

**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 : Chimie de l'environnement**

**Par : KRAMA Noura**

**Thème :**

**Synthèse et étude des propriétés physicochimiques de  
biodiesel dérivé de chêne vert**

**Soutenu le : 06/ 06/ 2018 devant le jury:**

<b>HAMADA Djamila</b>	<b>M.C.B</b>	<b>Président</b>
<b>DOUADI Ali</b>	<b>M.C.A</b>	<b>Examineur</b>
<b>ZAOUI Manel</b>	<b>M.C.B</b>	<b>Rapporteur</b>

**Année universitaire : 2017 / 2018**

## DEDICACE

*Je dédie ce modeste travail à*

*Mes très chers parents, qui m'ont soutenue et épaulée du mieux possible et sans relâche pendant toutes ces années tant sur le plan personnel que professionnel; à qui je voudrais exprimer mon affection et ma gratitude. Merci à vous deux encore mille fois.*

*L'être le plus cher dans le monde, mon encadreur et ma deuxième mère, Madame Djelloul Daouadji- ZAOUI Manel.*

*Mon mari Fateh et mes petits anges Djihad Safia et Mohamed Anes*

*Mes chères soeurs : Hasna, Oufa, Ikhlâs et Khadija.*

*Mes chers frères : Abd el Kader et Djamel.*

*A mes nièces et mes neveux.*

*A toutes les familles : KRAMA et KOUL.*

*A mon chère amie qui était à mes côtés pendant le déroulement de ce travail:*

*SALAMI Noura.*

*Mes amies : Noura, Hanan, Afaf, Mouna  
Et Imane.*

*A tous ceux qui m'ont encouragé de près  
ou de loin.*



*KRAMA Noura*

## REMERCIEMENTS

*A*vant tout, nous remercions Allah le tout puissant de nous avoir illuminée ouvert les voies du savoir, et pour nous avoir accordé la volonté et le courage pour élaborer ce travail.

*Ce mémoire de master est le fruit des travaux réalisés au sein du Laboratoire de Chimie, Faculté des Mathématiques et Sciences de la Matière et centre de recherche scientifique, Génie des Procédés; de l'Université KASDI Merbah - Ouargla, sous la direction de Madame Djelloul Daouadji Manel.*

*J'adresse au début, mes profonds remerciements à ma directrice de mémoire de master Madame Djelloul Daouadji Manel, Maitre de conférence « B » à l'Université KASDI Merbah - Ouargla Merci pour votre encadrement, vos conseils avisés, vos remarques constructives ainsi qu'à la confiance que vous m'avez accordé tout au long de mon mémoire. J'ai vraiment apprécié travailler avec vous. Merci de tout cœur.*

*Je tiens à remercier Madame HAMADA Djamila, Maitre de conférence « B » à l'université KASDI Merbah - Ouargla, d'avoir accepté de présider le jury de mémoire.*

*Mes remerciements s'adressent également à Monsieur DOUADI Ali, Maitre de conférence « A » à l'université KASDI Merbah - Ouargla pour sa participation à ce jury en tant qu'examinateur.*

*Néanmoins je ne peux oublier la dynamique équipe du Laboratoire de Chimie et celle du laboratoire du centre de recherche scientifique (l'Université KASDI Merbah - Ouargla), particulièrement Professeur Iadjall Segni.*

*Mes chaleureux remerciements à ceux que personne ne peut compenser les sacrifices qu'ils ont consentis pour mon éducation et mon bien être : Mes très chers parents qui m'ont soutenue et épaulée*

*du mieux possible et sans relâche pendant toutes ces années tant sur le plan personnel que professionnel ; à qui je voudrais exprimer mon affection et ma gratitude. Merci à vous deux encore mille fois.*

*Enfin, je dédicace ce travail à mes parents ainsi qu'à mon mari Fateh et mes petits anges : Djihad Safia et Mohamed Anes.*

## ***LISTE DES TABLEAUX***

Tableau II.1. Les produits et les matériels utilisés	17
Tableau II.2. Matière première	17
Tableau II.3. Rendement obtenue pour chaque extraction	20
Tableau II.4. Calcul du rendement de la réaction	25
Tableau II.5. Les caractéristiques physico-chimiques d'huile de chêne frais	31
Tableau II.6. Les caractéristiques physico-chimiques	36

## ***LISTE DES FIGURES***

Figure I.1. Différents procédés de valorisation de la biomasse	6
Figure I.2. Processus thermochimique	7
Figure I.3. Les différentes générations du biocarburant	10
Figure I.4. La réaction de transestérification	13
Figure I.5. Equation de la réaction de transestérification.	14
Figure I.6. Fruit de chêne <i>Quercus ilex</i>	15
Figure II.1. Plan de travail	16
Figure II.2. Préparation de l'échantillon	18
Figure II.3. Extraction (Liquide – Solide) d'huile de chêne par macération	19
Figure II.4. Composition en acide gras d'huile de chêne frais.	21
Figure II.5. Montage de la réaction de transesterification	23
Figure II.6. Séparation des phases	23
Figure II.7. Lavage du biodiesel avec l'eau	24
Figure II.8. Filtration du produit final	24
Figure II.9. Densimètre DMA 35N	26
Figure II.10. Mesure par papier pH	27
Figure II.11.: Résultat du titrage ( $IA_{\text{huile}}$ )	28
Figure II.12.: Le réfractomètre numérique ABBE 315 RS.	30
Figure II.13 : Mesure par papier pH	32
Figure II.14: Photo de titrage ( $IA_{\text{biodiesel}}$ )	33
Figure II.15: Le dispositif spectromètre IR-660.	34
Figure II.16: Spectre d'IR du biodiesel	35

## ***SIGLES ET ABREVIATIONS***

**BD:** Biodiesel

**EEHV :** Ester Etylique des Huiles Végétales

**EMHV :** Ester Méthylique des Huiles Végétales

**HV:** Huiles végétales

**KOH :** Hydroxyde de Potassium

**NaOH:** Hydroxyde de Sodium

**$d^{20}$ :** Densité à 20° C

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

**pH :** potentiel d'hydrogène

**IA :** Indice d'acide

**IS :** Indice de saponification

**IE :** Indice d'ester

**IR :** Infra rouge

## ***GLOSSAIRE***

**Acide** : Tout corps capable de libérer des ions hydrogène dans l'eau, de causer la corrosion des métaux, de colorer en rouge le papier tournesol, possédant un pH inférieur à 7.

**Acide gras** : Lipide formé d'une chaîne hydrocarbonée plus ou moins longue comportant un groupe acide carboxylique à une extrémité et un groupe méthyle à l'autre.

**Acide gras libre** : Acide gras non estérifié, ils ne sont pas sous forme d'ester de glycérol. Ils sont présents dans les huiles végétales en faible quantité, leur concentration devient considérable dans les graisses ou les huiles usées.

**Glycérides**: Ce sont des esters formés par la réaction d'acides gras sur les trois fonctions alcools du glycérol.

**Acidité**: l'acidité d'une huile est la quantité d'acide gras libre exprimé en pourcentage, dans une masse de 1 gramme d'huile.

**Viscosité** : C'est la capacité d'un fluide à s'écouler.



## ***SOMMAIRE***

DEDICACE	i
REMERCIEMENTS	ii
LISTE DES TABLEAUX	iv
LISTE DES FIGURES	v
SIGLES ET ABREVIATIONS	vi
GLOSSAIRE	vii
SOMMAIRE	viii
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIE	
I.1. LES BIOENERGIES	3
I.2.LES DIFFERENTES FORMES D'ENERGIE RENOUVELABLE	4
I.2.1.Energie solaire	4
I.2.2.Energie éolienne	4
I.2.3.Force hydraulique	4
I.2.4.Géothermie	4
I.2.5. La biomasse	4
I.2.5.1.Valorisation de la biomasse	5
I.2.5.1.1. Processus thermochimique	6
I.2.5.1.2. Processus biochimique	7
I.2.5.1.3. Liquéfaction indirecte	8
I.2.5.1.4. Processus physicochimique	8
I.3. LES BIOCARBURANTS	8
I.3.1.Les différents types de biocarburants	8
I.3.1.1.Les biocarburants de 1 <sup>re</sup> génération	8
I.3.1.2. Les biocarburants de 2 <sup>e</sup> génération	8
I.3.1.3. Les biocarburants de 3 <sup>e</sup> génération	9
I.3.1.4. Les biocarburants de 4 <sup>e</sup> génération	9
I.4. LE BIODIESEL	10
I.4.1. Bref aperçu	10
I.4.2. Etat des lieux des recherches sur sa production	10
I.4.3. Le processus de fabrication du biodiesel	11
I.4.3.1. Production de l'huile	11

I.4.3.2. Transformation de l'huile	11
I.4.3.2.1. La réaction de transestérification	11
I.4.3.2.2. La séparation	12
I.4.3.2.3. Récupération de l'alcool	12
I.4.3.2.4. Lavage du biodiesel	12
I.4.4.-Equation de la réaction de transestérification	13
I.4.5.-But de la réaction de transestérification	14
I.5. BOTANIQUE DU CHENE	14
CHAPITRE II- Partie expérimentale, résultats et discussions	
II.1. PLAN DE TRAVAIL	16
II. 2. MATERIELS ET PRODUITS UTILISES	17
II.3.PARTIE EXPERIMENTALE	18
II.3.1. Préparation d'échantillon	18
II.3.2. Extraction (Solide – Liquide) d'huile de chêne par macération	18
II.3.2.1.Mode opératoire	18
II.3.2.2. Résultats d'extraction	20
II.3.3. La transestérification	20
II.3.3.1. Calcul de la masse molaire d'huile de chêne frais	20
II.3.3.2. Protocole de synthèse du biodiesel	22
II.3.3.2.1. Matériels utilisés	22
II.3.3.2.2. Réactifs utilisés	22
II.3.3.2.3. Calcul des masses	22
II.3.3.2.4. Mode opératoire	23
II.3.3.3. Calcul du rendement de la réaction	24
II.4. Caractéristiques physicochimiques d'huile de chêne vert et celles du biodiesel	25
II.4.1.CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES D'HUILE DE CHENE VERT EXTRAITE PAR LE CHLOROFORME	25
II.4.1.1. Densité	25
II.4.1.1.1. Appareillage et fonctionnement	26
II.4.1.1.2. Mode opératoire	26
II.4.1.1.3. Calcul de la densité	26
II.4.1.2. Le potentiel d'hydrogène pH	27
II.4.1.3. L'indice d'acide (IA)	27

II.4.1.3.1. Mode opératoire	28
II.4.1.3.2. Calcul de l'indice d'acide	28
II.4.1.4. L'indice de saponification (IS)	28
II.4.1.4.1. Mode opératoire	29
II.4.1.4.2. Calcul du (IS)	29
II.4.1.5. L'indice d'ester (IE)	29
II.4.1.6. L'indice de réfraction	30
II.4.1.6.1. Mode opératoire	30
II.4.1.6.2. Calcul de l'indice de réfraction	31
II.4.2. Caractéristiques physicochimiques du biodiesel	32
II.4.2.1. Densité	32
II.4.2.2. Le potentiel d'hydrogène pH	32
II.4.2.3. L'indice d'acide	32
II.4.2.4. L'indice de saponification	33
II.4.2.5. L'indice d'ester	33
II.4.2.6. L'indice de réfraction	33
II.4.2.7. Analyse par spectrophotomètre Infrarouge(IR)	33
II.4.2.7.1. Matériels et méthodes	34
II.4.2.7.2. Mode opératoire	34
II.4.2.7.3. Interprétation du spectre IR	35
II.5. CONCLUSION	37
CONCLUSION GENERALE	38
REFERENCES	39



***INTRODUCTION***  
***GENERALE***

L'énergie a une très grande importance dans le développement socio-économique et environnementale de l'humanité et même dans l'amélioration de la qualité de vie des êtres humains. Cette énergie est principalement consommée sous forme thermique, d'électricité et surtout pour les transports. Le besoin énergétique ne cesse d'augmenter avec la croissance mondiale de la population. Face à cette situation, la réflexion sur la recherche d'énergies alternatives renouvelables est exigée. L'intérêt pour ces énergies renouvelables contribue à répondre aux défis posés par l'environnement, le changement climatique ou encore les besoins énergétiques sans cesse et de plus en plus importants.

