

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBÈS

THESE DE DOCTORAT

De 3^{ème} Cycle

Présentée par:

EL AHMAR RADJAA

Spécialité : chimie

Option : Matériaux catalytiques et environnement

Intitulée

***Transestérification hétérogène d'huiles
végétales sur bentonite modifiée***

Soutenue le 30/06/2021 , Devant le jury composé de :

Président : M. BENGHALEM Abderrazak, Pr, Univ. Djilali Liabès SBA

Examineurs : M. BELLEBIA Sohbi, M.C.A. Univ. SBA

M. GHELAMALLAH Madani Pr. Univ. Mostaganem

Directeur de thèse : M. KACIMI Soufi, Pr.Univ. Belhadj Bouchaib AIN-
TEMOUCHENT.

Co-Directeur de thèse : Mme ZIZI Zahia, Pr, Univ. Djilali Liabès SBA

Année universitaire : 2020/2021

REMERCIEMENTS

Si le succès d'un film repose souvent dans le choix des lieux et des acteurs, je pense qu'il en est de même pour celui d'une thèse ou d'un travail de recherche.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Chimie Organique Physique et Macromoléculaire (LCOPM) de la Faculté des Sciences Exactes de l'Université « Djilali LIABES » de Sidi Bel-Abbés, sous la direction du professeur **KACIMI Soufi** ; chez qui j'ai trouvé les bons conseils et qualités scientifiques tout au long de ma formation. Qu'il reçoit ici l'expression de mon profond respect, ma sincère reconnaissance pour son soutien, sa gentillesse, son dévouement et la haute qualité de ses conseils scientifiques. Merci infiniment

Un paragraphe spécial s'imposait pour une personne particulière. Tout au long de ces années, il a été toujours là pour tous ce que j'avais besoin (matériel et caractérisation) et a su trouver les mots pour m'encourager. Il m'a souvent donné le sourire en essayant de me miner le moral pendant des moments difficiles. Il m'est très agréable d'adresser mes remerciements les plus chaleureux à monsieur **Bassou**, pour l'aide irremplaçable qu'il m'a apporté, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je suis très reconnaissante envers **Ms BENGHALEM Abderrezak**, professeur à l'Université Djilali Liabès SBA, directeur de recherche de notre spécialité qui me fait l'honneur de présider le jury de cette thèse ; veuillez trouver, Monsieur, le témoignage de ma plus profonde gratitude.

Mes vifs remerciements vont à **BOUSALEM Smaïn**, Centre Belhadj Bouchaib, Aïn-Témouchent, pour sa précieuse aide et pour avoir accepté d'être examinateur dans ce jury.

Je suis très honorée par la présence dans ce jury de **GHELAMALLAH Madani** professeur à l'université de Mostaganem, qui m'ont fait l'honneur de lire et juger ce travail : qu'il trouve ici toute ma considération et mon respect.

Je remercie beaucoup **BELBIA Sohbi**, Maitre de conférence A, à l'université Djilali Liabès de Sidi Bel Abbès qui a consacré une partie de son précieux temps en acceptant d'examiner ce travail. Je lui exprime mon profond respect et ma gratitude.

Je ne peux pas oublier Monsieur **Charef Harrats**, c'est une personne brillante que j'ai pu rencontrer surtout dans la rédaction de mon article. J'ai été vraiment impressionnée de son talent et de sa qualité de travail, à la fois scientifique et artistique. J'ai particulièrement apprécié son caractère spécial et sa façon « acide » de parler.

Je ne saurais oublier Madame **Zahira BOUYAKOUB**. Je retiens d'elle sa sympathie, sa disponibilité, ses conseils durant nos conversations.

J'exprime ma sincère reconnaissance à Monsieur **A. ADDOU** Ingénieur du Laboratoire Chimie des polymères (LCP) de la Faculté des Sciences et technologie d'Oran pour son aide dans la caractérisation de nos produits.

Les derniers mots seront pour ma famille naturellement ! Le destin m'a gâtée de ce côté et même si cela va la faire rougir, je rends un hommage tout particulier à ma Mère-veilleuse.

Tu as toujours fait de ton mieux pour me donner le meilleur. Grâce à toi j'ai été une enfant heureuse et je suis une jeune femme épanouie.

DEDICACES

Je dédie cette thèse à

A ma très chère maman pour l'affection qu'elle m'a toujours portée,
ses prières et le réconfort moral que j'ai toujours trouvé auprès d'elle.

A mon cher père pour son encouragement et ses prières

A mon frère et sœurs

A mon mari

A mes grands-parents

A ma belle famille

A tous ceux qui me sont chers

SOMMAIRE

Introduction1

Chapitre I : Etat de l'art

A. L'argile

A.I. Définition4

A.II. Terminologie5

A.III. Structure des minéraux argileux6

 A.III.1. La couche tétraédrique6

 A.III.2. La couche octaédrique7

A.IV. Classification des argiles8

 A.IV.1. Critères de classification8

 A.IV.2. les principales familles argileuses9

 A.IV.2.1. Les minéraux phylliteux9

 A.IV.2.2. Les minéraux interstratifiés11

 A.IV.2.3. Les minéraux amorphes12

A.V. Propriétés des minéraux argileux12

 A.V.1. structure en couche avec une dimension de Nanomètre12

 A.V.2. l'anisotropie de la couche ou de particules.....12

 A.V.3 Comportement devant les électrolytes13

 A.V.4. l'existence de plusieurs types de surfaces : basale externe et surfaces de bord et inter couche comme une surface interne.....13

 A.V.5. la facilité de modification de la surface (par adsorptions, l'échange d'ions, ou greffage), Capacité d'échange cationique15

 A.V.6. plasticité, durcissement au séchage ou la cuisson, ce qui s'applique à la plupart des minéraux argileux.....16

 A.V.7. absorption d'eau le pouvoir adsorbant.....16

 A.V.8. L'Hydratation et la Théorie de la double couche17

 A.V.9 .Propriétés de gonflement et d'échange19

A.VI. les Smectites20

 A.VI. 1. la Bentonite23

A.VI. 2. La Montmorillonite	25
A.VI.3.Modification de la structure de surface de montmorillonite.....	27

B. Huiles végétales

B.I. Production	31
B.II. Consommation d'huile végétale	32
B.III. Propriété et utilisation	33
B.IV. Méthodes d'extraction des huiles végétales.....	34
B.IV.1. Nettoyage des graines.....	35
B.IV.2.Extraction de l'huile proprement dite.....	36
B.V. Composition des huiles	40
B.V.1.Les triglycérides.....	41
B.V.2 Les acides gras	41
B.VI. Les propriétés de l'huile.....	44
B.VI.1.Acidité (indice d'acidité IA).....	44
B.VI.2.L'indice d'iode	44
B.VI.3. Indice de saponification IS	45
B.VII. Propriétés physiques comparées des huiles, de leurs esters (biodiesel) et du Gazole ..	45
B.VII.1. Viscosité	45
B.VII.2. Le point éclair (PE)	45
B.VII.3. Indice de cétane	46
B.VII.4.Caractéristiques comparées	46
B.VIII. L' Huile de ricin.....	49
B.VIII.1 .Origine.....	49
B.VIII.2. Botanique et agronomie.....	49
B.VIII.3. Propriétés chimiques	50
B.VIII.4. Applications et Utilisation	51
B.VIII.5.Toxicité.....	51
B.VIII.6. Obtention de l'huile.....	52

C. Biocarburants

C.I. Contexte politique, économique et environnemental.....	52
C.II. Les Filières d'énergies	54
C.II.1. Filières de première génération	54
C.II.2.Filières de deuxième génération.....	57
C.II.3. Filière de troisième génération.....	57
C.III. Les avantages et les inconvénients du biocarburant	58
C.III.1. Les avantages du biocarburant	58
C.III.2.Les inconvénients des biocarburants.....	59
C.IV. Le biodiesel.....	59
C.IV. 1. Définition.....	59
C.IV.2. Fonctionnement du moteur.....	61
C.IV.3.Procédé de fabrication	61

Chapitre II : Synthèse de catalyseurs et méthodes de caractérisation

Réactifs de la réaction :

II.1. Les catalyseurs	83
II.1.1 Purification de l'argile	83
II.1.2. Préparation des solutions pontantes	87
II.1.2.1 Solution du Polycation de fer	87
II.1.2.2. Solution du Polycation d'aluminium	88
II.1.2.3 Solution du Polycation d'aluminium-Métal	89
II.1.3 Préparation des argiles pontées	89
II.1.4. Méthodes de caractérisation	90
II.1.4.1 Composition chimique par MEB-EDS	91
II.1.4.2 Diffractométrie de rayons x	92
II.1.4.3 Spectroscopie IR	94
II.1.4.4 La surface spécifique.....	96
II.1.4.5 Mesure de la capacité d'échange cationique (CEC).....	98
II.1.4.6 Les analyses thermiques différentielles et la thermogravimétrie.....	99
II.2. L'huile	99
II.2.1.caractérisation d'huile	99
II.2.1.1. La chromatographie liquide à haute performance (HPLC)	99
II.2.1.2.Spectroscopie UV- visible.....	100
II.2.2. Détermination des caractéristiques physico-chimiques	101
II.2.2.1 Indice d'acidité	101
II.2.2.2.Indice de saponification	102
II.2.3. Détermination des propriétés physicochimiques de l'huile et de l'EEHV .	102
II.2.3.1. Densité.....	102
II.2.3.2. Viscosité Cinématique.....	103
II.2.3.3.Point éclair	104
II.2.3.4. Point d'écoulement	105
II.2.3.5.Indice de cétane	107

Chapitre III : Caractérisations physicochimiques

III.1. Caractérisation des huiles	109
III.1.Composition chimique	109
III.1.1 Spectroscopie IR	109
III.1.2 Spectroscopie UV-visible	110
III.1.3 composition chimique en acide gras	111
III.2.Caractéristiques physico-chimique de l'huile	112
III.2.1. Densimétrie.....	112
III.2.2. L'indice d'acidité et la teneur en eau	112
III.2.3. Indice de saponification.....	112
III.2.4. L'indice d'iode	113
III.2. Caractérisation des catalyseurs	114
III.2.1. Spectroscopie Infrarouge FTIR	114
III.2.1.1 : Spectroscopie IR pour argile brute	114

III.2.1.2 : Spectroscopie IR pour argile sodée	116
III.2.1.3 : Spectroscopie IR pour argile dopé par AL et Fe	117
III.2.1.4 : Spectroscopie IR pour argile dopé par le système bimétallique.....	117
III.2.2. Diffractométrie de rayons X.....	119
III.2.2.1. Argile brute et argile sodée	119
III.2.2.2. Argile modifiée par le poly cation de fer	121
III.2.2.3. Argile modifiée par l'Aluminium	124
III.2.2.4. Argile modifiée par le système mixe (AL-M ^{+x})	125
III.2.3. Composition chimique par MEB-EDS	127
III.2.3. 1. MMT-Fe.....	128
III.2.3.2. MMT-AL	129
III.2.3.3. MMT-AL-Co	130
III.2.3.4. MMT-AL-NI	131
III.2.4. Caractérisation texturale.....	132
III.2.4.1. Surface spécifique	132
III.2.4.2. Porosité	135
III.2.5. Détermination de la capacité d'échanges cationiques (CEC).....	139
III.2.5.1. Détermination de λ_{max}	140
III.2.5.2. La courbe d'étalonnage.....	140
III.2.6. Analyse thermogravimétrique (ATD/ATG).....	142
III.2.7. Mesure de l'acidité	144

Chapitre IV : Transestérification des huiles en présence d'éthanol production des EEHV

IV.1. Paramètre de la réaction.....	151
IV.1.1. Influence du rapport molaire éthanol/huile	151
IV.1.2. Influence de la quantité du catalyseur	153
IV.1.3. Le temps de la réaction	154
IV.1.4. Influence de la température.....	155
IV.1.5. La Réutilisation du catalyseur	157
IV. 1.6. La réactivité.....	158
IV.2. Calculs des paramètres cinétiques.....	160
IV.2.1. Calculs des constantes de vitesse	167
IV.2.2. Détermination de l'énergie d'activation de la réaction.....	167
IV.2.3. Mécanisme de la transestérification hétérogène catalysée par une base..	169

Chapitre V : Séparation, collecte et caractérisation des EEHV

V.1. Les différentes étapes de production de biodiesel	174
V.1.1 Etape de mélange des réactifs	174
V.1.2 Etape de réaction.....	175
V.1.3 Etape de décantation	175
V.1.4 Etape de lavage	176
V.1.5 Etape de séchage	176

V.1.6 Neutralisation du glycérol.....	176
V.2. Propriétés physico chimiques de biodiesel et leur comparaison avec le pétrodiesel	177
V.2.1. La densité	179
V.2.2. La viscosité	180
V.2.3. L'indice de cétane	180
V.2.3. Le point flash.....	180
V.3. Comparaison énergétique.....	180
V.3. L'utilisation du biodiesel.....	181
V.4. Le cycle de vie de biodiesel.....	187
<i>Conclusio générale</i>	192

Liste des tableaux

Tableau.I.1. Classification des argiles

Tableau.I.2. Capacité d'échange de cations (C.E.C) et surface spécifique de Quelques argiles

Tableau.I.3. Principales acides gras

Tableau.I.4. Propriétés physiques comparées entre les huiles, leurs esters correspondants et du gazole

Tableau.I.5. Caractéristiques physicochimiques de l'huile de ricin

Tableau.I.6. Influence de la nature du catalyseur sur les constantes de vitesse

Tableau.II.1. Caractérisation de polymère d'Aluminium

Tableau.II.2. Types de viscosimètres à utiliser

Tableau III.1 : Les principales fonctions d'huile du ricin

Tableau III.2 : La composition en acides gras des huiles végétales

Tableau III.3 : Caractéristiques physicochimiques de l'huile de ricin

Tableau.III.4. Bandes caractéristiques d'une bentonite brute

Tableau III.5 : Résultats de l'analyse par DRX

Tableau III.6 : résultats de l'analyse par DRX pour bentonite purifiée

Tableau.III.7. Caractéristiques de la solution pontante à base de Fer.

Tableau.III.8. L'espace basal de différents mélanges MMT-Al-M(x %)

Tableau III.9. Composition chimique de l'argile brute et sodée (Maghnia)

Tableau.III.10. Composition en élément métallique de MMT-Fe

Tableau.III.11. Composition en élément chimique de MMT-Al

Tableau III.12. Composition en élément chimique de MMT-Al-Co

Tableau III.13. Composition en élément chimique de MMT-Al-Ni

Tableau. III.14. les paramètres texturales par adsorption de l'Azote de la bentonite brut, purifié et modifié

Tableau.III.15. La densité optique en fonction de la longueur d'onde (λ)

Tableau .III.16. La densité optique en fonction de concentration

Tableau .III.17. La capacité d'échange cationique (CEC) des différents matériaux étudiés

Tableau.III.18. pH des matériaux étudiés (Brute, MMT-Na), MMT-Fe, MMT-Al, MMT-Al-Ni et MMT-Al-Co).

Tableau .IV.1. Les constantes cinétiques de disparition des Triglycérides à différentes températures (rapport molaire huile/alcool ; 1/15, masse du catalyseur ; 7.5 %, temps de réaction ; 240 minutes).

Tableau.IV. 2. Les constantes cinétiques de disparition des Triglycérides à différentes températures (rapport molaire huile/alcool ; 1/15, masse du catalyseur ; 7.5 %, temps de réaction ; 240 minutes).

Tableau.V.1. Les principales fonctions de biodiesel

Tableau.V.2. propriétés de l'huile du ricin, leur biodiesel et le diesel fossile

Tableau V.3. : Avantages et contraintes liées à l'utilisation de Biodiesel dans les moteurs

Tableau. V.4. Comparaison entre l'essence, diesel et le biodiesel

Liste des figures

- Figure.1.1.** Représentation schématique d'un empilement de feuillets. L/e est le facteur de forme du feuillet
- Figure. I.2.** Diagramme montrant (A) une couche minérale d'argile; (B) une particule, composée de couches empilées; la translation et la déformation de la couche peuvent donner naissance à un pore lenticulaire; (C) un agrégat, montrant un espace intercouche et un espace interparticulaire
- Figure I.3.** (a) Tetrahedron $[TO_4]$; (b) tetrahedral sheet. O_a and O_b refer to apical and basal oxygen atoms, respectively. a and b refer to unit-cell parameters
- Figure I.3.** (a) Tetrahedron $[TO_4]$; (b) tetrahedral sheet. O_a and O_b refer to apical and basal oxygen atoms, respectively. a and b refer to unit-cell parameters
- Figure.I.4.** (a) Ooct(OH, F, Cl) orientation in cis-octahedron and trans-octahedron; (b) location of cis- and trans-sites in the octahedral sheet. Ooct and O_a refer to apical and basal oxygen atoms, respectively. a and oct refer to unit cell parameters.
- Figure I.5.** Réseau hexagonale d'un feuillet
- Figure. 1.6.** Régulièrement, au hasard des phyllosilicates interstratifiés. A et B sont des couches avec périodicité différente
- Figure I.7.** Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces interfeuillets
- Figure 1.8 :** modification de la surface des argiles
- Figure. 1.10.** Shémantisation de la structure multicouches de l'interface eau-argile.
- Figure.I.11.** Composition d'un feuillet de smectite
- Figure.I.12.** Forme général d'une smectite
- Figure.I.13.** Micrographie de bentonite
- Figure.I.14.** gisement de la montmorillonite
- Figure. I.15.** Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite
- Figure.I.16.** Intercalation et pontage d'une argile
- Figure.I.17.**Exportations d'oléagineux et de produits oléagineux par origine
- Figure.I.18.** Huiles végétales utilisées pour la production de biodiesel
- Figure.I.19.** Etapes de la trituration de graines oléagineuses
- Figure .I.20.** Méthode d'extraction mécanique actuelle (extraction pression)
- Figure .I.21.** Appareillage de pressage à froid
- Figure .I.22. Extraction des huiles par solvant**
- Figure.I.23.** Structure d'un triglycéride. Le glycérol est entouré de rose, les trois acides gras de bleu.
- Figure.I.24.** Composition des huiles en % d'acides gras
- Figure.I.25.** La plante et les grains de ricin
- Figure.I.26.** Contribution de chaque secteur dans la production énergétique mondiale
- Figure.I.27.** La fermentation éthanolique
- Figure.I.27.** Les filière biocarburants de première génération
- Figure.I.28.** La fermentation méthanique ou méthanisation
- Figure.I.29.** Cycle de biodiesel

Figure.I.30. L'espace de remplissage de modèle de linoléate de méthyle, ou l'ester méthylique d'acide linoléique, un ester de méthyle commun produit à partir de soja ou l'huile de canola et de méthanol

Figure.I.31. Les étapes de production de biodiesel

Figure .I.32. La réaction de transesterification

Figure .I.33. Réactions successives de la transestérification.

Figure.I.34. le mécanisme de la transesterification en catalyse basique

Figure.I.35. Marché du glycérol, pourcentages et utilisations industrielles

Figure II.1. Composition d'un feuillet de montmorillonite

Figure.II.2. $[\text{Fe}(\text{OH})_x]^{3-X} + \text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$ structure de polymère de fer

Figure II.3. Pillarisation de la montmorillonite par l'Aluminium

Figure II.4. Les étapes de pontage

Figure.II.5. Appareillage de MEB-EDS (IROX SH 4000M)

Figure II.6 : Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d

Figure .II.7. Diffractomètre des Rayons X. modèle Bruker D8-Advance

Figure.II.8. Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Bruker Alpha Université d'Oran

Figure.II.9. Adsorption de l'Azote (l'isotherme de BET).

