautes températures et de l'exposition à l'oxygène.

Cette tendance se poursuit après trois cycles de friture avec une valeur de 1,275 meq O₂/Kg, reflétant une accumulation progressive de produits primaires d'oxydation. Après cinq cycles, l'indice de peroxyde atteint 1,45 meq O₂/Kg, indiquant une oxydation de plus en plus significative avec l'utilisation répétée de l'huile. Après sept cycles de friture, l'indice de peroxyde augmente encore à 1,8 meq O₂/Kg, signalant une accumulation importante des produits d'oxydation et une

détérioration progressive de la qualité de l'huile. Cependant, cette valeur reste bien en dessous de la limite maximale de la norme ISO.

De manière intéressante, après dix cycles de friture, l'indice de peroxyde diminue légèrement à 1,6 meq O₂/Kg. Cette baisse pourrait être due à la décomposition des peroxydes en produits secondaires d'oxydation, des fluctuations normales dans le processus de mesure, ou des variations dans les conditions de friture.

En conclusion, les résultats montrent une tendance générale à l'augmentation de l'indice de peroxyde avec le nombre de cycles de friture, suggérant une oxydation progressive de l'huile. Bien que l'indice de peroxyde augmente de manière significative au fil des cycles, il reste bien en dessous de la norme ISO 3960 (10 meq O₂/Kg), indiquant que l'huile "Elio" conserve une certaine stabilité oxydative même après plusieurs utilisations. La légère diminution après dix cycles pourrait nécessiter une investigation plus approfondie pour comprendre les mécanismes sous-jacents à cette fluctuation.

- Indice d'ester

L'indice d'ester est un paramètre crucial utilisé pour évaluer la qualité et la stabilité des huiles végétales. Il mesure la concentration des esters présents dans l'huile, qui sont formés par la combinaison d'acides gras avec le glycérol pour former des triglycérides. Les esters sont essentiels car ils représentent la structure principale des lipides dans les huiles, influençant directement leur stabilité, leur résistance à l'oxydation et leur durabilité pendant la cuisson et le stockage.

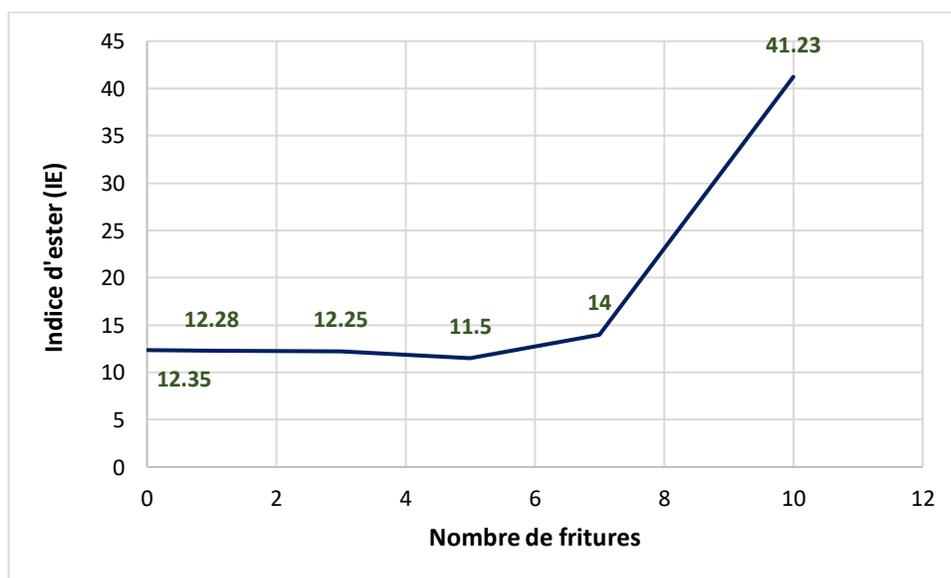


Figure IV.5 : Variation de l'indice d'ester en fonction de nombre de fritures

L'analyse de l'indice d'ester (IE) de l'huile de friture "Elio" à différents intervalles de temps ou cycles d'utilisation révèle des tendances variées et complexes. Pour l'huile neuve, l'indice d'ester est de 12,35, ce qui représente le niveau de base des esters dans l'huile. Après une seule friture, l'indice d'ester diminue légèrement à 12,28, indiquant une possible décomposition initiale des esters. Cette diminution continue, mais modérément, jusqu'à 12,25 après trois fritures, suggérant une dégradation progressive des esters. Après cinq fritures, une diminution plus marquée de l'indice d'ester à 11,5 reflète une dégradation accrue des esters.

Cependant, après sept fritures, l'indice d'ester augmente significativement à 14,0, ce qui peut indiquer une formation accrue d'esters, potentiellement en raison de la recombinaison de certains produits de dégradation. Enfin, après dix fritures, l'indice d'ester montre une augmentation très marquée à 41,23, suggérant une accumulation de produits de dégradation complexes et une formation accrue d'esters secondaires. En conclusion, bien que l'indice d'ester montre une légère diminution jusqu'à cinq utilisations, il augmente de manière notable à 14,0 après sept utilisations, puis de manière significative à 41,23 après dix utilisations. Ces fluctuations de l'indice d'ester reflètent des processus complexes de formation et de décomposition des esters au cours de l'utilisation de l'huile. L'augmentation marquée après dix utilisations indique une accumulation de produits de dégradation complexes.

- **Indice d'acide**

Selon WASSEF et NAWAR (1996), l'hydrolyse est la réaction prédominante lors des fritures profondes en raison de la grande quantité d'eau libérée par les aliments frits (comme les pommes de terre) et des hautes températures appliquées (180°C). Dans notre étude, l'huile "Elio" fraîche a un indice d'acide de 0,25%, au-dessus de la norme (0,20%) et des valeurs rapportées par d'autres études.

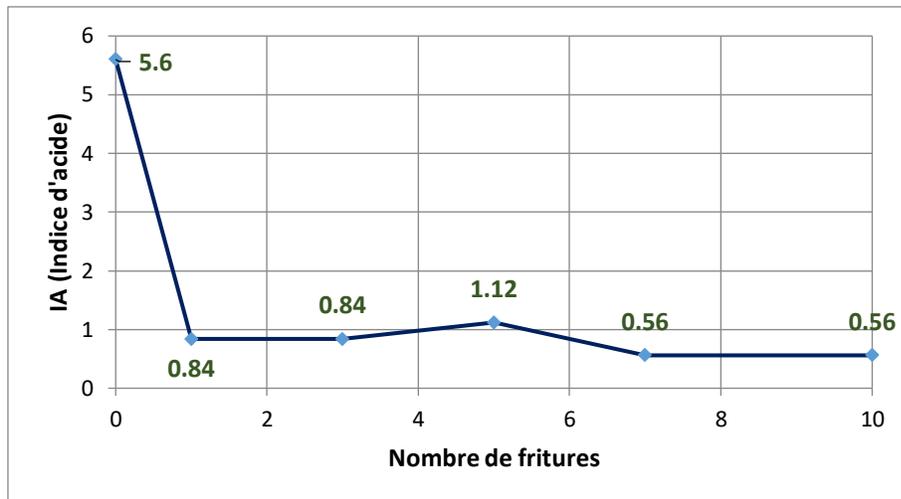


Figure IV.6 : Évolution de l'indice d'acide en fonction du nombre de fritures.