Parmi les différentes formes d'énergies renouvelables, on retrouve la biomasse. Ses ressources sont très diversifiées : elle peut être issue de l'agriculture, du bois et ses résidus, des algues, etc....

La biomasse est susceptible de fournir de la chaleur, de l'électricité, du gaz ou encore des biocarburants. L'intérêt pour la biomasse devient d'autant plus important qu'elle soit, à l'heure actuelle, la seule à pouvoir prétendre satisfaire la demande progressive en carburants pour les transports.

Notons que les biocarburants sont issus à partir de matières premières végétales ou animales non fossiles via différents processus de conversion. Le principal intérêt porté aux biocarburants est de limiter et réduire les émissions, une biodégradabilité et un développement durable et à la fois répondre à l'épuisement programmé du pétrole. Parmi les différents biocarburants qui existent, on retrouve le biodiesel.

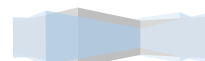
Le biodiesel qui est un ester méthylique (ou éthylique) d'huile végétale « EMHV » est produit en faisant réagir les triglycérides ou les acides gras avec les alcools en présence de catalyseur. Le procédé de production passe par plusieurs étapes pour aboutir au produit anhydre.

C'est pourquoi, l'enjeu de ce travail est de préparer le terrain à des futurs travaux de production à une échelle relativement importante du biocarburant à 100% des biomasses locales disponibles, d'optimiser et surtout de maîtriser la technique de cette production. Cette étude entre dans le cadre du mémoire de fin d'études du cycle de Master. Le rapport accompagnant ces travaux de mémoire s'organise autour de deux chapitres incluant une introduction et une conclusion:

- ✚ Le premier chapitre est dédié à une synthèse bibliographique sur les différentes énergies renouvelables issues de la biomasse et surtout l'intérêt des produits obtenues à travers leurs divers processus de valorisation



✚ Le deuxième chapitre est axé sur la partie pratique incluant une description des matériels et les méthodes utilisés et enfin la présentation des résultats obtenus et les discussions qui s'en est suivie.



# ***CHAPITRE I***

## ***Etude bibliographique***

*Ce chapitre concerne une étude bibliographique sur les bioénergies issues de la biomasse énergie et le biodiesel à partir d'huile de chène par transestérification.*

La dépendance face aux combustibles fossiles dérivés du pétrole, tels l'essence et le diesel, principalement dans le secteur des transports, et la disponibilité de ces ressources non renouvelables pour le futur ont entraîné des avancées dans la recherche sur les biocarburants. Ce chapitre vise à faire le point sur la consommation actuelle et future de carburants ainsi qu'à présenter certaines des caractéristiques et limites des biocarburants de première, deuxième, troisième et quatrième génération.

La consommation mondiale du pétrole, dont sont dérivés l'essence et le diesel, est en augmentation depuis plusieurs dizaines d'années. Le pétrole est une ressource non renouvelable et plusieurs prédictions quant à l'épuisement des réserves sont annoncées pour le futur.

## **I.1. LES BIOENERGIES**

La production de carburants à partir de matières premières renouvelables n'est pas récente. Avant l'ère du pétrole, les carburants des débuts de l'automobile étaient d'origine végétale. En effet, le moteur à combustion interne a été inventé par Nikolaus Otto (1876) fonctionnant avec de l'éthanol ; tandis que Rudolf Diesel faisait tourner son moteur à l'huile d'arachide en 1900. Des bus (avant 1914), des voitures (par exemple la Ford T, 1903 - 1926) fonctionnaient à l'alcool.

L'usage des biocarburants, s'est développé bas du 2ème conflit mondial. Mais n'a pas connu de développements importants et même disparu du marché dans les années soixante. Ce n'est qu'après les deux chocs pétroliers (1973 et 1979) qu'ils ont redevenu d'actualité. La relance des biocarburants s'est faite à partir de 1990.

Les bioénergies désignent l'ensemble des filières de valorisation énergétique de la biomasse. La biomasse est l'ensemble de la matière organique d'origine végétale, animale ainsi que leurs produits de transformation. La biomasse est source d'énergie alternative et propre ; son utilisation est en plein essor dans le monde en particulier les pays développés.

Le caractère renouvelable attribué à l'énergie issue de la biomasse s'explique par le cycle équilibré du carbone. **Si ce cycle n'est pas stable la biomasse ne peut être considérée comme une source d'énergie propre et renouvelable.** L'avantage de la conversion énergétique de la biomasse, par rapport aux autres sources d'énergies renouvelables, réside dans le fait qu'en plus de la production d'énergie, elle participe activement aux traitements des déchets organiques contribuant ainsi à l'assainissement de l'environnement.





✚ On peut distinguer trois types de biomasse :

- ❖ La biomasse animale : graisses animales, les rejets d'abattoirs, ...
- ❖ La biomasse indirecte comme les produits issus des déchets agroalimentaires, d'élevages d'animaux, les papeteries, les ménages, ...
- ❖ La biomasse végétale directe issue des différentes plantes (bois, betterave, canne à sucre, maïs, tournesol, colza, algues, ...)

## **I.2.LES DIFFERENTES FORMES D'ENERGIE RENOUELABLE**

Une énergie renouvelable est une source d'énergie qui se renouvelle assez rapidement pour être considérée comme inépuisable à l'échelle de l'homme. Les énergies renouvelables sont issues de phénomènes naturels réguliers ou constants provoqués par les astres, principalement le Soleil (rayonnement), mais aussi la Lune (marée) et la Terre (énergie géothermique).

### **I.2.1.Energie solaire**

Le *soleil* est la plus grande source d'énergie inépuisable à l'échelle des temps humains malgré l'alternance jour/nuit, ce qui lui vaut d'être classée parmi les énergies renouvelables. L'énergie solaire est l'énergie transmise par le soleil sous forme de lumière et de chaleur.

### **I.2.2.Energie éolienne**

Elle utilise la *force du vent*. Celui-ci est dû à des différences de pressions atmosphériques locales qui proviennent de différences d'échauffement de l'air par le soleil.

### **I.2.3.Force hydraulique**

L'énergie hydraulique est l'énergie mise en jeu lors du déplacement ou de l'accumulation d'un fluide incompressible telle que l'eau douce ou l'eau de mer. Ce déplacement va produire un travail mécanique qui est utilisé directement ou converti sous forme d'électricité.

### **I.2.4.Géothermie**

La *géothermie* consiste à capter la chaleur contenue dans la croûte terrestre pour produire du chauffage ou de l'électricité.

Reste enfin l'énergie d'origine végétale ou animale, celle de la biomasse...

### **I.2.5. La biomasse**

Le terme *Biomasse* (en grec : bio = vivant, maza ou masse = matière) signifie la masse totale de matière vivante d'origine animale ou végétale ainsi que les déchets organiques présents dans un milieu naturel donné. (Demirbas, 2009 ; Demirbas, 2010)

Ce terme désigne tous les matériaux organiques créés directement ou animaux et micro-organismes géologiques. (Damien, 2008)



Dans le domaine de l'énergie, le terme biomasse regroupe l'ensemble des énergies provenant de la dégradation de la matière organique, soit par combustion directe, soit après de nouvelles transformations physiques, chimiques, enzymatiques ou biologiques.

La biomasse est un capital dont on ne doit exploiter que les intérêts.

#### ***1.2.5.1. Valorisation de la biomasse***

La valorisation de la biomasse apparaît comme une alternative séduisante aux énergies fossiles tant pour la production d'**énergie** que de **carburants**.

Le bois et les autres formes de biomasse font partie des principales sources d'énergie durables et renouvelables permettant de fournir des combustibles à la fois solides, liquides et gazeux. (Demirbas, 2010)

Une autre voie de valorisation de la biomasse est la production des **bioproduits** parmi lesquels sont regroupés les biopolymères, les fibres, les biomatériaux (fabriqués à partir de produits et sous-produits des céréales tels que l'amidon, et les plantes fibreuses) et les solvants (biomolécules).

Les usages de la biomasse lignocellulosique reposent sur la connaissance précise de la composition chimique de la matière première : sucres, cellulose, hémicellulose, lignines, minéraux, ... elle peut être transformée puis utilisée sous différentes formes et différentes façons pour produire de l'énergie. On distingue alors les processus: biochimique, thermochimique, physico chimique et la liquéfaction indirecte. Ces procédés sont schématiquement représentés sur la figure (I.1). (Zaoui, 2016)



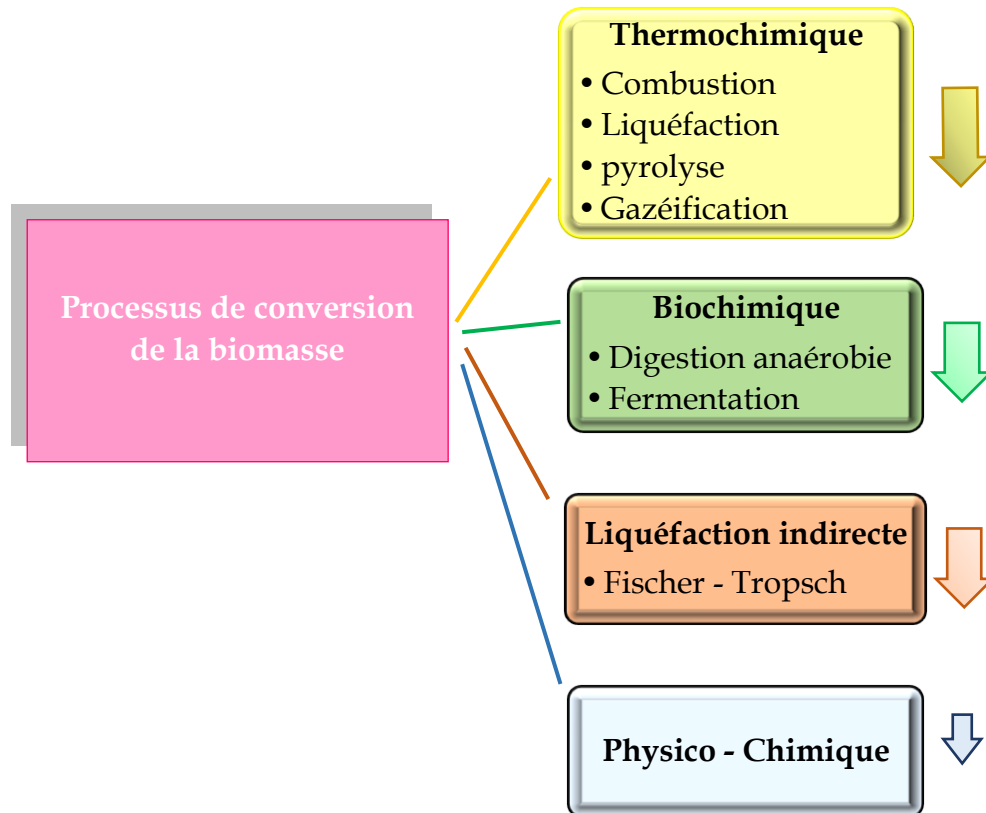


Figure I.1. Différents procédés de valorisation de la biomasse

#### ***1.2.5.1.1. Processus thermochimique***

Ce processus appelé aussi la voie sèche car il permet d'utiliser surtout la biomasse dite « sèche » tel que le bois sec et la paille, combine la conversion thermique (en présence de chaleur) et la conversion chimique ou la synthèse (réaction entre deux corps). (Zaoui, 2016)

