

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique
Université Kasdi Merbah-Ouargla
Faculté des Mathématiques et des Sciences de la matière
Département de Chimie**



**Mémoire
Présenté pour l'Obtention du diplôme de Master Académique
Spécialité : Chimie
Option : pollution chimique et gestion de l'environnement**

Par : BEN CHEIKH Fatma Zohra

Thème :

***Contribution à la synthèse d'un
biodiesel***

Soutenu le : 24 / 05 / 2017 devant le jury :

ZAOUI Manel	M.A.B	UKM O	Président
ALLAOUI Abd El-Fattah	M.C.B	UKM O	Examineur
DOUADI Ali	M.C.A	UKM O	Rapporteur

Année universitaire : 2016/2017

Liste des figures

Titre	Page
Figure I-1 : Un palmier dattier en fructification	2
Figure I-2. Présentation schématique du palmier dattier	3
Figure I-3. Schéma d'une palme	4
Figure I-4. Fleur femelle	4
Figure I-5. Inflorescences mâle	5
Figure I.6 : Structure de la datte.	6
Figure II.1. Diagramme de synthèse des biocarburants	13
Figure II.2. Techniques d'obtention du biodiesel	14
Figure. III.1: La réaction de la transestérification	18
Figure. III.2 : Mécanisme de la réaction de transestérification d'huile végétale par l'alcool catalysée par une base.	19
Figure IV. 1: Schéma général du protocole expérimental	22
Figure IV. 2: Préparation d'échantillon	23
Figure IV. 3: Montage de Soxhlet	24
Figure IV. 4: Formule développée de n-hexane	25
Figure IV. 5: Formule développée de toluène	25
Figure IV. 6: Les étapes (A) d'extraction et (B) d'évaporation	26
Figure IV.7: L'huile obtenue par l'hexane (A) et le toluène (B)	26

Figure IV. 8: Densimètre Anton Paar.	29
Figure IV. 9: Réfractomètre numérique ABBE 315 RS.	30
Figure IV. 10: pH-mètre HANNA	32
Figure. IV.11: Détermination de l'indice d'acide	33
Figure. IV.12: Détermination de l'indice de saponification	35
Figure IV. 13: Montage de synthèse de biodiesel	36
Figure. IV. 14 : (A) Synthèse, (B) Séparation et (C) Purification de biodiesel	38
Figure IV.15 : Le biodiesel obtenue par l'huile extraite par n-hexane (A) et toluène (B)	38

Liste des tableaux

Titre	Page
Tableau I.1 : Stades d'évolution de la datte	7
Tableau I.2 : Evolution de la production de dattes par pays de l'année 2001 à 2010	8
Tableau I.3 : Nombre de palmiers dattiers en Algérie	9
Tableau IV.1 : Rendement des huiles extraites par n-hexane.	27
Tableau IV.2 : Rendement des huiles extraites par toluène	27
Tableau IV.3 : Rendement des huiles de notre étude	28
Tableau IV.4 : Comparaison du rendement des Biodiesels (EtOH)	39
Tableau IV.5 : Caractéristiques physico-chimiques de biodiesel obtenu	41

Abréviations utilisées

d^{20} : Densité à 20° C

n^{20} : Indice de réfraction à 20 ° C

pH : potentiel d'hydrogène

I_A : Indice d'acide

I_S : Indice de saponification

I_E : Indice d'ester

Sommaire

Titre	Page
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I	
GÉNÉRALITÉS SUR LES PALMIERS DATTIERS	
I.1. Les palmiers	2
I.1.1. Définition	2
I.1.2. Classification botanique	3
I.1.3. Morphologie du palmier dattier	3
I.1.3.1. Le système racinaire	3
I.1.3.2. Le stipe ou tronc	4
I.1.3.3. Palme	4
I.1.3.4. Fleurs	4
I.1.3.5. Fruit	5
I.1.4. Cycle de développement	5
I.1.4.1. Phase jeune	5
I.1.4.2. Phase juvénile	5
I.1.4.3. Phase adulte	5
I.1.4.4. Phase de sénescence	6
I.2. La datte	6
I.2.1. Définition	6
I.2.2. Cycle de développement des dattes	6
I.2.2.1. Loulou	7
I.2.2.2. Khalal	7
I.2.2.3. Besr	7
I.2.2.4. Martouba	7
I.2.2.5. Tamr	8
I.3. Importance économique	8
I.3.1. Production dans le monde	8
I.3.2. Production en Algérie	9
I.4. Noyaux de dattes	9
I.5. La mise en valeur des déchets	10
CHAPITRE II	
GÉNÉRALITÉS SUR LES BIOCARBURANTS	
II.1. Les biocarburants	11
II.1.1. Définition	11
II.1.2. Les sources de biocarburants	11
II.1.2.1. Première génération	11

II.1.2.2. Deuxième génération	12
II.1.2.3. Troisième génération	12
II.2. Le biodiesel	14
II.3. Les avantages et les inconvénients de biocarburants	15
II.3.1. Les avantages	15
II.3.2. Les inconvénients	15
II.4. Les méthodes de production de biodiesel	16

CHAPITRE III

METHODES DE PREPARATION DE BIODIESEL

III.1. Processus de fabrication du biodiesel	17
III.1.1. Production de l'huile	17
III.1.1.1. Par pressage	17
III.1.1.2. Par extraction	17
III.1.2. Transformation de l'huile	18
III.1.2.1. La transestérification	18
III.1.2.2. Mécanisme de la réaction	18
III.2. But de la réaction de transestérification	20
III.3. Principales matières premières utilisées pour la transestérification	20
III.4. Paramètres importants de la réaction de transestérification d'huile	20
III.5. Les facteurs influençant de la réaction de transestérification	20

CHAPITRE IV

PARTIE PRATIQUE, RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1. Schéma général du protocole expérimental	22
IV.2. Préparation d'échantillon	23
IV.2.1. Récolte d'échantillons	23
IV.2.2. Séchage des échantillons	23
IV.3. L'extraction d'huile par Soxhlet	23
IV.3.1. Matériel utilisé	24
IV.3.2. Caractéristiques des produits utilisés	24
IV.3.2.1. n-Hexane	24
IV.3.2.2. Toluène	25
IV.3.3. L'extraction d'huile de noyaux de dattes	25
IV.3.3.1. Mode opératoire	25
IV.3.4. Calcul de rendement	26
IV.4. Analyse de l'huile extraite	28
IV.4.1. Mesure de la densité	28
IV.4.2. Mesure de l'indice de réfraction	30
IV.4.3. Le potentiel d'hydrogène "pH"	31
IV.4.4. Mesure de l'indice d'acide	32
IV.4.5. Mesure de l'indice de saponification	34
IV.4.6. Mesure de l'indice d'ester	35
IV.5. La transestérification	36
IV.5.1. Protocole de synthèse de biodiesel	36

IV.5.1.1. Matériel utilisé	36
IV.5.1.2. Caractéristiques des produits utilisés	37
IV.5.1.3. Mode d'opérateur	37
IV.6. Analyse du biodiesel	39
IV.6.1. Densité	39
IV.6.2. L'indice de réfraction	39
IV.6.3. pH	40
IV.6.4. L'indice d'acide	40
IV.6.5. L'indice de saponification	40
IV.6.6. L'indice d'ester	41
IV.7. Qualité du biodiesel synthétisé	41
Conclusion générale	42
Références	
Annexe	

Introduction Générale

Les besoins en énergie continuent de croître très rapidement sous la pression des facteurs démographiques et de l'urbanisation, ses ressources sont de plus en plus à la traîne. Le coût des hydrocarbures d'origine fossile et l'épuisement programmé de cette source énergétique naturelle non renouvelable, aussi la consommation contribue grandement à la pollution atmosphérique à cause du processus de combustion de carburant produisant une grande quantité d'émissions des gaz à effet de serre qui sont émises dans l'atmosphère (l'émission des NOx, CO, Pb.....), ils ont un impact négatif sur la santé humaine et l'environnement et la qualité de l'air. Tout cela a amené les chercheurs à réfléchir au développement de nouvelles sources d'énergie écologiquement propre et économiquement rentable.





Les chercheurs ont développé une autre forme d'énergie dite "énergie renouvelable". Ces énergies renouvelables ont toutes l'immense avantage d'être d'origines naturelles, non polluantes puisqu'elles n'émettent pas de gaz à l'effet de serre.

Parmi ces sources d'énergie renouvelables, les bioénergies en général et les biocarburants (biogaz, bio-alcools et biodiesels) en particulier, qui sont des carburants obtenus à partir de la biomasse.

Le biodiesel est devenu de plus en plus important en tant que carburant de remplacement pour les moteurs diesel. Les projets de production de biodiesel sont étudiés dans certains pays comme le Brésil, le Canada, les Etats Unis, l'Europe, par la création d'un carburant issu de la culture de : Canne à sucre, Blé, Maïs, Céréales,...etc)

Dans ce travail, on propose la préparation et le contrôle de qualité d'un biodiesel synthétisé à partir des noyaux de dattes des déchets agricoles du palmier dattier (espèce : Degla Bayda) de la région d'Ouargla

Ce mémoire est subdivisé en quatre chapitres :

-  Le premier chapitre : Généralités sur les palmiers dattiers.
-  Le deuxième chapitre : Généralités sur les biocarburants.
-  Le troisième chapitre : Méthodes de préparation d'un biodiesel.
-  Le quatrième chapitre : Résultats obtenus et discussion.

Ces quatre chapitres sont précédés par une introduction générale.

La conclusion générale présente le bilan du travail accompli.

Chapitre I

Généralités sur les palmiers dattiers

Le palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.) est une plante fruitière anciennement cultivée par l'homme. Le palmier dattier a une origine ancienne. Il est connu depuis l'antiquité : considéré par les égyptiens comme un symbole de fertilité, il est représenté par les carthaginois sur les pièces de monnaies et monuments, et utilisé par les grecs et latins comme ornements lors de célébrations triomphales. Quatre milles années avant le prophète Mohammed, les dattes étaient déjà connues, cultivées et commercialisées dans l'ancien monde.

I.1. Les palmiers :

I.1.1 Définition :

Le palmier dattier : *Phoenix dactylifera* L., provient du mot "*Phoenix* " qui signifie dattier chez les phéniciens, et *dactylifera* dérive du terme grec "*dactulos*" signifiant doigt, allusion faite à la forme du fruit.

C'est une espèce arborescente connue pour son adaptation aux conditions climatiques trop sévères des régions chaudes et sèches.