L'analyse des résultats des mesures de l'indice d'acide de l'huile de friture "Elio" à différents intervalles de temps ou cycles d'utilisation révèle plusieurs tendances importantes. Pour l'huile neuve, l'indice d'acide est de 0,25%, indiquant une présence initiale d'acides gras libres, ce qui dépasse déjà les normes acceptables. Après une seule friture, l'indice d'acide augmente rapidement à 1,12%, probablement en raison de l'hydrolyse provoquée par l'eau des aliments et les hautes températures. À la troisième friture, l'indice d'acide continue d'augmenter légèrement à 1,15%, reflétant une dégradation progressive de l'huile. Cependant, après cinq et sept fritures, l'indice d'acide reste stable à 1,12%, suggérant un équilibre entre l'hydrolyse et la consommation d'acides gras libres. De manière inattendue, après dix fritures, l'indice d'acide diminue à 0,84%, ce qui pourrait être dû à la volatilisation ou à la dilution par l'ajout d'huile fraîche. En conclusion, bien que l'indice d'acide augmente généralement avec l'utilisation de l'huile, dépassant les normes, il finit par diminuer, ce qui nécessite une enquête plus approfondie. Cette tendance montre que l'huile "Elio" présente une augmentation rapide des acides gras libres, ce qui pourrait indiquer qu'elle n'est pas idéale pour une utilisation prolongée en friture.

4.

- Viscosité Cinématique (cSt) en (mm²/s)

La viscosité cinématique est une mesure importante pour évaluer la fluidité de l'huile à différentes températures. Elle influence directement les performances de l'huile en termes de lubrification et de transfert de chaleur, ce qui est crucial dans les applications de friture.

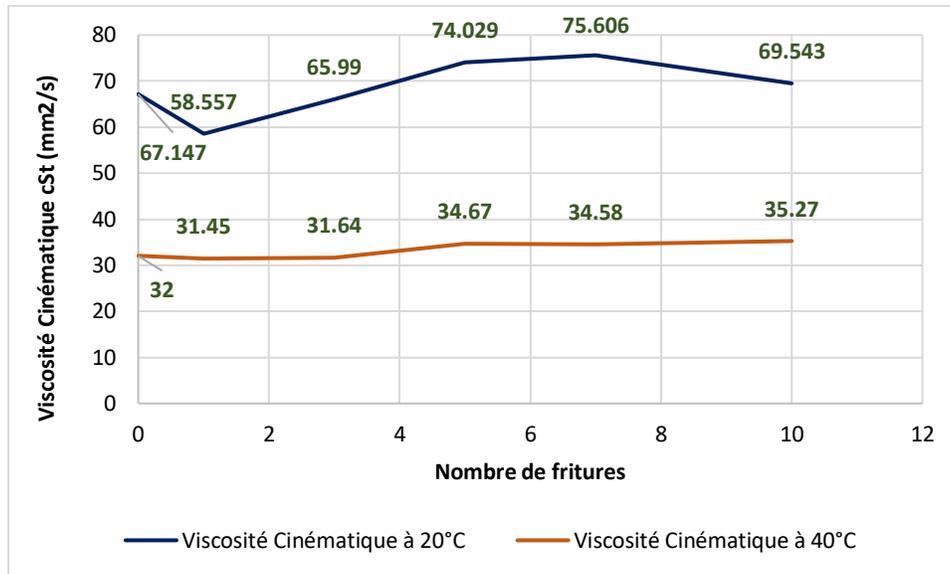


Figure IV.7 : Variation de la viscosité cinématique des huiles végétales étudiées en fonction du nombre de fritures.

L'analyse des viscosités cinématiques montre que la viscosité de l'huile varie avec le nombre de cycles de friture. Initialement, la viscosité à 20°C et à 40°C diminue légèrement après la première utilisation, probablement en raison de la dégradation thermique et de l'oxydation. Cependant, avec des utilisations supplémentaires, la viscosité augmente, ce qui peut être attribué à la formation de polymères et à l'accumulation de résidus alimentaires. Après dix cycles de friture, la viscosité cinématique à 20°C reste inférieure à celle de l'huile neuve, tandis que la viscosité à 40°C est légèrement supérieure, indiquant une complexité accrue dans la structure de l'huile usagée.

Ces variations de viscosité doivent être prises en compte pour garantir une performance optimale de l'huile lors de son utilisation répétée en friture, en ajustant éventuellement les cycles de remplacement pour maintenir la qualité et l'efficacité de la friture.

5.

- Point d'écoulement et point de point de congélation

Les points de congélation et d'écoulement sont des indicateurs critiques pour déterminer la température à laquelle l'huile commence à se solidifier (point de congélation) et la température à laquelle l'huile cesse de s'écouler librement (point d'écoulement). Ces valeurs sont essentielles pour assurer que l'huile reste fluide et efficace, même à basse température.

3. **Tableau IV. 1 :** Les points de congélation et d'écoulement de l'huile neuve et des huiles usagées :

Nombre de fritures	Point de congélation	Point d'écoulement
Huile Neuve	-12	-9
1 fois	-12	-9
3 fois	-9	-6
5 fois	-9	-6
7 fois	-9	-6
10 fois	-12	-9

D'après les résultats de tableau (IV.1), l'huile végétale montre une stabilité relative de ses points de congélation et d'écoulement après une première utilisation, restant à -12 °C et -9 °C respectivement. Cependant, après trois, cinq et sept utilisations, ces points augmentent légèrement à -9 °C et -6 °C, indiquant une possible dégradation partielle de l'huile qui affecte sa fluidité. Cette modification pourrait être due à des changements dans la composition chimique de l'huile, tels que l'oxydation et la formation de polymères. Fait intéressant, après dix utilisations, les points de congélation et d'écoulement reviennent aux valeurs initiales de l'huile neuve (-12 °C et -9 °C), ce qui suggère une régénération partielle ou une stabilisation des propriétés de l'huile après une utilisation intensive. Cette variabilité peut également être influencée par les conditions de friture, comme la température et la durée, ainsi que par la nature des aliments frits. En résumé, l'huile usagée montre une légère modification de ses propriétés physiques avec des utilisations répétées, mais retrouve une certaine stabilité après une utilisation intensive.