Figure.II.10. Appareillage de BET (Micrometrics ASAP 2000)

Figure.II.11. Lecture de l'échelle de l'aéromètre

Figure II.12. Figure .1 : Viscosimètre Cannon –Fenske Opaque, Figure 2. Viscosimètre BS/Tube pour les liquides transparents , Figure 3. Viscosimètre Ubbelohde pour les liquides transparents

Figure II.13. Viscosimètre Cannon –Fenske Opaque

Figure.II.14. Appareil Pensky Martens en vase clos.

Figure.II.15. Schéma de montage du vase et son couvercle pour test de point d'éclair Pensky Martens

Figure.II.16. Appareil de test du point d'écoulement

Figure.III.1 : Spectre infrarouge de l'huile de ricin.

Figure.III.2 : spectre UV de l'huile de ricin.

Figure.III.3 spectre infrarouge de la bentonite brute.

Figure.III.4 : spectre infrarouge d'une argile traitée sodée.

Figure.III.5. Les spectres infrarouges des argiles ; brute, MMT-Na, MMT-Fe et MMT-Al

Figure.III. 6. Les spectres infrarouges des argiles pontées ; MMT-Al, MMT-Al-Ni et MMT-Al-Co.

Figure III .7. Spectre DRX d'argile brute

Figure III .8 : Spectre DRX d'argile purifiée

Figure III.9. Raies $d_{(001)}$ des diffractogrammes de différentes argiles pontées au fer en fonction de rapport molaire.

Figure.III.10. Graphe de superposition de la variation du rapport massique OH/Fe

Figure.III.11. Graphe de superposition de la variation du temps du murissement

Figure.III.12. Les diffractogrammes de la MMT-Brute, Mt-Na, MMT-Al et MMT-Fe.

Figure.III.13. La superposition de diffractogrammes de système MMT-Al-Ni(x%)

Figure.III.14. La superposition de diffractogrammes de système MMT-Al-Co (x%)

Figure.III.15. A/ Image MEB de MMT-Fe B/ Composition chimique par fluorescence X

Figure.III.16. A/ Image MEB de MMT-Al B/ Composition chimique par fluorescence X

Figure III.17. A/ Image MEB de MMT-Al-Co B / Composition chimique par fluorescence X

Figure III.18. A/ Image MEB de MMT-Al-Ni B / Composition chimique par fluorescence X

Figure III.19. Isothermes d'adsorption-désorption de MMT-Fe

Figure III.20. Isothermes d'adsorption-désorption MMT-AL-Ni (10%)

Figure III.21. Isothermes d'adsorption-désorption MMT-Al-Co (10%)

Figure III.22. Distribution des pores par le modèle BJH de MMT-AL

Figure III.23. Schéma montrant l'évolution de la porosité des silicates intercalés au cours de la calcination

Figure III.24. Distribution des pores par le modèle BJH de MMT-Al-Ni (10%)

Figure III.25. Distribution des pores par le modèle BJH de MMT-Al-Co (10%)

Figure.III.26. Courbe de balyage de cobaltihexamine

Figure III.27. Courbe d'étalonnage de cobaltihexamine

Figure.III.28. Courbe des analyses thermogravimétriques des échantillons MMT-Na, MMT-Al, MMT-Fe et MMT-Ni

Figure. IV.1. Schéma de la réaction de transestérification

Figure.IV.2. Effet du rapport molaire sur la conversion de l'ester à $T = 473$ K, vitesse d'agitation de 5000 tr / min, temps ; $t = 5$ heures et masse de catalyseur = 7,5% par rapport la masse d'huile

Figure.IV.3. L'effet de la quantité de catalyseurs sur la conversion des esters.

La figure IV.4. Le taux de conversion en ester en fonction du temps

Figure.IV.5 L'effet de la température sur la transestérification d'huile du ricin

Figure IV.6. L'évolution de la concentration de triglycéride pour différentes températures

Figure IV.7.La réutilisation des catalyseurs

Figure.IV. 8. Réactivité du catalyseur

Figure. IV. 9. Réactivité des catalyseurs à base d'Al à travers leur Cinétiques de conversion

Figure.IV.10. Tracé de $\ln [G]$ en fonction du temps (rapport molaire 1/15, masse de catalyseur 7,5%, temps de réaction ; 240 minutes , $T = 250$ °C).

Figure.IV.11. Tracé de $\ln 1/ [G]$ en fonction du temps (rapport molaire 1/15, masse de catalyseur 7,5%, temps de réaction ; 240 minutes , $T = 250$ °C).

Figure.IV.12. Tracé de $\ln [TG]$ en fonction du temps (rapport molaire 1/15, masse de catalyseur 7,5%, temps de réaction ; 240 minutes , $T = 250$ °C).

Figure.IV.13. Tracé de $1/ [TG]$ en fonction du temps (rapport molaire 1/15, masse de catalyseur 7,5%, temps de réaction ; 240 minutes , $T = 250$ °C).

Figure.IV.14. Tracé linéaire de loi d'Arrhenius

Figure.IV.15. Le mécanisme Eley-Rideal

Figure.IV.16. Mécanisme de la réaction de transestérification d'huile végétale par le méthanol catalysée par une base.

Figure.V.1. Organigramme de la réaction de transesterification

Figure.V.2. La décantation

Figure. V.3. Spectroscopie FTIR du biodiesel

Figure.V.4. Le biodiesel obtenu

FigureV.5. Comparaison énergétique entre le diesel fossile et le biodiesel

FigureV.6. moteur à allumage par compression

FigureV.7. L'admission

FigureV.8. la compression

FigureV.9. la réaction

FigureV.10. l'échappement

Figure.V.11. Cycle de biodiesel

Figure.V. 12. Libération de CO₂ par le pétrole diesel, B20 et le B100

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La découverte des énergies fossiles a considérablement accéléré et amplifié le développement des sociétés. Les estimations des réserves se traduisent par une courbe théorique ; dans l'ensemble, les prévisions s'accordent sur un début de décroissance de la production mondiale de combustibles fossiles entre 2010 et 2050 et un épuisement des réserves ultimes au cours du prochain siècle. Toutefois cette notion de durée de vie des réserves ne tient pas compte des perspectives d'augmentation de la consommation.

La demande d'énergie a connu une croissance exponentielle au XX^{ème} siècle, notamment dans les Pays de l'OCDE. Le pétrole monte toujours sur le trône de la consommation d'énergie avec 51% en 2014. Il en découle Juste après, le secteur le plus consommateur des dérivés pétroliers n'est autre que le transport avec 50% en 2002 contre 42% en 1973 (Berna, 2009).

Le réchauffement climatique dû aux émissions de gaz à effet de serre, la raréfaction d'une part des sources énergétiques, la diversification des sources d'approvisionnements d'autre part, a suscité et suscite l'intérêt aussi bien des décideurs politiques que les chercheurs et les scientifiques du monde entier. Ainsi, les pays européens ont mis en place des spécifications pour les carburants. Ils ont tenté la réduction des émissions de polluants des véhicules routiers (monoxyde de carbone, hydrocarbures imbrûlés). La réduction de la teneur en soufre à 50 ppm dès 2005 et 10 ppm dès 2009 fut un gain environnemental intéressant.

On a donc recours à des énergies de substitution renouvelables, non seulement en prévision de l'épuisement du pétrole, mais aussi pour diminuer la dépendance des pays au pétrole et éviter les conséquences de tensions économiques et politiques avec les pays producteurs (chocs pétroliers 1973 et 1981).

Les énergies renouvelables reposent particulièrement sur les bioénergies, en effet, la biomasse énergétique est la partie de la biomasse utilisée ou utilisable comme source d'énergie ; soit directement par combustion (exemple : bois-énergie), soit indirectement après méthanisation (biogaz) ou de nouvelles transformations chimiques (agrocarburant). La biomasse peut être toute matière organique d'origine végétale (microalgues incluses), animale, bactérienne ou fongique (champignons).

Avec ce satané pétrole, il serait peut-être temps de considérer les biocarburants à leur juste valeur, celle d'un véritable substitut aux hydrocarbures minéraux.

« L'usage des huiles végétales comme carburant automobile est aujourd'hui insignifiant. Mais à l'avenir, ces huiles pourraient devenir aussi importantes que le pétrole ou le charbon aujourd'hui » Rudolf DIESEL, en 1912.

Dans ce travail, on va principalement s'intéresser aux énergies venant d'huiles végétales, en particulier les esters, communément appelés BIODIESEL.

Ce doit être le postulat de départ, tel qu'il l'était pour Rudolf Diesel, les biocarburants ne sont pas de simples additifs pour écologiser les carburants pétroliers, mais ils peuvent les remplacer qualitativement.

Le biodiesel est un mélange d'esters d'acide gras obtenus à partir des huiles végétales ou de graisses animales par transestérification. La réaction de transestérification des huiles est réalisée de façon usuelle avec le méthanol ou de l'éthanol en présence de catalyseurs homogènes basiques enzymatiques et hétérogènes.

L'Algérie a une potentialité végétale non utilisée qui peut servir à produire différentes huiles dont les consommables peuvent être destinées à la production de biodiesels. A cet effet, les végétaux candidats sont nombreux tels que le ricin, le tournesol, les cactus (figue de barbarie en particulier), les algues et micro-algues marines.

Le procédé homogène est le plus utilisé pour produire des EMHV (Esters Méthyliques d'Huiles Végétales). La production courante industrielle du biodiesel est effectuée par la transestérification alcali-catalysée homogène d'huiles végétales avec du méthanol, utilisant NaOH, KOH ou CH_3OK comme catalyseur. Les problèmes associés à ce processus homogène (alcalin catalysé) sont les réactions compétitives la saponification qui forme le savon et la réaction d'hydrolyse des acides gras libres, tout ceci réduit le rendement de biodiesel (R.C.Ehiri, 2014). Ceci d'une part, d'autre part, les catalyseurs acides homogènes sont corrosifs à l'équipement.

Etant donné l'importance croissante du biodiesel, il était justifié d'étudier la production de ce biocarburant par transestérification des huiles végétales par catalyse hétérogène en conditions douces de température et de pression. L'objectif est de contribuer au développement d'une voie de production « verte », en particulier si le réactif « alcool » est aussi issu d'agro-ressources comme l'éthanol en plus si le catalyseur utilisé soit à base naturelle aussi comme les catalyseurs solides, qui sont utilisés pour surmonter ces problèmes, parce qu'ils sont non corrosifs, non-toxiques et facilement séparables pour le recyclage.

L'objectif principal de ces travaux a consisté en recherche de catalyseurs verts capables de catalyser la réaction de transestérification dans les conditions optimales.

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires.

L'argile à pilier (l'argile pontée) représente une nouvelle famille des matériaux qui ont trouvé une large gamme d'application potentielle dans la catalyse, l'adsorption et le processus de séparation. L'utilisation d'argile pontée a reçu une attention considérable. Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations métalliques simples ou mixtes dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement interfoliaire.

Ce manuscrit comportera les chapitres suivants :

- Le (chapitre **I**) Une étude bibliographique étudiant en trois volets ; d'abord les argiles et leurs propriétés catalytiques, ensuite les huiles végétales et leurs caractérisations et les critères de choix pour être une matière première. Enfin, l'étude de biocarburant comme une énergie substitutionnelle de carburant fossile ainsi que les différents procédés de synthèse en spécifiant la transestérification.
- Le (chapitre **II**) englobe la préparation d'une série de catalyseurs solides et les différentes techniques de caractérisation textuelles des solides préparés.
- Le (chapitre **III**) Les résultats de caractérisations des catalyseurs et de l'huile de ricin seront exposés et discutés.
- Le (chapitre **IV**) traite le protocole expérimental de la transestérification de l'huile de ricin par l'éthanol ainsi que l'étude de la variation des différents paramètres qui influent sur la synthèse du biodiesel en testant l'efficacité des catalyseurs préparés leur cinétique et leurs mécanismes réactionnels.
- Le (chapitre **V**) regroupe une étude comparative entre les propriétés de biodiesel et le diesel fossile. Une étude a été réalisée pour estimer la qualité et l'efficacité du biodiesel obtenu selon les normes Américain (ASTM) et l'Européen (DIN) sont regroupées.

Ce manuscrit est terminé par une conclusion générale, synthèse des résultats obtenus.

A. L'argile :

Partant du fait que l'être humain avait été créé initialement **d'argile**, en effet, Dieu, le tout puissant, avait utilisé l'argile comme matière première de constitution du corps humain du premier être 'Adem'.

Depuis l'antiquité, l'être humain avait considéré l'argile comme matière première indissociable de la vie, en raison des diverses propriétés, sa très grande résistance aux conditions atmosphériques, ainsi que la facilité d'accès à ces gisement (Kateb, 2004)

Les auteurs estiment que les argiles et les minéraux argileux, soit en tant que tels ou après modification, sera reconnues comme des matières du 21ème siècle parce qu'ils sont abondantes, inexpressives et non nocives pour l'environnement.

L'argile est utilisée par l'homme depuis l'antiquité. En effet, elle a été appliquée dans la synthèse des biomolécules donc elle est devenue comme une origine devie sur la terre.

L'argile est également devenue indispensable dans la moderne civilisation, elle entre dans la synthèse de nombreux types de céramique, comme le Porcelaine, briques, et comme un constituant dans les matières plastiques, peintures, papier et les produits cosmétiques.

L'argile est non polluante au contraire elle peut être utilisée comme un agent dépolluant dans les nouvelles techniques de dépollution. (Bergaya et al., 2006)

Les roches argileuses contiennent au moins 50 % de minéraux silico-alumineux. Souvent plusieurs minéraux argileux différents sont associés dans un gisement, auxquels viennent s'ajouter d'autres minéraux non argileux très divers selon la sédimentation de la roche : sable (quartz) et silicates (feldspath, mica), calcaire et autres carbonates, oxydes et hydroxydes, sels solubles, matériaux ferrifères et matériaux organiques. Du fait de leur imperméabilité, elles jouent un grand rôle dans les circulations et accumulations de fluides (eau, pétrole, gaz) (Plumelle, 2002).

A. I/ Définition :

Le mot argile provient du grec "argilos" dérivant de "argos" qui veut dire blanc, ou du latin "argilla", il semble que ce soit la couleur du matériau utilisé en céramique qui ait conduit les anciens à lui donner ce nom. (Caillère et al., 1982). Le mot argile désigne deux notions dans le jargon géologique : une particule et un minéral.

- **Particule** : C'est une particule dont la dimension est inférieure à 4 micromètres et ce, quelle que soit sa nature minéralogique.
- **Minéral**

L'argile est un minéral (plus exactement une famille de minéraux) de la famille des silicates, plus précisément des phyllosilicates (silicates en feuillets). Leur structure est identifiable par étude aux rayons X ; elle se caractérise par la superposition de feuillets composés de couches tétraédriques ou octaédriques. Dans l'espace entre les feuillets, ou espace interfoliaire, se placent divers cations comme K, Na, Ca. L'argile est généralement issue de l'altération par l'eau des autres silicates (sauf le quartz). C'est pour cette raison qu'on le trouve systématiquement dans les sols et les formations superficielles. C'est un minéral détritique ultrafin, on le trouve aussi très fréquemment dans les roches sédimentaires mélangé à un autre minéral comme la calcite il formera de la marne. Si l'argile est seule présente on désignera la roche sous le nom d'argilite.

A. II/ Terminologie :

La cellule de base (unitcell, en anglais) des minéraux argileux est appelée cristallite. Elle est constituée d'un feuillet (layer), il définit la nature minéralogique, le type d'argile et les propriétés physico-chimiques. La superposition des feuillets laissant entre eux un espace appelé espace interfoliaire (interlayer). Les épaisseurs des feuillets sont de l'ordre du nanomètre avec des écartements, selon l'état d'hydratation, de 7 à 20 Å.

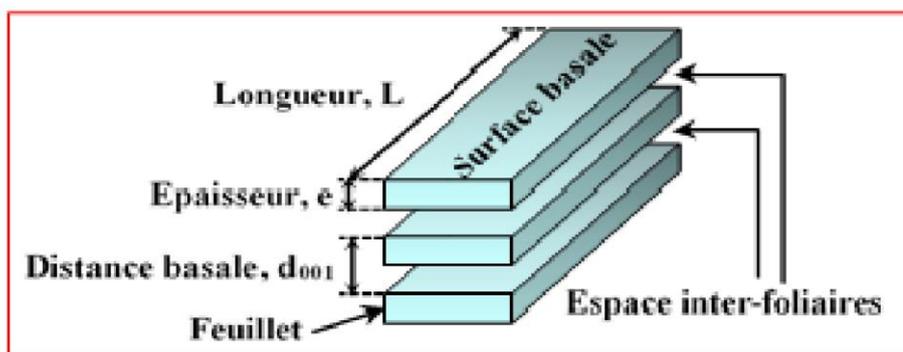


Figure.1.1. Représentation schématique d'un empilement de feuillets. L/e est le facteur de forme du feuillet

Chaque feuillet est lui-même formé de la superposition de deux ou trois couches (sheets) cristallisées (c'est-à-dire dans lesquelles les atomes, solides à température ordinaire, sont régulièrement distribués) pour former des particules. L'interfeuillet est constitué de fluide (d'eau) assurant une liaison électrochimique entre les feuillets.

Les interactions entre particules donnent **des agrégats** plus au moins denses selon le nombre des particules et les distances entre-elles. Un agrégat est poreux, en effet l'assemblage aléatoire des particules engendre des pores inter-particulaires. Des agrégats peuvent s'arranger entre pour former des «micro-grains» avec des pores inter-agrégats. (Touret, 1988)

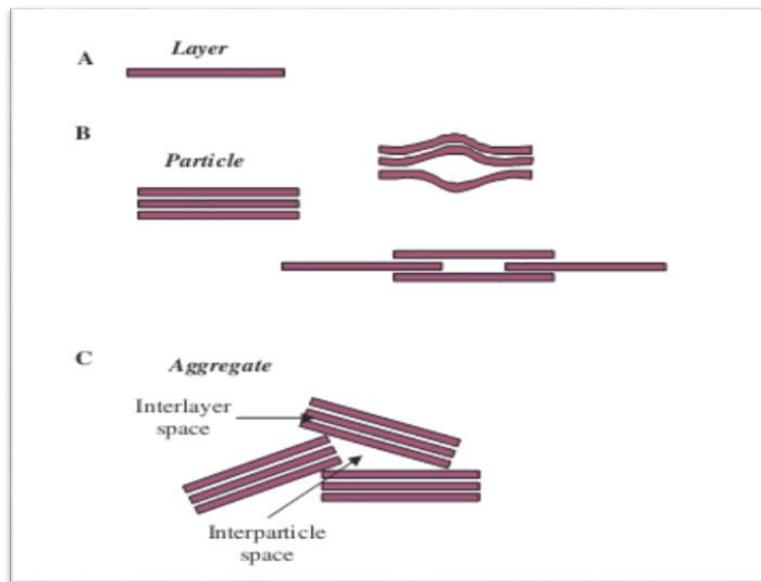


Figure. I.2. Diagramme montrant (A) une couche minérale d'argile; (B) une particule, composée de couches empilées; la translation et la déformation de la couche peuvent donner naissance à un pore lenticulaire; (C) un agrégat, montrant un espace intercouche et un espace interparticulaire

A. III/ Structure des minéraux argileux :

Comme tous les phyllosilicates, les minéraux argileux sont caractérisés par deux feuilles de dimensions coin partage tétraèdres SiO_4 et / ou AlO_4 octaèdres.