Figure I-1 : Un palmier dattier en fructification

Le palmier dattier commence à produire les fruits à un âge moyen de cinq années, et continue la production avec un taux de 400-600 kg/arbre/an pour plus de 60 ans. (Daas Amiour S., 2009)

I.1.3.2. Le stipe ou tronc :

Le stipe est d'une grosseur variable selon les variétés, il peut varier selon les conditions du milieu pour une même variété. Ainsi, il possède une structure très particulière, il est formé de vaisseaux disposés sans ordre et noyés dans un parenchyme fibreux. Le stipe est recouvert par les bases des palmes qu'on appelle « cornaf ». Un palmier peut donner environ 17 rejets au cours de son existence. (Zita Fredo B. T., 2013)

I.1.3.3. Palme :

La palme ou « Djérid » est une feuille pennée dont les folioles sont régulièrement disposées en position oblique le long du rachis. Les segments inférieurs sont transformés en épines, plus ou moins nombreuses, et plus ou moins longues. (Ben cheikh A., 2011)

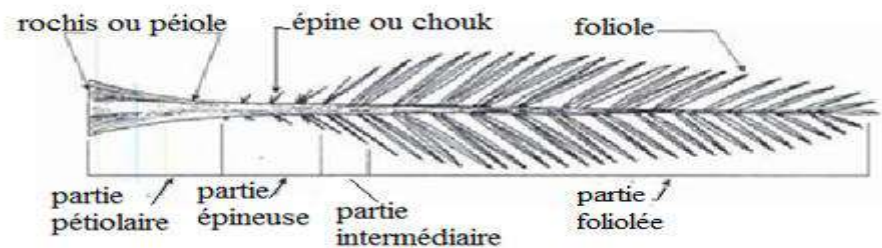


Figure I-3. Schéma d'une palme (Zita Fredo B. T., 2013)

I.1.3.4. Fleurs :

Le dattier est une plante dioïque, c'est-à-dire qu'il existe des dattiers mâles (Dokar) et des dattiers femelles (Nakhla). Seuls les dattiers femelles donnent des fruits, donc elles sont à l'origine des multiples variétés des dattes. De façon générale deux des trois carpelles, uniovulés, avortent et les fruits sont monospermes ce qui peut s'expliquer par la grande densité des inflorescences.



Figure I-4. Fleur femelle

Les mâles forment une population hétéroclite, mal connue et ne sont pas tous utilisés pour la pollinisation. La protection des fleurs d'une même inflorescence est réalisée par une bractée membraneuse appelée spathe, les nombreuses fleurs ainsi protégées se simplifient : les pétales sont souvent réduits à des écailles et les fleurs unisexuées.



Figure I-5. Inflorescences mâle

I.1.3.5. Fruit :

Le fruit de dattier, la datte est une baie contenant une seule graine, vulgairement appelée noyau. La datte est constituée d'un mésocarpe charnu, protégé par un fin épicarpe, le noyau est entouré d'un endocarpe parcheminé, il est de forme allongée, plus ou moins volumineux, lisse ou pourvu de protubérances latérales en arêtes ou ailettes, avec un sillon ventral; l'embryon est dorsal, sa consistance est dure et cornée. (**Ben cheikh A., 2011**)

I.1.4. Cycle de développement :

Le palmier dattier en Algérie comporte généralement quatre phases de développement:

I.1.4.1. Phase jeune :

Depuis la plantation jusqu'aux premières productions. Cette phase dure entre 5 à 7 années, selon le milieu et les soins apportés à la culture.

I.1.4.2. Phase juvénile :

C'est la pleine production. Elle se situe autour de 30 ans d'âge du palmier.

I.1.4.3. Phase adulte :

Autour de 60 ans d'âge, début de décroissance de la production surtout si le palmier est dans des conditions de culture médiocres.

I.1.4.4. Phase de sénescence :

Après 80 ans et plus, chute de la production. Dans le tableau ci-dessous, nous présentons le cycle végétatif annuel du palmier dattier. (Djoudi I., 2013)

I.2. La datte :

I.2.1. Définition :

La datte, fruit du palmier dattier, est une baie de forme allongée, oblongue ou arrondie. Elle est composée d'un noyau, ayant une consistance dure, entouré de chair (Figure.).

La partie comestible dite chair ou pulpe est constituée de :

- Un péricarpe ou enveloppe cellulosique fine dénommée peau.
- Un mésocarpe généralement charnu, de consistance variable selon sa teneur en sucre et de couleur soutenue.
- Un endocarpe de teinte plus clair et de texture fibreuse, parfois réduit à une membrane parcheminée entourant le noyau. (Ben Abbes F., 2011)

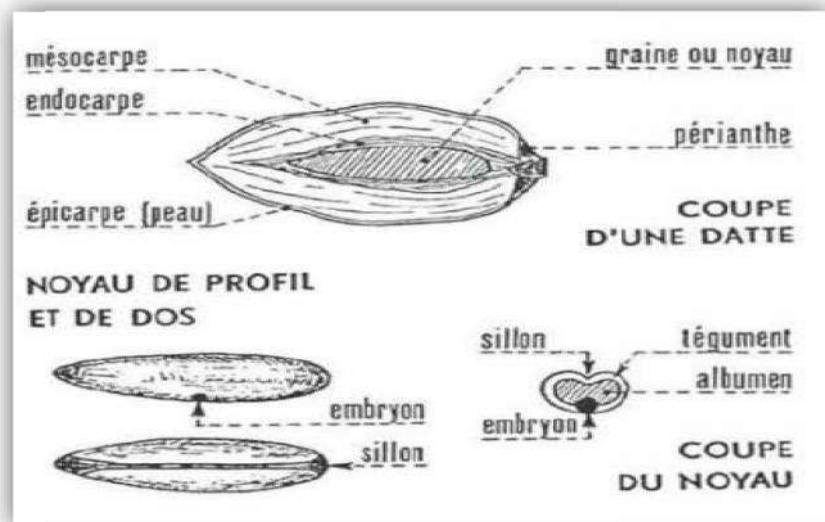


Figure I.6 : structure de la datte. (Zita Fredo B. T., 2013)

I.2.2. Cycle de développement des dattes :

Les fleurs fécondées, à la nouaison, donnent un fruit qui évolue en taille, en consistance et en couleur jusqu'à la récolte. La datte passe par différents stades d'évolution (Tab I.1) (Ben Abbes F., 2011)

Tableau I.1 : Stades d'évolution de la datte

pays	Stades de développement de la datte				
	I	II	III	IV	V
Irak	hababouk	kimiri	khalal	routab	tamr
Algérie	loulou	khalal	besr	martouba	tamr
Libye	-	gameg	besr	routab	tamr
Mauritanie	Zeï	tafegena	enguei	balh	tamr

De nombreux auteurs ont adapté la terminologie utilisée en Irak. Les différents stades peuvent être définis comme suit :

I.2.2.1. Loulou :

Qui suit immédiatement la pollinisation. La datte a une forme sphérique de couleur crème. L'évolution du fruit est très lente. Il dure 4 à 5 semaines après la pollinisation.

I.2.2.2. Khalal :

La datte commence son développement, grossit et prend une teinte verte pomme. Ce stade s'étend de juin à juillet. Il constitue la phase la plus longue de l'évolution de la datte, et dure 4 à 14 semaines.

I.2.2.3. Besr :

Est le stade de développement de la datte durant lequel le fruit prend sa forme, sa taille finale et passe sa couleur verte à une couleur généralement jaune ou rouge, rarement verdâtre. Il dure 3 à 5 semaines. (**Ben Moussa O., 2013**)

I.2.2.4. Martouba :

La couleur jaune ou rouge du stade khalal passe au foncée ou au noir. Certaines variétés deviennent verdâtres comme la khadraoui (Irak) et la Bouskri (Maroc). Ce stade se caractérise par :

- La perte de la turgescence du fruit suite à la diminution de la teneur en eau.
- L'insolubilisation des tanins qui se fixent sous l'épicarpe du fruit.
- L'augmentation de la teneur des monosaccharides.
- Ce stade dure de deux à quatre semaines. (**Ben Abbes F., 2011**)

I.2.2.5. Tamr :

C'est le stade final de maturation de la datte. La consistance du fruit à ce stade est comparable à celle du raisin et des prunes. Dans la plupart des variétés, la peau adhère à la pulpe et se ride à mesure que celle-ci diminue de volume ; dans certains cas, toutefois, la peau très fragile craque lorsque la pulpe se réduit et laisse ainsi exposés des fragments de chair poisseuse qui attirent les insectes ou agglutinent des grains de sable. La couleur de l'épiderme est de la pulpe foncée progressivement. Le fruit perd beaucoup d'eau. Le rapport sucre/eau reste assez élevé empêchant la fermentation et l'acidification (oxydation). **(Ben Moussa O., 2013)**

I.3.Importance économique :

I.3.1. Production dans le monde :

L'Algérie est l'un des plus importants pays producteurs de la datte avec une production annuelle de 400.000 tonnes de dattes dont la variété Déglet-Nour représente 50%. La Déglet-Nour est une variété commerciale par excellence tandis que les variétés communes sont de moindre importance économique (Degla-Bayda,.....). **(Ben Abbes F. 2011)**

La production mondiale de dattes réalisée en l'année 2001 à 2010 (Tab I.2). **(Ben Daoud H., 2012)**

Tableau I.2: Evolution de la production de dattes en tonne par pays de l'année 2001 à 2010

Année Pays	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Egypte	11132700	10900000	11218900	11661800	11700000	13287200	13137000	13261300	12704800	13529500
A. Saoudite	9070000	8790000	8850000	9896260	9967700	10000000	13078800	10231300	10231300	10783000
Iran	8749860	8660000	8840880	9412930	9704880	9770360	9825460	9864090	9916600	10231300
Émirates	8178870	8295400	8680000	7600000	7576010	7576000	7576000	7576000	7590000	7750000
Pakistan	7576010	7576010	7576010	6224040	5162930	4911880	5575240	6801070	7352760	7592000
Algérie	6302810	6250000	4922170	4483800	4965760	4323600	5269210	5527650	6006960	7100000
Irak	4373320	4184270	4268220	4426000	4040300	4262810	4308610	4763180	5070020	5668290
Soudan	3300000	3300000	3280000	3360000	3282000	3320000	3320000	3393000	4220000	4310000
Oman	2980060	2386110	2197700	2310000	2473310	2587380	2558710	2670000	2590000	2764000
Libye	1400000	2000000	2000000	1500000	1521610	1500000	1500000	1500000	1620000	1610000

I.3.2. Production en Algérie :

En général les palmeraies algériennes sont localisées au Nord-Est du Sahara au niveau des oasis. Le palmier dattier est cultivé au niveau de 17 wilayas seulement, pour une superficie de 120830 hectares, cependant 4 wilayas représentent 83,6% du patrimoine phoenicicole national : Biskra 23%, Adrar 22%, El-Oued 21% et Ouargla 15% (Tab I.3) (**Ben Abbas F., 2011**)

Tableau I.3: Nombre de palmiers dattiers en Algérie

wilaya	Deglet-Nour (datte fine)	Ghars (datte molle)	Degla Bayda (datte sèche)	Total palmier dattier
Adrar	0	0	2150904	2904150
Laghouat	8470	7650	11580	27 700
Batna	700	3900	21270	25870
Biskra	1 964 460	436 530	748 200	3 149 190
Bechar	5650	0	0	770 030
Tamanrasset	2970	0	0	167 760
Tébessa	49 550	49 550	10 650	68 970
Djelfa	2610	860	210	3 680
M'sila	18 000	0	0	18 000
Ouargla	1092330	783850	193130	2310069
El-Bayedh	0	45 900	0	193130
Illizi	2250	16340	73030	91620
Tindouf	350	24250	0	24600
El-Oued	1 884030	703330	296300	2660883
Khenchla	21 290	44 800	73 70	73460
Naama	0	19600	2600	22 200
Ghardaïa	377 100	154 400	378 900	910 400
Total	3559930	1660761	4048710	13 505880

I.4. Noyaux de dattes :

Définie comme le corps dur, et de forme rectangulaire, et occupe le centre du fruit, et pesant entre 0,5 - 4 g, longueur 12-20 mm, largeur 6-15 mm, et est généralement la longueur de la graine est égale à trois fois la largeur, et représente 10 -20% à partir du poids du fruit.