IV.3. Analyse FITR des huiles usagées et d'une huile neuve

Cette analyse présente une comparaison des spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) de six huiles usagées et d'une huile neuve. L'objectif est de mettre en évidence les changements chimiques et structuraux survenus dans les huiles après leur utilisation. Le spectre FTIR permet d'identifier les différentes liaisons chimiques présentes dans les huiles et de comparer les intensités de ces liaisons entre les huiles usagées et l'huile neuve. Cette analyse met en lumière les variations dans les composants tels que les triglycérides, les acides gras insaturés, et d'autres groupes

fonctionnels, fournissant ainsi des informations importantes sur la dégradation et l'oxydation des huiles pendant leur utilisation.

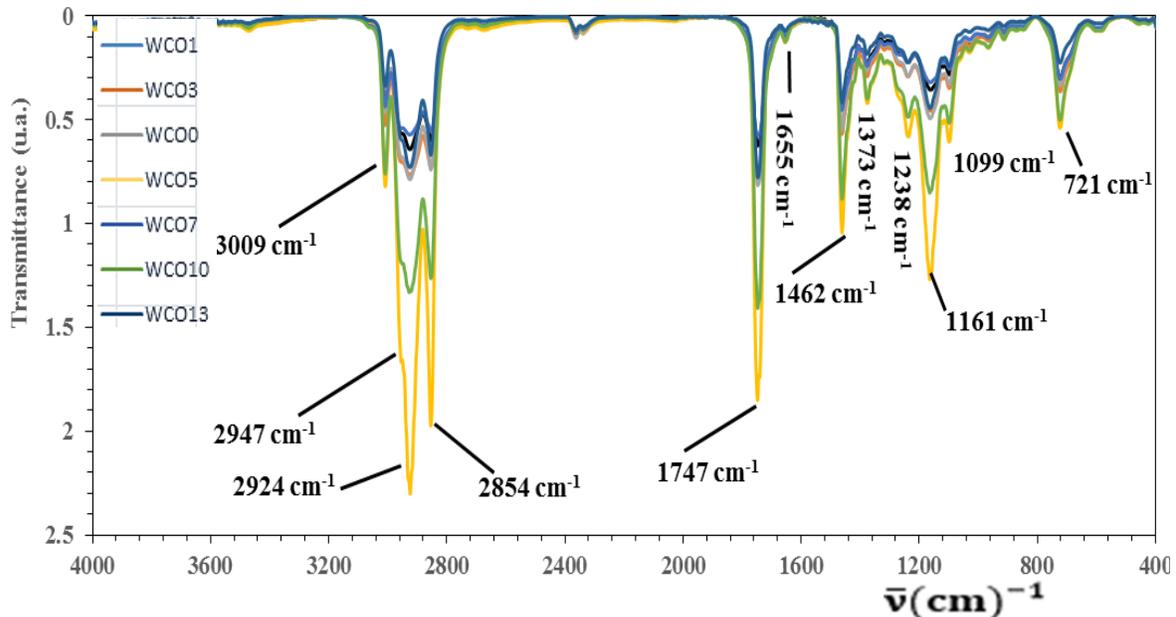


Figure IV.8 : Analyse comparée des spectres FTIR de huiles usagées et d'huile neuve.

La figure (IV.8) présente les spectres IR-TF des huiles végétales alimentaires 1, 3, 5, 7 et 10 fois à 450 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} . Ces spectres sont similaires en raison de la similitude de la composition chimique. Comme le montre la Figure (IV. 8), les différentes huiles usagées (WCOs) ont produit des spectres d'absorption infrarouge comparables à ceux d'autres huiles végétales [57]. La bande à 1655 cm^{-1} correspond à une liaison cis -C=C- , indiquant la présence de doubles liaisons cis dans les acides gras insaturés, courants dans les huiles végétales. À 1099 cm^{-1} , une vibration d'étirement des groupes -C-O dans les triglycérides a été observée, confirmant la présence de groupes esters typiques des triglycérides.

D'autres vibrations importantes incluent des étirements à 3009 cm^{-1} et 2924 cm^{-1} (liaisons symétriques -C-H dans les carbones saturés), à 2854 cm^{-1} (liaisons asymétriques -C-H dans les carbones saturés), et à 1747 cm^{-1} (vibration d'étirement du groupe ester dans les triglycérides), fournissant plus de preuves de la composition et de la structure de l'huile.

Les vibrations observées à 1462 cm^{-1} sont associées aux groupes $-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_3$, courants dans les acides gras et les triglycérides. Le pic à 721 cm^{-1} indique la structure principale de carbone des molécules.

De plus, les absorptions à 2947 cm^{-1} et 1373 cm^{-1} sont liées aux liaisons C-H dans les groupes méthyle et méthylène, et peut-être aux liaisons C-O dans les esters et les acides carboxyliques. L'absorption à 1238 cm^{-1} montre la présence de liaisons C-O dans les esters, tandis que la fréquence à 1161 cm^{-1} est associée aux liaisons C-H dans les groupes méthyle et méthylène, peut-être liées aux liaisons C-O-C dans les esters.

IV.4. Les caractéristiques physico-chimiques des esters éthyliques obtenus (Biodiesel)

- L'indice d'acide

Le raffinement du biodiesel à partir d'huile végétale usagée implique des étapes cruciales pour réduire l'indice d'acide, assurant ainsi une qualité et une stabilité adéquates du produit final. Un indice d'acide faible est essentiel pour la performance et la durabilité du biodiesel, en ligne avec les normes industrielles. Les techniques de neutralisation et de Transestérification jouent un rôle clé dans ce processus, garantissant que le biodiesel produit est adapté à une utilisation efficace et écologique (Figure IV.8).