Les différents produits obtenus à travers les différentes conversions thermochimiques de la biomasse sont illustrés dans le schéma I-2



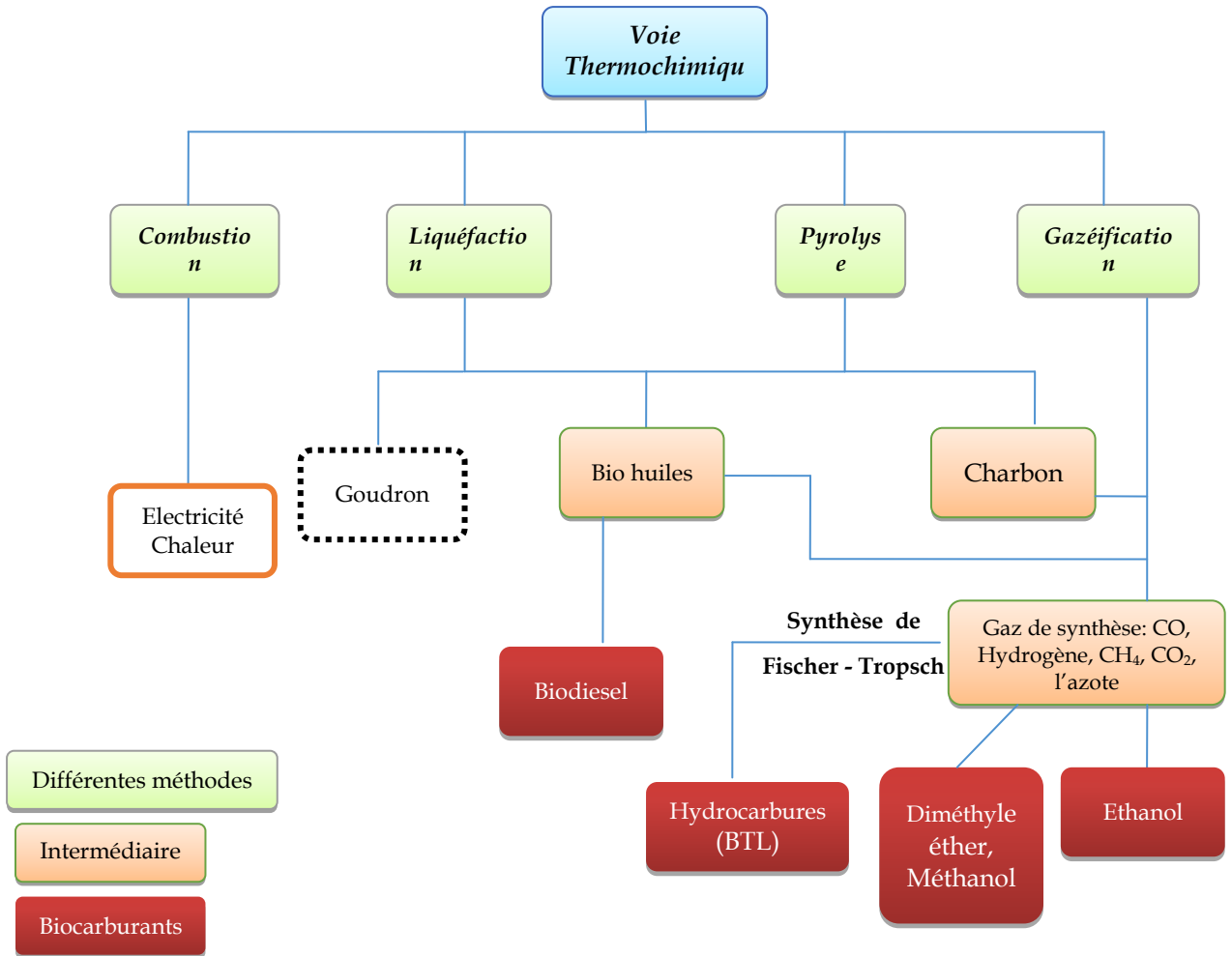
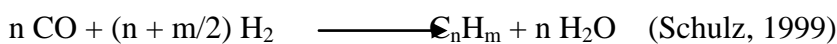


Figure I.2. Processus thermochimique (Zaoui, 2016)

**Note**

*Franz Fischer et Hans Tropsch ont été les premiers qui ont étudié la conversion des biosyngaz( les gaz de synthèse) en composés organiques très utiles. (Spath et Mann, 2000)*

Cette synthèse est appelé synthèse de Fischer-Tropsch et qui se déroule à des températures entre 475-625 K et à des pressions très élevées dépendant du produit obtenu et en présence d'un catalyseur. Les produits obtenus sont: le méthane, l'éthane, le propane, le butane, gazole (C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>), diesel (C<sub>13</sub>-C<sub>22</sub>). (Demirbas, 2010) Le but de cette synthèse est d'allonger la chaîne carbonée à partir du mélange gazeux CO + H<sub>2</sub>.



**I.2.5.1.2. Processus biochimique**

Ce processus est basé sur la décomposition de la biomasse dite « humide ».



Comme déjà schématisé dans la figure I.1., il regroupe deux filières : la fermentation des plantes amylacées (blé, maïs, patate douce) et les plantes sucrées (betterave, canne à sucre) destinée à la production de biocarburants de première génération : le bioéthanol (pour les véhicules à essence) et la digestion anaérobie destinée au biogaz: le méthane et le gaz carbonique.

#### ***1.2.5.1.3. Liquéfaction indirecte***

C'est la production des hydrocarbures liquides (biocarburants) à partir de la transformation des Syngaz (en particulier l'hydrogène et le monoxyde de carbone) obtenus lors de la gazéification et la pyrolyse de la biomasse en faisant appel à la synthèse de Fischer- Tropsch.

#### ***1.2.5.1.4. Processus physicochimique***

Les plantes oléagineuses sont les plus concernées par ce processus car leur valorisation produit du biodiesel à l'aide d'un procédé connu sous le nom d'estérification ou transestérification. D'autres matières grasses peuvent être utilisées pour produire du biodiesel tel que les huiles usagées et les graisses animales ayant le statut de déchets (après traitement, purification et ensuite l'estérification).

### **I.3. LES BIOCARBURANTS**

Un biocarburant est un carburant qui est produit à partir d'une substance organique ou en générale de la biomasse, par opposition aux ressources fossiles non renouvelables.

#### **I.3.1. Les différents types de biocarburants**

Les types de biocarburants sont apparus selon une certaine séquence, les plus récents tentant à résoudre les défauts des générations précédentes. (Schéma I.3.)

##### ***1.3.1.1. Les biocarburants de 1<sup>re</sup> génération***

Ce sont les agro carburants élaborés, à partir de végétaux consommables par l'homme ou le bétail. Leur production, nécessitant une utilisation importante de terres arables, entre en compétition avec la production de denrées alimentaires. C'est principalement pour cette raison que les biocarburants de seconde et de troisième génération ont été développés.

##### ***1.3.1.2. Les biocarburants de 2<sup>e</sup> génération***

Les biocarburants de seconde génération, principalement le bioéthanol, sont produits à partir de biomasse non consommable. Ils sont obtenus à partir, des parties non digestes des végétaux de même que de certains déchets riches en cellulose et en sucre complexe qui peut être transformé en sucre simple puis fermenté en alcool. On appelle souvent, pour cette raison, ces biocarburants « *alcool cellulosique* ». Malheureusement, ces sources de biomasse sont difficilement accessibles en quantité suffisante et difficilement transformables.



***1.3.1.3. Les biocarburants de 3<sup>e</sup> génération***

Pour éviter d'épuiser les zones fertiles et pour compenser au manque de disponibilité des produits celluloseux, les scientifiques tentent actuellement de produire du carburant à partir de micro algues. Les micro algues sont des organismes photosynthétiques aquatiques et unicellulaires. C'est-à-dire qu'elles grandissent dans l'eau -avec une quantité minimale de nutriments - en utilisant l'énergie lumineuse et le CO<sub>2</sub> de l'air. Elles produisent une quantité importante d'huile; elles sont donc cultivées principalement pour produire du biodiesel.

***1.3.1.4. Les biocarburants de 4<sup>e</sup> génération***

Les biocarburants de 3<sup>e</sup> génération utilisaient les algues comme matière première, et en raison de leur photosynthèse plus élevée et de leur taux de croissance rapide par rapport à toute plante terrestre, les algues ont suscité un intérêt significatif. Cependant la production d'éthanol par fermentation et la transestérification des huiles d'algues nécessitent un traitement en aval extensif comme la déshydratation qui est considérée comme l'un des principaux obstacles à la commercialisation des biodiesel algaux. Les leaders dans ce domaine mènent actuellement des recherches fascinantes sur la possibilité de modifier génétiquement une bactérie ou une algue afin qu'elle puisse transformer le CO<sub>2</sub> en biocarburant.