(عودة ابراهيم ع. ب., 2012)

I.5. La mise en valeur des déchets :

Les dattes abîmées et de faible valeur marchande peuvent être utilisées en raison de leur forte teneur en sucre pour la production de:

- ✓ Les alcools
- ✓ Le vinaigre
- ✓ Les aliments de bétail
- ✓ Le Charbon actif
- ✓ Autres produits : comme le biodiesel

Chapitre II

Généralités sur les biocarburants

Les transports et plus de 50 % de l'énergie globale et cela ne cesse d'augmenter chaque année. Cette consommation galopante a engendré la cherté des énergies fossiles et la dégradation de l'environnement par l'augmentation de polluants notamment les gaz à effet de serre. Ces contraintes énergétiques et environnementales ont poussé plusieurs pays à mettre en œuvre des programmes production et de promotion de biocarburants est intervenue dans un contexte énergétique et environnement mondial surtout pour le transport.

II.1. Les biocarburants :

II.1.1. Définition :

Le biocarburant est un carburant issu de la biomasse, c'est-à-dire obtenu à partir d'une matière première végétale, animale ou de déchets). (**Internet 1, 2017**)

Les biocarburants trois types différents de la manière de la production et des matériaux les extraits, les types sont :

- ✓ Le biogaz
- ✓ Le bio-alcool
- ✓ Le biodiesel

II.1.2. Les sources de biocarburants :

On distingue les biocarburants dans trois générations :

II.1.2.1. Première génération :

On distingue les biocarburants de première et de seconde génération. Plusieurs définitions complémentaires coexistent. Une des plus importantes distingue les carburants issus de produits alimentaires, des carburants issus de source ligno-cellulosique (bois, feuilles, paille, etc.) ou de déchets. Ainsi la première génération de biocarburants repose sur l'utilisation des organes de réserve des cultures :

- les graines des céréales (blé, maïs) ou des oléagineux (colza, tournesol)
- les racines de la betterave ou la canne à sucre
- les fruits du palmier à huile.

Ces organes de réserves des plantes stockent le sucre (betterave et canne), l'amidon (blé, maïs), ou l'huile (colza, tournesol, palme). Ces organes de réserves étant également utilisés

pour l'alimentation humaine, la production de biocarburants se fait en concurrence de la production alimentaire.

II.1.2.2. Deuxième génération :

Des technologies sont actuellement mises au point pour exploiter les matières cellulosiques telles que le bois, les feuilles et les tiges des plantes ou celles issues de déchets.

On qualifie ces matières de biomasse ligno-cellulosique car elles proviennent de composants ligneux ou à base de carbone qui ne sont pas directement utilisés dans la production alimentaire. Ces caractéristiques présentent un avantage de disponibilité supérieure et de non concurrence alimentaire par rapport à la première génération de biocarburants.

Cette technologie permet de produire du bioéthanol dit de deuxième génération, du biodiesel, du biogaz.

II.1.2.3. Troisième génération :

Les procédés, encore à l'étude, s'appuient principalement sur l'utilisation de micro-organismes tels que les microalgues. Celles-ci peuvent accumuler des acides gras permettant d'envisager des rendements à l'hectare supérieurs d'un facteur 30 aux espèces oléagineuses terrestres. A partir de ces acides gras, il est possible de générer du biodiesel.

Certaines espèces de microalgues peuvent contenir des sucres et ainsi être fermentées en bioéthanol. Enfin, les microalgues peuvent être méthanisées pour produire du biogaz.

(Internet 2, 2017)

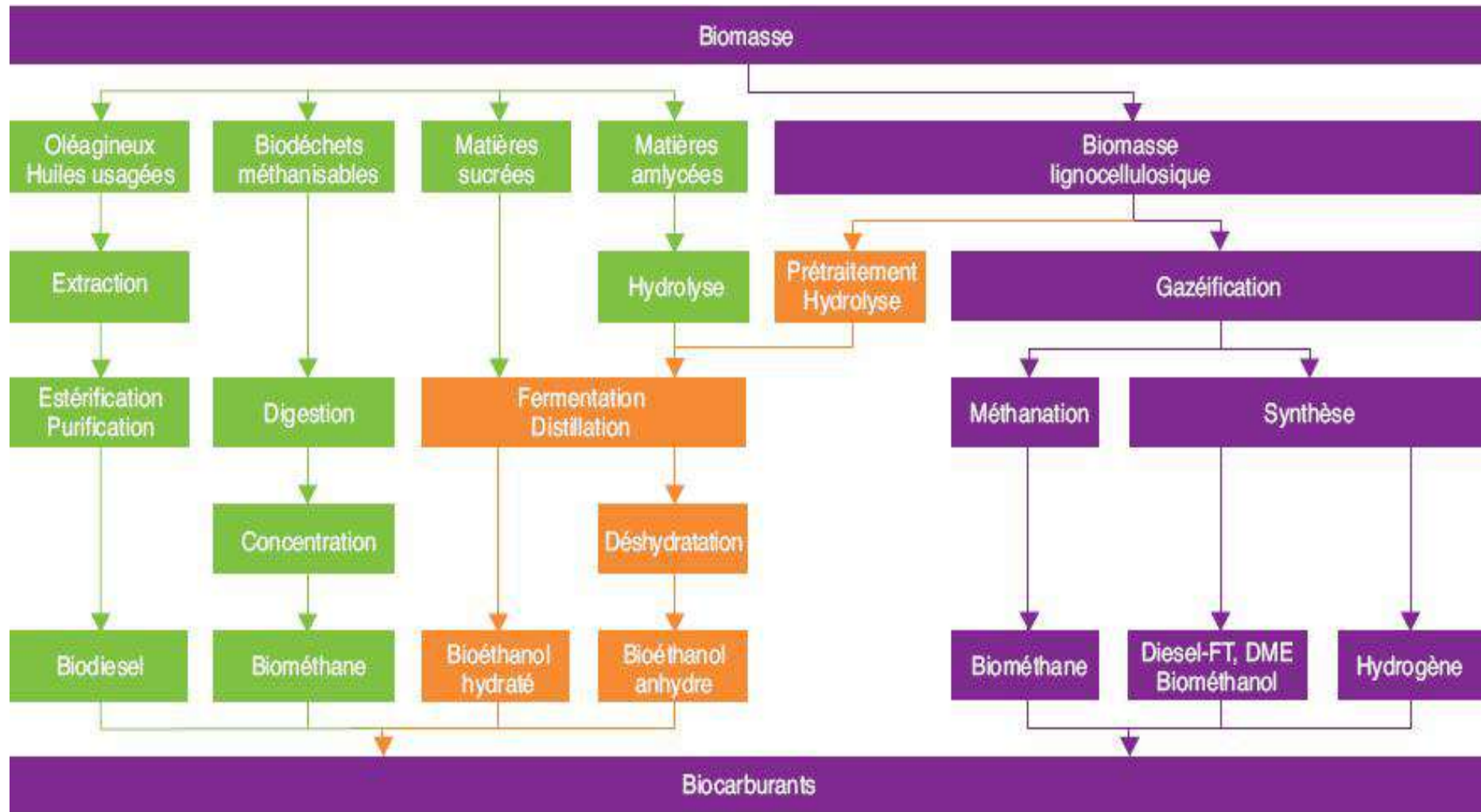


Figure II.1. Diagramme de synthèse des biocarburants (Internet 3., 2017)

II.2. Le biodiesel

Le biodiesel est un carburant obtenu à partir d'huile végétale ou animale transformée par un procédé chimique appelé très souvent transestérification. Les biodiesels tentent de concurrencer les huiles végétales utilisées à l'état brut et le carburant à base de pétrole, c'est-à-dire le diesel classique. (Mesbahi D., 2012)

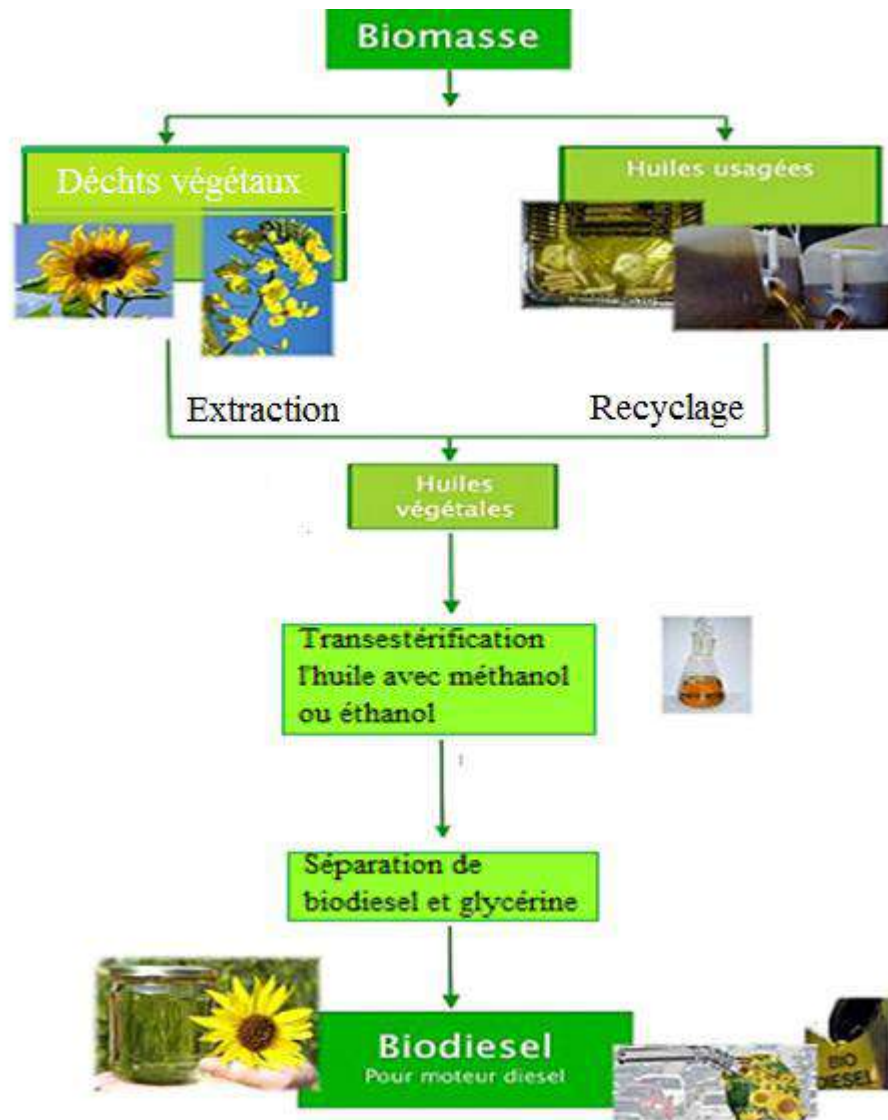


Figure II.2. Techniques d'obtention du biodiesel (Internet 4., 2017)

.II.3. Les avantages et les inconvénients de biocarburants :

II.3.1. Les avantages:

- ❖ **Coût** : les biocarburants actuels sont significativement moins chers que l'essence et les autres combustibles fossiles.
- ❖ **Ressource** : le pétrole est une ressource limitée tandis que les biocarburants peuvent être fabriqués à partir d'un large éventail de matériaux, y compris les déchets des cultures, le fumier et d'autres sous-produits.
- ❖ **Renouvelables** : il faut des milliers d'années pour produire des combustibles fossiles tandis que la matière première des biocarburants est renouvelable beaucoup plus rapidement.
- ❖ **Sécurité** : en réduisant la dépendance sur les sources d'énergies étrangères, les pays peuvent protéger l'intégrité de leurs ressources énergétiques et se libérer des influences extérieures.
- ❖ **La stimulation économique** : parce que les biocarburants sont produits localement, les usines de fabrication de biocarburants peuvent créer de nouveaux emplois dans les zones rurales. La production de biocarburants permettra également d'augmenter la demande de cultures destinées aux biocarburants, d'où une stimulation économique de l'industrie agricole.
- ❖ **Biodégradabilité** : Les biocarburants sont facilement biodégradables et beaucoup moins dangereux à manipuler que les carburants traditionnels.
- ❖ **Faible émission de carbone** : lorsque les biocarburants sont brûlés, ils produisent significativement moins de carbone et beaucoup moins de toxine. C'est une alternative plus sûre pour préserver la qualité atmosphérique.