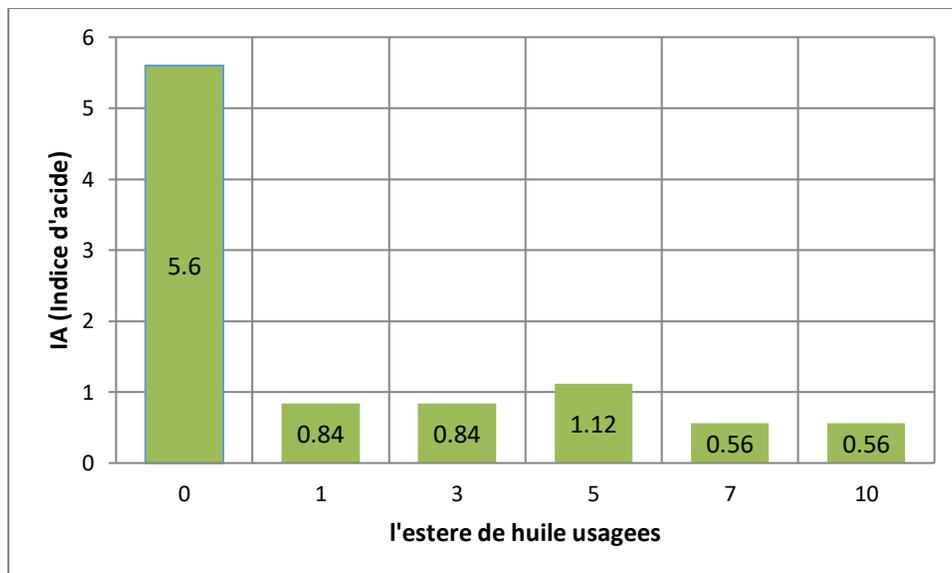


Figure IV.9 : Évolution de l'indice d'acide en fonction du nombre de fritures.

Les données recueillies montrent une réduction significative de l'indice d'acide dès le premier cycle de traitement de l'huile végétale usagée, passant de 5.60 mg KOH/g à 0.84 mg KOH/g. Ce résultat témoigne de l'efficacité initiale du processus de raffinage pour réduire les acides gras libres, rendant ainsi le biodiesel conforme aux normes de qualité établies. Par la suite, les observations montrent une stabilité générale de l'indice d'acide autour de 0.84 mg KOH/g après trois cycles de friture, indiquant une bonne conservation de la qualité du biodiesel. Bien qu'une légère augmentation à 1.12 mg KOH/g soit notée au cinquième cycle, celle-ci reste en dessous des limites acceptables pour les standards industriels, soulignant la robustesse du produit raffiné. En conclusion, ces résultats démontrent que le biodiesel issu de ce processus conserve une qualité constante et répond aux exigences strictes de l'industrie en matière de performance et de durabilité.

-

- **L'indice de peroxyde de biodiesel :**

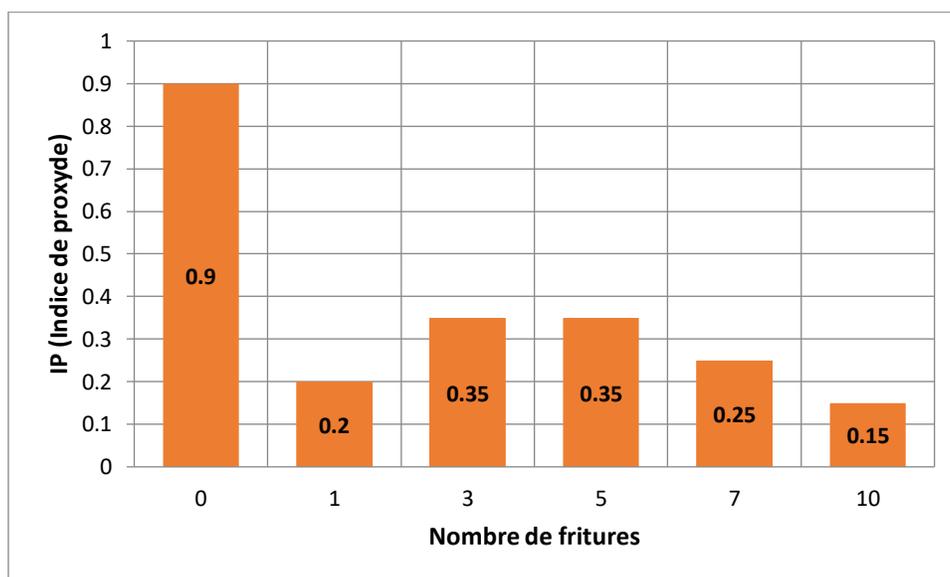


Figure IV.10 : Évolution de l'indice de peroxyde en fonction du nombre de fritures de biodiesel.

Les données sur l'indice de peroxyde du biodiesel dérivé d'huile végétale usagée mettent en évidence une amélioration significative de sa stabilité tout au long des cycles d'utilisation et de traitement. Initialement mesuré à 0.90 meq O₂/kg pour l'huile neuve, indiquant une oxydation modérée préexistante, cet indice chute considérablement à 0.15 meq O₂/kg après dix cycles de friture. Cette réduction progressive reflète l'efficacité du processus de raffinage dans la diminution

des peroxydes, cruciaux pour éviter les problèmes d'oxydation tels que les dépôts moteur et la détérioration des performances. La stabilité maintenue de l'indice de peroxyde autour de 0.35 meq O₂/kg après plusieurs fritures démontre la robustesse du biodiesel face à l'oxydation, assurant ainsi sa qualité et sa durabilité conforme aux normes industrielles. En conclusion, ces résultats soulignent l'importance d'un faible indice de peroxyde pour garantir la longévité et l'efficacité du biodiesel produit à partir d'huiles végétales usagées, soutenant ainsi son utilisation durable et respectueuse de l'environnement.

- La densité de biodiesel

La densité du biodiesel est cruciale pour évaluer sa pureté et sa qualité, influençant sa compatibilité avec les moteurs diesel et sa performance lors de la combustion. Elle joue un rôle essentiel dans le respect des normes réglementaires et garantit une utilisation efficace et écologiquement responsable des combustibles dérivés des huiles végétales.

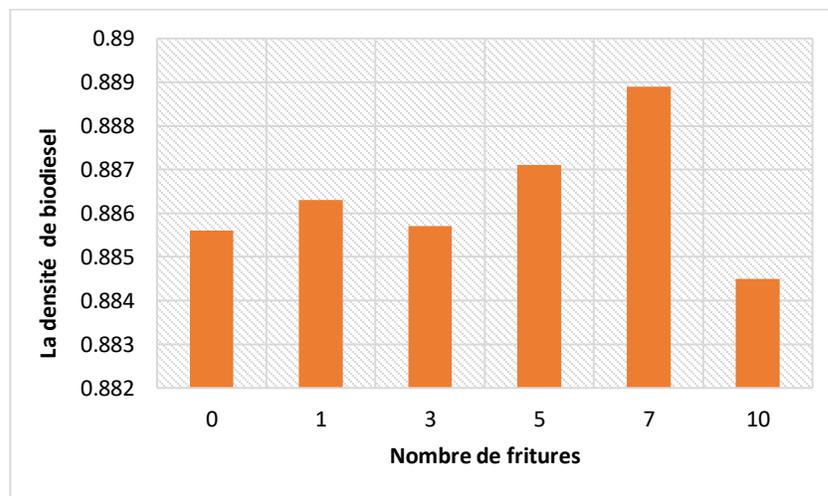


Figure IV.11 : Variation de la densité *en fonction du nombre de fritures de biodiesel.*