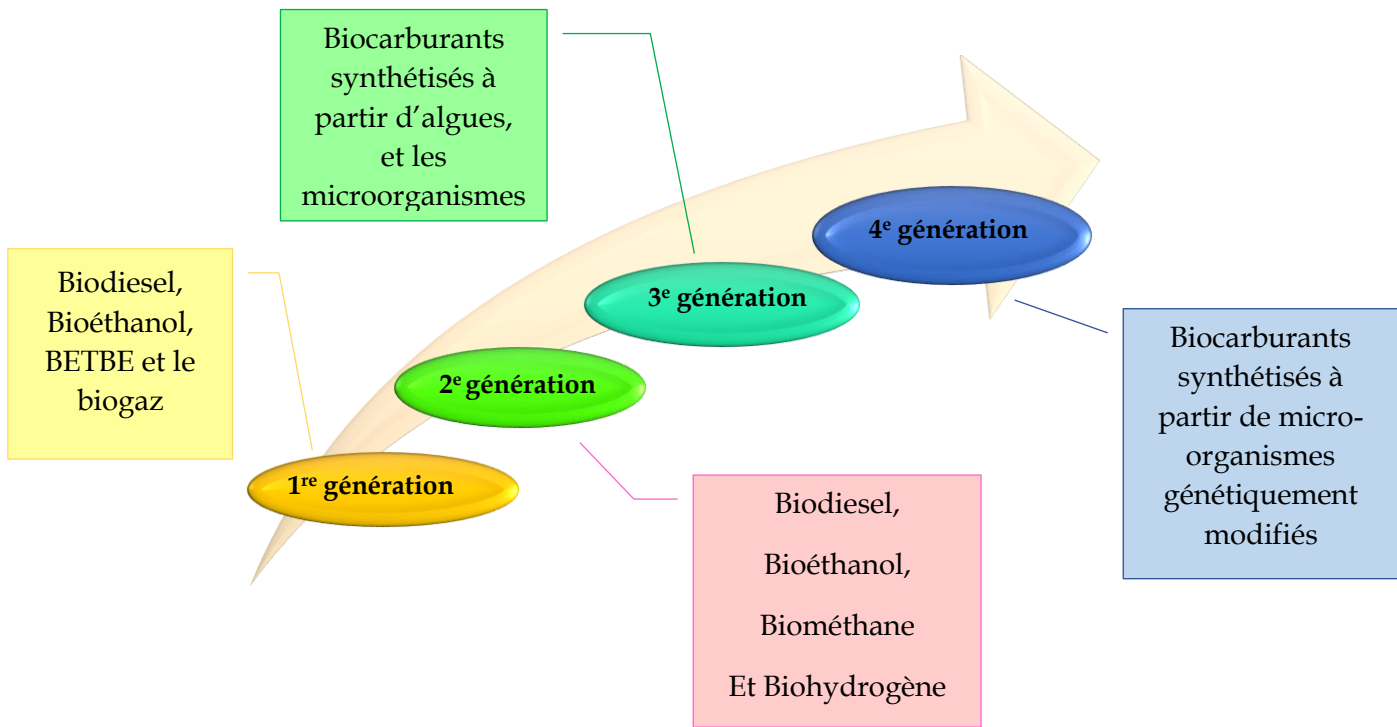


Figure I.3. Les différentes générations du biocarburant

## I.4. LE BIODIESEL

### I.4.1. Bref aperçu

Le biodiesel est un biocarburant obtenu à partir d'huile végétale ou animale, transformée par un procédé chimique appelé transestérification faisant réagir cette huile avec un alcool (méthanol ou éthanol), afin d'obtenir un Ester Méthylique des Huiles Végétales (EMHV) ou un Ester Ethylique des Huiles Végétales (EEHV) (selon l'alcool utilisé).

La réaction de transestérification, connue depuis plus d'un siècle n'a été adaptée qu'au courant des années 1980 pour aboutir à des procédés industriels de fabrication des(EMHV), communément désignés sous le nom de **BD**, ou en France sous la marque Diester (contraction des mots diesel et ester).

### I.4.2. Etat des lieux des recherches sur sa production :

De nombreuses méthodes ont été développées par les chercheurs et les scientifiques sur la production de **BD** à travers le monde.

Ces études ont porté sur les huiles usagées et non usagées, comestibles et non comestibles, animales et végétales. Les principales huiles végétales utilisées pour la production de **BD** sont: huile de soja, huile de tournesol, huile de colza, huile de jatropha, huile de palme, huile de lin, etc.



### **I.4.3. Le processus de fabrication du biodiesel**

La production de **BD** à partir de grains oléagineux comprend deux étapes importantes :

- ✚ La production de l'huile à partir des grains.
- ✚ La transformation de cette huile en biodiesel.

#### ***I.4.3.1. Production de l'huile***

Cette première étape est la même que celle utilisée pour produire de l'huile végétale destinée à la consommation humaine. Elle est réalisée :

##### **➤ *Par pressage***

Le pressage à froid est la principale technique utilisée pour les olives et les noix, permettant ainsi d'extraire l'huile par pressage successifs à une température inférieure à 80°C. Le rendement étant faible, le contenu en matière grasse du résidu de pressage (le tourteau) demeure entre 6 et 12 %. Par contre, sous pressage à chaud, les graines sont préchauffées à 90°C puis pressées par une vis sans fin jusqu'à une température de 120°C. Le rendement est ainsi amélioré.

##### **➤ *Par extraction***

Les graines sont d'abord dépoussiérées et le plus souvent décortiquées ou dé pelliculées. Puis solubilisés dans un solvant afin d'extraire l'huile. L'astuce se résume dans le choix du solvant.

#### ***I.4.3.2. Transformation de l'huile***

L'huile réagit avec un alcool tel que  $\text{CH}_3\text{OH}$  ou  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$  en présence d'un catalyseur tel que  $\text{NaOH}$  ou  $\text{KOH}$  pour donner le biodiesel correspondant ce procédé est appelé **transesterification**.

##### ***I.4.3.2.1. La réaction de transesterification***

La transesterification est un procédé chimique dans lequel une huile végétale ou animale est mélangée à un alcool en présence d'un catalyseur pour obtenir de l'ester alkylique d'huile végétale ou animale communément appelé **biodiesel**.

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

##### **➤ *Les réactifs***

###### **• *Les alcools***

L'alcool est l'un des réactifs mis en jeu lors de la réaction de transesterification.





Le méthanol et l'éthanol sont les alcools les plus souvent utilisés. Dans notre présente étude, nous utiliserons le méthanol.

○ **Le méthanol**

Le méthanol de formule  $\text{CH}_3\text{OH}$  est un produit chimique très toxique résultant de la synthèse du dihydrogène avec le monoxyde de carbone. Il fond vers  $-95^\circ\text{C}$ , bout à  $64,7^\circ\text{C}$  et a une densité de 0,79 à  $20^\circ\text{C}$ .

Peu soluble mais très réactif, le méthanol est utilisé dans beaucoup de synthèses dont celle des (EMHV). A cet effet, il doit respecter les recommandations ci-dessous :

- Teneur en méthanol (% poids)  $>99,9$ .
- Teneur en eau (% poids) 0,1.

➤ **Le catalyseur**

En général, les catalyseurs utilisés sont soit l'hydroxyde de potassium KOH ou bien l'hydroxyde de sodium NaOH.

➤ **La réaction**

Le catalyseur (hydroxyde de potassium KOH ou l'hydroxyde de sodium NaOH) est dissout dans un volume précis d'alcool à l'ambiante ou en chauffant un peu (il ne faut pas trop chauffer pour éviter l'évaporation de l'alcool). A ce mélange Alcool / catalyseur ; on ajoute l'huile. La réaction s'effectue a une température légèrement supérieure au point d'ébullition de l'alcool (environ  $70^\circ\text{C}$ ).

**Note**

---

✚ Le catalyseur est utilisé pour accélérer la vitesse de réaction

---

***1.4.3.2.2. La séparation***

En fin de réaction, on retrouve : le biodiesel (l'ester obtenu) le glycérol (le sous-produit majoritaire) ; L'eau et l'excès d'alcool. Le glycérol étant plus dense que le biodiesel, les deux phases peuvent être séparées par décantation.

***1.4.3.2.3. Récupération de l'alcool***

Après séparation des deux phases : le biodiesel et le glycérol; l'excès d'alcool dans chacune des phases peut être récupéré par évaporation et/ou par distillation.

***1.4.3.2.4. Lavage du biodiesel***

Le biodiesel peut être purifié par lavage a l'eau afin d'éliminer les résidus de catalyseurs et les autres impuretés.



Le schéma ci-dessous résume toutes les étapes rencontrées et suivies lors de la production du biodiesel.

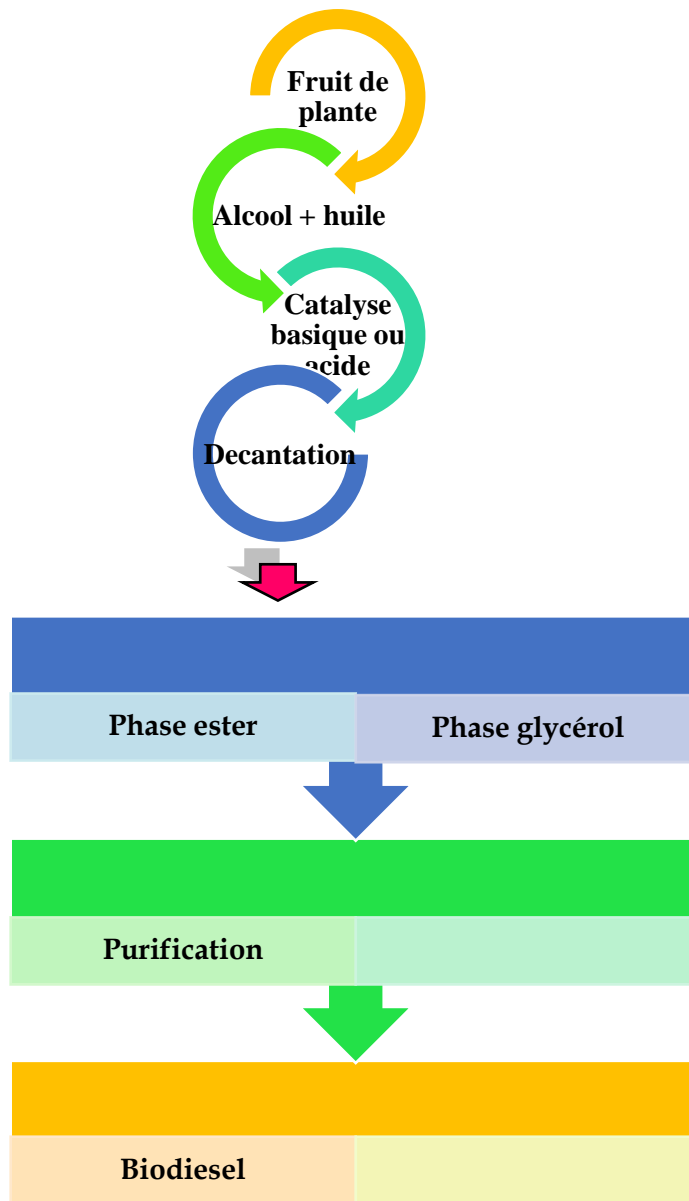


Figure I.4. La réaction de transesterification

#### I.4.4. Equation de la réaction de transesterification

Cette réaction de transesterification est régie par l'équation bilan ci-dessous suivante:



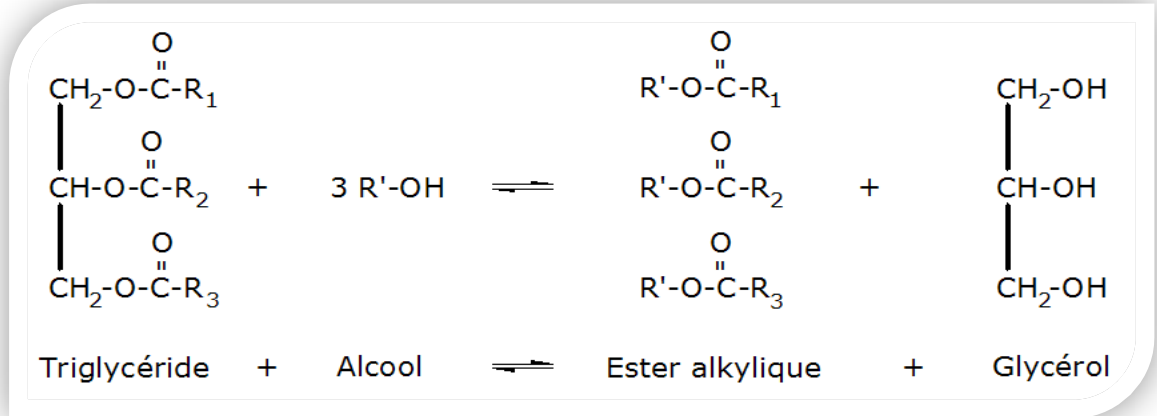


Figure I.5. Equation de la r\u00e9action de transesterification.