II.3.2. Les inconvénients

- ❖ **Production d'énergie** : Les biocarburants ont un rendement énergétique plus faible que les carburants traditionnels et nécessitent donc une plus grande quantité pour produire le même niveau d'énergie.
- ❖ **Coût élevé** : Raffiner les biocarburants pour produire de l'énergie plus efficace et construire des usines de fabrication nécessaires pour augmenter les quantités de biocarburants nécessiteront un investissement initial important..

- ❖ **Utilisation de l'eau** : Des quantités massives d'eau sont nécessaires pour une bonne irrigation des cultures destinées aux biocarburants, ainsi que pour la fabrication du combustible, ce qui pourrait peser sur les ressources en eau au niveau local et régional.
- ❖ **Disponibilité** : Les biocarburants ne sont pas encore disponibles facilement pour les consommateurs et la plupart des véhicules ne sont pas équipés pour fonctionner avec des biocarburants.
- ❖ **Odeur** : Selon le type de biocarburant, on est parfois confronté lors de la production à des odeurs indésirables. (**Internet 5., 2017**)

II.4. Les méthodes de production de biodiesel

Pour produire des dérivés des huiles végétales ayant des propriétés et performances assez voisines de celles du diesel ; Plusieurs opérations comprises les méthodes principales de production de dérivés d'huiles végétales suivantes :

- ✓ Microémulsion
- ✓ Pyrolyse
- ✓ Dilution
- ✓ La transestérification

Dans le chapitre suivant nous détaillons la méthode de transestérification pour la production de biodiesel à partir de l'huile des noyaux de dattes, et l'extraction de son huile

Chapitre III

Méthode de préparation de biodiesel

La transestérification des triglycérides n'est pas un processus nouveau. Elle date dès 1853, lorsque Patrick et Duffy ont mené cette réaction beaucoup d'années avant que le premier moteur Diesel soit fonctionnel.

Cette réaction a été l'objet de recherches intensives grâce aux utilisations diverses de ces produits comprenant la synthèse des polyesters ou PET dans l'industrie des polymères, la synthèse des intermédiaires pour l'industrie pharmaceutique, le durcissement des résines dans l'industrie de peinture et dans la production du biodiesel en tant que alternatif du diesel. **(Hamad B., 2009)**

III.1. Processus de fabrication du biodiesel :

La production de biodiesel comprend deux phases importantes, la production de l'huile partir des grains (trituration) et la transformation de cette huile en biodiesel.

III.1.1. Production de l'huile :

Cette première phase est identique à celle requise pour produire de l'huile végétale destinée à la consommation humaine. Elle est réalisée par pressage, à froid ou à chaud, ou par extraction à l'aide d'un solvant.

III.1.1.1. Par pressage :

Le pressage à froid , utilisé principalement pour les noix ,permet d'extraire l'huile par pressages successifs à une température inférieure à 80 °C .Le rendement de cette méthode est faible, le contenu en matière grasse du résidu de pressage (le tourteau) demeurant entre 6 et 12%.sous pressage à chaud, les graines sont préchauffée à 90 °C puis pressées par une vis sans fin ou la température atteindra jusqu'à 120 °C. Le rendement est ainsi amélioré, la teneur en matière grasse dans le tourteau étant de l'ordre de 4 à 6%.

III.1.1.2. Par extraction :

Le procédé d'extraction consiste à retirer l'huile du grain à l'aide d'un solvant. Les graines doivent être préalablement dépoussiérées et le plus souvent décortiquées ou dépelliculées. Les lipides sont ensuite extraits par solubilisation dans un solvant organique (comme l'hexane) chauffé à 50-60 °C puis, par percolation à contre-courant du solvant pendant 4 à 5 heures. Le mélange d'huile et de solvant ainsi obtenu est distillé par chauffage (115-120 °C) sous aspiration et injection de vapeur. **(Annou H., 2016)**

Nous avons choisi l'extraction par Soxhlet, une méthode classique pour l'extraction solide-liquide dont l'échantillon entre rapidement en contact avec une portion fraîche de solvant, ce qui aide à déplacer l'équilibre de transfert vers le solvant. Cette méthode ne nécessite pas de filtration après extraction.

III.1.2. Transformation de l'huile :

III.1.2.1. La transestérification :

La transestérification est une réaction catalytique homogène ou hétérogène des triglycérides et d'alcool. Le catalyseur est un acide ou une base au sens de Bronsted et/ou de Lewis. Si l'alcool est le méthanol on a une méthanolyse, si l'alcool est l'éthanol on a une éthanolyse. (Chaib F., 2013)

Dans notre cas, il s'agit de la réaction entre le triglycéride contenu dans une huile végétale avec un alcool pour former le glycérol et un mélange de mono esters utilisés comme biocarburant.

La réaction de transestérification est présentée généralement par l'équation suivante :

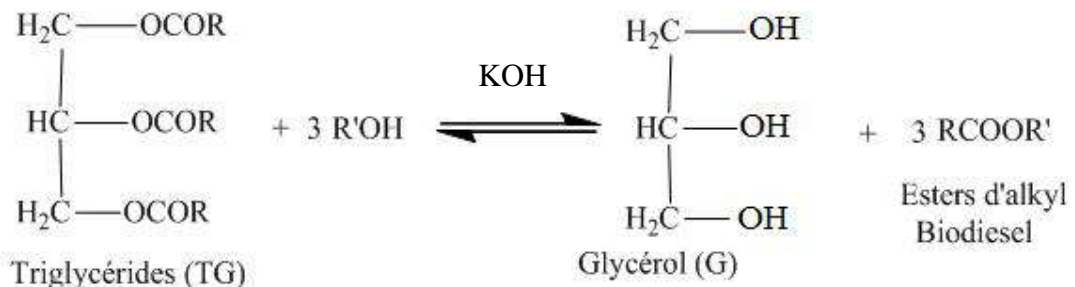


Figure. III.1: La réaction de la transestérification.

III.1.2.2. Mécanisme de la réaction

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. En catalyse basique, le mécanisme est le suivant:



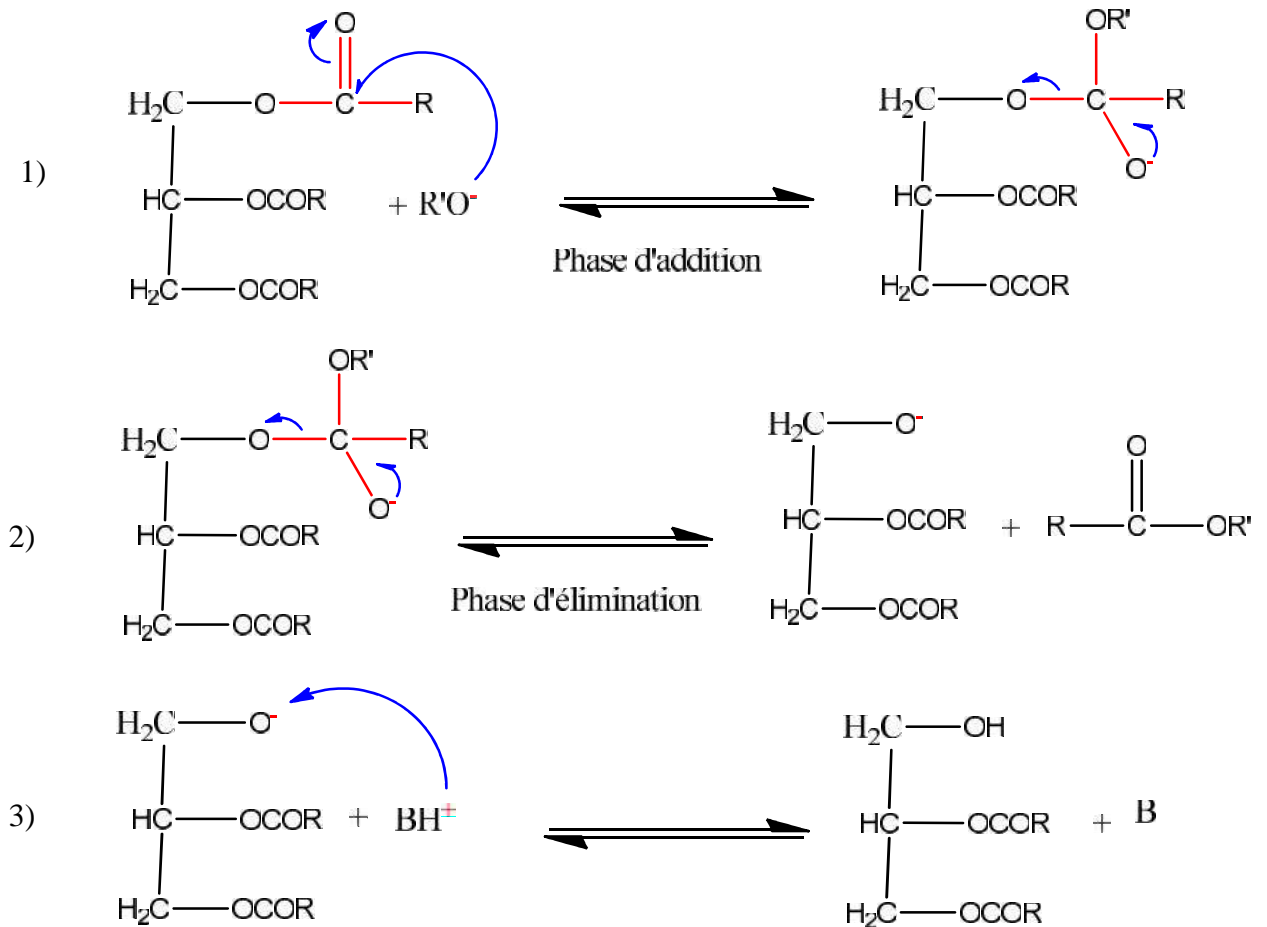


Figure. III.2 : Mécanisme de la réaction de transestérification d'huile végétale par l'alcool catalysée par une base.

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 K₂CO₃ ou d'autres catalyseurs similaires, l'alcoxyde formé est souvent identifié comme l'espèce catalytique. 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. (Hamad B., 2009)

III.2. But de la réaction de transestérification :

La décomposition thermique d'une huile, qui est un ester de glycérine, en l'absence d'oxygène conduit à la formation de glycérol et d'un mélange d'esters. L'objectif d'une telle étude est l'utilisation des esters obtenus comme carburant diesel.