A.III.1. La couche tétraédrique : (coordinece 4 Elle est formée par des tétraèdres composés de quatre oxygènes et d'un cation central Si^{4+} (SiO_4)⁴⁻, dominant) et/ou Al^{3+} (AlO_4)⁵⁻, fréquent) et/ou Fe^{3+} (Fe O_4)⁵⁻, occasionnel). Chaque tétraèdre de silice part 3 atomes d'oxygène de ses sommets avec des tétraèdres autre formant un réseau hexagonal à deux dimensions. Le quatrième sommet n'est pas partagée avec un autre

tétraèdre et tous les tétraèdres "point" dans le même sens, c'est à dire l'ensemble des sommets non partagés sont sur le même côté de la feuille.

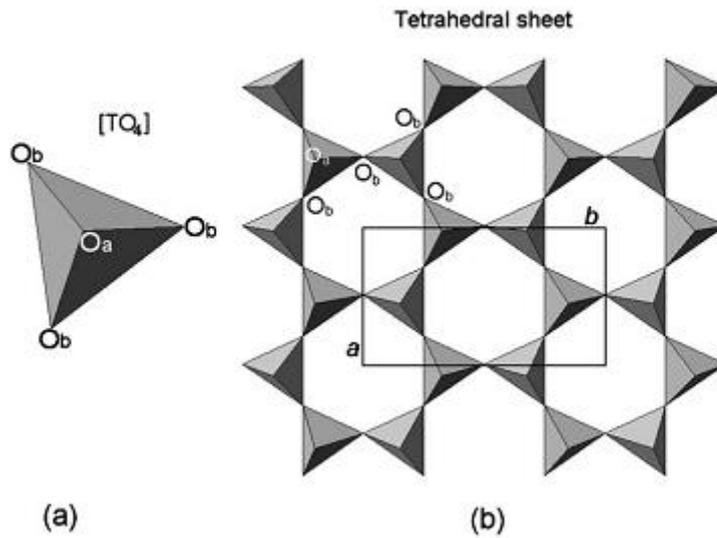


Figure I.3. (a) Tetrahedron [TO₄] ; (b) tetrahedral sheet. O_a and O_b refer to apical and basal oxygen atoms, respectively. a and b refer to unit-cell parameters

A.III.2. La couche octaédrique : (coordinance 6). Elle est formée par des octaèdres composés de six oxygènes et/ou hydroxyles et d'un cation central généralement Al³⁺ et/ou Fe³⁺ et/ou Mg²⁺ et/ou Fe²⁺. La couche est dite trioctaédrique. Si les cations des octaèdres sont principalement divalents, deux sites sur trois sont occupés ; chaque anion est partagé entre deux octaèdres voisins. La couche est dite dioctaédrique si les sites octaédriques sont occupés par des cations trivalents.

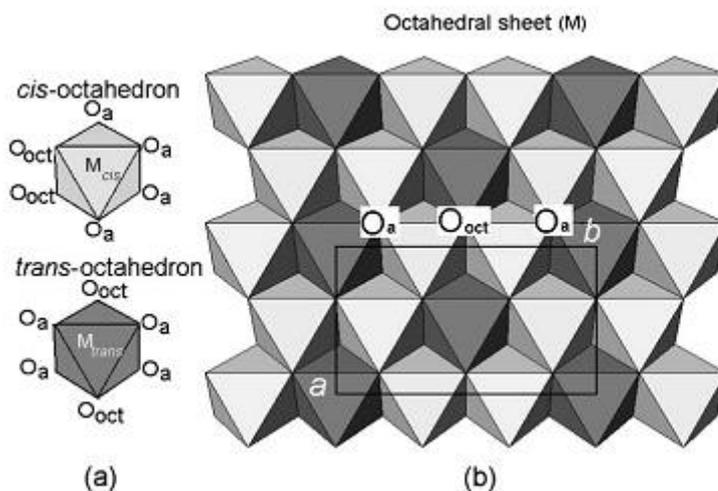


Figure I.4. (a) O_{oct}(OH, F, Cl) orientation in cis-octahedron and trans-octahedron; (b) location of cis- and trans-sites in the octahedral sheet. O_{oct} and O_a refer to apical and basal oxygen atoms, respectively. a and oct refer to unit cell parameters.

Dans les couches tétraédriques les argiles sont toujours liés à des feuilles formées à partir des cations octaédriques petits, tels que l'aluminium ou le magnésium, coordonnés par six atomes d'oxygène. Le sommet non partagée à partir de la couche tétraédrique également faire partie d'un côté de la couche octaédrique, mais un atome d'oxygène supplémentaire est située au-dessus de la fente dans la couche tétraédrique au centre des six tétraèdres. Cet atome d'oxygène est lié à un atome d'hydrogène formant un groupe OH dans la structure de l'argile.

Pour ces deux types de feuillet s, les oxygènes apicaux des tétraèdres sont partagés avec les octaèdres dont ils remplacent les sommets OH.

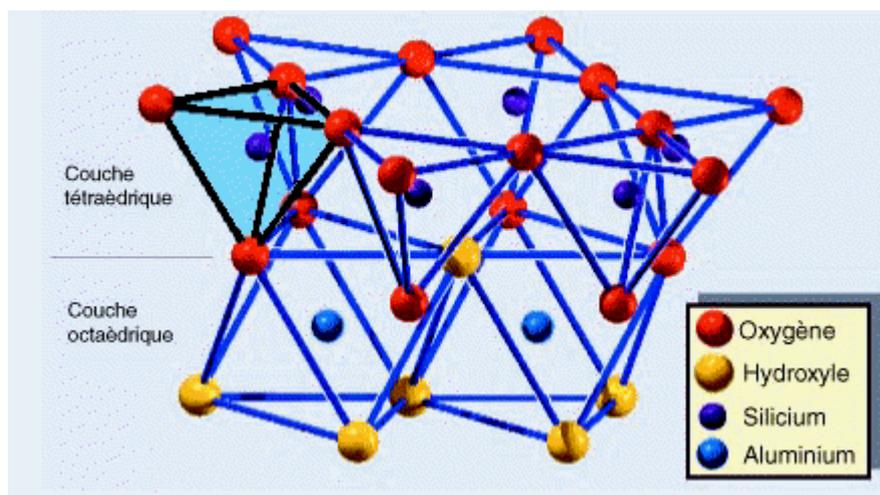


Figure I.5. Réseau hexagonale d'un feuillet

Lorsque la charge électrique des anions de la charpente du feuillet est entièrement compensée par celle des cations en position tétraédrique et octaédrique, la charge du feuillet est nulle l'ensemble composé du feuillet élémentaire et de l'espace interfoliaire, représente l'unité structurale dont l'épaisseur constitue une caractéristique fondamentale du minéral argileux et est appelée distance interfoliaire ou distance basale et elle est notée d_{001} . La valeur de cette distance basale peut être déterminée à partir de la position angulaire de la réflexion basale correspondant au plan réticulaire (001), résolue par la diffraction des rayons X.

A.IV/Classification des argiles :

A.IV.1.Critères de classification :

- ✓ **Nombre de feuillets :** On distingue trois motifs d'association des couches tétraédriques (Te) et octaédriques (Oc) servent de base dans la construction du feuillet des phyllites est celle de Strunz (Giese et al., 2019) :

- (i) **phyllites 1/1 :1** couche d'octaèdres (O) et 1 couche de tétraèdres(T) avec une épaisseur de 7 Å sa formule est : $Si_4 O_{10} (OH)_2 M_{12}^+(OH)_6$, M :cation bivalent ou trivalent.
 - (ii) **phyllites 2/1** ou T.O.T. ; une couche d'octaèdres, insérée entre deux couches de tétraèdres d'épaisseur = 10Å. Sa formule structurale est : $[Si_4 O_{10}(OH)_2] (M_{2-3})^{6+}$
M : cation bivalent ou trivalent.
 - (iii) **phyllites2/1/1 ou T.O.T.O**:un feuillet de type 2/1 avec une couche d'octaèdres supplémentaires, isolée dans l'espace interfoliaire, avec une épaisseur de 14Å, sa formule structurale est : $[Si_4 O_{10} (OH)_2] (M_{2-3})^{6+}Mg_3(OH)_6$, M :cation bivalent ou trivalent.
- ✓ **Substitutions atomiques** : On subdivise les trois catégories précédentes selon le taux de substitution des atomes et leur lieu (Si <-->Al ou Al <--> Mg, Fe : substitution dioctaédrique ou trioctaédrique), et la nature des cations compensateurs.
 - ✓ **Charge globale de feuillet** :
 - ✓ **Espacement des feuillets** :Selon les minéraux, et les constituants qui se logent dans les espaces interfoliaires, ceux-ci présentent des largeurs différentes.

On distingue : **Les minéraux phylliteux, les minéraux fibreux et les minéraux interstratifiés.**

A.IV.2.les principaux familles argileuses :

A.IV.2.1.Les minéraux phylliteux :

Selon les critères précités on a récapitulé tous les familles dans le tableau ci-dessous.

Tableau.I.1. Classification des argiles

Types Minéraux	Distance basale (Å)	Charge x du feuillet par unité $O_{10}(OH)_2$	Espèce inter-feuillet	Groupe de Minéraux	Sous-groupe de Minéraux	Exemples
					Kaolinite ;	Dickite, Halloysite, Kaolinite, Nacrite,

1:1	2 couches T:O	7	≈ 0	Aucune ou H ₂ O	Serpentine – Kaolinite	Diocatédrigue Serpentine Triocatédrigue	Amesite, Berthiérine, Chrysotile, Cronstedtite, Lizardite,
			≈ 0	Aucune	-----	-----	Antigorite, Greenalite
2:1	3 couches T:O:T	9	≈ 0	Aucune	Pyrophyllite - Talc	Pyrophyllite Diocatédrigue	Pyrophyllite
						Talc Triocatédrigue	Talc, Willemseite
		10	$\approx 0,5 - 1$	Cations non hydratés (K, Na)	Micas	Mica Diocatédrigue	Céladonite, Glaucosite, Illite, Muscovite, Paragonite,
						Mica Triocatédrigue	Annite, Biotite, Lepidolite, Phlogopite,
			≈ 2	Cations non hydratés (K, Na)	Micas mous	Micas mous Diocatédrigue	Margarite,
						Micas mous Triocatédrigue	Clintonite,
		10 à 15	$\approx 0,6 - 0,9$	Cations \pm hydratés échangeables (Ca, Na)	Vermiculites	Vermiculites Diocatédrigue	Vermiculites Diocatédrigues
						Vermiculites Triocatédrigue	Vermiculites Triocatédrigues

		10 à 18	$\approx 0,2 - 0,6$	Cations \pm hydratés échangeables (Ca, Na)	Smectites	SmectitesDioc aédrique	Beidelite, Montmorillonite, Nontronite,
						SmectitesTrioc taédrique	Hectorite, Sauconite, Saponite, Stevensite,
En lattes (rubans)	-----	Variabl e	Cations \pm hydratés échangeables	Sepiolite – Palygorskite	Palygorskite		Attapulгите, Palygorskite,
					Sepiolite		Loughlinte, Sepiolite
	-----	Variabl e	Variable	-----	-----		Minnesotaite, Stilpnomelane, Zussmanite,
4 couches T:O:T:O	14	Variabl e	Hydroxydes	Chlorites	Chlorites Dioctaédrique		Donbassite,
					Chlorites Trioctaédrique		Brunsvigite, Chamosite, Clinochlore, Diabanite, Nimite, Pennantite, Ripidolite, Spheridanite, Thuringite

A.IV.2.2. Les minéraux interstratifiés :

Des couches mixtes de phyllosilicates ou silicates lamellaires interstratifiés peuvent être constituées par différents composants. Les minéraux argileux interstratifiés peuvent avoir une structure régulière si les différentes couches sont alternées, le long de la direction dans un motif périodique (par exemple, l'empilement de type générique exemple :

ABABAB ou AABAABAA ou une structure irrégulière ou l'empilement des couches le long de la direction est de type aléatoire (par exemple, BA BAA ou AAABABBAAAAABABA).

A et B sont des couches différentes **Fig. 1.6** interstratification en couches entre 2:1 anhydres avec une périodicité d'environ 1 nm et 2:1 couches hydratés avec une périodicité d'environ 1,4 nm. Séquences régulières sont identifiés par des noms spéciaux (Bergaya et al., 2006).

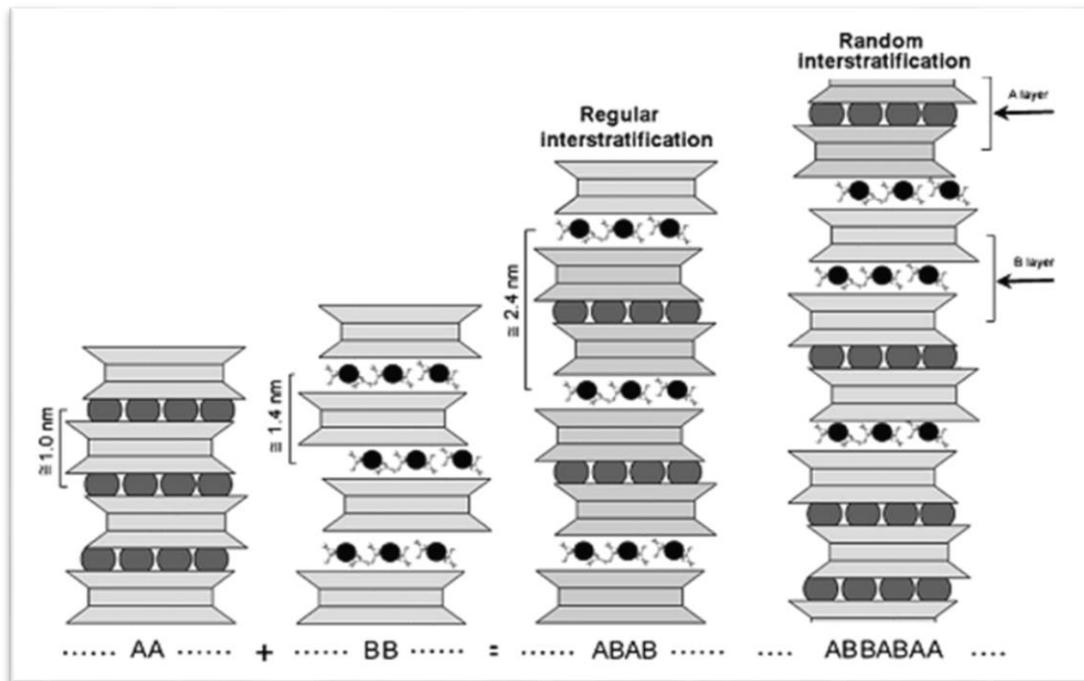


Figure. 1.6. Régulièrement, au hasard des phyllosilicates interstratifiés. A et B sont des couches avec périodicité différente

A.IV.2.3. Les minéraux amorphes

On peut par exemple citer l'imogolite.

A.V/ Propriétés des minéraux argileux :

Les minéraux argileux sont caractérisés par certaines propriétés :

A.V.1. structure en couche avec une dimension de Nanomètre :

L'épaisseur de la couche 1:1 (A) est environ 0,7 nm, et celle de la 2:1 (TOT) est égale à 1 nm, Les propriétés bien particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, la structure en feuillets et la charge négative des particules.

A.V.2. l'anisotropie de la couche ou de particules : Les argiles aux comportements anisotropes (sédimentation) ont été étudiées pour expliquer l'anisotropie plastique qui est induite par l'histoire de chargement. L'étude d'une argile gonflante et les contraintes de gonflement et qui traduisent l'aptitude d'adsorption, déduits les paramètres qui expliquent l'anisotropie des argiles (Karaah, 1991) ;

- la phase vapeur qui constitue une membrane imperméable aux ions
- le potentiel osmotique généré par les charges portés par le matériau
- le potentiel d'adsorption qui rend l'argile comme un gel

A.V.3 Comportement devant les électrolytes :

Lors de leur formation et ultérieurement les particules d'argile sont entourées par de l'eau dans laquelle sont dissous un certain nombre de sels. Ces sels se dissocient en ions qui suivant leur charge électrique vont être attirés sur les bords (positifs) ou sur les faces (négatives) des particules et modifier, par leur présence et leur concentration, les propriétés des matériaux argileux.

Les cations (ions positifs) jouent un rôle beaucoup plus important que les anions car les particules sont surtout chargées négativement ; ils seront donc seuls considérés ici. Les cations attirés à la surface des particules sont entourés d'une coquille d'eau dont l'épaisseur varie en sens inverse de la valence : ils font partie de la double couche. Ils peuvent être remplacés par d'autres cations qui proviennent de la solution électrolytique dans laquelle baignent les particules : ce phénomène de substitution⁶ est mesuré pour un sol argileux par sa capacité d'échange de cations (mesurée en milliéquivalents⁷ pour 100 g de sol sec à pH 7).

La substitution est un phénomène aisément reproductible artificiellement en laboratoire : le remplacement intégral d'un cation par un autre permet de définir une « vitesse d'échange cationique ». Les cations les plus fréquemment rencontrés dans les argiles naturelles sont le calcium : Ca^{2+} , magnésium : Mg^{2+} , hydrogène : H^+ , potassium : K^+ , ammonium : NH_4^+ , sodium Na^+ .

En résumé, la présence de cations et leur échangeabilité modifie le développement du double couche, modifie la texture de l'argile, conditionne l'équilibre « eau-particules » et par conséquent, le comportement mécanique du matériau (Giroud et Bottero, 1972)

A.V.4. l'existence de plusieurs types de surfaces : basale externe et surfaces de bord et inter couche comme une surface interne (Bergaya, 1978) :

Surface des argiles : Deux ions de dimension voisine peuvent être substitués l'un par rapport à l'autre sans qu'il y ait de modification fondamentale de la structure, c'est la substitution isomorphe. Les cations centraux des polyèdres élémentaires assurant la charge nulle du feuillet et peuvent ainsi être substitués par un cation de charge inférieure (substitution de Si^{4+} par un cation trivalent dans les couches tétraédriques et substitutions de cations trivalents par des cations divalents dans la couche octaédrique). Ces substitutions induisent un déficit de charge permanent, faisant de beaucoup d'argiles des espèces stablement chargées négativement. Ces charges sont compensées par l'incorporation de cations au sein de l'interfoliaire de l'argile.

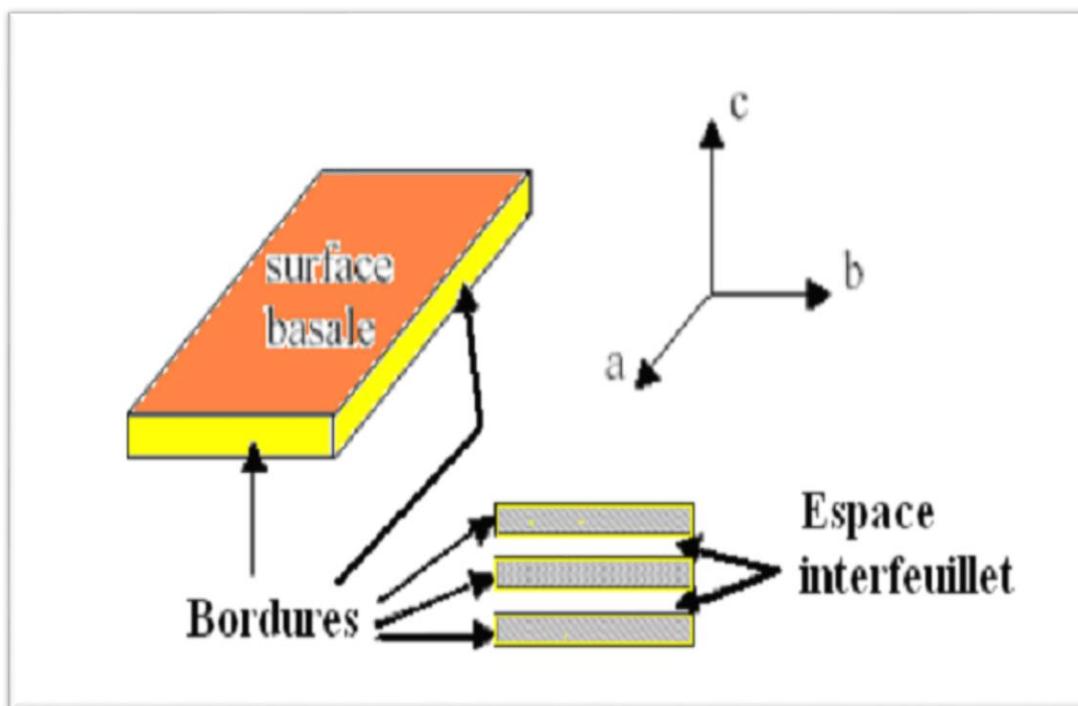


Figure I.7. Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces interfeuillets

Deux cas d'occupation de la couche interfoliaire sont possibles :

- Des cations de fort diamètre (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} ...) non liés entre eux viennent compenser le déficit de charge.
- Des cations sont liés par des forces de Van der Waals-ioniques (liaisons faibles) aux oxygènes des couches tétraédriques

Les groupements OH^- présents en bordure des argiles induisent également une capacité d'échange et d'adsorption d'espèces chargées. Ces groupements hydroxyles sont cependant

dépendant du pH ainsi : **À bas pH**, les hydroxyles de surfaces sont entièrement protonés (OH) l'argile montre une charge de bordure globalement positive. **À haut pH**, les hydroxyles se déprotonent, la surface est globalement négative (O^{2-}). On parle alors ici de charges variables. Ces dernières sont nettement moins importantes que les charges permanentes, mais jouent tout de même un rôle dans la capacité d'échange de l'argile.