La densité du biodiesel revêt une importance capitale dans l'évaluation de sa pureté, de sa qualité et de sa compatibilité avec les moteurs diesel, affectant directement sa performance lors de la combustion. Elle constitue également un indicateur crucial pour se conformer aux normes réglementaires strictes et garantir une utilisation responsable des combustibles dérivés des huiles végétales. L'analyse montre une évolution complexe de la densité du biodiesel avec l'accroissement du nombre de cycles de friture de l'huile végétale usagée. Initialement, une légère augmentation de la densité jusqu'au septième cycle est observée, attribuable aux processus d'oxydation, de polymérisation et à l'accumulation de contaminants alimentaires pendant la

friture. Cependant, après dix cycles, une diminution de la densité est constatée, probablement due à la dégradation accrue de l'huile végétale, générant des composés volatils et moins denses. Ces variations soulignent l'importance cruciale de contrôler et d'optimiser le nombre de cycles de friture pour maintenir une densité stable, garantissant ainsi une qualité uniforme du biodiesel produit. En gérant efficacement les processus de friture et de transestérification, il est possible d'améliorer la performance et la durabilité du biodiesel, répondant ainsi aux exigences industrielles et environnementales.

- **Indice d'ester de biodiesel**

L'indice d'ester est une mesure importante de la qualité du biodiesel, reflétant le degré de conversion des triglycérides de l'huile en esters biodiesel.

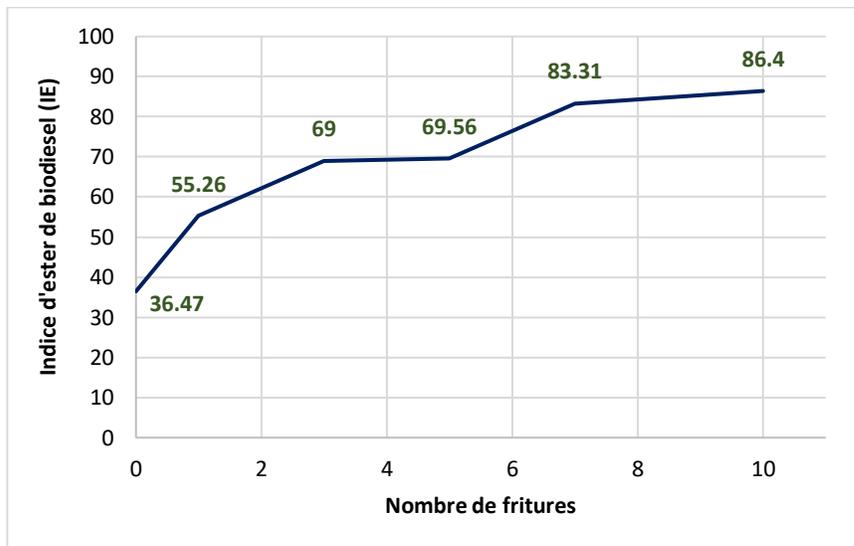


Figure IV.12 : Variation de l'indice d'ester de biodiesel en fonction de nombre de fritures

Les données montrent une augmentation progressive de l'indice d'ester à mesure que le nombre de fritures, et donc l'usage de l'huile, augmente. Initialement, l'huile neuve (0 friture) présente un indice d'ester de 36,47, indiquant un faible niveau de conversion en esters biodiesel. En revanche, après plusieurs cycles d'utilisation (10 fritures), l'indice d'ester atteint 86,4, suggérant une conversion plus complète des triglycérides en esters. Cela peut être attribué à l'accumulation de contaminants et à la dégradation des triglycérides pendant l'utilisation répétée de l'huile, conduisant à une plus grande production d'esters biodiesel. Ainsi, l'indice d'ester augmente avec l'âge et l'utilisation de l'huile, ce qui doit être pris en compte lors de l'évaluation de la qualité et de l'efficacité du biodiesel produit à partir d'huiles usagées.

- **Viscosité Cinématique (cSt) en (mm²/s)**

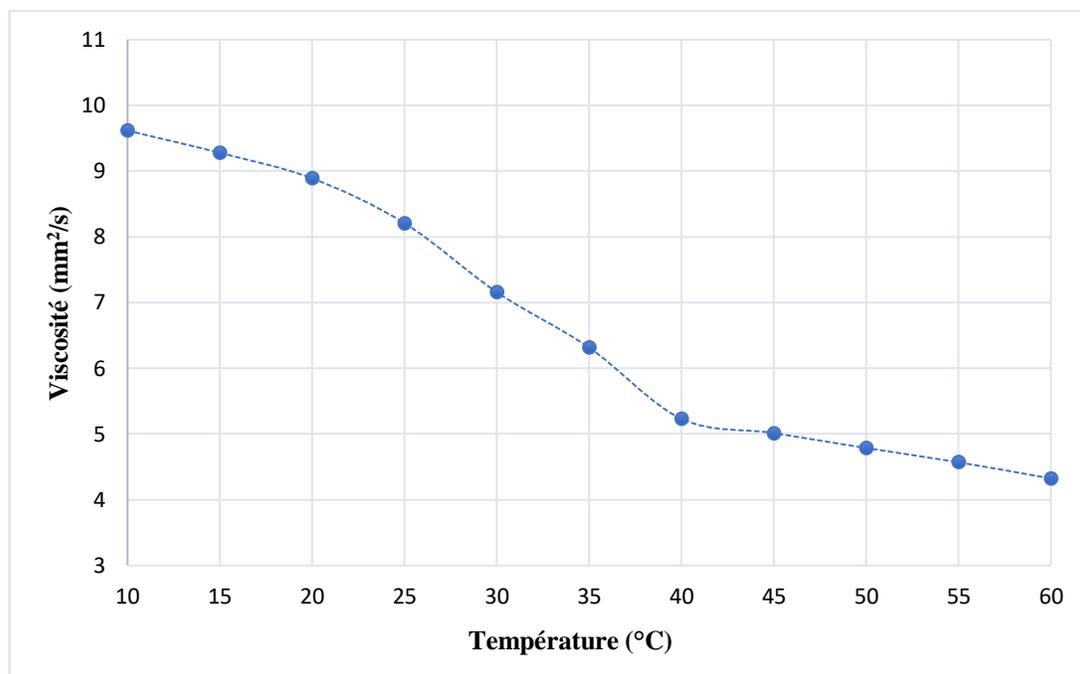


Figure IV.13 : Variation de la viscosité cinématique de biodiesel obtenu en fonction de la température.