L'étude conduit en même temps à :

- ✓ l'élimination totale de la glycérine
- ✓ La diminution du point d'ébullition d'huile
- ✓ L'utilisation de la glycérine dans l'industrie chimique.
- ✓ L'utilisation des sous-produits dans l'industrie du savon et des détergents.

III.3. Principales matières premières utilisées pour la transestérification :

Généralement, le méthanol et l'éthanol sont les deux alcools les plus utilisés pour la transestérification. Pourtant, l'ester le plus employé est l'ester méthylique car le prix de méthanol est moins coûteux que les autres alcools sauf dans quelques pays. Les esters de l'huile végétale et de graisse animale ayant une masse moléculaire basse sont étudiés pour la production potentielle de biodiesel.

III.4. Paramètres importants de la réaction de transestérification d'huile:

Les catalyseurs utilisés dans la réaction de transestérification sont généralement les bases (NaOH, KOH) ou les acides (H₂SO₄) En général, dans la transestérification avec les catalyseurs basiques, la vitesse de réaction est plus rapide qu'avec le catalyseur acide. Le rendement d'esters méthyliques obtenu par la transestérification avec bases catalyseurs est également supérieur au rendement d'esters méthyliques obtenus par la réaction avec les catalyseurs acides.

III.5. Les facteurs influençant sur la réaction de transestérification :

Le procédé de transestérification est influencé par les facteurs dépendant de la condition de la réaction utilisée.

Quelques principaux facteurs du procédé de transestérification :

- ✓ Le taux molaire d'alcool et l'huile.
- ✓ La teneur en eau et l'acide gras libre dans l'huile.
- ✓ Le type de catalyseurs, la concentration de catalyseur.
- ✓ La température.
- ✓ L'intensité de mélange.
- ✓ La durée de réaction.

Chapitre IV

Partie Pratique
Résultats et discussion

IV.1. Plan d'expérimentation :

Le schéma général adopté pour la réalisation de cette étude est résumé par la figure ci-dessous : (Figure IV.1)

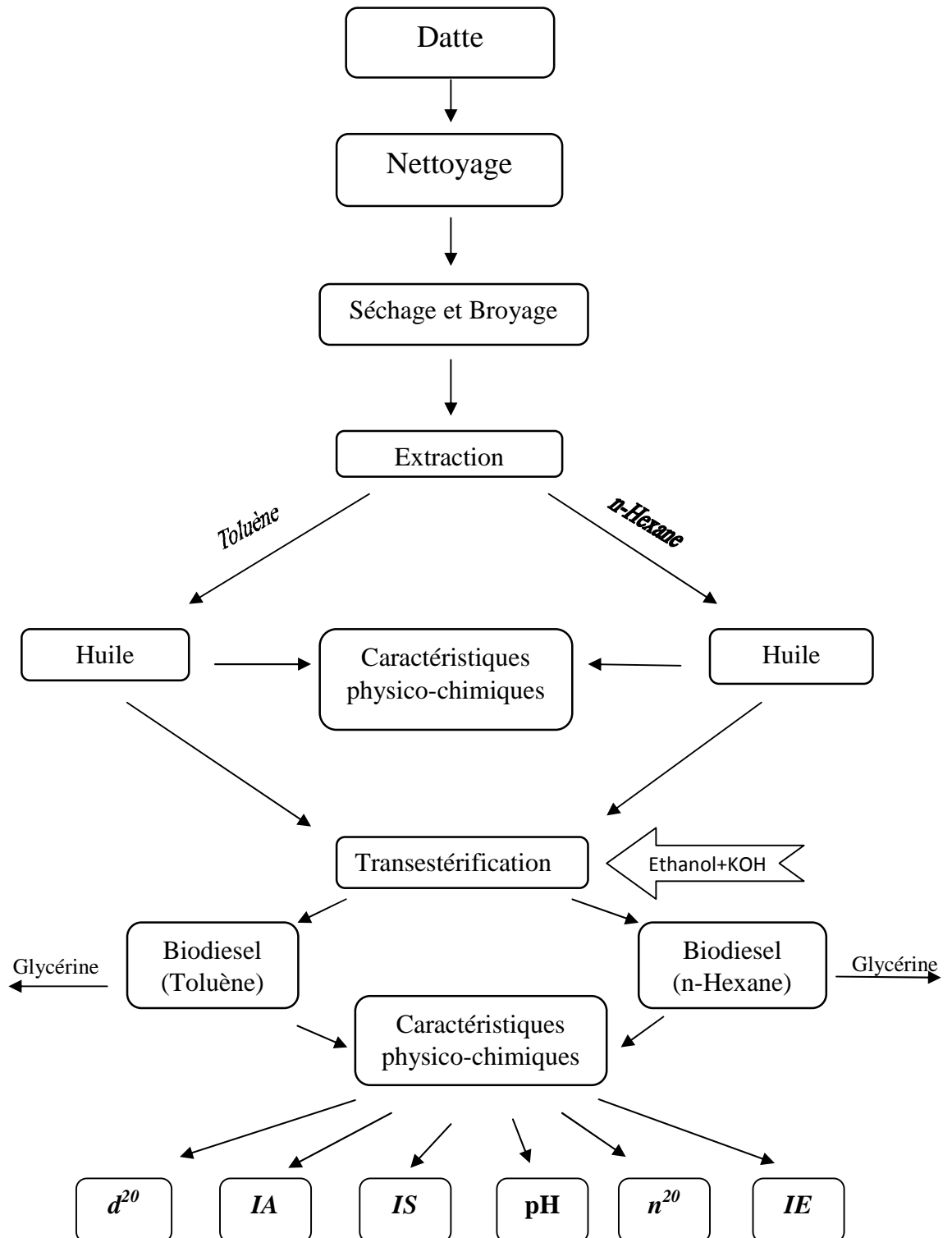


Figure IV.1: Schéma général du protocole expérimental

IV.2. Préparation d'échantillon :

IV.2.1. Récolte d'échantillons:

Nous avons pris les échantillons de la ville d'Ouargla, une région qui se caractérise par la production d'une grande quantité de dattes, ces échantillons ont été récoltés en 2016 à l'exploitation agricole de Babziz à Hassi Ben Abdallah, nous avons choisi d'étudier l'espèce de: Degla Bayda.

IV.2.2. Séchage des échantillons:

Les échantillons ont été nettoyés par l'eau de robinet et dénoyautés. Les noyaux ont été placés dans l'ombre pour les sécher dans une semaine ensuite mis dans un four à 50 °C pendant 5 min, enfin broyés par un broyeur.



Figure IV. 2: Préparation d'échantillon.

IV.3. L'extraction d'huile par Soxhlet :

Il s'agit d'une extraction solide-liquide, l'extracteur de Soxhlet permet le traitement de solides de toutes tailles avec des solvants en phase liquide ou partiellement vaporisés (Figure IV.3). Le corps de l'extracteur (Soxhlet), contient un support de cartouche rempli de solide et fixé sur un réservoir de solvant (ballon) et surmonté d'un réfrigérant.

Le solvant est vaporisé puis condensé, reste en contact avec le solide. La solution est soutirée périodiquement par l'amorçage d'un siphon. La solution du ballon s'enrichit petit à petit en soluté et le solide est toujours mis en contact avec du solvant fraîchement distillé.

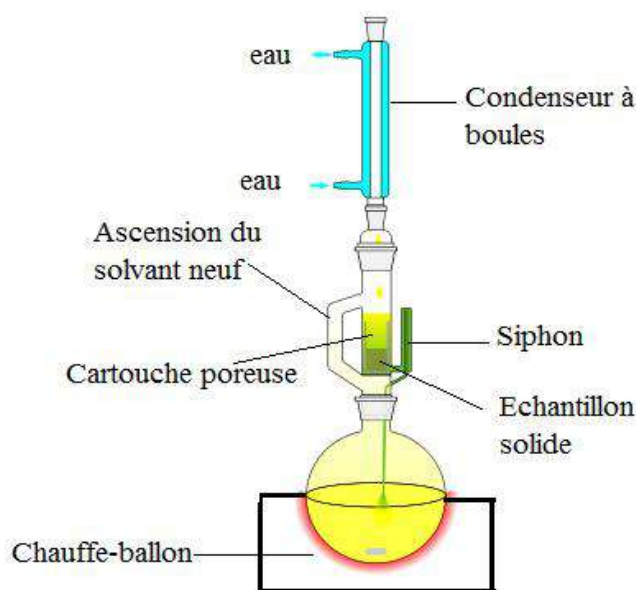


Figure IV. 3: Montage de Soxhlet.

IV.3.1. Matériel utilisé :

- Un système de refroidissement.
- Un appareil de Soxhlet.
- Une balance analytique.
- Un ballon de 250 ml.
- Une cartouche.

IV.3.2. Caractéristiques des produits utilisés :

IV.3.2.1. n-Hexane :

L'hexane, ou n-hexane, est un hydrocarbure saturé de la famille des alcanes de formule brute C_6H_{14} (Figure IV.4). L'hexane est un solvant utilisé en chimie organique (notamment pour les réactions et les extractions). L'hexane est un liquide incolore, volatil, et d'odeur désagréable. Il n'est pas soluble dans l'eau mais miscible par la plupart des solvants organiques. C'est un bon solvant des graisses, et un produit stable dans les conditions normales d'emploi, mais il peut réagir fortement avec les produits oxydants. (Guesmia I., 2013)

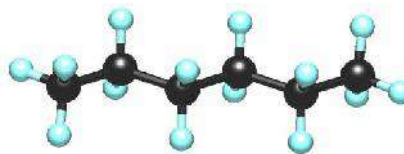


Figure IV. 4: Formule développée de n- hexane.

IV.3.2.2. Toluène :

Le toluène est un composé de la famille des hydrocarbures aromatiques issus des matières fossiles et de formule brute $C_6H_5-CH_3$ (Figure IV.5). Sa forme simple en fait une des molécules de base de la chimie et de la pétrochimie. Il se présente sous la forme d'un liquide volatil et fait donc partie de la famille des composés organiques volatils (COV). Il a une solubilité dans l'eau de 515 mg.L^{-1} . Il dissout un grand nombre d'huiles, graisses, ou résines (naturelles ou de synthèse). Dans les conditions normales, c'est un liquide transparent à l'odeur caractéristique, rappelant celle du dissolvant pour peinture ou celle du benzène apparenté.

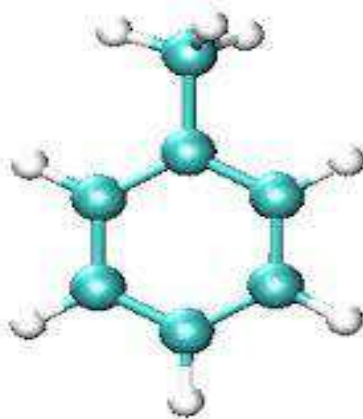


Figure IV. 5: Formule développée de toluène.

IV.3.3. L'extraction d'huile de noyaux de datte :

IV. 3.3.1.Mode d'opérateur :

Peser 50 g de poudre de graines de datte, où il est extrait à l'aide d'un solvant organique de 250 ml d'hexane en utilisant l'appareil de Soxhlet pendant 4 heures.