#### I.4.5. But de la r\u00e9action de transest\u00e9rification

La d\u00e9composition thermique d'une huile (ester de glyc\u00e9rine ou triacylglyc\u00e9rol) conduit \u00e0 la formation de glyc\u00e9rol et d'un m\u00e9lange d'esters alkylique d'huile v\u00e9g\u00e9tale. L'objectif d'une telle \u00e9tude est l'utilisation des esters obtenus comme carburant dans les moteurs soit pur \u00e0 100% (symbolis\u00e9 par B 100) ou en m\u00e9lange avec le diesel avec diff\u00e9rentes proportions X% (symbolis\u00e9 par B X, exemple : B20). Il est meilleur que le diesel en terme de biod\u00e9gradabilit\u00e9, de teneur en soufre, et en aromatique. (Bala, 2005)

Elle permet aussi:

- La diminution du point d'\u00e9bullition d'huile.
- La diminution du point \u00e9clair de l'huile.
- L'utilisation de la glyc\u00e9rine (le sous-produit majoritaire de la r\u00e9action de la transesterification des huiles v\u00e9g\u00e9tales avec environ 10% en poids du produit totale. (Leoneti *et al.* 2012) dans l'industrie chimique.
- L'utilisation des sous-produits dans l'industrie du savon et des d\u00e9tergents.

L'objectif de ce m\u00e9moire est d'essayer de synth\u00e9tiser un biodiesel pur \u00e0 partir des fruits de ch\u00eane, suivi par l'\u00e9tude des diff\u00e9rentes caract\u00e9ristiques physicochimiques.

### I.5. BOTANIQUE DU CHENE

Le ch\u00eane est un arbre appartenant \u00e0 la famille des fagac\u00e9es, et un des arbres les plus caract\u00e9ristiques du bassin m\u00e9diterran\u00e9en, de taille qui atteint une hauteur de 20 \u00e0 25m. Son tronc est souvent tortueux et branchu. Sa cime est arrondie et son \u00e9corce est de couleur noire brun\u00e2tre ou noire, l\u00e9g\u00e8rement craquel\u00e9e en petites plaques carr\u00e9es. L'arbre de ch\u00eane est consid\u00e9r\u00e9 comme l'un des arbres les plus significa



tifs et les plus magnifiques au monde entier. En tout il y a plus de 300 variétés de ces géants majestueux de forêt. Parmi ces variétés de chêne, il y a le chêne de liège (*Quercus. suber*) et le chêne vert (*Quercus. ilex*), le plus rare des chênes est le chêne de liège, et est prétendu parce que c'est l'arbre qui est employé pour faire une majorité des lièges de bouteille les plus fins.

Nom botanique : du latin *Quercus*, qui proviendrait du celte "kaerquez", "bel arbre" ; son nom grec, *drus*, est un terme générique pour désigner "l'arbre". Il est aussi appelé *aigilopsou phegos*(de *phagein*, manger, allusion au gland).

- ✓ Nom français : Chêne
- ✓ Nom anglais : Oak
- ✓ Nom commun en arabe : شجرة البلوط

De façon générale l'arbre de chêne est un arbre «noble» qui est très utilisé en ébénisterie.

Les deux variétés les plus connues du quercus sont :

✚ ***Quercus ilex***: chêne vert.

Le chêne vert est un arbre au feuillage persistant. Les feuilles caduques sont vert foncé sur le dessus et d'une teinte grise en-dessous. Il aime les sols calcaires et peut grandir jusqu'à 25 mètres de haut par 20 m de large.

✚ ***Quercus suber***: Chêne liège.

Le chêne-liège est un arbre à la cime arrondie et au feuillage persistant. Il produit une écorce épaisse de liège et ses feuilles sont ovales. Le feuillage est vert foncé sur le dessus et grises en-dessous. Il est assez rustique et va jusqu'à 22 m de hauteur.



Figure I.6. Fruit de chêne *Quercus ilex*



## ***CHAPITRE II***

# **Partie expérimentale, résultats et discussions**

---



## II. 2. MATERIELS ET PRODUITS UTILISES

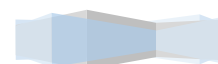
Le tableau II.1. regroupe les produits et le matériel utilisés dans notre travail.

Tableau II.1. Les produits et les matériels utilisés

Produits	Matériels
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Fruit de chêne sec et frais</li> <li>- chloroforme <math>\text{CHCl}_3</math></li> <li>- Méthanol</li> <li>- Hydroxyde de potassium KOH</li> <li>- Hydroxyde de sodium NaOH</li> <li>- HCl</li> <li>- Ether de pétrole</li> <li>- Acétone</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Matériel de protection : blouse, lunettes et gants</li> <li>-Ballon de 1000 ml</li> <li>- Ampoule à décanter</li> <li>- Eprouvette graduée</li> <li>- Réfrigérant à reflux</li> <li>- Un bécher</li> <li>- Une balance</li> <li>- Une burette de 50 ml</li> <li>- Erlenmeyer de 250 ml</li> <li>- Eprouvette 100ml</li> <li>-jaugée</li> <li>- Spatule</li> <li>- Entonnoir</li> <li>- Densimètre de type DMA 35N</li> <li>- Thermomètre</li> <li>- Bouteilles</li> </ul>

Tableau II.2. Matière première

<b>Nom</b>	Chêne ( <i>Quercus ilex</i> )
<b>Qualité</b>	Frais
<b>Etat</b>	Solide
<b>Quantité</b>	1051.48 g



## II.3.PARTIE EXPERIMENTALE

### II.3.1. Préparation d'échantillon

En premier lieu, le fruit de chêne a été récupéré, nettoyé, dépelliculé, broyé et enfin prendre la pesée nécessaire. (Figure II.2.)

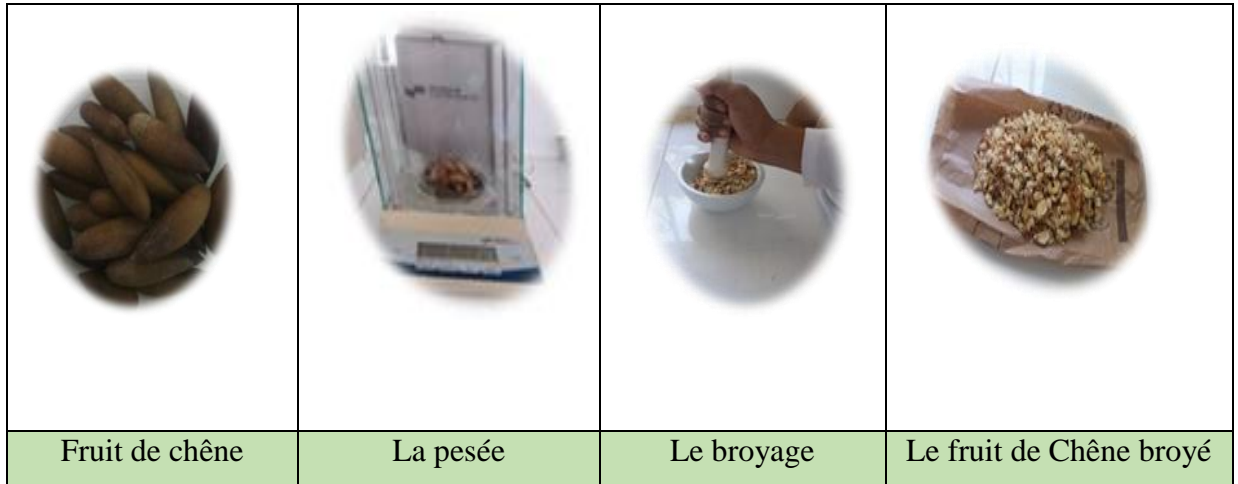


Figure II.2. Préparation de l'échantillon

### II.3.2. Extraction (Solide – Liquide) d'huile de chêne par macération


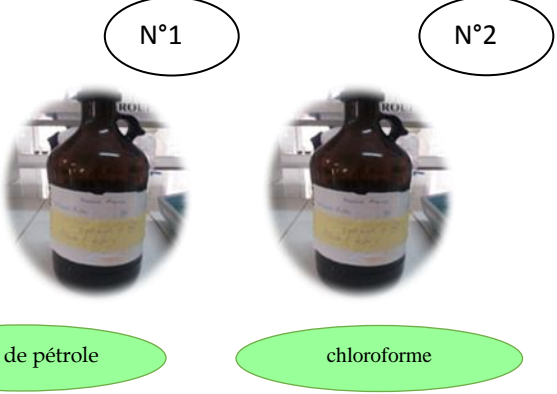




#### II.3.2.1.Mode opératoire

- 1- Nettoyer tout l'équipement par l'acétone.
- 2- Remplir deux bouteilles par des quantités égales de fruit de chêne broyé égale à 525.74 g.
- 3- Ajouter 600 ml de chloroforme dans la bouteille N°1 et 600 ml d'éther de pétrole dans la bouteille N°2 et laisser pendant 24 H.
- 4- Après les 24H, filtrer et évaporer pour récupérer l'huile extraite.
- 5- Répéter l'opération 3 fois pour extraire le maximum d'huile.

Les images ci-dessous englobent toutes les étapes d'extraction. (Figure II.3.)





	
Chêne broyé	Macération N°1, 2
	
Filtration	Evaporation
	
Déchets après macération	L'huile extraite



Figures II.3. Extraction (solide – liquide) d'huile de chêne par macération



**II.3.2.2. Résultats d'extraction**

Les résultats ci-après proviennent d'une série d'extraction faites en mettant l'accent sur les diverses nature de la matière première (chêne frais) sachant que :

✚ Masse initiale : c'est la masse de chêne frais avant l'extraction

✚ Masse d'huile extraite

Après extraction le rendement d'huile extraite est calculé par la relation (1).

$$\text{Le rendement} = \frac{\text{La masse d huile extraire}}{\text{La masse de chêne frais avant l extraction}} * 100 \dots\dots\dots (1)$$

Tableau II.3. : Rendement obtenue pour chaque extraction

Chêne sec (Ether de pétrole)	Chêne frais (Chloroforme)	Chêne frais (Ether de pétrole)
$R(\%) = \frac{6.63}{525.74} = 0.012$	$R(\%) = \frac{25.45}{525.74} = 4.84$	$R(\%) = \frac{7.34}{525.74} = 0.013$

On remarque bien et ce qui est évident que le chêne frais donne une quantité d'huile supérieure à celle obtenue à partir du chêne sec. De même, l'extraction par le chloroforme donne de bon rendement par rapport à celle par l'éther de pétrole ce qui est justifiable par leurs polarité ; le chloroforme étant plus polaire que l'éther de pétrole.

**II.3.3. La transesterification**

La transesterification est la technique classique la plus utilisée pour la production de biodiesel à partir des huiles végétales. Dans notre étude cette méthode a été adoptée sur l'huile de chêne frais pour produire un ester alkylique d'huile végétale.

**II.3.3.1. Calcul de la masse molaire d'huile de chêne frais**

D'après le peu de travaux effectués sur le *Quercus ilex* planté dans différentes régions de l'Algérie (Charef, 2008 ; Meziane, 2005) et sachant que la composition du même huile extrait varie en fonction de l'origine (pays et climat) de la plante ; on a remarqué que la différence se résume dans les proportions en acides gras constituant l'huile extraite du fruit de chêne en d'autre terme c'est les même acides gras qui s'identifient avec des proportions variables. La remarque la plus importante est la proportion la plus prépondérante de l'acide



oléique.