IV.4. Analyse FITR de biodiesel

Le spectre FTIR (4500-500 cm⁻¹) du biodiesel obtenu a révélé les principales bandes d'absorption fonctionnelles (Figure IV.14).

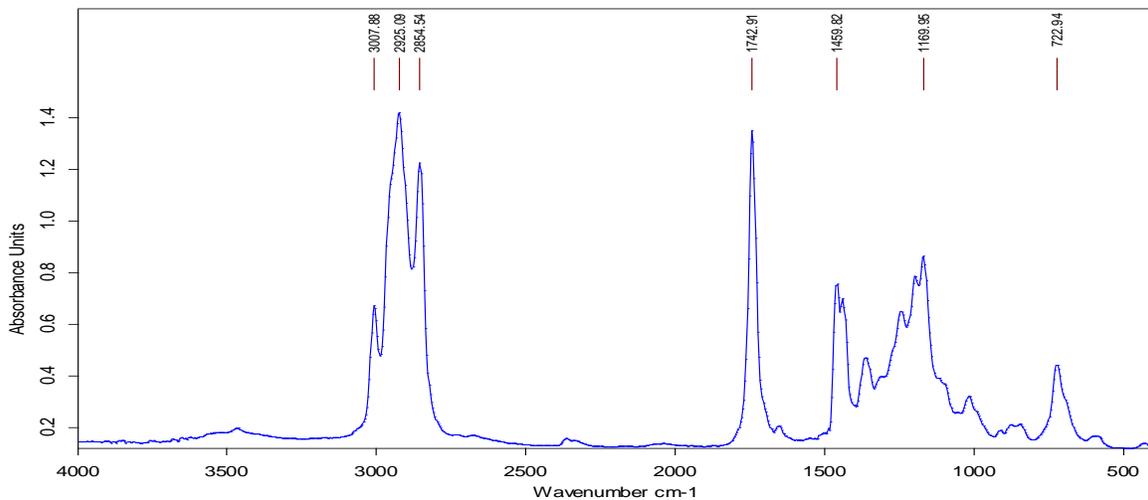


Figure IV.14 : Analyse de FTIR de biodiesel obtenu.

En raison du manque d'analyses et du temps, nous présentons un seul spectre FTIR représentatif qui mentionne les principaux pics présents dans le biodiesel. Le spectre FTIR du biodiesel à base de l'huile neuve de Elio et des huiles usagées est présenté dans la Figure IV.14, et les principales liaisons chimiques identifiées sont fournies dans le Tableau IV.14.

Les pics à 2955 et 2855 cm^{-1} correspondent respectivement à l'étirement symétrique et asymétrique des liaisons CH_2 . Un autre pic à 2925 cm^{-1} représente l'étirement symétrique du groupe CH_3 . Les pics d'absorption d'intensité moyenne entre 1300 et 1500 cm^{-1} correspondent à la déformation angulaire des groupes CH_2 et CH_3 . Le pic à faible intensité à 720 cm^{-1} représente la déformation plane asymétrique du groupe CH_2 .

Le biodiesel est un mélange d'esters méthyliques à longues et courtes chaînes. Ainsi, la caractéristique principale qui distingue la production de biodiesel du diesel est son absorption à 1743 et 1169 cm^{-1} , correspondant aux modes d'étirement des groupes fonctionnels -C=O et -COC de l'ester, respectivement. Une autre caractéristique distinctive de la production de biodiesel est la présence de composés d'esters méthyliques saturés et insaturés, tandis que le carburant diesel se compose principalement d'hydrocarbures saturés. Par conséquent, le biodiesel présente une absorption à 3018 cm^{-1} et 1652 cm^{-1} attribuée aux groupes fonctionnels alcène =C-H et -C=C , respectivement.

Tableau IV.2 : Principales liaisons chimiques identifiés avec FTIR pour le biodiesel obtenu.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Identifié liaison chimique
2955	mode d'étirement asymétrique de CH_2
1500 1300	déformation angulaire de CH_2 et CH_3
720	déformation angulaire asymétrique plane du CH_2
3018	$=\text{C}-\text{H}$ segment de la fonction alcène
2925	mode d'étirement symétrique de CH_3 du groupement fonctionnel alcane
2855	mode d'étirement symétrique de CH_2 du groupement fonctionnel alcane
1743	$-\text{C}=\text{O}$ du modes d'étirement du groupement fonctionnel ester
1652	$-\text{C}=\text{C}$ étendue du groupement fonctionnel alcène
1169	$-\text{COC}$ odes d'étirement du groupement fonctionnel ester

IV. 5. Conclusion

En conclusion, les résultats de cette étude indiquent que l'huile usagée peut être considérée comme étant en bonne condition pour la production de biodiesel lorsque certains critères clés sont respectés. L'analyse approfondie des paramètres tels que l'indice d'acide, l'indice de peroxyde et l'indice d'ester a révélé des seuils critiques à respecter :

1. Un indice d'acide inférieur à 2 mg KOH/g ;
2. Un indice de peroxyde inférieur à 10 meq O_2/kg ;
3. Un indice d'ester inférieur à 5 %.

À travers la comparaison des propriétés de l'huile neuve et des échantillons d'huile usagée à divers stades d'utilisation, il est apparu que maintenir ces indices en dessous de ces seuils permet de garantir une qualité adéquate pour la production de biodiesel. Cette approche garantit non seulement une efficacité optimale du biodiesel produit, mais contribue également à une utilisation durable des ressources, en minimisant les risques pour l'environnement et en assurant une performance optimale du carburant biodiesel.

En adoptant une gestion rigoureuse et en mettant en place des contrôles de qualité tout au long du processus de collecte et de traitement des huiles usagées, il est possible de maximiser la viabilité économique et environnementale de l'utilisation de l'huile usagée comme matière première pour la production de biodiesel.

Conclusion générale

L'étude approfondie des huiles végétales alimentaires neuves et usagées, menée à travers une analyse physico-chimique rigoureuse, révèle une série de transformations significatives influencées par l'utilisation en friture répétée. Les résultats démontrent une évolution progressive des propriétés physiques et chimiques des huiles avec le nombre de cycles de friture, mettant en lumière une dégradation accrue due à l'oxydation, à la formation d'esters et à l'accumulation de produits de dégradation. L'augmentation observée des indices de saponification, de peroxyde et d'ester témoigne de la dégradation substantielle des triglycérides, impactant la stabilité et la qualité des huiles au fil du temps.