Après le processus d'extraction, une quantité de sulfate de sodium Na_2SO_4 a été ajoutée pour éliminer les traces de l'eau, puis on filtre et on évapore le solvant par Rotavapeur en obtenant l'huile; Répétez le même protocole avec le toluène. (Mortadha A. A., 2015)

**A****B**

Figure IV. 6: Etapes (A) d'extraction et (B) d'évaporation.

L'huile obtenue est présentée dans la figure suivante:

**A****B**

Figure IV.7: L'huile obtenue par n-hexane (A) et toluène (B)

IV.3.4. Calcul de rendement :

Nous avons calculé le rendement d'huile extraite en utilisant la relation suivante :

$$\text{rendement} = \frac{\text{la masse d'huile extraire}}{\text{la masse de noyaux de datte avant l'extraction}} \times 100 \dots\dots\dots (I)$$

➤ n-Hexane :

- ✓ Masse initiale de noyaux de datte avant l'extraction = 200 g
- ✓ Masse d'huile extraite = 26.71 g.

➤ Toluène :

- ✓ Masse initiale de noyaux de datte avant l'extraction = 130 g.
- ✓ Masse d'huile extraite = 28 g.

Le rendement de notre huile extraite par n-hexane :

$$\mathcal{R} = (26.71 / 200) \cdot 100 = 13.35 \%$$

Le rendement de notre huile extraite par Toluène :

$$\mathcal{R} = (28 / 130) \cdot 100 = 21.53 \%$$

En comparant le rendement de notre étude avec des travaux similaires :

a. Par n-Hexane :

Tableau IV.1: Rendement des huiles extraites par n-hexane.

Huile	Noyaux de datte Zahida (Irak)(Mortadha A., 2015)	Tournesol (Smassel A., 2013)	Cotton (2015 .)	Notre étude
R %	5.6	13.69	23.7	13.35

Ce tableau montre que les graines de Cotton donnent le meilleur rendement par rapport aux autres : graines de Tournesol, Noyaux de datte (Degla Bayda) d'Ouargla et d'Irak.

b. Par Toluène :

Tableau IV.2: Rendement des huiles extraites par toluène.

Huile	Noyaux de datte Zahida (Mortadha A. A., 2015)	Notre étude
R %	6.5	21.53

Les noyaux de datte d'Ouargla donne un bon rendement par rapport à celle de l'Irak pour les deux solvants.

c. Notre étude :**Tableau IV.3:** Rendement des huiles de notre étude.

Huile extraite par	n-Hexane	Toluène
R %	13.35	21.53

En comparant le rendement de l'huile extraite par n-hexane et toluène, il est clair que le toluène est mieux que le n-hexane (le toluène est plus polaire que le n-hexane).

IV.4. Analyse de l'huile extraite :**IV.4.1. Mesure de la densité :**

La densité d'une substance est égale à la masse volumique de la substance divisée par la masse volumique du corps de référence à la même température. Pour les liquides et les solides, l'eau est utilisée comme référence, pour les gaz, la mesure s'effectue par rapport à l'air. Les acides gras ont une densité inférieure à celle de l'eau ; nous avons mesuré la densité d'huile avec un densimètre de marque Anton Paar.

La valeur mesurée est corrigée par la relation suivante :

$$d^{20} = d^T + 0,00068 (T-20) \dots \dots \dots (II)$$

d^{20} : Densité à 20 °C

d^T : Densité de la température de mesure.

T : température de mesure.

$0,00068$: la variation de la densité quand la température varie de 1°C.

Le densimètre DMA 35N (figure IV.8) Le densimètre portable mesure la masse volumique et la concentration de votre échantillon et se distingue par une convivialité maximale, intervalle de température : 0-70 °C. (Smassel A., 2013)



Figure IV.8: Densimètre DMA 35N.

Mode opératoire :

1. Nettoyer le tube de remplissage par l'acétone avant l'utilisation.
2. Branchement du tube de remplissage: Visser le tube de remplissage à la main jusqu'à ce qu'une certaine résistance se fasse sentir.
3. Fixation de l'adaptateur de seringue: Retirer la vis d'obturation sur le côté de l'instrument. Visser l'adaptateur à la main jusqu'à ce qu'une certaine résistance se fasse sentir.
4. Mise en marche de l'instrument: appuyé sur la touche "Power On" l'appareil passe immédiatement à l'écran principal (mode de mesure). Puis appliquer une pression du pouce pour remplir une quantité d'huile, ensuite attendre quelques secondes pour stabiliser, et en fin noter le résultat.
5. Mise à l'arrêt de l'instrument: appuyer sur la touche "Power Off" jusqu'à ce que (Éteindre) s'affiche. A la fin nettoyer l'instrument.

➤ Pour calcul de la densité de notre huile extraite par:

✓ n-Hexane :

$$d^{20} = 0.8043 + 0.00068 (25.8 - 20) = 0.8082$$

✓ Toluène :

$$d^{20} = 0.8796 + 0.00068 (25.6 - 20) = 0.8834$$

IV.4.2. Mesure de l'indice de réfraction :

L'indice de réfraction d'une matière, est un nombre qui caractérise le pouvoir qu'a cette matière, à ralentir et à dévier la lumière (souvent noté n). Elle est le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide ($C = 299\,792\text{ km/s}$) et la vitesse de la lumière dans le corps transparent (V). L'indice de réfraction n'a pas d'unité car c'est le rapport de deux vitesses.

Une formule empirique permet d'évaluer l'indice de réfraction d'un liquide à 20°C quand on l'a mesuré à une température légèrement différente:

$$n^{20} = n^T + 0,00035(T-20) \dots\dots (III)$$

n^{20} : Indice de réfraction à 20°C

n^T : L'indice de réfraction à une température de chaleur détective

T : Température de mesure.

0.0035 : Présomption de réfraction de changement d'indice lorsque le changement de température de 1°C

Le réfractomètre numérique d'ABBE 315 RS c'est un réfractomètre à une plus grande plage de mesure et précision que d'autres types de réfractomètres. Ce réfractomètre peut déterminer toutes sortes de concentration et de substances. L'intervalle de mesure : 1.3-1.7, Température: $0-52^\circ\text{C}$.

On peut déterminer l'indice de réfraction par le réfractomètre numérique d'ABBE 315 RS (Figure IV.9):



Figure IV.9: Le réfractomètre numérique ABBE 315 RS.

Mode opératoire :

1. Diriger l'appareil vers la lumière.
2. Ouvrir et orienter convenablement le volet d'éclairage de l'échelle de l'indice
3. Régler le tirage des oculaires pour avoir une vision nette du réticule et de l'échelle de lecture.
4. Repérer la température à l'aide d'un thermomètre.
5. Relever le prisme mobile d'éclairage et nettoyer soigneusement les deux faces de verre apparentes avec l'acétone.
6. Déposer une quantité suffisante d'huile à l'aide d'une pipette.
7. Rabattre doucement le prisme mobile.
8. En regardant dans l'oculaire (bas) :
 - Agir sur le bouton moleté de droite de façon à amener dans le champ de vision la limite de séparation des deux zones (claire et obscure). Cette ligne de séparation est plus ou moins nette (irisation).
 - Agir sur le bouton moleté de gauche pour rendre nette cette ligne de séparation (suppression des irisations) (**Annou H.2016**)

➤ Pour calcul de l'indice de réfraction de l'huile extraite par:

✓ n-Hexane :

$$n^{20} = 1.32473 + 0.00035 (26.9 - 20) = 1.32715$$

✓ Toluène :

$$n^{20} = 1.32424 + 0.00035 (27.2 - 20) = 1.32717$$

IV.4.3. Le potentiel d'hydrogène "pH" :

Le pH en solution. Il traduit ainsi la balance entre acide et base sur une échelle de 0 à 14. La solution est acide si son pH est inférieur à 7, neutre s'il est égal à 7, basique s'il est

supérieur à 7. Un pH-mètre est constitué d'une sonde reliée à un voltamètre. Il permet de mesurer le degré d'acidité ou de basicité d'une solution aqueuse.



Figure IV.10: pH-mètre Hanna

Mode opératoire :

1. Allumez le pH mètre.
2. Rincer l'électrode avec de l'eau distillée.
3. Appuyer sur cal l'appareil demande le standard 1(c.à.d. le neutre pH=7).
4. Prendre dans un petit bécher, la solution tampon pH= 7.
5. Tremper l'électrode dans le flacon qui contient l'échantillon comme l'apparait dans la figure ci-dessous.
6. Appuyer sur CAL et attendre un bon moment.
7. Après la stabilisation noter la valeur de pH.
8. Enlever l'électrode et rincer abondamment avec l'eau distillée.

Le pH de notre huile extraite par :

✓ n-Hexane :

pH = 6.20

✓ Toluène :

pH = 6.29

IV.4.4. Mesure de l'indice d'acide :

L'indice d'acide d'un corps gras est la quantité de potasse en mg nécessaire pour neutraliser son acidité libre. la teneur en acides libres des corps gras augmente avec le temps,

l'indice d'acide permet donc de juger de leur état de détérioration. Le principe de l'indice d'acide des huiles essentielles revient à neutraliser les acides libres de celles-ci par l'hydroxyde de potassium (KOH). (Chaib F. 2013)

Dans notre travail On considère que les acides libres sont représentés par le seul acide linoléique, L'IA est donnée par la relation :

$$IA = (V \times C \times M) / m \dots\dots\dots (IV)$$

M : masse molaire de KOH (56 g.mol^{-1})

V : volume de la solution titrée de KOH utilisée (mL)

C : concentration exacte de la solution titrée de KOH (mol.L^{-1})

m : masse de l'huile (g).

Mode opératoire :

1. Peser à l'aide d'une balance 1 g des huiles dans un erlenmeyer de 250ml, et noter la masse avec précision.
2. Prélever 10 ml de méthanol à l'aide d'une pipette et les ajouter dans l'erlenmeyer et bien mélanger.
3. Ajouter quelques gouttes de phénolphtaléine dans la solution comme indicateur coloré.
4. Titrer par la solution éthanolique de KOH (0,1M) jusqu'à la coloration rose.
5. Noter avec précision le volume de KOH.



Figure. IV.11: Détermination de l'indice d'acide.

Pour calcul de l'indice d'acide d'huile extraite par :

✓ n-Hexane :

$$IA = (56.11 \times 0.4 \times 0.1) / 1 = 2.24$$

✓ Toluène :

$$IA = (56.11 \times 0.3 \times 0.1) / 1 = 1.68$$

IV.4.5. Mesure de l'indice de saponification :

Cet indice détermine la masse de KOH en mg nécessaire pour saponifier les acides gras combinés dans un gramme de corps gras, l'IS est donne une idée de la longueur des chaînes hydrocarbonées des acides gras, L'IS est donnée par la relation :

$$IS = ((V' - V) \times N) / m \dots (V)$$

V' : volume en ml de la solution d'acide chlorhydrique (HCl) à 1mol/l pour le titrage du blanc.

V : volume en ml de la solution d'acide chlorhydrique (HCl) à 1mol/l pour le titrage d'échantillon.

N: normalité exacte de la solution chlorhydrique.

m : la masse d'échantillon.