Pour pouvoir calculer la masse molaire d'huile qui est un triacylglycérol, il faut d'abord identifier la nature des fragments liés au squelette glycérique. Les travaux effectués sur la composition en acides gras de l'huile de chêne ont montré que l'huile est composée essentiellement d'acide oléique (C18 :1) représentant une proportion de 65% et des quantités inférieures des acides : linoléique (C18 :2) avec 17,6% et 16,5% en palmitique (C16 :0) et des traces d'acide linoléique (C18 :3) ne dépassant pas 0,9%. Les proportions individuelles de chaque acide gras sont mentionnées dans la figure II.4.

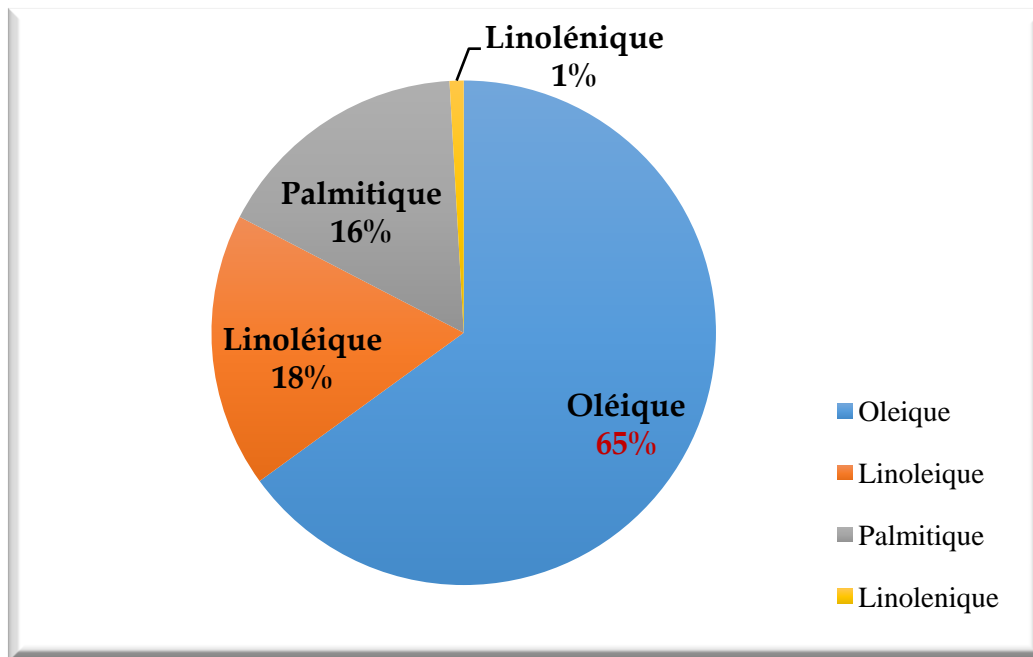
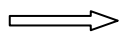


Figure II.4. Composition en acides gras de l'huile de chêne frais. (Charef, 2008)

D'après ces remarques, on a supposé que la formule brute du triglycéride correspondant est alors :  $C_{57}H_{104}O_6$  ( $3 \cdot C_{18}H_{33}O_2^- + C_3H_5^{3+}$ )



$$M_{\text{Huile}} = 860 \text{ g/mol}$$

L'analyse par densimétrie de notre huile extraite du fruit de chêne en utilisant un DSA5000 Anton Paar a confirmé nos suppositions en donnant une masse molaire voisine de 860 g/mol.



### **II.3.3.2. Protocole de synthèse du biodiesel**

#### **II.3.3.2.1. Matériels utilisés**

- ❖ Le matériel utilisé pour cette réaction :
- ❖ Un système de refroidissement Une balance.
- ❖ Bicol de 250 ml.
- ❖ Système de chauffage au bain-marie.
- ❖ Thermomètre.
- ❖ Agitateur + un barreau magnétique.
- ❖ Condenseur (Réfrigérant).
- ❖ Entonnoir et une ampoule à décanter.
- ❖ Papier filtre
- ❖ Pipette pasteur

#### **II.3.3.2.2. Réactifs utilisés**

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

- ❖ Méthanol ( $CH_3OH$ )
- ❖ Hydroxyde de potassium (KOH)
- ❖ Sulfate de sodium ( $Na_2SO_4$ )

#### **II.3.3.2.3. Calcul des masses**

On a pris le rapport 1 :8 en Huile/Alcool, pour pouvoir observer l'excès

d'alcool en fin de réaction  $\implies n_{Alcool} = 8 * n_{Huile}$

#### **Note**

---

Dans la réaction de transesterification, la stœchiométrie montre que le nombre de moles d'alcool doit être le triple de celui des triglycérides. Donc, il faut au moins doubler le nombre de moles de l'un des réactifs ou plus précisément de l'alcool ; le rapport molaire alcool / huile est alors de 6 au minimum. D'après de nombreuses recherches effectuées, ce rapport est très variable et dépend de la nature de l'huile et du catalyseur utilisé.

---

L'alcool utilisé est le méthanol  $\implies M_{MeOH} = 32,04 \text{ g/mol}$ .

$$n_{MeOH} = 8 * n_{Huile}$$

$$\text{et } n_{Huile} = m_{Huile} / M_{Huile}$$

$$\text{Si } m_{\text{huile de chene vert}} = 10 \text{ g } \implies n_{Huile} = 10 / 860 \implies n_{Huile} = 0,01 \text{ mole}$$

$$\text{D'où: } n_{MeOH} = 8 * 0,01 \implies n_{MeOH} = 0,08 \text{ mole}$$



$$m_{\text{MeOH}} = n_{\text{MeOH}} * M_{\text{MeOH}} \implies m_{\text{MeOH}} = 2,563 \text{ g}$$

Le catalyseur utilisé dans cette réaction de transesterification est l'hydroxyde de potassium KOH avec une proportion de 1% en masse d'huile,  $m_{\text{KOH}} = 0,1 \text{ g}$ .

#### II.3.3.2.4. Mode opératoire

##### La réaction de transesterification

1- Dissoudre l'hydroxyde de potassium (0,1g) dans le méthanol (2,56g) ce qui demande d'agiter et de chauffer très légèrement.

2- Introduire l'huile à un bicol muni d'un réfrigérant ensuite verser le mélange alcool/catalyseur et agiter vigoureusement en chauffant à une température voisine de 80°C.



Figure II.5. Montage de la réaction de transesterification

3- Après 2 heures d'agitation laisser reposer le mélange pour que la séparation s'effectue.

##### La séparation des phases

La présence de deux phases nettes et bien séparées matérialise le succès de la réaction de transesterification. On voit nettement sur la figure II.6. la séparation des deux phases.

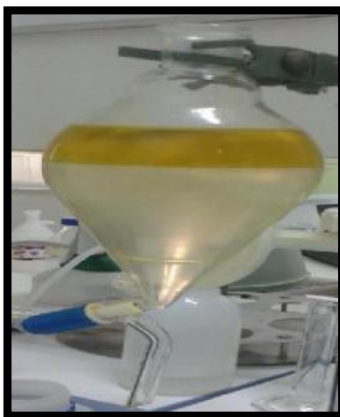
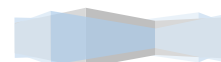


Figure II.6. Séparation des phases



**Note**

Le glycérol étant plus dense que le biodiesel, les deux phases peuvent être séparées de façon gravitaire en soutirant le glycérol vers le bas du ballon à décanter.

---

**✚ Lavage du biodiesel**

Le biodiesel récupéré est lavé avec 10ml d'eau pour éliminer l'excès d'alcool et de catalyseur. (Figure II.7.)



*Figure II.7. Lavage du biodiesel avec l'eau*

**Remarque:** Cette étape est très délicate car il faut ajouter l'eau doucement avec la moindre agitation possible pour éviter la formation d'émulsion ce qui diminue le rendement du biodiesel.

Laisser reposer pendant 24-48H, puis on ajoute du sulfate de sodium ( 1 à 2%) à la phase organique obtenu pour éliminer toute trace d'eau ; et enfin filtrer. (Figure II.8.)



*Figure II.8. Filtration du biodeisel*

**II.3.3.3. Calcul du rendement de la réaction**

Le calcul du rendement du biodiesel est calculé en utilisant avec la relation suivante (1).



$$\text{Le rendement} = \frac{\text{La masse d huile de chène frais apres la reaction}}{\text{La masse d huile de chène frais avane la reaction}} * 100 \dots\dots\dots(1)$$

Tableau II.4. : Calcul du rendement de la réaction

Chêne frais (Chloroforme)
$R (\%) = \frac{3,87}{10} * 100 = 38 \%$

## II.4. CARACTERISTIQUES PHYSICOCHEMIQUES D’HUILE DE CHENE VERT ET CELLES DU BIODIESEL

### II.4.1. Caractéristiques physico-chimiques d’huile de chène frais extraite par le chloroforme

#### II.4.1.1. 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 DMA 35N (Anton Paar).

La valeur mesurée est corrigée suivant la relation (2).

$$d^{20} = d^T + 0,00068 (T - 20) \dots\dots\dots(2)$$

$d^{20}$ : 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 II.4.) permet la mesure la masse volumique et la concentration de l’échantillon et se distingue par une convivialité maximale dans un intervalle de température compris entre 0 °C et 70 °C.



#### **II.4.1.1.1. Appareillage et fonctionnement**

Le densimètre DMA 35N (Figure II.4.) est un densimètre portable le plus vendu au monde. Le tube oscillant éprouvé d'Anton Paar, l'électronique innovante et la pompe à échantillon ergonomique garantissent de parfaits résultats d'analyse.

Ce densimètre robuste ne fait que 275g et il suffit d'une simple pression du pouce pour le faire fonctionner. Une fois rempli, il ne lui faut que quelques secondes pour afficher la masse volumique, la densité ou la concentration des échantillons.



Figure II.9. Densimètre DMA 35N

#### **II.4.1.1.2. 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".
- 5) l'appareil passe immédiatement à l'écran principal (mode de mesure).
- 6) appliquer une pression du pouce pour remplir une quantité d'huile.
- 7) attendre quelques secondes afin de se stabiliser, et en fin noter le résultat.
- 8) « Power off » de l'instrument: appuyer sur la touche "Power Off" jusqu'à ce que le mot « Eteindre » s'affiche.
- 9) Nettoyage de l'instrument.

#### **II.4.1.1.3. Calcul de la densité**

Après mesure, le calcul de la densité d'huile de chêne frais se fait selon les équations ci-dessous :

$$d_{\text{mesurée}} = 0,90\text{g}/\text{Cm}^3 \quad \text{à} \quad T_{\text{mesure}} = 26,5^\circ\text{C}$$





$$d^{20} = 0,90 \pm 0,00068 \text{ (26,5- 20)}$$

$$d^{20} = 0,90 \pm 0,004$$

$$d^{20} = 0,90$$

#### II.4.1.2. Le potentiel d'hydrogène pH

C'est une grandeur mesurant la concentration des ions hydrogènes dans une solution. C'est une mesure de l'acidité d'une solution. On a mesuré le pH d'huile par papier pH. Le pH d'une solution traduit 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.