Les variations notables dans la densité, la viscosité, ainsi que les points de congélation et d'écoulement illustrent la complexité des modifications physiques subies par les huiles usagées, influencées par des paramètres tels que la chaleur, l'oxydation et l'accumulation de résidus alimentaires. Malgré ces transformations, des propriétés telles que l'indice d'acide montrent une capacité limitée à se régénérer partiellement après un nombre élevé de cycles de friture, suggérant des mécanismes complexes de dégradation et de stabilisation.

L'analyse par FTIR confirme des altérations structurales dans les huiles usagées, mettant en évidence des changements significatifs dans la composition des triglycérides et des acides gras, potentiellement influents pour la qualité et la performance des huiles utilisées dans la production de biodiesel.

En conclusion, cette étude approfondie offre une perspective éclairante sur les effets de l'utilisation répétée des huiles végétales en friture. Elle souligne l'importance cruciale d'une gestion attentive des cycles d'utilisation pour maintenir la performance optimale des huiles tout en minimisant leur impact environnemental. Ces résultats enrichissent notre compréhension des processus de dégradation des huiles végétales et fournissent des insights précieux pour développer des pratiques durables dans les industries alimentaires et de biodiesel, contribuant ainsi à la durabilité globale et à la conservation des ressources naturelles.

ANEX :

Fiche technique de biodiesel de source de huile végétale usagée .

La densité	à 15C° 0.86 à 0.90 g/cm ³
La viscosité	à 40C° : 1.9 à 6 cst .et a 60C° ENTRE 1.5 à 4 cst
Point d'écoulement	-5°C ET 5°C
Point d'éclair	Supérieur a 100°C
Point de congélation	ENTRE -3 ET 5
Indice d'acide	Inférieure a 0.5 mg

Références bibliographiques

[1]	LECERF, J.M. (2011). Vegetable oils : Particularitie and usefulness. Medecine des maladies metaboliques, 5(3) :257-262.
[2]	«CUVELIER ME et MAILLARD MN.(2012). Stabilité des huiles alimentaires au cours de leur stockage. Oléagineux Corps Gras Lip. (19) 2, p 125-13
[3]	AGUIEB, Zineb et MESSAI BELGACEM, Messaouda 2018. Valorisation des arachides (Arachis hypogea L.) cultivées à la Wilaya D’El-Oued.
[4]	APFELBAUM M. et ROMON M. (2004). Diététique et nutrition 6 ^{ème} Edition Masson(Ed). Paris.357pp
[5]	Dubois, V., Breton, S., Linder, M.(2008). Proposition de classement des sources végétales d' acides gras en fonction de leur profil nutritionnel. Oléagineux Corps gras Lipides, 15 ,56-75.
[6]	M. PARMENTIER, S. GUILLEMIN, R. BARBAR , M. LINDER et J. FANNI. « De nouveaux procédés d'extraction des huiles pour des produits finis de haute qualité ». EUROFEDLIPID, EDIMBOURG, OCL VOL. 11 N° 6 .(2004).pp377-380.
[7]	J. Azmir, I. S. M. Zaidul, M. M. Rahman, K. M. Sharif, A. Mohamed, F. Sahena, M. H. A. Jahurul, K. Ghafoor, N. A. N. Norulaini, A. K. M. Omar, “Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: A review”, Journal of Food Engineering 117:426–436 ; 2013.
[8]	Contribution à l'analyse physico-chimique de l'huile d'arachides, d'amandes et de leur mélange. Détermination de leurs pouvoirs antimicrobiens, BENAMMAR C., Diplôme de MASTER En Sciences des aliments, UNIVERSITE de TLEMCEN 2017,p17-4
[9]	Y. Gagnon. Étude de l’extraction des huiles végétales en milieu aqueux assistée par des ten- sioactifs. Thèse de doctorat. Génie des procédés. Université de Technologie de Compiègne, 2021. Français.
[10]	KARLESKIND A., 1992. Propriétés des corps gras : Manuel des corps gras, Lavoisier, Paris. ISBN 2-85206-662-9. P.12-131.
[11]	Uzzan, A. (1984) Propriétés et emploi des huiles et graisses. In «Manuel d'alimentation humaine» JACQUOT.R, et al. Tome 2, Edition : ESF, Paris, 226-230.
[12]	Détermination de la capacité antioxydante des huiles végétales : Huile Afia, Chekroun Nabila, MEMOIRE DU MASTER EN CHIMIE,UNIV Abou Bekr Belkaide ,2013 p13-12-14
[13]	VIERLING, (2003) Aliments et boisson. « Filière et produits ». Ed : Centre régional de documentation pédagogique d’Aquitaine. Bordeaux. P 271.

[14]	FRENOT M et VIERLING E, (2001) Biochimie des aliments. Diététique du sujet bien portant. Ed : Doin éditeurs, centre régional de documentation pédagogique d'Aquitaine. Bordeaux. P297.
[15]	Dubois V, Breton S, Linder M, et al.,(2008) Proposition de classement des sources végétales d'acides gras en fonction de leur profil nutritionnel. Oléagineux Corps gras Lipides ; 15 : 56– 75.
[16]	
[17]	Étude de la régulation de la triglycéridémie chez l'homme par des variants codants de LMF1 et non codants d'APOC3 et LMF1 - Scientific Figure on ResearchGate. Available from: https://www.researchgate.net/figure/Representation-schematique-de-la-structure-dun-triglyceride-dun-glycerol-et-dAG_fig1_321123550 [accessed 5 Apr, 2024]
[18]	Odile Morin ., Xavier Pagès-Xatart-Parès (2012) . Huiles et corps gras végétaux : ressources fonctionnelles et intérêt nutritionnel , ITERG , France .
[19]	Werner J.B, Raphael B, JURG L, ALAIN E (ED), (2010). Science et technologie des aliments. Principes de chimie des constituants et de technologie des procédés. Ed Presse polytechniques et universitaires romandes
[20]	François Mendy .(2016) Un regard passionné sur les lipides et les matières grasses EDP Sciences .
[18]	Naudet, M.,(1992). Manuel des corps gras, Tome 1. Ed technique et documentation, Lavoisier, Paris
[19]	Julien GORNAY.,(2006) Transformation par voie thermique de triglycérides et d'acides gras. Application à la valorisation chimique des déchets lipidiques. Thèse doctorat. Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France.
[20]	MORIN O. et PAGES-XATART-PARES X. (2012). Huiles et corps gras végétaux. ressources fonctionnelles et intérêt nutritionnel. OCL, 19(2), pp : 63 – 75.
[21]	Service de la Protection de la Consommation, 2002).
[22]	Shahidi F et Zhong Y.,(2005). Lipid oxydation: measurement methods. Bailey's Industrial Oil and Fat Products, p. 357-386.
[23]	Cuvelier ME, Maillard MN. (2012). Stabilité des huiles alimentaires au cours de leur stockage.19(2) :125-132
[24]	Choe, E., & Min D. B.,(2006). « Mechanisms and Factors for Edible Oil Oxidation ». Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety 5 (4): 169-86.
[25]	ITERG,(2018) la technologie des corps gras, FRANCE.
[26]	Odile Morin ., Xavier Pagès-Xatart-Parès (2012) . Huiles et corps gras végétaux : ressources fonctionnelles et intérêt nutritionnel , ITERG , France .