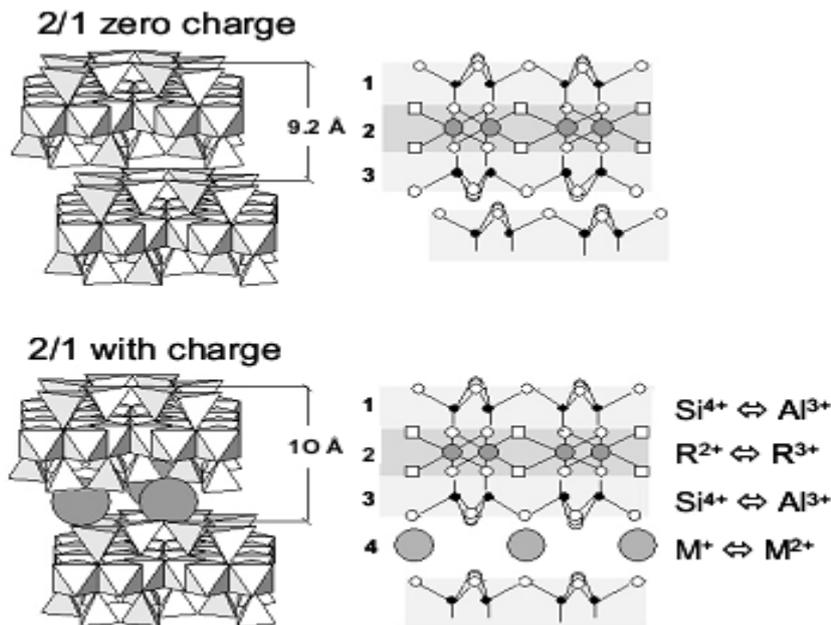


Figure 1.8 : modification de la surface des argiles

A.V.5. la facilité de modification de la surface (par adsorptions, l'échange d'ions, ou greffage), Capacité d'échange cationique :

Il est évident que les liaisons entre les particules de sols formants le minéral argileux sont largement influencées par la magnitude de la charge négative des minéraux (due aux substitutions isomorphiques dans le réseau cristallin), du type de la concentration, et de la distribution des cations disponibles pour équilibrer cette charge. La capacité d'échange représente donc la charge (sous forme de cations attirés à la surface de la particule argileuse) nécessaire pour arriver à l'électro-neutralité. Elle s'exprime en général en milliéquivalents par 100g (meq/100g).

- ❖ **La CEC externe** dépend des nombres de sites de fixation sur les surfaces externes. Pour compenser le déficit des charges aux bordures d'un feuillet ; les valences de silicium et l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'Aluminium et l'oxygène en couche octaédrique d'autres par des molécules d'eau s'introduisent et il y a

apparition de groupe silanol (Si-OH) ou Aluminol (Al-OH) qui en fonction de pH peuvent se fixer ou libérer des protons ces derniers peuvent être échangé par d'autres cations. le nombre et nature de charges de bordures de feuillets seront directement liés au pH.

- ❖ **La CEC interne** reflète le déficit de charges des feuillets 2 :1 ; elle dépend donc des charges permanentes. C'est le mécanisme principal d'échange pour une montmorillonite.

Tableau.I.2. Capacité d'échange de cations (C.E.C) et surface spécifique de Quelques argiles (D'après Lautrin, 1989).

Minerai	Surface spécifique (m²/g)	Capacité d'échange cationique(meq/100g).
Kaolinite	5-20	3-15
Montmorillonite	800	80-150
Illite	40-60	10-40
Chlorite	100-175	10-40

La capacité d'échange cationique de la montmorillonite est la plus importante parmi tous les minerais d'argile en raison de leur substitution isomorphe élevée dans les couches octaédrique et tétraédrique respectivement, qui a comme conséquence d'une insuffisance ionique.

A.V.6. plasticité, durcissement au séchage ou la cuisson, ce qui s'applique à la plupart des minéraux argileux.

Elles forment avec l'eau des solutions colloïdales qui flocculent lorsque les charges de surface des particules sont neutralisées par des ions .Ce phénomène est réversible: les particules retrouvent à l'état dispersé lorsque les ions sont éliminés par rinçage. Les argiles fixent l'eau par adsorption à leur surface et augmentent de volume par gonflement. Elles constituent ainsi une réserve d'eau. L'argile sèche développe une tension de succion importante pour l'eau qui peut s'opposer à celle des racines des plantes.Avec adjonction croissante d'eau, la tension de succion diminue, l'ensemble eau-argile devient plastique, puis visqueux et finalement les particules d'argile se dispersent dans l'eau en formant une solution colloïdale. L'argile imprégnée d'eau qui se dessèche se rétracte et se casse par des fentes de retrait.

A.V.7. absorption d'eau le pouvoir adsorbant

Dispersion dans l'eau et floculation: les particules fines restent en suspension dans l'eau agitée; elles décantent dans l'eau immobile avec une vitesse de chute très faible (Loi de Stokes). En eau salée, elles s'agglomèrent (floculation) et précipitent plus rapidement.

Loi de Stokes : $v = C d^2 \nu$: vitesse de chute, **d**: diamètre de la particule,

C: constante de Stokes dépendant de la différence de densité entre particule et liquide, de la viscosité du liquide et de l'accélération de la pesanteur

Les feuillets d'argile présentent des surfaces chargées négativement. Des ions positifs peuvent donc s'y fixer, ce qui favorise des échanges. Dans l'eau, les molécules, qui sont électriquement neutres, se dissocient en ions chargés positivement, les cations ou négativement, les anions.

Ainsi le Na Cl se dissocie en cations Na^+ et anions Cl^- , la chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se dissocie en cations Ca^{+2} et anions OH^- .

En présence de surfaces présentant des excès de charges électriques, les ions ont tendance à se fixer plus ou moins fortement sur celles qui présentent une charge opposée. On dit qu'ils s'y adsorbent.

Une des caractéristiques des argiles est précisément de présenter des surfaces chargées négativement entre les feuillets. Les cations peuvent donc s'y fixer, la présence de ces ions échangeables entre les feuillets d'argile est importante, en particulier pour l'assimilation de Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ .

Un cation Ca^{2+} prend la place de 2 ions H^+ qui s'associent aux ions OH^- pour former de l'eau. Deux cations K^+ prennent la place d'un cation Ca^{2+} qui s'associe aux ions Cl^- pour former CaCl_2 , un sel soluble qui peut être entraîné par l'eau.

A.V.8.L'Hydratation et la Théorie de la double couche

Les molécules d'eau sont polaires : la charge positive du dipôle de ces molécules est attirée par les charges superficielles négatives des particules d'argile. Une première couche monomoléculaire d'eau est ainsi fixée sur leur surface. Les « extrémités négatives » des molécules d'eau de cette première couche peuvent, à leur tour, attirer une seconde couche de molécules d'eau orientée, et ainsi de suite. D'après (Israelachviri, 2011), la distribution des cations à la surface des particules argileuses, pour rétablir l'électroneutralité au voisinage de celle-ci, est modélisée par **la théorie de la double couche**.

Parmi les modèles les plus connus pour expliquer les interactions entre la surface des argiles, les cations interfoliaires, l'eau adsorbée et les solutions externes on cite le modèle de Stern (Bouana, et al., 2010, Israelachvili, 1991). La suspension argileuse est constituée de deux couches, la première formée par des cations immobiles liés à la surface (négative), appelée couche compacte ou de Stern, et la deuxième est une couche de cations mobiles (positive) au voisinage de la surface appelée couche diffuse (**Fig.I.9**) d'où la notion de la double couche.

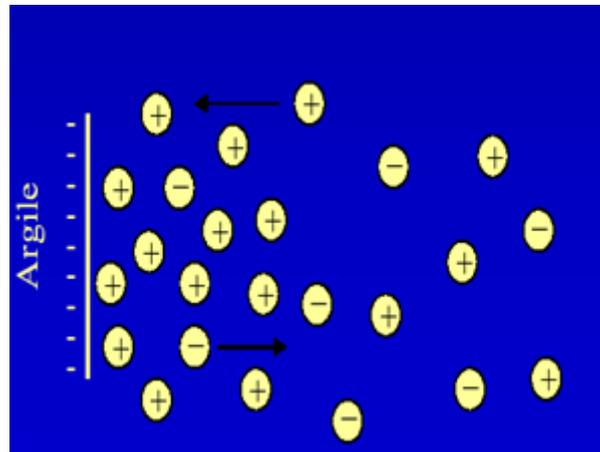


Figure.I.9. Double couche diffuse

La barrière entre les deux couches est appelée plan d'Helmholtz ou plan de cisaillement (Jolivet, 1994). La concentration en ions positifs est donc importante au voisinage de la surface de la particule et décroît progressivement lorsqu'on s'éloigne de celle-ci. Au voisinage de la surface, il y a également un déficit en anions repoussés de la surface par les forces électrostatiques (Bouana, 2012). Un potentiel électrique est créé par la différence de concentration entre anions et cations, il est influencé par la distance à la surface de la particule. On atteint une situation d'équilibre dans laquelle il existe une zone limitée mais diffuse dans laquelle la concentration en cation diminue avec la distance jusqu'à ce que la concentration sera égale à celle de la solution.

Bien entendu, ces phénomènes liés à l'eau, en particulier l'épaisseur de la « double couche » dépendent de la teneur en eau de l'argile (Giroud et Bottero, 1972)

Le potentiel électrique vaut Ψ_0 à la surface de la particule et décroît linéairement dans la couche de Stern. Expérimentalement, la valeur du potentiel au plan d'Helmholtz est le potentiel ζ (potentiel Zêta), c'est la seule valeur mesurable (zêtamètre) en appliquant la théorie de Gouy Chapman à partir de l'équation (I-1) :

$$\Psi_x = \zeta \exp [-\kappa(x)] \quad \text{Eq (I-1)}$$

Avec :

Ψ_x : Valeur du potentiel à une distance x du plan d'Helmutz

ζ : Valeur du potentiel au plan d'Helmutz correspond au potentiel zéta

κ^{-1} : Epaisseur de la double couche électrique ou longueur de Debye

Dans la littérature (Luckham et Rossi ,1999), ce potentiel électrique est lié au plan de glissement (**Fig. 1.10**). Lorsque la particule bouge dans le milieu (sous l'influence d'un flux provoqué ou du mouvement Brownien), on considère que la structure de la couche de Stern restera stable. On mesure le potentiel zéta au niveau du plan de glissement que les particules interagissent réellement entre elles, du point de vue pratique, c'est au ce potentiel qu'on s'intéresse le plus (coulomb/m²).

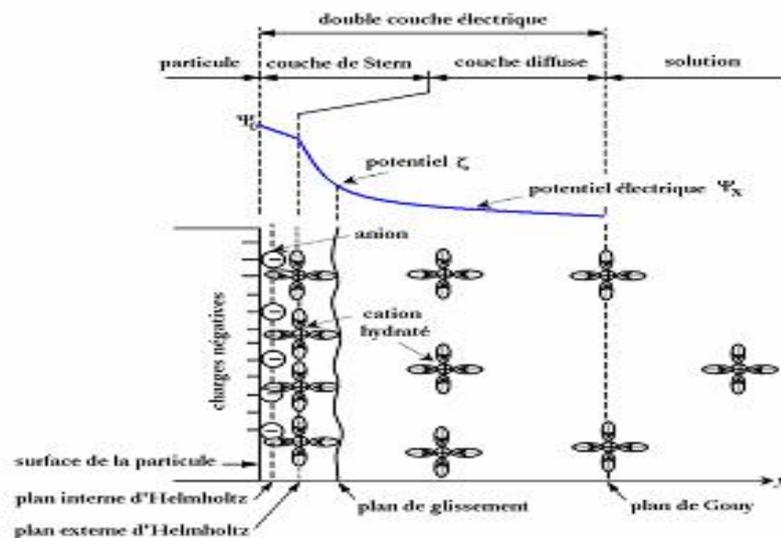


Figure. 1.10. Schématisation de la structure multicouche de l'interface eau-argile.

La double couche électrique et l'évolution du potentiel électrique en fonction de la distance à la particule suivant (Güven et Pollastro, 1992)

A.V.9 .Propriétés de gonflement et d'échange :

Certaines argiles présentent la capacité d'augmenter leurs espaces interfoliaire. Cette propriété provient de l'incorporation de cations hydratés (Na, Ca, etc.) permettant de compenser les déficits de charges permanents. Ce phénomène n'existe plus si la charge de l'argile est trop forte (ex : micas : charge totale de l'argile de -1 parfaitement contrebalancé par les cations déshydratés (K)) ou nulle (ex : pyrophyllite, talc : charge totale de l'argile de 0,

aucun cation interfoliaire). Les espèces expansibles sont celles dont la charge varie de 0.3 à 0.8 ce qui comprend la sous-classe des Sméctites ainsi que les Vermiculites. C'est l'eau incorporée via les cations hydratés qui permet le gonflement de l'édifice cristallin. Le gonflement est d'autant plus important que l'humidité est élevée. . A un état parfaitement sec, une sméctite n'aura aucune molécule d'eau, la distance feuillet + interfolaire = 10Å, comme une Pyrophyllite. La distance feuillet + interfolaire d'une sméctite peut ainsi aller de 10Å à 18Å. Les cations compensant les charges permanentes et variables de l'argile restent, pour la plupart, échangeables dans l'environnement. Chaque argile a ainsi une CEC propre témoignant de leur appartenance à une des grandes familles de minéraux argileux. À titre indicatif, les sméctites ont une capacité d'échange bien plus grande que les kaolinites, car, pour ces dernières, leur capacité d'échange est uniquement dictée par les charges variables. Les processus d'échange ionique permettent de réaliser la fixation d'ions indésirables tels que des pesticides ou des déchets toxiques ou radioactifs.

A.VI. les Smectites :

Les smectites (du grec «smektikos », qui nettoie) sont des argiles naturelles de type phyllosilicates 2:1 avec une charge totale de couche (négatif) entre 0,2 et 0,6 par mille pour l'hydratation des cations de couches intermédiaires. Les sites octaédriques sont occupés par des cations trivalents (smectites dioctaédriques) de formule générale $(M_{x+y}^+ \times nH_2O)(R_{2-y}^{3+}R_y^{2+})(Si_{4-x}^{4+}, Al_x^{3+})O_{10}(OH)_2$ et des cations divalent (smectites trioctaédriques) de formule générale $:(M_x^+ \times nH_2O)(R_{3-y}^{2+}R_y^{3+})(Si_{4-x-y}, Al_{x+y})O_{10}(OH)_2$

Avec : x, y charge du feuillet résultante de la substitution

R^{2+}, R^{3+} : Cations divalent et trivalent compensateurs dans les sites octaédriques

M^+ : cation monovalent compensateur de l'inter couche

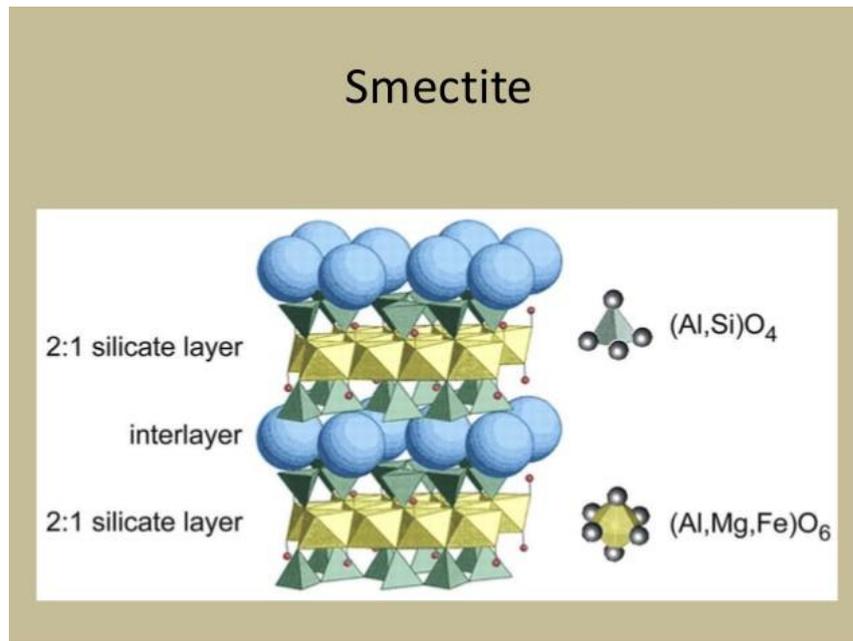


Figure.I.11. Composition d'un feuillet de smectite

Les cations peuvent occuper des différentes positions tétraédrique, octaédrique et interfoliaire ; Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} occupent les sites tétraédriques, La substitution de Si^{4+} par un R^{3+} crée un excès de charge négative avec la somme des charges des oxygènes basals et apicale ce qui rend la charge de couche négative, Al^{3+} , Fe^{3+} , $^{2}Fe^{2+}$, Mg^{2+} , Ni^{+} , Zn^{+} , Li^{+} occupent les sites octaédriques.

Ces effets expliquent les propriétés physiques comme le comportement rhéologique et le gonflement, dans les nouvelles technologies qui utilisent les smectites grâce à l'hydratation et l'échangeabilité des cations Na^{+} , K^{+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} dans intercouche.

Les smectites contiennent de l'eau en formes multiples .l'eau contenue dans les pores peut être retiré par un séchage dans des conditions ambiantes. L'eau peut également être associée à une couche de surfaces et dans les espaces interfoliaires (Güven et Pollastro, 1992). Habituellement, trois modes d'hydratation (reconnu comme pH-Dépendent) sont distinguer :

- (i) l'hydratation de la couche intermédiaire (des surfaces internes) de particules minérales d'argile primaires
- (ii) l'hydratation continue relatif à une annonce de sorption illimitée d'eau sur la surfaces internes et externes,
- (iii) la condensation capillaire de l'eau libre des micropores. Les principaux éléments de l'hydratation de l'intercouche sont :
 - l'hydratation des cations intercalés,

- l'interaction des surfaces d'argile avec des molécules d'eau et des cations de couches intermédiaires,
- L'activité de l'eau dans le système eau-argile

De nombreuses approches théoriques, telles que la simulation de Monte Carlo, ont été appliquées pour étudier l'interaction cation-eau de la a couche intermédiaire. Dans les smectites échangées par le Na^+ chaque ion de Na^+ est entouré par cinq molécules d'eau, tandis que sa position dépend de la position de charge de la couche. En montmorillonite, Na^+ est situé au-dessus de la cavité hexagonale un peu plus de l'octaèdre où le Mg^{2+} substitués par Al^{3+} , Alors que dans bédellite, Na^+ est situé à proximité de l' Al^{3+} substitué (Chatterjee et al, 1999). L'eau montre une forte préférence pour la formation d'un réseau à liaison hydrogène intermoléculaire, tandis que les liaisons d'hydrogène à la surface aluminosilicate sont faibles et de courte durée (Boek et Sprik, 2003).