Figure II.10. Mesure par papier pH

La valeur du pH d'huile de chêne frais extraite par le chloroforme est :

$$\text{pH} = 5$$

#### II.4.1.3. L'indice d'acide (IA)

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 revient à neutraliser les acides libres de celles-ci par l'hydroxyde de potassium (KOH).

Cet indice est déterminé à température ambiante. On distingue deux formes d'acidité :

✚ **Acidité totale**: c'est la quantité de base nécessaire pour neutraliser tous les constituants acides présents dans un gramme de matière grasse.

✚ **Acidité forte**: c'est la quantité de base nécessaire pour neutraliser les constituants à acidité forte présents dans un gramme de matière grasse.

Dans notre travail, on considère que les acides libres sont représentés par le seul acide oléique. L'IA est donnée par la relation (3)

$$IA = (V_{KOH} \times C_{KOH} \times M_{KOH}) / m_{huile} \dots\dots\dots(3)$$

M: masse molaire de KOH =56 g.mol<sup>-1</sup>

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

C : concentration exacte de la solution titrée de KOH (mol / l)

m: masse d'huile (g).

**II.4.1.3.1. Mode opératoire**

1. Peser à l'aide d'une balance 1g d'huile 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 ajoutés dans l'erlenmeyer et bien mélanger.
3. Ajouter quelques gouttes de phénolphaléine dans la solution comme indicateur coloré.
4. Titrer la solution méthanolique par le KOH (0,1M) jusqu'à la coloration rose.
5. Noter avec précision le volume de KOH.



Figure II.11. Résultat du titrage (IA<sub>huile</sub>)

**II.4.1.3.2. Calcul de l'indice d'acide**

$$IA = (56 \times 0,3 \times 0,1) / 1 = 1,68$$

$$IA = 1,68$$

**II.4.1.4. L'indice de saponification (IS)**

Cet indice détermine la masse de KOH en mg nécessaire pour saponifier les acides gras combinés dans un gramme de corps gras. L'IS nous donne idée de la longueur des chaînes hydrocarbonées des acides gras, L'IS est donnée par la relation (4)

$$IS = ((V' - V) \times N) / m \dots\dots\dots(4)$$



**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.

#### **II.4.1.4.1. Mode opératoire**

1. Peser à l'aide d'une balance 0.4 g d'huile dans un ballon de 250 ml, et noter la masse pesée avec précision.
2. Ajouter dans un ballon de 20 ml de KOH (0.2 M).
3. Mettre le contenu du 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 phénolphtaléine. A 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 refaire le titrage du blanc et doser jusqu'au virage à l'incolore de la phénolphtaléine.

#### **II.4.1.4.2. Calcul du IS**

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

$$IS = ((10 - 2,7) \times 65,11 \times 0,2) / 0,4$$

$$IS = 204,80$$

#### **II.4.1.5. L'indice d'ester (IE)**

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

$$IE = IS - IA \dots\dots\dots (5)$$

$$IS=204,80, IA=1,68$$

$$IE = IS - IA$$

$$IE = 203,12$$



#### II.4.1.6. L'indice de réfraction

L'indice de réfraction d'une matière, est un nombre qui caractérise le pouvoir de 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  $20^\circ\text{C}$  quand la mesure est effectuée à une température légèrement différente (6). La mesure a été effectuée en utilisant un réfractomètre numérique d'ABBE 315 RS. (figure II.6.)

$$n^{20} = n^t + 0,00035 (T - 20) \dots\dots\dots(6)$$

$n^{20}$ : Indice de réfraction à  $20^\circ\text{C}$ .

$n^t$ : L'indice de réfraction à une température de chaleur détective.

T : Température de mesure.

0.00035 : Présomption de réfraction de changement d'indice lorsque le changement de température est de  $1^\circ\text{C}$ .

Le réfractomètre numérique d'ABBE 315 RS est un réfractomètre ayant la plus grande plage de mesure et précision que d'autres types de réfractomètres. Il peut déterminer toutes sortes de concentration et de substances. L'intervalle de mesure est compris entre 1.3 et 1.7 à des températures comprises entre  $0\text{-}52^\circ\text{C}$ .

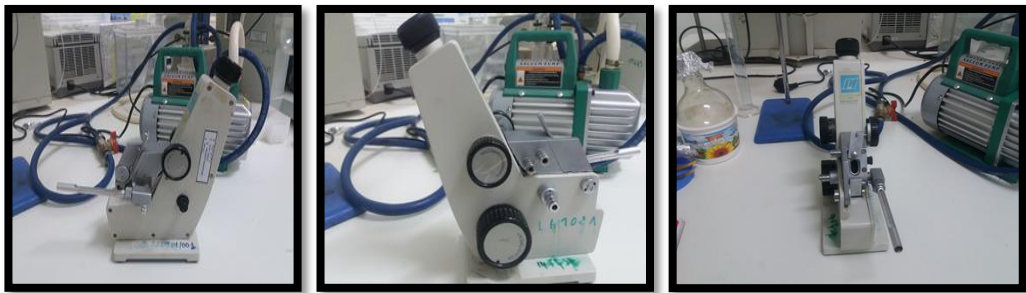


Figure II.12. Le réfractomètre numérique ABBE 315 RS.

##### II.4.1.6.1. 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 le nettoyer soigneusement des deux faces



- 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)

#### II.4.1.6.2. Calcul de l'indice de réfraction

La relation (6) nous donne :

$$T = 27C^\circ, n^t = 1,46 - 76$$

$$n^{20} = 1,46 + 0.00035 (27-20)$$

$$n^{20} = 1,46 + 0,002$$

$$n^{20} = 1,46$$

L'indice de réfraction des huiles varie en fonction des insaturations présentes dans sa composition chimique. D'après la littérature, cet indice a une valeur comprise entre 1.467 et 1.470 pour les huiles riches en acide **oléique** ; entre 1.471 et 1.477 pour les huiles végétales riches en acides **linoléique** et entre 1.480 et 1.523 pour celles riches en acide **linolélique**. D'une façon générale, la valeur obtenue pour l'huile de chêne extraite par le chloroforme est en bonne concordance avec la littérature.

Tous les résultats obtenus concernant les caractéristiques physicochimiques d'huile de chêne frais sont regroupés dans le tableau II.5.

Tableau II.5. Les caractéristiques physico-chimiques d'huile de chêne frais

Paramètre	Symbole	Huile de chêne frais
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	$d^{20}$	0,90
Indice de réfraction (g/cm <sup>3</sup> )	$n^{20}$	1,46
Indice d'acide	$IA$	1,68
Indice de saponification	$IS$	204,80
Indice d'ester	$IE$	203,12
potentiel d'hydrogène	$pH$	5
Rendement (%)	$R$	4,84



## II.4.2. Caractéristiques physicochimiques du biodiesel

### II.4.2.1. Densité

La densité relative à 20°C du biodiesel par la même relation précédente (2) :

➤ La densité du biodiesel d'huile de chêne frais par chloroforme:

$$d^t = 0,87 \text{ g/cm}^3, T = 27,5^\circ \text{ C}$$

$$d^{20} = 0,87 \pm 0,00068 (27,5- 20)$$

$$d^{20} = 0,87 \pm 0,0051$$

$$d^{20} = 0,87$$

### II.4.2.2. Le potentiel d'hydrogène pH

➤ Le pH de Biodiesel est

$$\text{pH} = 7$$

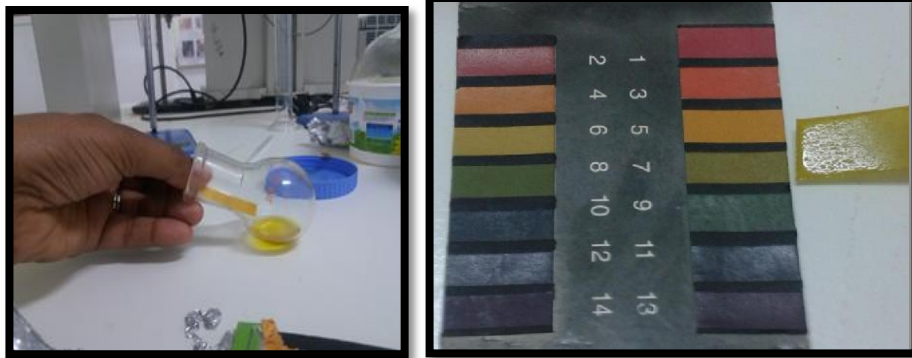


Figure II.13. Mesure par papier pH

### II.4.2.3. L'indice d'acide

La même relation (3) nous donne la valeur de l'indice d'acide :

➤ L'indice d'acide du biodiesel

$$\text{IA} = (56 \times 0,1 \times 0,1) / 1 = 0,56$$

$$\text{IA} = 0,56$$



Figure II.14. Photo de titrage

#### II.4.2.4. L'indice de saponification

Selon la relation (4):

➤ L'indice de saponification du biodiesel:

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

$$IS = ((10 - 3,2) \times 56,11 \times 0,2) / 0,4$$

$$IS = 190,77$$

#### II.4.2.5. L'indice d'ester

L'indice d'ester est calculé par la même relation (5).

➤ L'indice d'ester du biodiesel:

$$IS = 190,77 \quad , \quad IA = 0,56$$

$$IE = IS - IA$$

$$IE = 190,21$$

#### II.4.2.6. L'indice de réfraction

L'indice de réfraction du biodiesel à 20°C est calculé suivant la relation (6).

➤ L'indice de réfraction de biodiesel d'huile de chêne frais par chloroforme:

$$T = 27^\circ\text{C}, \quad n^t = 1,45 - 65$$

$$n^{20} = 1,45 \pm 0,00035 \quad (27-20)$$

$$n^{20} = 1,45 \pm 0,002$$

$$n^{20} = 1,45$$

#### II.4.2.7. Analyse par spectrophotomètre Infrarouge (IR)

La spectroscopie IR est une méthode d'analyse qualitative et quantitative qui permet de caractériser les principales fonctions d'une molécule organique.

Le domaine infrarouge se situe entre  $4000 \text{ cm}^{-1}$  et  $400 \text{ cm}^{-1}$  ( $2.5 - 25 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $1.2 \times 10^{13}$  à  $1.2 \times 10^{14} \text{ Hz}$ ) correspondant au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Le rayonnement **infrarouge (IR)** est un rayonnement électromagnétique d'une longueur d'onde supérieure à celle de la lumière visible mais plus courte que celle de la micro-onde.

#### ***II.4.2.7.1. Matériels et méthodes***

**Agilent Cary 660 FTIR** (figure II.15) est un spectromètre performant haute polyvalence conçu pour répondre aux besoins de la spectrométrie et de l'application de recherche de routine.

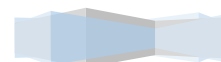
Le Cary 660 FTIR est contrôlé à l'aide du logiciel d'exploitation de haute performance et peut également être équipé d'une large gamme d'accessoires pour fournir des capacités supplémentaires. La plate-forme commune de Cary 660/670/680 FTIR permet de répondre de façon économique aux applications difficiles. Le Cary 660 FTIR offre des performances superbes, des résolutions spectrales et des mesures du signal sur bruit. Il est idéal pour un large éventail d'applications et d'industries de pétro / produits chimiques et des matériaux / polymères.



*Figure II.15. Le dispositif spectromètre IR-660.*

#### ***II.4.2.7.2. Mode opératoire***

1. Mise en marche de l'appareil et lier l'ordinateur.
2. Introduire l'échantillon dans leur emplacement spécifique.
3. Lecture.