[27]	Lolita BODJOLLE-D'ALMEIDA. (2018) . Intérêt des plantes issues de la biodiversité brésilienne et africaine dans les soins capillaires Université d'Aix-Marseille –Faculté de Pharmacie p 15.
[28]	Chekroun, N,(2013). Détermination de la capacité antioxydante des huiles végétales :Huile Afia. Thèse de magister en chimie. Université ABB Tlemcen.
[29]	Graille, G, (2003).Lipides et corps gras alimentaires.Tee.Doc.Lavoisier :62- 187.
[30]	Gornay Julien, Transformation par voie thermique de triglycérides et d'acide gras. Application à la valorisation chimique des déchets lipidiques Institut national polytechnique de lorraine. Département de chimie physique des réactions.2006
[31]	BENSEGHIER. K, KHAMED.O, Huiles Alimentaire de graines Pinus pinea Extraction et Caractérisation physique-chimique, Mémoire master, Université de Ouargla (2014).
[32]	DOBARGANES C., (1998). Formation and analysis of high molecular-weight compounds in frying fats and oils.OCL, Vol. 5, n°1, p. 41-47.
[33]	ID588290.pdf
[34]	GONG Z (2008). Effects of vegetable oil residue after soil extraction on physical-chemical properties of sandy soil and plant growth. Journal Of Environmental Sciences.
[35]	Matallah, Assad Allah, « Le Biocarburant », thèse de magistère, Institut National Agronomique (INA) Alge, 2006.
[36]	Hébert. Josianne, « Quel avenir pour le développement des biocarburants de deuxième Génération au Québec ». Université de Shebrooke.Page 13-18,2013.
[37]	Mesbahi. Dalila, « La Trans estérification hétérogène de l'huile de tournesol sous Alumine : Production du biodiesel EEHV ». Mémoire de Magister. Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen,2012.
[38]	M.M.C.Di Serio, M. Giordano, R. Tesser, P. Patrono, and E. Santacesaria, « From Homogeneous to Heterogeneous Catalysts in Biodiesel Production. Ind. Eng. Chem. Res », 46: p. 6379-6384,2007.
[39]	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 en Génie des procédés. Ecole des Mines de Nantes, Français, p 6-11et 71-79.

[40]	C. NGUYEN Van, « Maîtrise de l'aptitude technologique des oléagineux par modification structurale ; applications aux opérations d'extraction et de Trans estérification in-situ », Thèse doctorat, Université de la ROCHELLE,190(49-59),2010
[41]	Al-Mawali K., Osman I., Al-Muhtaseb A., Mehta N., Farrukh J., Mjalli F., VakiliNezhaad R., W Rooney D., 2011. Life cycle assessment of biodiesel production utilising waste date seed oil and a novel magnetic catalyst: A circular bioeconomy approach, A circular bioeconomy approach. Renewable Energy, 170, 832-846, p5 et 11.
[42]	Naylor RL., et Higgins MM., 2017. The political economy of biodiesel in an era of low oil prices, Renew Sustain Energy Rev, N°77, 695–705.
[43]	BELLAHSENE.Lyna_MIMOUN.Aghiles.pdf
[44]	MAHACINE AMRANI, (2007). Simulation Du Procédé De Fabrication Du Biodiesel A Partir Des Graisses Jaunes. Université de FACTA Tanger, Maroc
[45]	Freedman, B., Pryde, E. H., Mounts, T. L., JAOCS, 1984. 61(10): p. 1638-1643.
[46]	. Freedman, B., Butterfield, R.O., Pryde, E.H., JAOCS, 1986. 63(10): p. 1375-1380.
[47]	Poré, J., Oléagineux, 15ème année, 1960(3): p. 165-172.
[48]	Sridharan, R., Mathai, I.M., J. Scient. Ind. Res., 1974. 33: p. 178-187.
[49]	Demirbas, A., Energy Conversion and Management, 2009. 50: p. 14-34
[50]	Ma, F., Hanna, M.A., Bioresource Technology, 1999. 70: p. 1-15.
[51]	M. Diop, « Production de biodiesel à partir de l'huile de Jatorpha », l'obtention du diplôme d'ingénieur, Université Cheikh Anta Diop de DAKAR,2009
[52]	B. BENSALD, C. SAGARY, G. HUREAU, « Institut français du pétrole (IFP), compilation annuelle de Direction des études économiques » L'industrie par pétrolière,2004
[53]	D.BALLERINI, et N. ALAZARD-TOUX, « les Biocarburants, Etats de lieux, Perspectives et enjeux du développement. Institut Français du Pétrole (IFP) ». France. Technip, 348p,2006
[54]	H. Berna, « Transestification des huiles végétales par l'éthanol en conditions Douces par catalyses hétérogènes acide et basique ». Thèse de Doctorat. Université Claude Bernard - Lyon I, France,2009.
[55]	Aimé. Agbizounon, « Tests d'efficacité d'extraits d'huiles végétales sur anophèles Gambiae giles et culex quinquefasciatus Say résistants aux pyréthrinoides ». Mémoire ingénieur. Université d'Abomey- Calavi, bénin,2010.

[55]	Mesbahi. Dalila, « La Trans estérification hétérogène de l'huile de tournesol sous Alumine : Production du biodiesel EEHV ». Mémoire de Magister. Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen,2012.
[56]	K. Khiari, « Contribution à l'étude des propriétés thermo- Physiques des Biocarburants de seconde génération et leur influence sur le comportement des moteurs », Doctorat, Ecole des Mines de Nante, France, pages 5-19, décembre,2016.
[57]	Shi, L., Liu, Z., Li, J., Qin, Z., 2017. Analysis of edible vegetable oils by infraredabsorption spectrometry. Adv. Eng. Res. 86, 286–289. https://doi.org/10.2991/eame-17.2017.67 .