Les hydro (oxydes) polymérique de l'aluminium, le fer, le chrome, le zinc, et Titane peuvent s'intercaler dans les smectites par échange de cations.

Après chauffage, ces «argiles pontées» montrent une grande surface et de la porosité, une acidité élevée et des propriétés catalytiques, parmi les molécules organiques cationiques (par exemple : Aliphatique et les amines aromatiques, pyridines, bleu de méthylène) peuvent remplacer les cations échangeables inorganiques dans l'espace interfoliaire, tandis que les molécules organiques polaire non ioniques peuvent remplacer l'eau adsorbée sur la surface externe et dans l'espace interfoliaire.

En conséquence, la surface des particules de smectite est devenir hydrophobe, perdant sa tendance à lier l'eau.

Espèces de smectites peuvent être différenciées selon les critères suivants :

- (i) la nature dioctaédrique ou trioctaédrique de la feuille octaédrique,
- (ii) (ii) prédominante cation octaédrique,
- (iii) (iii) la densité et l'emplacement de la charge de la couche.

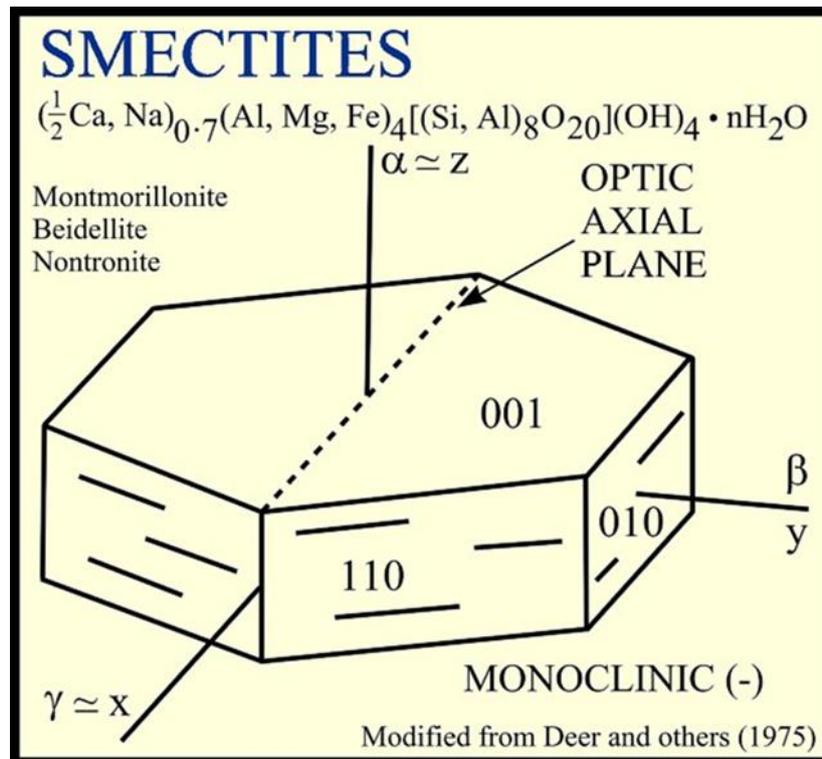
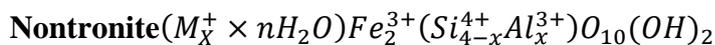
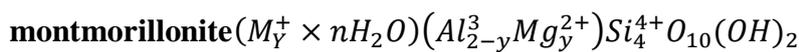


Figure.I.12. Forme général d'une smectite

Les plus importants finaux membres de smectites dioctaédriques ont les compositions générales suivantes :



les espèces les plus importantes des smectites trioctaédriques sont:



La Bentonite et la montmorillonite se sont des argiles (smectites) souvent des noms d'échange et ont des propriétés similaires mais varient d'un gisement à l'autre. Cette communauté peut être déroutante lors de la première étude sur les argiles.

La bentonite est un nom donné à une argile particulière qui a été initialement trouvé à Fort Benton, Eastern Wyoming. Le nom a été donné par WC chevalier en 1898. Auparavant, il a été appelé Taylorite, qui a été nommé d'après William Taylor, qui a commencé à attirer l'attention sur les dépôts d'argile.

Les géologues décrivent souvent la bentonite comme un minéral argileux contenant la montmorillonite, ce qui pose un problème assez curieux, comme montmorillonite est le nom d'une argile particulière qui a été découvert à Montmorillon, France, nommé par Mauduyt en 1847

A.VI. 1.la Bentonite

Les bentonites sont, par définition, des matériaux argileux essentiellement composés de smectites. Du point de vue génétique, les principaux gisements de bentonites sont généralement issus de la transformation en place de cendres volcaniques vitreuses, en milieu aqueux, ou bien proviennent de l'altération hydrothermale de roches volcaniques. Certaines couches d'argiles sédimentaires, suffisamment riches en smectite, peuvent également constituer des gisements de bentonite.

La bentonite est constitué de l'échelle du nanomètre de smectite minéraux argileux (principalement montmorillonite) $(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ (80 %) . et de l'échelle du micromètre de macro-grains (principalement quartz). On trouve également d'autres minéraux comme le mica, le feldspath, la pyrite ou la calcite. Les gisements de bentonites sont d'origines volcanique et hydrothermale

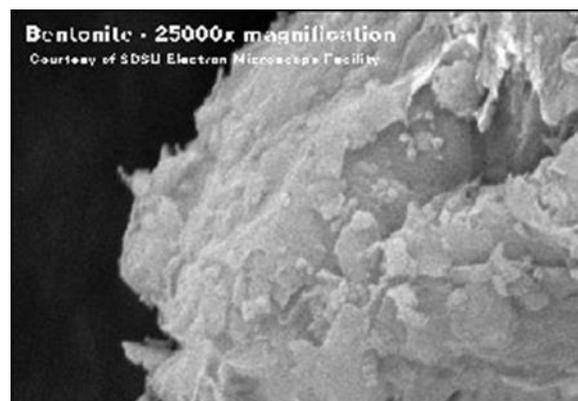


Figure.I.13. Micrographie de bentonite

A.VI.I.1.Type de bentonite :

La bentonite à base de sodium, qui augmente de volume lorsqu'elle est humide et qui peut absorber plusieurs fois sa masse en eau. Elle a un pouvoir de gonflement très élevé (12 à 18 fois), Cette propriété est mise en valeur dans les mastics pour l'enfouissement de matières polluantes dans le sol. Elle est utilisée dans les puits de forage de pétrole et la recherche géothermique. La propriété de gonfler fait également de la bentonite de sodium utile en tant

que matériau d'étanchéité, car il fournit une auto-étanchéité, à faible barrière de perméabilité. Il est utilisé pour aligner la base de décharges pour empêcher la migration des lixiviats, pour mettre en quarantaine les polluants métalliques des eaux souterraines, et pour l'étanchéité des systèmes de stockage souterrains de combustible nucléaire usé.

La bentonite calcique : C'est une bentonite à base de calcium (pascalite), elle constitue la plus grande part de gisements exploités dans le monde. Elle ne possède pas des propriétés de gonflement importantes, elle présente un taux de gonflement de 3 à 7 fois le volume initial (Bougdah, 2007)]. La bentonite calcique a des applications beaucoup plus parapharmaceutiques (excipients, pansements gastro-intestinaux) (Carreteo, 2002). Elle peut être convertie en bentonite de sodium (enrichissement en sodium ou activation) à exposer un grand nombre de propriétés de la bentonite de sodium par un processus appelé "échange d'ions" (breveté en 1935 par les Allemands U Hofmann et K Endell). La bentonite decalcium est enrichie de sodium (ou sodium bentonite activée) ne peuvent pas être totalement équivalentes à celles de bentonite de sodium naturelle.

Bentonite depotassium : Aussi connu comme la potasse bentonite ou K-bentonite, la bentonite de potassium est une argile riche en potassium, illite formée à partir de l'altération de cendres volcaniques.

A.VI. 2. La Montmorillonite :

Pour les géotechniciens et les ingénieurs de génie civil, le terme montmorillonite évoque souvent des formations géologiques liées à des difficultés de construction. Mais, paradoxalement, le génie civil fait aussi largement usage de ce minéral comme matière première (fluides de forages, géosynthétiques bentonitiques, barrières d'étanchéité (Hueckel, 2005).

Depuis plus d'un siècle et demi, la localité de Montmorillon n'avait plus livré aucune nouvelle découverte – reconnue comme telle – de cet important minéral qui a donné son nom à un groupe entier de minéraux argileux, celui des smectites dioctaédriques aluminomagnésiennes (Ross et Hendricks, 1945).

Comme nous l'avons décrit dans la partie précédente, La montmorillonite est un minéral composé de silicate d'aluminium et de magnésium hydraté, de formule $(\text{Na}, \text{Ca})_{0.33}(\text{Al}, \text{Mg})_2 \text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, et appartenant au groupe des smectites, de la famille des phyllosilicates. Le système cristallin de la montmorillonite est monoclinique du groupe C_2/m .

les paramètres de la maille sont : $a= 5.17 \pm 0.02 \text{ \AA}$; $b= 8.94 \pm 0.02 \text{ \AA}$; $c= 9.95 \pm 0.06 \text{ \AA}$; $\beta= 99^\circ 54' \pm 30$ (Andrée Harari et Noël Baffier, 2015)



Figure.I.14. gisement de la montmorillonite (Wikipédia)

Source: <http://www.mineraly.sk> , permission details on sk:Wikipédia:Zdroje/mineraly

Les conditions de formation d'une montmorillonite naturelle sont peu connues, du fait notamment du très grand nombre de variétés et de gisements existants (Caillère et al. 1982).

Il semble cependant que certains minéraux soient de néoformation et d'autres de dégradation. La montmorillonite est caractéristique de milieux sédimentaires relativement riches en base, particulièrement en oxyde de magnésium (milieu faiblement ou nettement basique). Des petites quantités de montmorillonite peuvent être trouvées dans les sols de prairies et les sols désertiques. Elle est fréquemment rencontrée comme produit d'altération de roches éruptives acides et peut aussi être issue de la dégradation de cendres volcaniques.

Certains minéraux forment une montmorillonite par altération hydrothermale. Le nom vient de la localité Montmorillon, dans la Vienne. Il existe un grand nombre de gisements de montmorillonite à la surface du globe, notamment aux Etats Unis (**Utah, Wyoming, Texas**), en Europe, en Afrique du Nord, au Japon ou en Chine, Le tableau I-2 donne quelques exemples de montmorillonites naturelles ainsi que leur composition chimique par maille cristallographique. (Reinholdt, 2001)

Cet inventaire des montmorillonites naturelles ne se veut pas exhaustif, mais il montre que leur composition varie de manière importante d'un gisement à l'autre et même au sein d'un même gisement (cf. montmorillonite de Camp Berteaux).

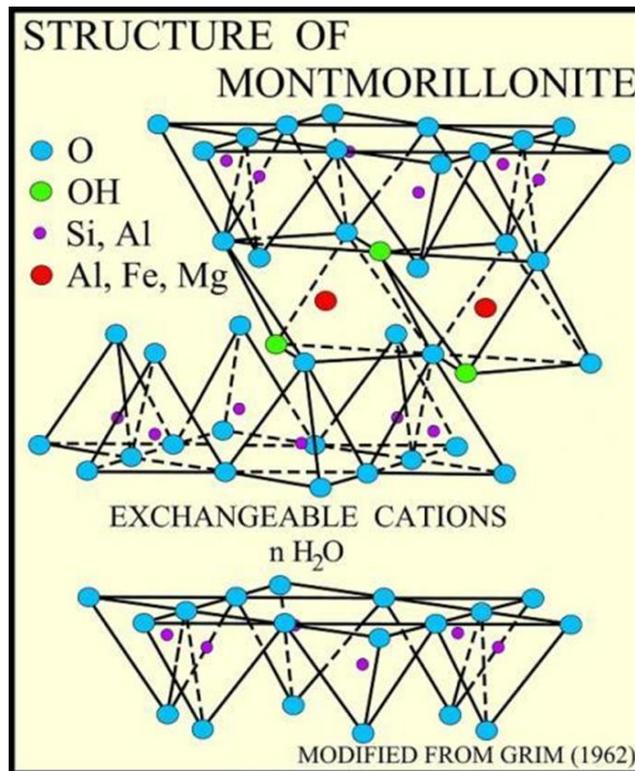


Figure.I.15.Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite

A.VI.3.Modification de la structure de surface de montmorillonite :

Certaines argiles ont une structure à réseau expansible. En effet, celles-ci ont la propriété de pouvoir absorber de l'eau, notamment entre les différents feuillets qui les composent.

Les argiles du groupe des smectites et des vermiculites ont des propriétés d'adsorption de l'eau et d'échange cationique (substitution ionique) très importante. En raison du caractère expansible des argiles, on les a utilisées dans le domaine de la catalyse, où l'on recherche la plus grande surface accessible pour plusieurs réactions organiques (Tireli, 2015 ;S.Caudo et al 2007).

On a ainsi réussi à élargir les argiles en introduisant entre les feuillets d'argiles une espèce minérale créant ainsi des piliers ou des ponts.

Dans notre pays il existe plusieurs gisements de bentonite dans l'ouest Algérien (gisement du rousellà maghnia et mostaganem). L'entreprise publique Enof, qui relève du groupe Manal, s'est enfin décidée à lancer le projet d'une usine de production de bentonite qui aura pour site Maghnia, dans la wilaya de Tlemcen. Ce projet, dont le budget est de 3 200 millions de dinars, devrait permettre la production annuelle de 120 000 tonnes de bentonite et 20 000 tonnes de

terres décolorantes. Le complexe devrait permettre la couverture des besoins nationaux et l'exportation de 80 000 tonnes de bentonite et 10 000 tonnes de terres décolorantes. (Le soird 'Algérie.com-janvier2015). Le débouché le plus important de la bentonite se situe dans les techniques du génie civil.

De nombreux travaux sur les argiles pontées rapportent des informations sur les différentes méthodes de synthèse et de caractérisation texturales.

On peut donc classer les argiles pontées en trois grandes catégories : les complexes organoargileux, les inorgano-argileux et les organo-inorgano-argileux. (Bouras, 2003)

❖ Famille des complexes inorgano-argileux :

On sait que dans la plupart des sols, les argiles sont associées avec des composés de nature complexe le plus souvent mal cristallisés de fer et d'aluminium. La présence de ces composés modifie considérablement les organisations et les propriétés qui en dépendent. Les travaux de cette dernière décennie ont profité de cette propriété et inventé une nouvelle famille de matériaux par l'intercalation des argiles par des polymères métalliques.

Le début était par Sheng et Rich (1962), il a essayé avec de l'Aluminium avec plusieurs rapport molaire.

Les premiers travaux sur la synthèse et les propriétés texturales des smectites intercalées inorganiques ont été réalisés par quelques laboratoires pionniers (Brindley et al., 1979; Lahav et al., 1978; Ocelli et al., 1983 ; Fripiat et al., 1962 et 1971; Lahodny et Khalaf, 1994).

Les polycations de métaux utilisés ont une très grande réactivité chimique et en particulier, l'Aluminium et le Fer (Strete, 1979¹) , on observe leur très forte adsorption sur les argiles et par la suite de traitement thermique la formation de pilier au sein de leur structure donne la naissance à une nouvelle microporosité qui augmente la surface spécifique de ces matériaux ainsi que l'espace basal qui peut aller jusqu'au 26Å (Guiu, 1997)

Plusieurs métaux sont utilisés Zr (Farfan 1992), le Ta par (Guiu, 1997), le Cu par (S.Caudo 2007) et le Co (Mojovich, 2010). Par ailleurs, vu la complexité de préparation et surtout la méconnaissance des structures des polycations de fer et de titane (castillo, 1993), la littérature scientifique ne nous offre que très peu de travaux sur les argiles à piliers d'oxydes de ces deux

métaux. En effet, même avec des techniques d'analyse comme la spectroscopie Mössbauer (pour le fer), on n'arrive toujours pas aujourd'hui à identifier avec exactitude les espèces polycationiques malgré les informations sur leurs tailles fournies par la diffraction aux rayons X (DRX).

Après les résultats intéressants obtenus, les chercheurs cherchent à améliorer les propriétés texturales et arrivent à une stabilité thermique importante par la combinaison de plusieurs métaux à la fois et les appliquent dans différents domaines (Lenarda, 1999), (J. Carriazo 2005) oxydation de phénol (Z. Mojovic, 2009) oxydation de toluène (Han gao, 2014) dégradation de l'acide d'orange II.

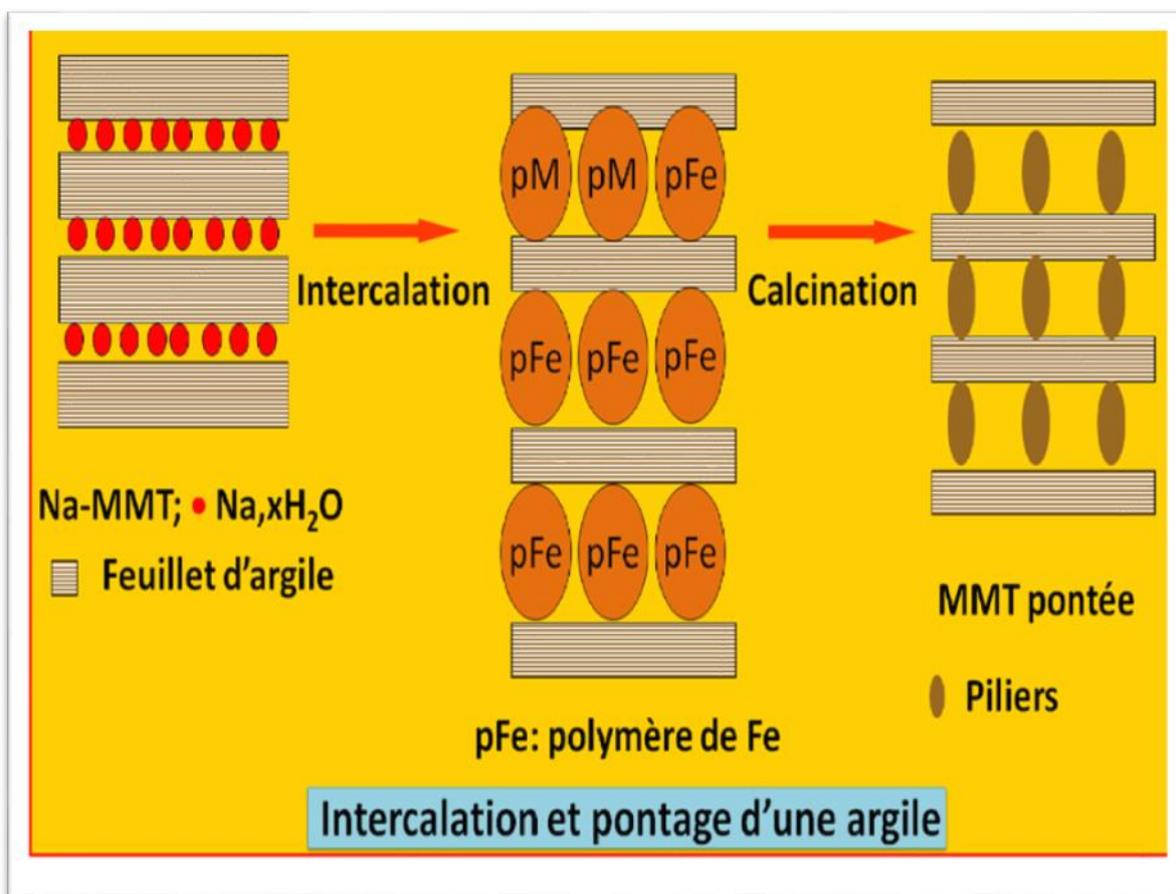


Figure.I.16. Intercalation et pontage d'une argile

❖ Famille des complexes organo-argileux

Cette famille est née par l'introduction de molécules organiques et de polymères dans l'espace interfoliaire des argiles. L'introduction de cette notion est décrite par Barrer en 1955 qui utilise l'alkyl ammonium comme agent intercalant, Shabatai et Mortland ont introduit le 1,4-diazobicyclo(2,2,2) octane. Pour leur part, McBride et ses collaborateurs (1977) ainsi que

Karichoff et al. (1979) ont montré qu'il était possible d'utiliser les COA pour l'adsorption de certains composés aromatiques.