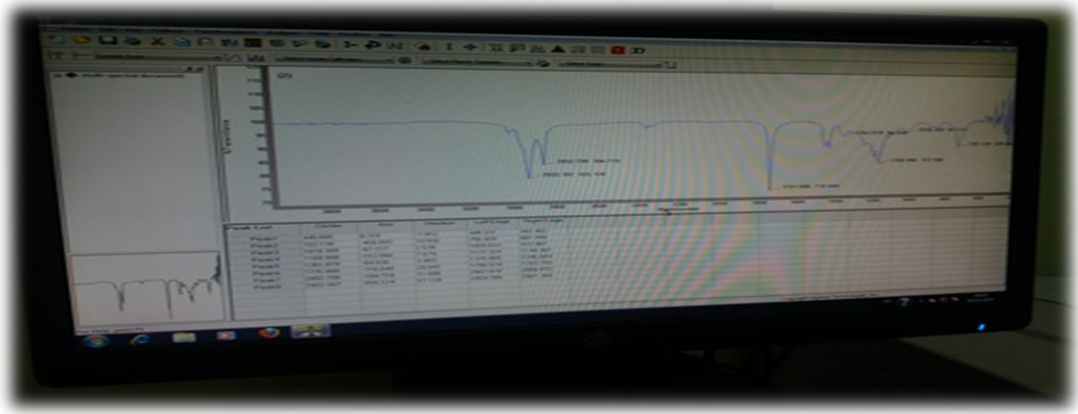


Figure II.16. Spectre d'IR du biodiesel

#### II.4.2.7.3. Interprétation du spectre IR

Le spectre IR (Figure II.16) présente les bandes d'absorption caractéristiques des groupements fonctionnels suivants:

- ✚ Une vibration de valence à  $2852.799\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations du groupement C-H ( $\nu_{\text{CH}}$ ).
- ✚ Un pic intense à  $1741.666\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=O}}$ ) de l'ester.
- ✚ Une vibration de valence à  $1018.309\text{ cm}^{-1}$  et  $1361.079\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration des groupements C-O de l'ester.

Ces données, confirme la présence d'un ester.

- ✚ Les groupements  $\text{CH}_2$  sont caractérisés par les bandes d'absorption à  $2922.167\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ), et à  $722.139\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{CH}_2}$ ) et celle  $> 1400\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{CH}_2}$ ).
- ✚ Une bande à  $1168.888\text{ cm}^{-1}$  est due aux vibrations des liaisons C-C.

Les autres caractéristiques telles que : la viscosité, le point de fusion, le point d'éclair, l'indice d'octane, l'indice de cétane et l'indice d'iode sont en cours de mesure. (annexe)

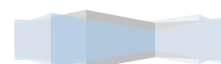
#### Note

✚ Le point éclair (PE) est la température à partir de laquelle les vapeurs dégagées, d'un échantillon, sont inflammables appelé aussi point d'auto-inflammation ou auto-ignition.

✚ L'indice d'octane (IO) exprime la résistance à la détonation des carburants utilisés dans les moteurs à allumage commandé.

✚ L'indice de cétane (IC) mesure l'aptitude à l'auto inflammation, il indique une aptitude au fonctionnement en cycle Diesel. Plus il est élevé, plus le carburant est apte à l'auto inflammation.





✚ L'indice d'iode (ID) est une mesure du degré d'insaturation de l'huile (ou des esters), il est exprimé en grammes d'iode dissout dans 100g d'huile ; plus l'huile est insaturée plus son ID est élevé.

## II.5. CONCLUSION

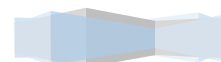
Tous les résultats obtenus que ce soit pour l'huile de chêne ou ceux du biodiesel obtenu sont regroupés dans le tableau II.6.

On remarque que le biodiesel est moins dense que l'huile donc plus fluide et respecte les normes européennes.

**Remarque:** Si le biodiesel a une densité plus élevée, il faut injecter une masse de carburant un peu plus élevé.

Tableau II.6. Paramètres physicochimiques d'huile et du biodiesel

Paramètre	Symbole	Huile de chêne frais	biodiesel	Normes Européenne (Biodiesel)
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	$d^{20}$	0,90	0,87	0.860-0.900
Indice de réfraction	$n^{20}$	1,46	1,45	-
Indice d'acide	IA	1,68	0,56	1-2
Potentiel d'hydrogène	pH	5	7	-
Indice de saponification	IS	204,80	190,77	-
Indice d'ester	IE	203,12	190,21	-



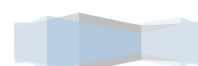
**CONCLUSION**  
**GENERALE**

Le biodiesel est un carburant renouvelable, écologique et biodégradable. Il permet de réduire de façon considérable les émissions de gaz à effet de serres et contribue ainsi à la protection de l'environnement. Il peut être utilisé à l'état pur comme en mélange avec le diesel sous différentes proportions. Cependant, le biodiesel est synthétisé par transestérification des huiles végétales, qui est la technique la plus utilisée pour la synthèse de biodiesel. C'est une réaction chimique qui consiste à substituer l'alcool d'un ester par un autre. Ce procédé est largement utilisé pour réduire la viscosité des triglycérides. La présence d'un catalyseur dans la réaction de transesterification favorise largement cette réaction.

Dans cette étude on a appliqué cette technique, afin de synthétiser du biodiesel à partir d'huile de chêne. Cette huile de chêne a été extraite par macération du fruit de chêne dans deux solvants : le chloroforme et l'éther de pétrole. La quantité d'huile extraite par le chloroforme étant supérieur à celle par l'éther de pétrole, la réaction de transesterification a été effectuée par cette huile. Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de chimie-Département de chimie-Faculté des Mathématiques et Science de la matière. Les paramètres physicochimiques ont été déterminés à savoir : l'indice d'acide, l'indice de réfraction, le potentiel d'hydrogène, l'indice de saponification, l'indice d'ester. L'analyse de ces paramètres selon la disponibilité du matériel dans le laboratoire et leurs comparaisons avec les Normes Européennes (NE) nous a permis de tirer les conclusions suivantes:

- ✚ La densité du biodiesel est plus faible que celle de l'huile.
- ✚ La pureté du biodiesel a été vérifiée par IR.

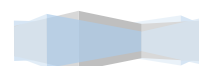
Pour une meilleure comparaison de notre biodiesel avec les NE, il faut vérifier les autres analyses restantes.





# **REFERENCES**

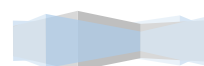
- Balla, B. K. Studies on biodiesels from transformation of vegetable oils for diesel engines. *EduSciTechnol.* **2005**, 15, 1-45.
- Chaib,F.; Khenfer,A. Synthèse de biodiesel par la transestérification des huiles commercialisées Mémoire de Master Académique en Génie des procédés option: Sciences et technique.Univ-Ouargla, **2013**.
- Charef, M .; Yousfi, M. ; Saidi, M.; Stocker, P. Determination of the fatty acid composition of acorn (*Quercus*), *Pistacialentiscus* seeds growing in Algeria. *J. American Oil Chem. Soc.* **2008**, 85, 921-924..
- Charef, M. Contribution à l'étude de la composition chimique et étude des propriétés phytochimiques et nutritionnelles des lipides des fruits de *Pistacialentiscus* et du *Quercus*. Thèse de Doctorat Es Science. Université KASDI Merbeh-Ouargla. **2011**.
- Chibani, A.; Annou, H. Synthèse de biodiesel d'une algue verte. Mémoire de Master Académique en Génie des procédés option: Sciences et technologies.Université KASDI Merbah-Ouargla. **2016**.
- Damien, A. La biomasse énergie (définition, ressource, usage). Edit. Dunot. **2008**.
- Demirbas, A. biofuels. *Green Energy and Technology*.Edit. Springer. **2009**, 45-85.
- Demirbas, A. biorefineries. *Green Energy and Technology*.Edit. Springer. **2010**.
- Fitta, F., Synthèse du biodiesel par transesterification des huiles de friture usées (HFU). Mémoire de Master Académique en Génie des procédés option: Sciences et technologies. Université KASDI Merbah-Ouargla. **2017**.
- Lakehal,.B.,Fadji,.A. Synthèse de biocarburant à base d'huile végétale de chêne. Mémoire de Master Académique en Génie des procédés option: Sciences et technique. Université KASDI Merbah-Ouargla. **2015**.
- Leoneti, A. B; Aragão, V.;Leoniti,S. Valle-Walter-Borges de Oliveira. *Renew. Energy.* **2012**, 45, 138.
- Meziane, S. ;Mameri, S. Study of acorn oils from two oak varieties (*Quercus ilex* and *Quercussuber*). *Sciences des Aliments.* **2005**, 25(3), 238-248.
- Schulz, H. Short history and present trends of FT synthesis. *Appl. Catal. A General.* **1999**, 186, 1-16.
- Spath,P. L., Mann, M. K. life cycle assessment of hydrogen production via natural gaz steam reforming. **2000**, TP-570-27637, November. National renewableenergyLaboratory, Golden, CO.



## REFERENCES

---

- Zaoui- DjelloulDaouadji, M. Thèse de Doctorat Es Science. Université Abou Bekr BELKAID- Tlemcen. **2016.**





**The aim of this work is the production of biofuel from the fruit of oak (*Quercus ilex*).**

**The first part of this work consists of the extraction by maceration of these fruits by using two solvents: Chloroform and petroleum ether. The results obtained show that the oil yield obtained by chloroform is higher than the one obtained by ether.**

**The second part of the study concerns the transesterification of the oil extracted by chloroform into biofuel. The physicochemical properties of oil and biofuel were measured and compared with European standards.**

**Keywords: Biodiesel, Biofuel, Biomass, Oak.**

### **Résumé**

**L'intérêt de ce travail est la production de biodiesel à partir du fruit de chêne (*Quercus ilex*).**

**La première étape a été consacrée à l'extraction de l'huile de chêne par deux solvants: l'éther de pétrole et le chloroforme. Le rendement de l'huile de chêne extraite par le chloroforme étant supérieur à celui obtenu par l'éther de pétrole, la deuxième étape a consisté en la transformation d'huile extraite par le chloroforme.**

**Les caractéristiques physicochimiques de l'huile de chêne et celles du biodiesel (densité, pH, indice de réfraction...) et comparée avec les normes européennes.**

**Mots- clés: Biocarburants, biodiesel, Biomasse, chêne.**

### **الملخص**

**الهدف من هذا العمل هو إنتاج الوقود الحيوي من ثمرة البلوط (*Quercus ilex*).**

**في مرحلة أولى تم استخلاص زيت ثمرة البلوط بالنقع باستخدام مذيبين: الإيثر البترولي والكلوروفورم. من خلال النتائج المتحصل عليها نلاحظ أن مردود الزيت المستخرج من ثمرة البلوط الطازج أكثر من نظيره المستخرج من ثمرة البلوط الجاف و من خلال هذه النتائج خصصت المرحلة الثانية لعملية الأسترة التبادلية لزيت البلوط الطازج المنقوع في الكلوروفورم .**

**كما تمت دراسة الخصائص الفيزيوكيميائية لزيت البلوط الطازج و الوقود المتحصل عليه (الكثافة، الأس الهيدروجيني، معامل الانكسار.....) و مقارنتها بالمعايير الأوروبية .**

**الكلمات الدالة: البلوط، البيوديزل، الكتلة الحية، الوقود الحيوي.**