Mode opératoire :

1. Peser à l'aide d'une balance 0.4 g des huiles dans un ballon de 250 ml, et noter la masse pesée avec précision.
2. Ajouter dans un ballon 20 ml de la solution éthanolique de KOH (0.2 M).
3. Chauffer le contenu de ballon à reflux au bain marie pendant 30 minutes à partir de l'ébullition.
4. Après refroidissement, titré en retour par la solution aqueuse d'acide chlorhydrique (HCl 1M) en présence de phénolphthaléine, à l'équivalence, la solution vire au rose.
5. Noter avec précision le volume de HCl utilisé lors du titrage.

6. Dans les mêmes conditions opératoires on fait le titrage du blanc et doser jusqu'au virage à l'incolore de la phénolphthaléine.



Figure. IV.12: Détermination de l'indice de saponification.

Pour calcul de l'indice de saponification d'huile extraite par :

- ✓ n-Hexane :

$$IS = ((8.83 - 1.6) \times 56.11 \times 0.2) / 0.4 = 202.83$$

- ✓ Toluène :

$$IS = ((8.83 - 2.8) \times 56.11 \times 0.2) / 0.4 = 169.17$$

IV.4.6. Mesure de l'indice d'ester :

est qui la masse d'hydroxyde de potassium (KOH), exprimée en milligrammes, nécessaire pour saponifier les acides gras estérifiés contenus dans un gramme de corps gras.

(2013 .)

$$IE = IS - IA \dots \dots \dots (VI)$$

Pour calcul de l'indice d'ester d'huile extraite par :

- ✓ n-Hexane :

$$IE = 202.83 - 2.24 = 200.59$$

- ✓ Toluène :

$$IE = 169.17 - 1.68 = 167.49$$

IV.5. La transestérification :

La transestérification est la technique classique la plus utilisée pour la production de biodiesel. Au cours de cette réaction les huiles végétales réagissent avec des molécules de méthanol pour former des mono-esters méthyliques et du glycérol. Dans notre étude nous avons appliqué cette méthode sur l'huile de noyaux de datte pour obtenir un biodiesel. (Guesmia I., 2013)

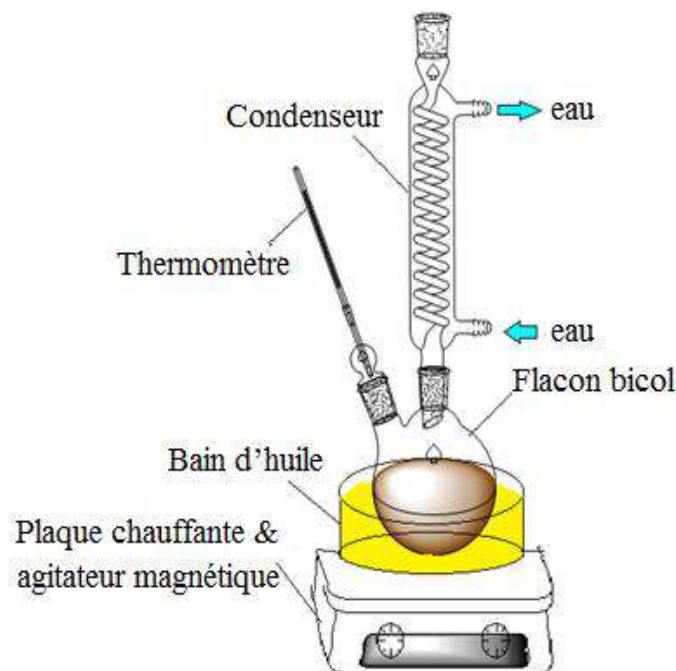


Figure IV.13: Montage de synthèse de biodiesel.

IV.5.1. Protocole de synthèse de biodiesel :

IV.5.1.1. Matériel utilisé :

Le matériel utilisé est composé essentiellement de :

- Un système de refroidissement
- Une balance.
- Ballon de 500 ml.
- Système de chauffage au bain-marie.
- Thermomètre.
- Agitateur + un barreau magnétique.
- Condenseur (Réfrigérant).

- Entonnoir et une ampoule à décanter.

IV.5.1.2. Réactifs utilisés :

Les produits utilisés pour réaliser la réaction de la transestérification sont :

- Ethanol (C_2H_5OH)
- Hydroxyde de potassium (KOH)
- Sulfate de sodium (Na_2SO_4)

IV.5.1.3. Mode d'opérateur :

Le protocole de synthèse de biodiesel comporte les étapes suivantes (figure IV.14) :

a. La réaction :

1. Dissoudre 0,22 g de d'hydroxyde de potassium avec 133.74 g de éthanol avec agitation et l'échauffement.
2. Ajouter la solution obtenue à 22.29 g d'huile de noyaux de datte dans un ballon, ce mélange est posé sur un agitateur magnétique à température constante ($70^{\circ}C$)
3. Introduire un thermomètre à partir du col du ballon, laisser la réaction pendant deux heures.

b. La séparation des phases :

4. Laisser la glycérine et le biodiesel se séparer en deux phases pour une journée dans une ampoule à décanter.
5. Après, verser la glycérine dans un flacon et laisser les esters dans l'ampoule

c. Le lavage:

6. Ajouter 10 ml de l'eau pour se débarrasser de l'alcool et du catalyseur qui sont restés (lavage).
7. Récupérer le biodiesel et on lui ajoute 1 à 2% de sa masse de sulfate de sodium pour absorber l'humidité qui est restée.
8. Enfin filtrer et récupérer le biodiesel.

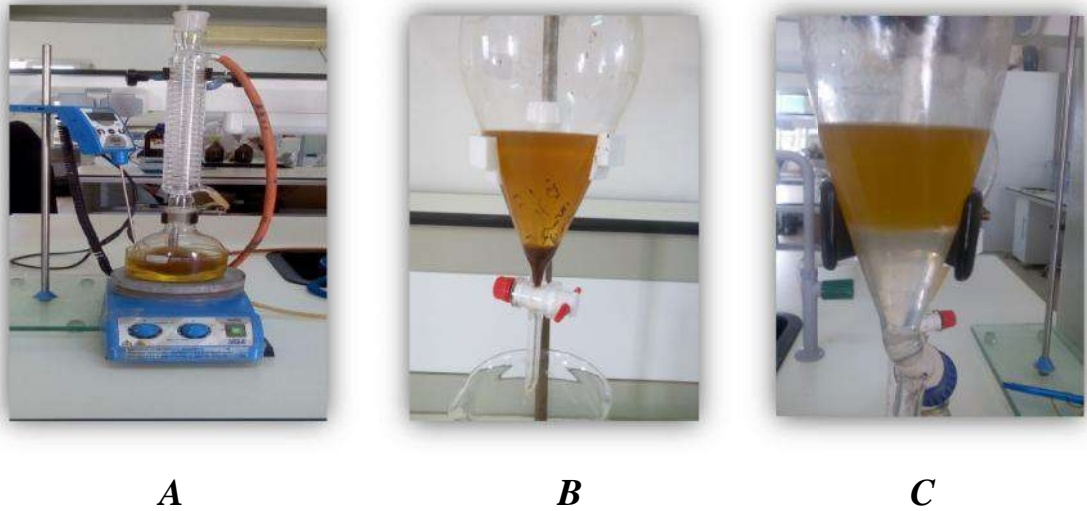


Figure. IV.14 : (A) Synthèse, (B) Séparation et (C) Purification de biodiesel

- Le biodiesel obtenu est présenté dans la figure suivante:



Figure IV.15: Le biodiesel obtenu par l'huile extraite par n-hexane (A) et toluène (B)

Le rendement de biodiesel synthétisé est calculé par la même relation précédente (I).

- n-Hexane :
 - ✓ Masse d'huile extraite = 22.29g.
 - ✓ Masse de biodiesel = 12.33g.
 - ✓ $\mathcal{R} = (12.33 / 22.29).100 = 55.31 \%$
- Toluène :
 - ✓ Masse d'huile extraite = 22.29g.
 - ✓ Masse biodiesel = 19.70 g.
 - ✓ $\mathcal{R} = (19.70 / 22.29).100 = 88.38 \%$

Comparaison du rendement de notre biodiesel avec des autres travaux (l'huile extraite par n-hexane) :

Tableau IV.4 : Comparaison du rendement des Biodiesels (EtOH)

Rendement du biodiesel	Noyaux de Dattes <i>n-Hexane, EtOH</i> (Notre étude)	Graines de Cotton <i>n-Hexane, EtOH</i> (2016 صيدس)	Noyaux de dattes <i>Toluène, EtOH</i> (Notre étude)
R %	55.31	89	88.38

Le rendement de notre biodiesel synthétisé par le n-hexane comme solvant, l'éthanol comme réactif est inférieur au rendement du biodiesel préparé dans les mêmes conditions pour les graines de Cotton.

IV.6. Analyse du biodiesel:

Dans notre étude, nous avons mesuré les paramètres physico-chimiques suivants : (densité, pH, indice de réfraction, indice d'acidité, indice de saponification, indice d'ester).

IV.6.1. Densité:

La densité relative à 20°C de biodiesel par la même relation précédente (II) :

La densité de notre Biodiesel d'huile extraite par :

$$\checkmark \text{ n-hexane : } d^{20} = 0.8480 + 0.00068 (25.6 - 20) = 0.8518$$

$$\checkmark \text{ toluène : } d^{20} = 0.8613 + 0.00068 (26.6 - 20) = 0.8636$$

IV.6.2.L'indice de réfraction :

L'indice de réfraction à la température 20°C de biodiesel suivant la même relation précédente (III) :

L'indice de réfraction de biodiesel d'huile extraite par :

✓ n-hexane :

$$n^{20} = 1.4286 + 0.00035 (25.6 - 20) = 1.4305$$

✓ Toluène :

$$n^{20} = 1.4855 + 0.00035 (22.2 - 20) = 1.4862$$

IV.6.3. pH :

Le pH de notre biodiesel est d'huile extraite par :

✓ n-hexane :

$$\text{pH} = 6.40$$

✓ toluène :

$$\text{pH} = 6.29$$

IV.6.4. L'indice d'acide :

La valeur de l'indice d'acide est calculée par la même relation précédente (IV) :

L'indice d'acide de Biodiesel d'huile extraite par:

✓ n-hexane :

$$IA = (56.11 \times 0.1 \times 0.1) / 1 = 0.56$$

✓ Toluène :

$$IA = (56.11 \times 0.1 \times 0.1) / 1 = 0.56$$

IV.6.5. L'indice de saponification :

La formule de calcul de l'indice de saponification est la même relation précédente (V) :

L'indice de saponification de biodiesel d'huile extraite par :

✓ n-Hexane :

$$IS = ((8.83 - 2.5) \times 56.11 \times 0.2) / 0.4 = 177.58$$

✓ Toluène :

$$IS = ((8.83 - 2.1) \times 56.11 \times 0.2) / 0.4 = 188.81$$

IV.6.6. L'indice d'ester:

La formule de calcul de l'indice d'ester est la même relation précédente (VI):

➤ Pour calcul de l'indice d'ester de Biodiesel d'huile extraite par:

✓ n-Hexane :

$$IE = 177.58 - 0.56 = 177.02$$

✓ Toluène :

$$IE = 188.81 - 0.56 = 188.25$$

IV.7. Qualité du biodiesel synthétisé :

La production de biodiesel seul ne suffit pas, il faut assurer la qualité du produit préparé en le comparant avec les normes internationales.

Généralement les normes européennes (EN 14214) sont les plus utilisées. Nous avons choisi les propriétés selon la disponibilité du matériel dans le laboratoire.

L'analyse des résultats présentés dans le tableau IV.5 montre que la densité et l'indice d'acide sont conformes aux normes européennes.