Mais l'utilisation de cette famille de matériaux reste limitée grâce à leur coût (Perrine Bordes, 2007) et dans les réactions organiques qui se déroulent au-delà de 300°C ce qui entraîne la décomposition des composés organiques ce qui résulte la destruction de leur structure.

Les argiles intercalées par tensioactives à longues chaînes trouvent leur place importante dans le domaine de dépollution des eaux usées envers des composés organiques tels que benzène, toluène, phénol et ses dérivés chlorés, acide 2,4-dichlorophénoxypropionique et des effluents de l'industrie textile, Lebeket Wardyslaw (1996), Choi et Cho. (1996) et Christian, 2001 se sont intéressés de leur côté à l'adsorption.

Cette efficacité due aux interactions adsorbants-adsorbats qu'ils ont attribuées au caractère hydrophobe des molécules tensioactives insérées dans ces argiles.

❖ Famille des complexes organométallique :

C'est nouvelles matrices et développait par (Pinnaviai, 1979), leur modification a été établie par l'intercalation par des molécules organiques cationiques : acétylacétone de silicium (Endo, 1980) aminopropyltriméthoxysilane (Geolart, 1991 ; Zielke et al., 1988), Montarges, 1998) insérées dans ces argiles. Surtout les argiles pontées à l'aluminium et coadsorbées par des molécules tensioactives cationiques par des molécules tensioactives à longues chaînes tensioactives. (Bouras, 2003, Wibulswas, 1999, Shu et al. (1997) ont utilisé trois matériaux adsorbants différents dans l'adsorption de certains chlorophénols et nitrophénols et ont constaté que la montmorillonite pontée au zirconium et co-adsorbée par un tensioactif non ionique (Tergitol 15S-5) adsorbe d'importantes quantités de ces micropolluants organiques en comparaison avec une silicalite et une zéolite bêta (Bouras, 2003).

Cette activité est engendrée par l'augmentation de l'hydrophobie de ces matériaux au même titre que les charbons actifs utilisés et que plus la chaîne hydrocarbonée est longue et plus l'hydrophobie et l'organophilie sont élevées.

Ces matériaux ont une surface spécifique inférieure à celle des matériaux pontés par les espèces métalliques (Wibulswas et al., 1999), et cela due à l'adsorption des molécules organiques qui conduisent à l'obturation des micropores, les rendant ainsi inaccessibles aux molécules d'azote N_2 dont le diamètre de Van der Waals est d'environ 4 Å.

Malgré ça, ils se caractérisent par une microporosité importante et cela les rend efficace non seulement dans le traitement des polluants organiques mais ils conduisent à des activités et sélectivités particulières dans des réactions d'hydrogénation et d'isomérisation.

B. Huiles végétales

Depuis une dizaine d'années, la chimie du végétal commence à déployer ses nombreux bras, que ce soient dans les domaines chimiques, pharmaceutiques ou cosmétiques.

« La chimie du végétal se doit d'apporter un bénéfice environnemental à l'industrie chimique, qui fonctionne presque exclusivement à partir de ressources pétrolières, explique Aurore Fries, secrétaire générale de l'Association Chimie du Végétal (ACV). Nous préférons désormais gérer la matière première dans le temps, plutôt que d'utiliser du pétrole qui disparaîtra nécessairement un jour. En outre, nous sommes largement excédentaires sur nos cultures alimentaires, qui sont exportées à plus de 40 %, d'où l'intérêt croissant à leur égard. »

S'orienter vers des matières premières renouvelables

Deux raisons majeures expliquent cet essor. D'une part, la hausse du prix du pétrole fait craindre, en glissement, une hausse généralisée du prix de tous ses dérivés, sans compter que la France ne dispose d'aucune indépendance concernant cette ressource, pourtant la matière première principale de l'industrie chimique. D'autre part, les politiques publiques se renforcent pour lutter contre le changement climatique, et poussent à réduire les émissions de gaz à effet de serre, tout en incitant les industriels à utiliser des ressources végétales renouvelables et biodégradables.

L'huile ne se compose que de carbone (C), d'hydrogène (H) et d'un peu d'oxygène (O), dans les proportions variables et est totalement sans danger pour la nappe phréatique, les mers et l'air, lors de son transport ou de son stockage. Contrairement aux carburants fossiles et aux biocarburants mixtes à base de pétrole (biodiesel ou esters EMHV, bioéthanol), l'huile végétale HVP (HVP = huile végétale pure ou PPO = Pure Plant Oil) est "renouvelable", très favorable pour son bilan énergétique et son bilan CO₂ (dioxyde de carbone) et exempte de soufre, de métaux lourds et de radioactivité. En comparaison avec les carburants bios solides (le bois, la paille) et le gaz bio, l'huile végétale possède la plus haute valeur énergétique obtenue par la photosynthèse. Avec une valeur énergétique d'environ 9,2 kWh par litre, elle se trouve entre l'essence 8,6 kWh et le gazole 9,8 kWh. L'hydrogène, même liquéfié à -253 °C, a une densité d'énergie de 2,3 kWh par litre soit qu'un quart de celle de l'huile végétale (9,2

kWh/l) à 20°C. En comparaison avec les autres carburants et biocarburants, l'HVP présente le meilleur bilan environnemental.

B.I. Production : La production d'huile végétale n'a pas cru aussi rapidement que celle des oléagineux du fait de la progression plus lente de l'huile de palme et de la part croissante du soja, dont la teneur en huile est nettement inférieure à celle des autres oléagineux principaux.

L'analyse du secteur mondial des oléagineux doit prendre en compte trois, sous marchés étroitement liés : graines, huiles végétales et tourteaux. La formation des prix est d'ailleurs très complexe. Les deux derniers produits sont liés et dépendent de la composition spécifique de chaque graine. Ce marché a connu un développement spectaculaire dans les 30 dernières années.

Depuis 1960, la production mondiale d'oléagineux a progressé plus vite que celle du blé.

La production mondiale d'huiles végétales atteint les 113 millions de tonnes : Etats-Unis (15,7 millions de Tonnes), UE (15,5 MT), Chine (14,1 MT), Malaisie (12,3 MT), Indonésie (7,9 MT), Inde (6,8 MT) et Brésil et Argentine (6 MT); L'huile de palme a connu une véritable explosion ces 20 dernières années, dépasse 20 millions de Tonnes et est concentrée sur deux pays: Malaisie (51 %) et Indonésie (31 %). L'Afrique ne représente plus qu'une faible part (7,5 %). »

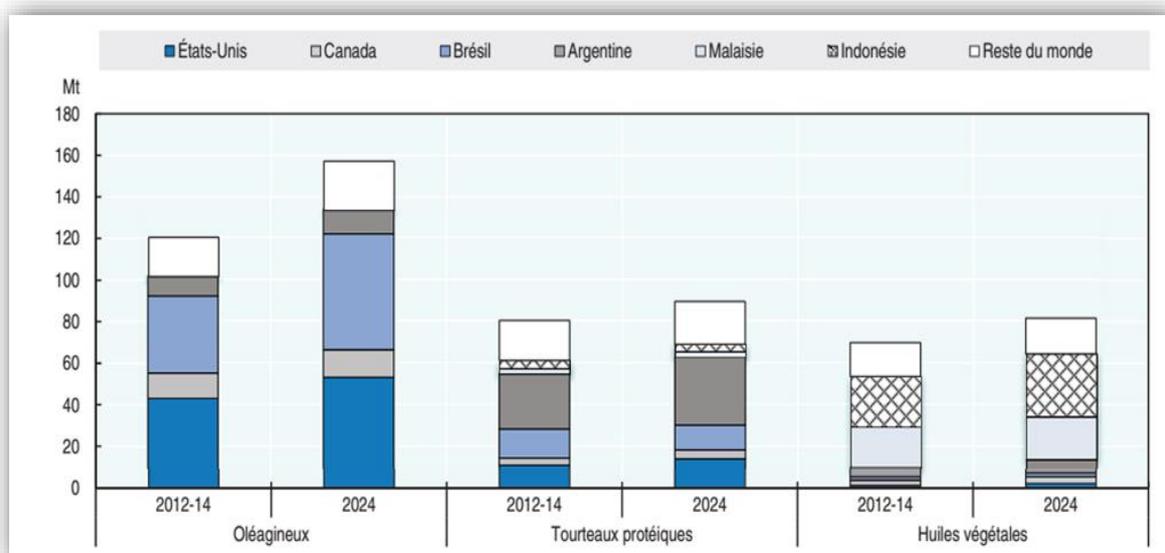


Figure.I.17. Exportations d'oléagineux et de produits oléagineux par origine (OCDE/FAO, 2015)

D'autre part, la croissance de la demande a récemment ralenti en raison de la stagnation de la production de biodiesel à partir d'huiles végétales dans les pays développés. Cette situation est responsable du faible niveau des prix actuels des huiles végétales, qui devrait stimuler la demande alimentaire dans un proche avenir.

B.II. Consommation d'huile végétale

L'accroissement des revenus par habitant devrait entraîner une hausse annuelle de 1.1 % de la consommation alimentaire d'huile végétale par habitant dans les pays en développement.

En 2024, cette consommation devrait atteindre en moyenne 20,0 kg dans les pays en développement, sans toutefois dépasser 9,5 kg dans les pays les moins avancés. Collectivement, les pays développés afficheront quant à eux un niveau de consommation stable, de 26 kg par habitant, bien que des variations puissent être observées selon les pays en fonction des goûts et des préférences alimentaires.

Le volume d'huile végétale destiné à la production de biogazole devrait progresser de 2.1 % par an au cours des dix prochaines années, contre 19.6 % au cours de la décennie précédente, lorsque les mesures applicables aux biocarburants sont entrées en vigueur. La part de l'huile végétale utilisée à cette fin à travers le monde devrait rester constante et représenter 13 % de la demande mondiale d'huile végétale en 2024 (graphique I.18).

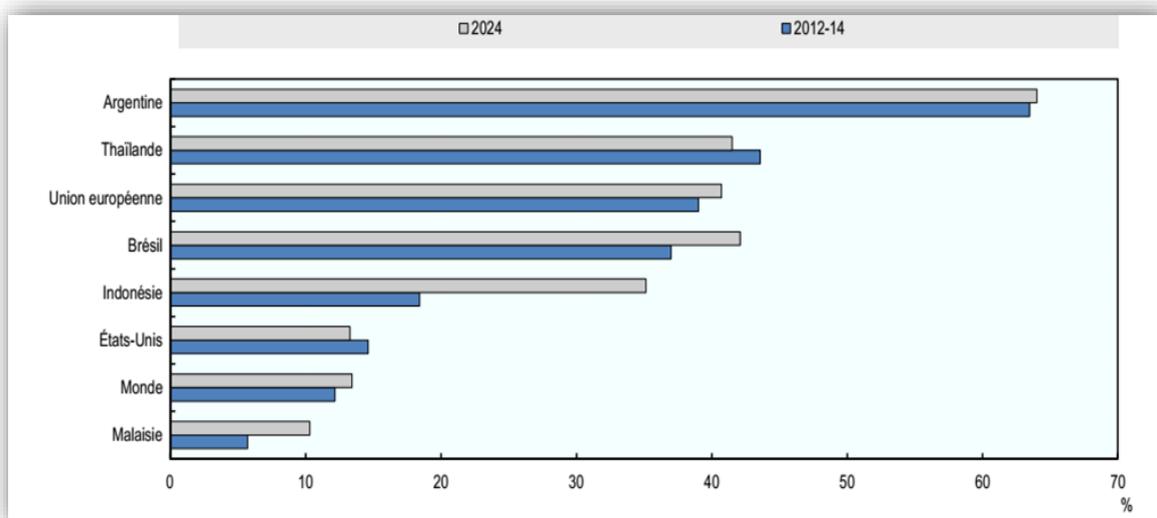


Figure.I.18. Huiles végétales utilisées pour la production de biodiesel

L'Argentine devrait préserver la vocation exportatrice de sa filière biogazole (environ 50 % de sa production est exportée). Cette production absorbera 2.5 Mt d'huiles végétales à

l'horizon 2024, soit 64 % de la consommation nationale. En Union européenne et en Thaïlande, le volume d'huile végétale destiné à la production de biogazole devrait représenter 41 % de la consommation nationale à l'horizon 2024. Une forte hausse de la production de biogazole est anticipée en Indonésie et ce carburant devrait représenter environ un tiers de la consommation totale d'huile végétale en 2024. Aux États-Unis, l'huile de maïs commence à être utilisée dans la production du biogazole et continuera de remplacer l'huile de soja mais la production de biogazole à partir d'huiles végétales devrait stagner.

B.III. Propriété et utilisation :

Les huiles végétales sont pour certaines comestibles et pour d'autres seulement utilisées dans l'industrie, en peinture, en savonnerie ou en pharmacie, en attendant, les nouvelles applications se multiplient, tandis que les produits existants s'améliorent. Bien que la majorité soit encore en positionnement, certaines technologies de base sont déjà validées. Ainsi, les huiles végétales et leurs dérivés possèdent des propriétés solvantes, hydrauliques, lubrifiantes, émoullientes ou tensioactives. Elles se trouvent donc en bonne position pour concurrencer, voire remplacer, les produits dérivés du pétrole.

Usage comme carburant :

Les huiles suscitent un intérêt particulier comme carburant dès 1891 avec les expériences de Rudolf Diesel sur ses moteurs. Actuellement deux grandes voies d'utilisation sont ouvertes :

- l'huile végétale carburant (HVC) ou huile végétale brute (HVB) ou huile végétale pure (HVP) peut être utilisée directement, dans les moteurs Diesel, pure ou en mélange, mais, notamment à cause de sa viscosité relativement élevée, l'utilisation d'une fraction d'huile importante nécessite l'usage d'un moteur adapté ;
- le biodiesel (aussi appelé en France diester) est obtenu par la transformation des triglycérides qui constituent les huiles végétales. Cette transformation avec du méthanol ou de l'éthanol, produit des esters d'huile végétale, respectivement méthyliques (EMHV) et éthyliques (EEHV), dont les molécules les plus petites peuvent alors être utilisées comme carburant (sans soufre, non toxique et hautement biodégradable) dans les moteurs à allumage par choc électrique. Les huiles proviennent du palmier à huile, du tournesol, du colza, du jatropha ou du ricin et sont extraites par pressage (écrasement) à froid, à chaud, voire avec un solvant organique.

B.IV. Méthodes d'extraction des huiles végétales

Les étapes de l'extraction d'huiles végétales sont les suivantes:

B.IV.1. Nettoyage des graines

- Les graines sont tamisées et nettoyées des impuretés (feuilles, tiges etc...) par aspiration d'air.
- Prétraitement des graines : Avant d'être envoyées à l'étape d'extraction proprement dite, les graines sont souvent prétraitées afin de faciliter l'extraction de l'huile. Ces prétraitements sont facultatifs. Les graines sont décortiquées (arachide, tournesol) ou dépelliculées (soja, colza, arachide).
- Lorsque les graines seront extraites par solvant (voir plus loin), elles sont concassées par le passage entre deux cylindres crénelés afin de déchirer les cellules qui contiennent l'huile à extraire.
- Tant dans le cas de l'extraction par pression que par solvant (voir plus loin), les graines peuvent être chauffées afin de rendre l'huile plus fluide. Ceci augmente le rendement d'extraction.

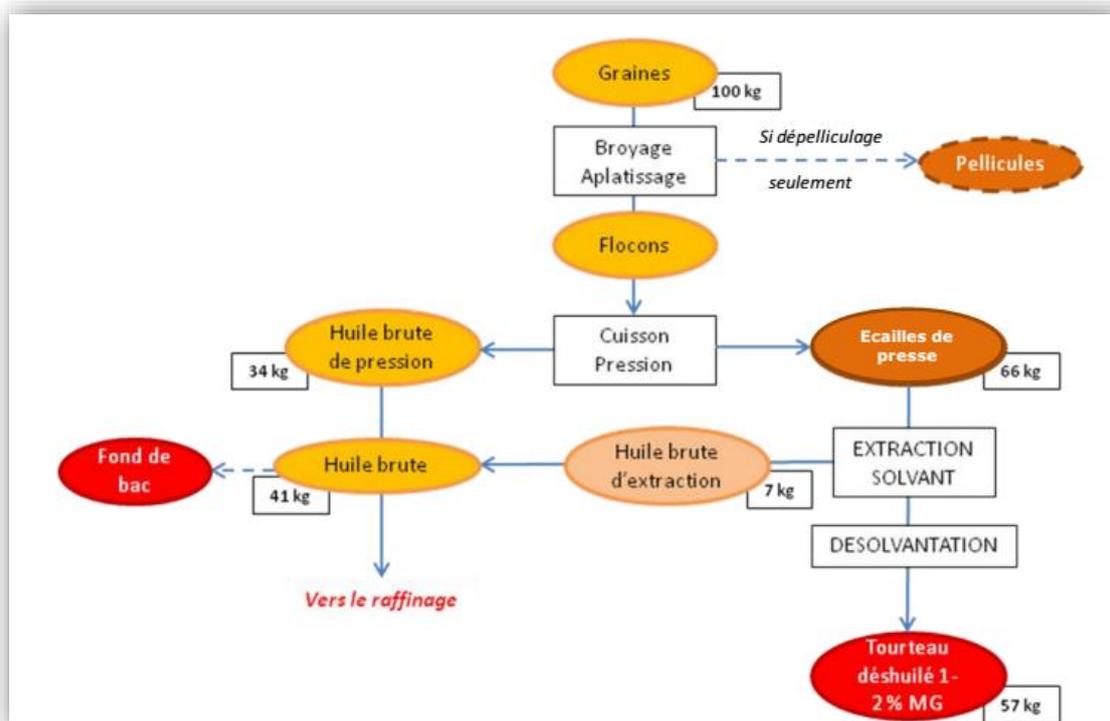


Figure.I.19. Etapes de la trituration de graines oléagineuses

B.IV.2.Extraction de l'huile :

Il existe deux procédés d'extraction:

B.IV.2.1.l'extraction par pression:

Fait uniquement intervenir des presses mécaniques. Par ce procédé, on obtient une huile très pure ne contenant aucune substance étrangère. Par contre, ce procédé ne retire pas l'entièreté de l'huile des graines. Il reste, selon le type de graines extraites, 9 à 20% d'huile dans le tourteau d'extraction. Cette partie de l'huile ne pourra donc pas être valorisée comme huile de consommation. Ceci explique pourquoi les huiles "pression" sont plus onéreuses que les huiles "solvant".