Les valeurs de pH, l'indice de saponification, l'indice d'ester et l'indice de réfraction de nos deux types de biodiesel sont proches.

Tableau IV. 5: Caractéristiques physico-chimiques de biodiesel obtenu

Caractéristiques	Biodiesel (n-hexane)	Biodiesel (toluène)	Normes européennes
Densité	0.8518	0.8636	0.800-0.900
Indice de réfraction	1.4305	1.4862	-
pH	6.40	6.29	
Indice d'acide	0.56	0.56	0.50
Indice de saponification	177.58	188.81	-
Indice d'ester	177.02	188.25	-

Conclusion Générale

Le coût des carburants est devenu de plus en plus élevé parce que cette source énergétique est non renouvelable et polluante. Les biocarburants sont devenus de plus des carburants de remplacement (alternatifs).

Le biodiesel est l'une des sources d'énergie renouvelable les plus importants. Il est non-toxique, biodégradable, son pouvoir calorifique est important, sa teneur en soufre est faible et son utilisation réduit l'émission des imbrûlés.

Cependant, le biodiesel est synthétisé par transestérification, qui est la technique la plus utilisées pour la synthèse de biodiesel. Elle est une réaction chimique qui consiste à substituer l'alcool d'un ester pour le remplacer par un autre. La transestérification est une réaction réversible, qui consiste à mélanger les réactifs, la présence d'un catalyseur favorise largement cette réaction.

Ce travail consiste à étudier la synthèse du biodiesel à partir de déchets agricoles de dattes (espèce: Degla Bayda) de la région d'Ouargla, par la transestérification de l'huile de noyaux de dattes obtenue suivant l'extraction de Soxhlet en utilisant deux solvants : le n-hexane et le toluène, suivi par une série d'analyse physico-chimiques de l'huile et du biodiesel. Ce travail a été réalisé au sein de laboratoire de chimie de l'environnement (Département de Chimie).

Les résultats obtenus montrent un bon rendement d'extraction de l'huile des noyaux de dattes et de synthèse de biodiesel par les deux solvants, mais le toluène a montré un bon rendement par rapport à l'hexane.

Les caractéristiques physico-chimiques ont été vérifiés pour l'huile et le biodiesel, à savoir : l'indice d'acidité, l'indice de saponification, l'indice de réfraction, l'indice d'ester, le pH et la densité. L'analyse de ces paramètres nous a permis de comparer notre biodiesel avec les normes européennes selon la disponibilité du matériel dans le laboratoire.

Finalement et comme recommandation de cette étude on propose l'étude des paramètres influençant de la réaction de transestérification, et nous espérons de faire des caractérisations complètes sur les biodiesels obtenus.

Références

Références

- Annou H., Chibani A., Synthèse de biodiesel d'une algue verte, Mémoire de Master, Université d'Ouargla, 2016, p.10-21.
- Ben Abbes F., Etude de quelques propriétés chimiques et biologiques d'extraits de dattes *Phoenix dactylifera* L, Mémoire de Magister, Université de Sétif, 2011, p.5-9.
- Ben Cheikh A., Les champignons accompagnés de l'embryon du palmier dattier, Mémoire d'ingénieur, Université d'Ouargla, 2011, p.4-6.
- Ben Daoud H., Diagnostic sur la conduite d'irrigation de palmiers dattiers dans la région d'Oued Righ, Mémoire d'ingénieur, Université d'Ouargla, 2012, p.31.
- Ben Moussa O., L'effet de la conduite de l'irrigation sur la productivité du palmier dattier au niveau des palmerais d'Oued Righ, Mémoire d'ingénieur, Université d'Ouargla, 2013, p.13.
- Chaib F., Khenfer A., Synthèse de biodiesel par la transestérification des huiles commercialisées, Mémoire de Master, Université d'Ouargla, 2013, p.10-24.
- Daas Amiour S., Etude quantitative des composés phénoliques des extraits de trois variétés de dattes *Phoenix dactylifera* L et évaluation in vitro de leur activité biologique, Mémoire de Magister, Université de Batna, 2009, p.17.
- Djoudi I., Contribution à l'identification et à la caractérisation de quelques accessions du palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L) dans la région de Biskra, Mémoire de Magister, Université de Biskra, 2013, p.11.
- Guesmia I., Bouzar Essaidi A., Contrôle de la qualité de biodiesel synthétisé à partir d'huile d'arachide. Mémoire de Master, Université d'Ouargla, 2013, p.10-23.
- Hamad B., Transestérification des huiles végétales par l'éthanol en conditions douces par catalyse hétérogène acide et basique, Thèse de Doctorat, Université de Lyon 1, 2009, p.30-31.
- Internet 1 : www.biocarburant.com (Consulté le 21/01/2017).
- Internet 2: [www.Commdissomcedesenengier .org/](http://www.Commdissomcedesenengier.org/) fiche pédagogique / biocarburant (Consulté le 15/01/2017)
- Internet 3 : http://genet.univtours.fr/gen002300/DONNEES/biotechs_blanches/Plateforme%20Biocarburants%20-%20Les%20biocarburants.htm. (Consulté le 21/04/2017).

- Internet 4 : <http://tpe-biodiesel.over-blog.com/article-le-biodiesel>. (Consulté le 25/04/2017).
 - Internet 5 : www.energiereouvelable.fr (Consulté le 14/01/2017)
 - Mesbahi D., La transestérification hétérogène de l'huile de tournesol sous alumine : Production du biodiesel EEHV, Mémoire de Magister, Université de Tlemcen, 2012, p.17.
 - Montero G., Stoytcheva M., Biodiesel Quality, Emissions and By-Products, Ed . InTech : Croatie, 2011, p.5.
 - Mortadha A. A. et al., Extraction of date palm seed oil (*Phoenix dactylifera*) by soxhlet apparatus, *Journal of Advances in Engineering & Technology*, 8(3), 2015, p.261-271.
 - Smassel A., Mise en valeur des huiles de tournesol, Mémoire de Master, Université d'Ouargla, 2013, p.24-29.
 - Zita Fredo B. T., Les palmiers dattiers *Phoenix dactylifera* à Toliara : Etude de la filière, utilisation et diversité variétale, Mémoire de DEA, Université de Toliara, 2013, p.22-24.
- صيدس. . تصنيع وقود الديزل الحيوي، مذكرة ليسانس، جامعة ورقلة، 2016 .3.
 - دراسة الليبيدات والفينولات في بعض أنواع التمر المحلي، مذكرة ماجستير، جامعة ورقلة، 2013، .68-66 .
 - عودة ابراهيم ع. . نوى التمر تركيبها واستخدامها، جامعة البصرة، العراق، 2012 .1.
 - ، الدراسة الفيتوكيميائية لمستخلصات نبات القطن وفعاليتها، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة، . . 2015

Annexe

❖ Les normes mondiales de biodiesel :

Tableau : Norme Européenne EN1424/Biodiesel (Montero G., 2011)

Proprety	Test method	Limits		Units
		Min	max	
Ester content	EN14103	96.5	-	% (m/m)
Density at 15°C	EN ISO 3675, EN ISO 12185	860	900	kg/m ³
Viscosity at 40°C	EN ISO 3104, ISO 3105	3.5	5.0	mm ² /s
Flash piont	EN ISO3679	120	-	°C
Sulfur content	EN ISO 20846, EN ISO 20884	-	10.0	mg /kg
Carbon residue (in 10% dist , residue)	EN ISO 10370	-	0.30	% (m /m)
Sulfated ash content	ISO 3987	-	0.02	% (m /m)
Water content	EN ISO 12937	-	500	mg /kg
Total contamination	EN 12662	-	24	mg /kg
Oxidative stability, 110°C	EN 14112	4.0	-	hours
Acid value	EN 14104	-	0.50	mg KOH/g
Iodine value	EN 14111	-	130	1g /100g
Polyunsaturated methy esters (> =4 double bonds)		-	1	% (m /m)
Monoglyceride contend	EN 14105	-	0.80	% (m/m)
Diglyceride contend	EN 14105	-	020	% (m/m)
Triglyceride content	EN 14105	-	020	% (m/m)
Free glycerine	EN 14105, EN 14106	-	0.02	% (m/m)
Cold-filter plugging	EN 116	-	-	°C
Pour point	ISO 3016	-	0	°C
Net calorific value (calculated)	DIN 51900,-1,-2,-3	35	-	MJ/kg

Résumé :

Le palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.) constitue, pour les régions sahariennes l'élément essentiel de l'écosystème. Il joue un important rôle économique et environnemental. Il existe en Algérie des grands Oasis produisant de multiples variétés de dattes et occupant les premières places mondiales en termes de production. Dans ce travail, nous avons synthétisé un biodiesel à partir de déchets agricoles par la transestérification de l'huile de noyaux de dattes *Phoenix dactylifera* L (Type Degla Bayda), obtenue suivant l'extraction de Soxhlet avec deux solvants, le n-hexane et le toluène. Le rendement de biodiesel en utilisant le toluène était supérieur par rapport à celle trouvé avec l'hexane, avec un rendement de 88.38% et 55.31% respectivement, les caractéristiques physico-chimiques de l'huile et du biodiesel ont été déterminées (pH, indice d'acide,...). Enfin, la qualité de notre biodiesel a été comparée avec les normes internationales.

Mots clés: Huile de noyaux de dattes, Extraction par Soxhlet, Transestérification, Biodiesel.

Abstract:

The date palm (*Phoenix dactylifera* L.) constitutes, for the Saharian regions, the essential element of the ecosystem. It plays an important economic and environmental role. There are large Oasis in Algeria that produce multiple varieties of dates and occupy the world's leading production sites. In this work, we synthesized biodiesel from agricultural wastes by transesterification of date palm seeds oil of *Phoenix dactylifera* L (Degla Bayda), obtained by Soxhlet extraction with two solvents, n-hexane and toluene. The yield of biodiesel using toluene was higher than that of n-hexane, with a yield of 88.38% and 55.31% respectively, the physico-chemical characteristics of the oil and biodiesel were determined (pH, acid value, ...). Finally, the quality of our biodiesel has been compared with international standards.

Key words: Date palm seeds oil, Soxhlet extraction, Transesterification, Biodiesel.

المخلص:

تعد النخلة في المناطق الصحراوية، عنصرا أساسيا في النظام البيئي وتلعب دورا إقتصاديا وبيئيا هاما. يوجد في الجزائر واحات كبرى تنتج أنواعا عديدة من التمور وتحتل المراتب الأولى عالميا من حيث الإنتاج. في عملنا هذا حضرنا الوقود الحيوي انطلاقا من مخلفات زراعية لتمر الدقلة البيضاء وذلك باستعمال الأسترة التبادلية لزيت نوى التمر المتحصل عليه تبعا لاستخلاص سوكللي باستخدام "الهكسان و الطولوين" كمذيبين. لاحظنا ان مردود الوقود الحيوي بالطولوين كان أكبر من الهكسان، بمردود 88.38% و55.31% على التوالي كما تم تحديد خصائص الزيت والوقود الحيوي (الأس الهيدروجيني، رقم الحامض.....). في الأخير قارننا جودة الوقود الحيوي المحضر مع المعايير الدولية.

الكلمات الدالة: زيت نوى التمر، الاستخلاص بسوكللي، الأسترة التبادلية، وقود الديزل الحيوي.