Pressage à froid :

Le pressage à froid s'effectue à l'aide de presses hydrauliques à une température maximale de 60 degrés C. Il fut longtemps le seul procédé utilisé. L'extraction à froid doit se faire avec des graines ou fruits contenant au moins 30 % de matières grasses pour être rentable. Les graines doivent avoir été cultivée selon les principes de la culture biologique; l'extraction mécanique doit se faire de manière à ne pas élever la température à plus de 60 degrés C. l'huile est ensuite décantée et filtrée avant d'être embouteillée dans une bouteille opaque. Les huiles pressées à froid ne subissent pas de raffinage supplémentaire. Il faut souligner que la mention « presse à froid » ne fait l'objet d'aucune définition légale et que les huiles dites « pressées à froid » peuvent ne pas l'être.



Figure .I.20.Méthode d'extraction mécanique actuelle (extraction pression)

Il existe deux types de presses :

➤ **Les presses discontinues**

Ce sont des presses hydrauliques : un vérin puissant écrase les graines disposées dans une chambre de compression munie d'orifices permettant l'écoulement de l'huile. Ces presses fournissent des pressions de l'ordre de 400-500 bar. On les utilise pour des productions de faible tonnage, généralement pour des huiles de valeur.

➤ **Les presses à vis sans fin**

Les presses à vis ont l'avantage de fonctionner en continu. Les graines sont entraînées par la vis dans un volume de plus en plus restreint. De ce fait la pression que subit la matière augmente (500 bar). L'huile s'échappe à travers les barreaux de la cage.



Figure .I.21. Appareillage de pressage à froid

❖ **Pressage à chaud :**

Le pressage à chaud s'effectue mécaniquement par le passage de la pâte dans des presses à vis chauffées à une température se situant entre 80 degrés C et 120 degrés C. L'huile ainsi obtenue est de l'huile brute (aussi appelée huile crue, huile non raffinée et parfois huile naturelle), et le résidu est nommé tourteau de pression ; il sera traité ultérieurement avec un solvant pour en extraire l'huile encore présente. L'huile brute pressée à chaud ne peut être utilisée telle quelle ; elle doit subir une longue série de traitements tels le dégommeage, le raffinage ou neutralisation, la décoloration, parfois l'hydrogénation, le fractionnement, la désodorisation et le traitement contre l'oxydation.

B.IV.2.2.l'extraction par solvant :Ce type d'extraction fait appel à des solvants organiques apolaires. Le solvant le plus utilisé est l'hexane (une essence issue du pétrole). L'hexane est soit disant éliminé de l'huile (voir plus loin) mais en réalité, il en reste une quantité non négligeable dans l'huile que nous consommons. Cette méthode est la plus utilisée pour l'extraction des huiles végétales car elle permet de retirer plus d'huile que la méthode "pression".

Les huiles presque toujours extraites par pression : l'huile d'olive, l'huile de noix, l'huile de noisette, l'huile de colza (lorsqu'elle est produite à la ferme ou dans une petite unité de production) l'huile de lin

- ❖ Les autres huiles, à de rares exceptions près, sont produites par le procédé solvant. Pour ces huiles, suivez nos conseils "Comment choisir son huile en évitant les huiles solvant".

➤ **Extraction**

L'extraction par solvant consiste à solubiliser l'huile dans un solvant. Le plus utilisé est l'hexane (C₆H₁₆). L'hexane présente deux avantages majeurs : il ne demande pas beaucoup d'énergie pour être distillé et il n'est pas miscible dans l'eau. Etant apolaire, il a une grande affinité pour les lipides.

Le principe de l'extraction est simple : on fait couler l'hexane sur le produit à extraire. Par diffusion, l'hexane se charge en huile. Dans les installations industrielles cette extraction est faite en continu sur des appareils dits à contre-courant. L'hexane pur rencontre le tourteau presque entièrement déshuilé et remonte le flux de matière solide. On parvient ainsi à limiter les quantités de solvants nécessaires à environ 1.5 litre de solvant pour extraire 1 kg

- **Distillation de l'huile** : le mélange de solvant et d'huile que l'on récupère après extraction est séparé par distillation à 70°C environ. Le solvant sous l'effet de la température s'évapore et se sépare de l'huile. Les vapeurs sont condensées et le liquide récupéré est décanté pour séparer l'eau de solvant.
- **Finition de l'huile** : pour débarrasser l'huile des dernières traces de solvant et d'eau on la chauffe sous vide à une température supérieure à 100°C en injectant de la vapeur d'eau.
- **Désolvatation du tourteau** : ce qui reste de la graine après extraction de l'huile (le tourteau) doit être débarrassé de son solvant (25-30% sortie

extracteur. Pour ce faire, le tourteau est traité dans un appareil composé d'une série de plateaux chauffants dans lequel on envoie de la vapeur d'eau. La vapeur d'eau a un effet de déplacement et d'entraînement qui accélère la désorption de solvant.

- **Le raffinage de l'huile** : Les étapes de raffinage sont facultatives et dépendent de la qualité commerciale à obtenir. Le raffinage peut être réalisé selon deux méthodes distinctes :

❖ **la méthode physique** (en 5 étapes) :

1. **Degumming** : élimination des phospholipides (lécithines...) par acidification (acide citrique, phosphorique ou sulfurique).
2. **La centrifugation**: afin d'éliminer les mucilages.
3. **Le blanchiment**: par filtration sur terre de Foulon ou de charbon actif.
4. **La filtration** : Lorsque l'huile est maintenue au repos pendant plusieurs jours, voire quelques semaines, une partie des particules solides (les plus lourdes) vont se retrouver dans le fond de la cuve suite au phénomène de gravité. Il est recommandé de répéter la décantation dans des cuves successive pour maximiser l'efficacité. La décantation est certainement la méthode la plus économique pour purifier l'huile. La filtration offre de meilleurs résultats, surtout si elle est réalisée par un filtre à plaques. La filtration à basse température n'est pas aisée par l'apparition de glycérine qui peut boucher le filtre. Toutefois, filtrer l'huile à trop haute température permet le passage à travers le filtre de particules indésirables au point de fusion plus élevé. Il est dès lors recommandé de filtrer à une température entre 20 et 60°C. Au-dessus de 60°C il y a en outre un risque élevé d'oxydation de l'huile qui diminue la durée de conservation de celle-ci.
5. **Le raffinage physique** : par distillation sous vide à 250°C afin d'éliminer les aldéhydes odorants et les acides gras libres. L'utilisation de vapeur d'eau par injection directe est souvent utilisée.

❖ La méthode "soapstock" (en 3 étapes)

- **Neutralisation** à l'aide de soude caustique avec formation de savons
- **Le blanchiment** à l'aide de terre à Foulon.
- **La désodorisation** à l'aide de vapeur d'eau directe.

- **Le stockage de l'huile** : Afin de garantir une conservation optimale de l'huile, il faut tenir compte des paramètres suivants :

- l'huile doit être aussi propre que possible ;
- le lieu de stockage doit être frais ;
- des variations de température doivent être évités car ils provoquent de la condensation ;
- l'huile doit être conservée à l'obscurité, à l'abri de la lumière directe du soleil.

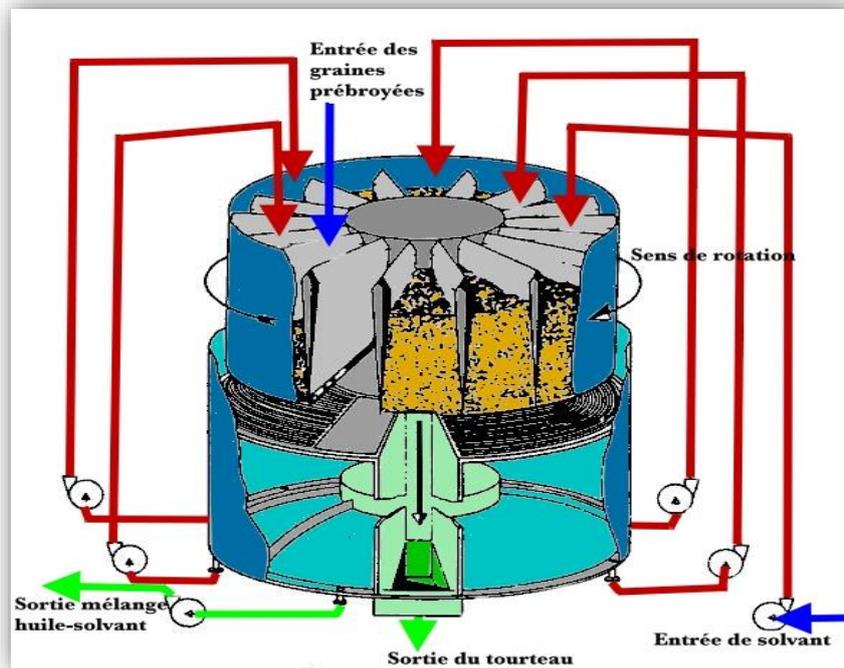


Figure .I.22. Extraction des huiles par solvant

Des conditions de stockages inappropriées pendant une longue période conduisent à l'oxydation de l'huile, ce qui provoque une viscosité plus importante et des problèmes de filtration dans le moteur à combustion interne.

B.V. Composition des huiles

L'huile est une matière grasse, onctueuse et épaisse, souvent liquide à température ambiante et qui est insoluble dans l'eau. Les huiles se composent de lipides, formées de triacylglycérols (triglycérides) principalement d'environ 95% ((triglycérides (TG) majoritaires, mono (MG) et diglycérides (DG)) composés de molécules d'acides gras estérifiées par le glycérol (une molécule d'alcool) et 5% de composés mineurs (composés non saponifiables) :

- des acides gras libres (AGL),
- des alcools gras : les cires,

- des composés terpéniques : alcools triterpéniques penta et tétracycliques, des 4-méthylstérols et des stérols, des carotènes, des tétraterpènes (xanthophylles).
- des vitamines A, D et E (tocophérols et tocotriénols).
- des hydrocarbures divers : hydrocarbures aliphatiques saturés et insaturés, des squalènes,...

B.V.1. Les triglycérides

Ce sont les composés majeurs des huiles. Les triglycérides sont construits sur une structure en forme de fourchette comportant un glycérol et 3 branches, les acides gras. L'hydrolyse des triglycérides produit donc du glycérol et des acides gras.

Ce sont des triestersglycériques d'acides gras (AG). D'un corps gras à un autres AG peuvent différer selon leur nombre de carbone (NC), leur configuration linéaire, ramifiée ou cyclique, mais aussi selon le nombre (NDL), la position et la configuration cis-trans des doubles liaisons présentes dans la chaîne grasse, ainsi que par leurs positions sur le squelette glycerol (isomères de position, régioisomères, énantiomères). Les TAG des corps gras sont constitués par une très grande diversité d'AG présents en proportions diverses et forment des mélanges naturels complexes à très grand nombre de congénères (Christie, 2003)

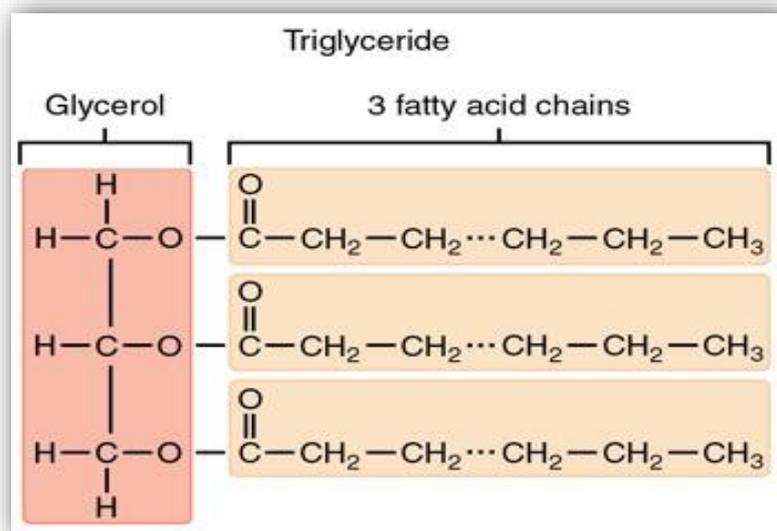


Figure.I.23. Structure d'un triglycéride. Le glycérol est entouré de rose, les trois acides gras de bleu. (Schéma original réalisé par Eric Walravens)

B.V.2 Les acides gras :

Les acides gras sont les constituants de base des triglycérides, les principaux lipides. Ce sont des acides carboxyliques aliphatiques ou ramifiés, faits de chaînes d'au moins 4 carbones, plus ou moins insaturées, c'est-à-dire présentant une ou plusieurs doubles liaisons. Les acides gras se distinguent selon la longueur de leur chaîne d'atomes de carbone (de 4 à 22) et le nombre de doubles liaisons entre les atomes de carbone qu'ils contiennent. Ils se distinguent aussi par le nombre et la position des éventuelles doubles liaisons entre les atomes de carbone.

Les acides gras majeurs sont les plus répandus et en grande quantité dans les plantes : l'acide laurique (C12), myristique (C14), palmitique (C16), stéarique (C18), oléique (C18 :1), linoléique (C18 :2), et linoléique (C18 :3). Les acides gras mineurs, sont des constituants secondaires des corps gras. Les acides gras inhabituels sont des acides gras polyinsaturés à doubles liaisons conjuguées ou écartées, des acides gras acétyléniques (à triple liaison) ou encore des acides gras à fonction secondaire (exemple de la fonction alcool de l'acide ricinoléique mais aussi des fonctions cétones, de groupes époxy et d'acides gras cycliques). en effet ils sont réparties en différentes catégories

Tableau.I.3. Principales acides gras



ACIDES GRAS	NOMBRE D'ATOMES DE CARBONE	FORMULE CHIMIQUE
Saturés		
Acide butyrique	4	C_3H_7COOH
Acide caproïque	6	$C_5H_{11}COOH$
Acide caprylique	8	$C_7H_{15}COOH$
Acide caprique	10	$C_9H_{19}COOH$
Acide laurique	12	$C_{11}H_{23}COOH$
Acide myristique	14	$C_{13}H_{27}COOH$
Acide palmitique	16	$C_{15}H_{31}COOH$
Acide stéarique	18	$C_{17}H_{35}COOH$
Acide arachidique	20	$C_{19}H_{39}COOH$
Monoinsaturés		
Acide palmitoléique	16	$C_{15}H_{29}COOH$
Acide oléique	18	$C_{17}H_{33}COOH$
Polyinsaturés		
Acide linoléique	18	$C_{17}H_{31}COOH$
Acide linoléique	18	$C_{17}H_{29}COOH$
Acide arachidonique	20	$C_{19}H_{31}COOH$

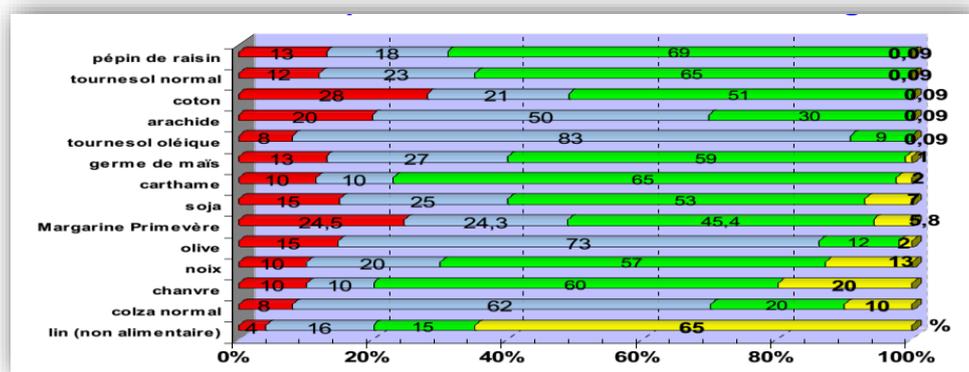
B.V.2.1. Les acides gras saturés : Dans lesquelles on trouve les huiles de Coprah, de Palme et de Palmiste ; ces huiles sont résistantes à l'oxydation, présentent un bon indice de

cétane, mais sont souvent très visqueuses, voire pâteuses aux températures moyennes (ce qui imposera un dispositif de pré-réchauffage pour les utiliser). En citons aussi l'acide laurique, l'acide stéarique et l'acide butyrique

B.V.2.2. Les acides gras insaturés :

Un acide gras insaturé est un acide gras qui comporte une ou plusieurs doubles liaisons carbone-carbone. Ces doubles liaisons peuvent être réduites en liaisons covalentes simples par l'addition de deux atomes d'hydrogène, conduisant à un acide gras saturé. On trouve plusieurs types :

- **Les acides gras monoinsaturés :** Se rencontrent aussi bien dans le monde animal que végétal viandes, poissons et fruits oléagineux. L'huile d'olive, le colza (canola), l'arachide et de noix sont riches en acides gras monoinsaturés (exemple l'acide oléique)
- **Les acides gras polyinsaturés :** Plus un acide gras possède de doubles liaisons, exemple ; qui sont naturellement cis, plus sa chaîne aliphatique est tordue et rigide : avec une double liaison, la molécule d'acide oléique (cis- Δ^9 18:1) est coudée en son milieu, tandis que, avec deux doubles liaisons, la molécule d'acide linoléique (tout-cis- $\Delta^9, 12$ 18:2) présente une forme gauchie et, avec trois doubles liaisons, la molécule d'acide α -linoléique (tout-cis- $\Delta^9, 12, 15$ 18:3) a une forme en crochet.



■ acides gras saturés

■ ac. linoléique C 18 : 2 omega 6

■ ac. oléique C 18 : 1 omega 9

■ ac. linoléique C 18 : 3 omega 3

Figure.I.24.Composition des huiles en % d'acides gras

Les doubles liaisons se trouvent dans les chaînes de plus de 14 atomes de carbone et ne sont pas présentes en fin de chaîne. Elles sont fragiles et facilement oxydables pour former des peroxydes puis des acides carboxyliques. C'est pourquoi une huile doit être toujours stockée à l'abri de la lumière, de la chaleur et de l'humidité. L'influence de la longueur de chaîne est prioritaire sur le degré d'insaturations.

On remarque que les triglycérides de certaines huiles sont constitués de différents acides gras, présents en proportions diverses.

B.VI. Les propriétés de l'huile

Les caractéristiques de l'huile sont influencées par plusieurs facteurs. Parmi ces caractéristiques, plusieurs sont très importantes pour le bon fonctionnement du moteur. La contamination en impuretés en est une. Ces impuretés (gommes) forment un gel capable de boucher les filtres, surtout lorsque la température descend en-dessous de 2°C (Mac Donnel, 1999) et peuvent endommager la pompe d'injection.

La teneur en phospholipides est proportionnelle à la température d'extraction, ce qui justifie une pression à basse température pour produire l'huile carburant. Cette teneur peut diminuer lors de la décantation de l'huile. La société Elsbett préconise une teneur inférieure à 5 ppm, avec un seuil de tolérance de 30 ppm. Les huiles sont caractérisées par des caractéristiques chimiques de bases importantes :

B.VI.1. Acidité (indice d'acidité IA):

L'acidité est mesurée par le nombre de mg de KOH nécessaire pour neutraliser les acides libres dans 1g d'huile. Les huiles peuvent s'altérer pendant le stockage par hydrolyse ; l'indice d'acidité permet de contrôler ce phénomène. Il est idéalement situé autour de 0,9 - 1. Le standard allemand cite une valeur maximale de 2. Il donne une idée de la stabilité thermique de l'huile notamment le point de fumée et le point éclair qui baissent fortement lorsque l'acidité de l'huile augmente. Celle-ci peut aussi entraîner des problèmes de corrosion.

B.VI.2. L'indice d'iode :

L'indice d'iode est le nombre de gr d'iode nécessaire pour saturer 100gr d'huile. Il mesure l'insaturation des huiles et leur facilité d'oxydation. Lorsque l'huile sèche, il en résulte la création de doubles (et triples) liaisons. L'huile polymérise et se transforme en une

substance beaucoup plus rigide. A hautes températures comme celles généralement rencontrées dans un moteur à combustion interne, le processus est accéléré et le moteur peut rapidement se boucher (Au plus cet indice est élevé, au plus le degré d'insaturation et le risque de polymérisation sont importants. Cependant, un indice d'iode trop faible indique une huile au point de fusion trop élevé pour son utilisation dans un moteur. Il est dès lors conseillé de maintenir cet indice autour de 110 - 115.

B.VI.3. Indice de saponification IS : Il détermine la masse de KOH en mg nécessaire pour saponifier les acides gras combinés dans un gramme de corps gras. L'indice de saponification est donc une mesure indirecte de la masse molaire PM des acides gras et par la suite de l'huile.

$PM = 1000 * 56 * 3 / IS$ pour une huile neutre.

$PM = 1000 * 56 * 3 / IS - IA$ pour une huile acide (IA= indice d'acide) .

B.VII. Propriétés physiques comparées des huiles, de leurs esters (biodiesel) et du Gazole :

B.VII.1. Viscosité :

L'une des principales préoccupations concernant le biodiesel est sa viscosité, elle est exprimée en mm^2/s , de l'huile est plus élevée que celle du diesel et elle augmente avec la saturation et la longueur des chaînes carbonées. La viscosité du diesel doit être suffisamment élevée pour assurer une lubrification suffisante pour les pièces de moteur, mais assez faible à s'écouler à la température opérationnelle, Ceci influence le bon fonctionnement de la pompe d'injection et peut troubler la pulvérisation, ce qui mène à une mauvaise combustion. A basse température, la viscosité de l'huile peut également provoquer le blocage du filtre par fangeage. Préchauffer l'huile avant le démarrage du moteur peut être une solution. Une autre solution consiste à mélanger l'huile à du diesel ou du biodiesel ou encore à démarrer le moteur avec du diesel pur avant de passer à l'huile pure. Pour réduire sa viscosité les lipides sont décomposés en molécules plus petites d'esters. Ceci est fait en convertissant l'huile et les graisses animales végétales en esters d'alkyle en utilisant la transestérification afin de réduire leur viscosité

B.VII.2. Le point éclair (PE) :

C'est la température à partir de laquelle les vapeurs dégagées, d'un échantillon, sont inflammables.

B.VII.3.Indice de cétane :

L'indice de cétane mesure la facilité d'inflammation du combustible lorsqu'il est comprimé. Il caractérise le délai entre l'injection et la combustion. Au plus il est élevé, au plus le carburant est facilement inflammable (démarrage à froid aisé). L'huile de colza de pression à froid a un indice de cétane relativement faible (36 - 37,6) comparé au diesel (53). Ceci a pour conséquence que le moteur ne démarra pas aussi facilement lorsqu'il est froid et augmente le bruit (combustion plus brutale car délai d'inflammation plus long).

B.VII.4.Caractéristiques comparées :

Par rapport au pétrodiesel, les huiles végétales possèdent une viscosité plus importante (jusqu'à 10 fois plus), un indice de cétane plus grand, et une température de solidification plus élevée.

Propriétés :

- Le biodiesel présente de meilleures propriétés lubrifiantes et beaucoup plus élevés notes de cétane faible que les carburants diesel de soufre d'aujourd'hui.
- L'addition de biodiesel réduit l'usure du système de carburant (Fazal, 2011) et à de faibles niveaux dans les systèmes à haute pression augmente la durée de vie de l'équipement d'injection de carburant qui repose sur le combustible pour sa lubrification. Selon le moteur, il peut s'agir de pompes d'injection élevées de pression, injecteurs pompe (également appelé injecteurs-pompes) et les injecteurs de carburant.
- Le pouvoir calorifique du biodiesel est d'environ 37,27 MJ / kg. (TPE Biodiesel, 2012) C'est 9% de moins que le pétrodiesel.
- Les variations de densité d'énergie biodiesel est plus dépendant de la matière première utilisée que le processus de production pourtant, ces variations sont moindres que pour pétrodiesel.
- Il a été affirmé que le biodiesel permet une meilleure lubrification et une combustion plus complète augmentant ainsi le rendement énergétique du moteur et compenser partiellement la densité d'énergie plus élevée de pétrodiesel

Tableau.I.4. Propriétés physiques comparées entre les huiles, leurs esters correspondants et du gazole

Huile ou ester	Densité (g/mL)	Viscosité à 37.8°C (mm ² /s)	Indice de cétane	Point trouble (°C)	Point éclair (°C)	PCI* (MJ/kg)
Gazole de référence	0.832	1.6-6.0	45.0	- 17.8	46	35.3
Huile d'Arachide	0.921	41.2	41.5	+ 3	237	34.1
Ester méthylique d'arachide	0.883	4.9	54.0	+ 5	176	33.6
Huile de	0.923	36.8	38.5	- 4	219	34.0

Soja						
Ester méthylique de soja	0.885	4.5	45.0	+ 1	178	33.5
Huile de Palme	0.918	39.6	42.0	+ 31	267	35.0
Ester méthylique de palme	0.880	5.7	62.0	+ 13	164	33.3
Huile de Tournesol	0.924	37.1	35.5	- 5	232	34.0
Ester méthylique de tournesol	0.880	4.6	49.0	+ 1	183	33.5
Huile de colza	0.92	30.2 à 40°C	35		Décomposition > 320	37.7
Ester méthylique de colza	0.88 - 0.885	4.5 à 40°C	51		170 - 180	39.96

- Le biodiesel est un liquide qui varie entre la couleur d'or et de couleur brun foncé, en fonction de la charge d'alimentation de production. Il est légèrement miscible à l'eau, a un haut point d'ébullition et à faible pression de vapeur. Le point d'éclair du biodiesel (> 130 ° C, > 266 ° F) est significativement plus élevé que celui du diesel de pétrole (64 ° C, 147 ° F) ou de l'essence (-45 ° C, -52 ° F). Le biodiesel a une densité de ~ 0,88 g / cm³, plus élevé que pétrodiesel (~ 0,85 g / cm³).
- Le biodiesel n'a pratiquement aucune teneur en soufre, (Norme ASTM ,2003) et il est souvent utilisé comme additif à Soufre Ultra-Low Diesel (DTFTS) pour aider à la lubrification, comme les composés de soufre dans pétrodiesel fournissent une grande partie de la lubrlicité.

B.VIII. L'Huile de ricin

L'huile de ricin est une huile végétale obtenue à partir des graines de ricin. Elle est incolore à jaune très clair. C'est une Huile grasse obtenue à partir de graines de *Ricinus communis* par pression à froid. Cette huile a longtemps été utilisée comme lubrifiant pour les moteurs, dont ceux des avions.

Les triglycérides (triples esters de glycérol et d'acides gras) dont elle est constituée comptent pour environ 90 % de ses acides gras un acide gras en C18, oméga-9 et hydroxylé : l'acide ricinoléique ou acide (R)-(+)-12-hydroxy-9Z-octadécénoïque.

B.VIII.1 .Origine :

Les origines du ricin demeurent obscures. On suppose qu'il est originaire d'Afrique de l'Est et que là il s'est répandu dans le Moyen Orient. Les lampes à huile d'Egypte des pharaons auraient déjà brûlé de l'huile de ricin, il y a 6000 ans. On le connaissait aussi en Inde et en Chine, il y a 3000 ans et il aurait été introduit en Amérique peu après la découverte de ce continent.

B.VIII.2. Botanique et agronomie :

Ricinus communis L. est l'espèce unique, avec de nombreux types, du genre *Ricinus* dans la famille des Euphorbiacées. Son nom signifie tique en latin à cause de la ressemblance entre la graine et l'acarien parasite du chien. Castor en anglais résulterait d'une confusion avec une autre huile appelée agnocasto par les espagnols et les portugais en Jamaïque. Elle peut se développer dans les zones tropicales—dont il est natif—sous la forme d'un arbre où elle est parfois utilisée pour protéger du soleil les jeunes plantations. Elle ne fait l'objet d'une culture de rapport que dans un nombre limité de pays et ce depuis la fin de la seconde guerre mondiale.



Figure.I.25. La plante et les grains de ricin

A l'état spontané, la plante a souvent l'apparence d'un buisson d'une hauteur variant entre 1 et 5 mètres. Le fruit est globulaire, recouvert ou non de piquants suivant les types; il est vert ou rougeâtre jusqu'à la maturité. Il ressemble à une petite châtaigne. Les graines riches en triglycérides, luisantes et de couleur grisâtre/marron clair marbrée de taches brunâtres, sont enfermées par trois dans des fruits qui prennent la forme de capsules tricoqués hérissées de pointes. Leur enveloppe est fragile; si elle est écaillée, il se produit une oxydation de l'amande et la qualité de l'huile diminue parce que son acidité augmente. Allergène La graine mais aussi les capsules et les feuilles contiennent un allergène appelé le CB1A, autre protéine qui peut provoquer des irritations graves des muqueuses en particulier dans le système respiratoire.

B.VIII.3. Propriétés chimiques :

L'huile du ricin est un liquide limpide, visqueux, sensiblement incolore à faiblement jaune, hygroscopique, peu soluble dans l'éther de pétrole, miscible à l'alcool et à l'acide acétique glacial.

Dans la littérature les caractéristiques physicochimiques sont regroupées dans le tableau :

Tableau.I.5.Caractéristiques physicochimiques de l'huile de ricin

Propriétés	Valeurs
Indice d'iode	82 – 90
Indice de saponification	177 – 1872
T° fusion	-12 à -18 °C
T° ébullition	>350 °C (décomposition)
Densité	0,945 – 0,965 g•cm ⁻³
T° d'auto-inflammation	448 °C
Point d'éclair	229 °C
Viscosité dynamique	935 – 1 033 mPa•s (20 °C)

Liquide limpide visqueux, sensiblement incolore à faiblement jaune, peu soluble dans l'éther de pétrole, miscible à l'alcool et à l'acide acétique glacial. A la différence des autres huiles végétales, elle est miscible à l'alcool en toutes proportions, mais sa miscibilité avec les solvants aliphatiques tirés du pétrole est limitée. Aucune autre huile naturelle connue ne contient une proportion aussi élevée d'oxyacides gras. C'est cette composition caractéristique des glycérides qui distingue l'huile de ricin de toutes autres graisses et huiles végétales et c'est elle qui lui donne ses propriétés physiques et chimiques remarquables. L'huile de ricin, non siccative, possède l'indice de viscosité le plus élevé. L'huile de ricin est la plus dense de toutes les huiles. Sa remarquable tenue à la chaleur et le fait qu'elle se consume sans laisser

de résidus ou presque, lui donnent toutes les propriétés d'un lubrifiant. Grâce à ses groupes polaires hydroxyles, l'huile de ricin est compatible à un grand nombre de résines naturelles et synthétiques, de polymères et de cires. Utilisée comme plastifiant elle est un excellent agent mouillant et dispersant pour les pigments les charges et les matières colorantes.

B.VIII.4. Applications et Utilisation :

L'Huile contient une proportion élevée d'oxyacides gras qui la distingue de toutes les autres huiles végétales, et lui donne des propriétés physiques et chimiques remarquables.

- ❖ Il trouve sa place dans l'Industries pharmaceutique et cosmétique ; Une densité proche de 1, une viscosité élevée, une miscibilité à l'alcool en toutes proportions ainsi qu'une bonne résistance à la chaleur en font une base très utilisée dans la cosmétologie. C'est un excellent produit pour les cheveux, les ongles (utilisé comme plastifiant dans les vernis), les cils, les tâches de la peau. Utilisé aussi dans la fabrication de nombreux médicaments (excipient) et produits de beauté (en tant que solubilisant de pigments dans les rouges à lèvres
- ❖ L'huile de ricin fournit de l'acide undécylénique et de l'heptanal qui permettent d'accéder à des composés d'intérêt pour l'industrie : des esters de polyols, utilisés comme lubrifiants dans les turbines en aviation, les moteurs d'automobiles et motos de compétition. Elle est cependant toujours utilisée par certains fabricants d'huiles pour moteur sous forme modifiée.
- ❖ une matière plastique aux caractéristiques particulières.
- ❖ L'huile de ricin est listée officiellement comme additif alimentaire par le codex alimentarius (E1503), elle sert aussi à la préparation d'un émulsifiant : E476 ou PGPR (polyricinoléate de polyglycérol), utilisé notamment dans l'industrie du chocolat pour fluidifier le chocolat lors de sa production et permettre aux fabricants autorisés à le faire de s'affranchir de l'onéreux beurre de cacao au profit de matières grasses moins chères.
- ❖ Elle est surtout utilisée dans l'industrie chimique pour les polyuréthanes. Moléculairement, elle a des fonctions alcool (hydroxyle -OH) d'où son utilité dans des réactions de réticulation.

B.VIII.5.Toxicité

L'acide ricinoléique altère la muqueuse intestinale et provoque des pertes importantes en eau et en électrolytes (sels minéraux), d'où son action purgative intense et irritante. La ricine, présente dans la plante et les graines, peut contaminer une huile mal préparée.

La graine de ricin est très toxique parce qu'elle contient une protéine, la ricine qui est une phytotoxine antigénique, thermolabile qui s'agglutine sur les globules rouges. Une dose de 0.035 mg/kg peut provoquer la mort d'un homme (ce chiffre correspond à 5 graines) Il faut cependant souligner qu'intactes, les graines sont absolument sans danger et que l'huile obtenue par broyage et/ou extraction ne contient plus d'éléments toxiques.

B.VIII.6.Obtention de l'huile :

L'huile vierge de ricin est obtenue à partir de graines de *Ricinus communis* L. par pression à froid. Pour des raisons techniques la pression des graines de ricin est effectuée dans des installations spéciales distinctes de celles destinées à produire des huiles comestibles. De plus se posent également des problèmes de sécurité et d'hygiène puisque stocker, transporter et traiter des graines de ricin en même temps que d'autres oléagineux présente des dangers. A la différence des autres huiles végétales, le ricin n'exige aucun traitement préalable et l'huile ne doit pas être désodorisée.

C. Biocarburants

C.I. Contexte politique, économique et environnemental

Le pétrole est un mélange d'hydrocarbures (molécules formées d'atomes de carbone et d'hydrogène) et de molécules appelées résines et asphaltènes, contenant également d'autres atomes, principalement du soufre, de l'azote et de l'oxygène. Certains de ces constituants sont, à température et à pression ambiantes, gazeux (méthane, propane, etc.), liquides (hexane, heptane, octane, benzène etc.) et parfois solides (paraffines, asphaltes, etc.). Le pétrole contient des millions de molécules différentes qu'il va falloir fractionner et transformer chimiquement pour obtenir des produits utilisables.

L'un de ses produits de raffinage les plus importants est le gazole. Ce dernier est un fioul léger produit largement à l'échelle mondiale pour sa facilité d'obtention. A l'échelle économique, le gazole est très pratique, surtout pour les pays producteurs du pétrole (parmi lesquelles figure l'Algérie), cependant, ses émissions sont très nuisibles pour l'environnement et pour un développement durable.

La figure suivante montre la contribution de chaque secteur dans production énergétique mondiale

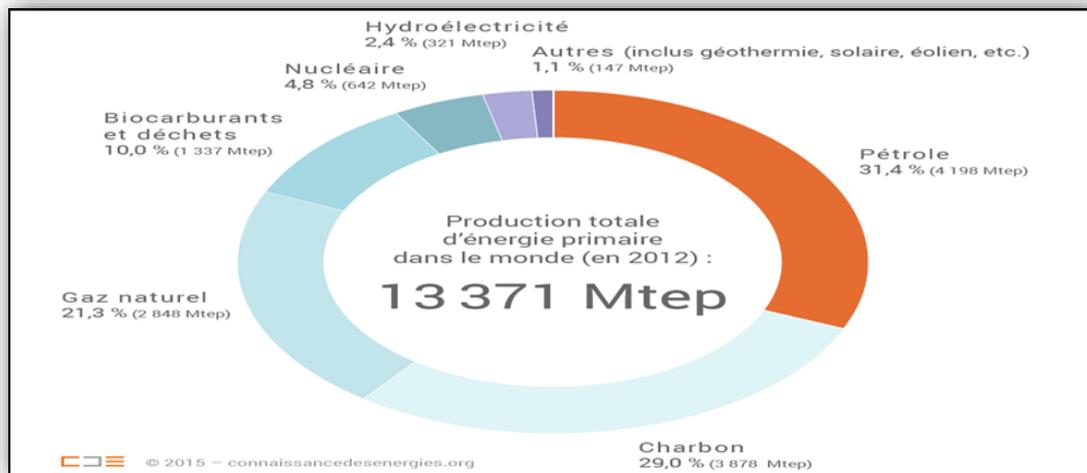


Figure.I.26. Contribution de chaque secteur dans la production énergétique mondiale (Key World EnergyStatistics, 2014)

Les gaz d'échappement des moteurs Diesel ont été classés cancérigènes par l'OMS, associés au cancer du poumon et à celui de la vessie. Les émissions de CO₂ dues aux énergies fossiles, au ciment et aux changements d'utilisation des sols, ont atteint en 2013 environ 10,8 milliards de tonnes de carbone. Une moitié a été "absorbée" par les océans et les écosystèmes terrestres tandis que l'autre moitié va rester dans l'atmosphère... qui a accumulé à partir de nos émissions de gaz carbonique, 225 milliards de tonnes de carbone supplémentaires depuis l'ère préindustrielle, selon le Global Carbon Project (GCP). (Rondreux, 2014)

L'idée de produire des carburants à partir de matières premières renouvelables n'est pas nouvelle. Le moteur à explosion était conçu par N. Otto pour utiliser de l'éthanol ; tandis que

Rudolf Diesel faisait tourner son moteur à l'huile d'arachide en 1900. L'usage des biocarburants, s'est développé pendant la seconde guerre mondiale. Les pays du monde rendent l'utilisation du biodiésel comme carburant ou combustible comme remplacement pour le pétrodiesel, et cela dans le concept du développement durable. L'expression « biocarburant » (formée du grec bio, vie, vivant et de « carburant » (Définitions lexicographiques) signifie que ce carburant est obtenu à partir de matière organique (biomasse), par opposition aux carburants issus de ressources fossiles. L'appellation « biocarburant » a été promue par les industriels de la filière (ADECA, 2009) et certains scientifiques

- ◆ filière huile et dérivés (biodiesel) ;
- ◆ filière alcool, à partir d'amidon, de cellulose ou de lignines hydrolysées.

C.II. Les Filières d'énergies :

Les biocarburants actuels sont répartis en deux grandes familles :

C.II.1. Filières de première génération

Un biocarburant de première génération est un agrocarburant produit à partir de cultures des produits alimentaire. Il repose sur l'utilisation des organes de réserve des cultures dans la production de biodiesel ou du bioéthanol. Ces organes de réserves des plantes stockent le sucre (betterave et canne), l'amidon (blé, maïs), ou l'huile (colza, tournesol, palme, jatropha) ; appelées aussi plantes oléagineuses. Par conséquent, la production de ces biocarburants entre en compétition avec la production alimentaire, et donc avec la disponibilité et le cours des aliments dans le monde. (Futura-Sciences).

C.II.1.1.Filière huile

De nombreuses espèces végétales sont oléifères comme le palmier à huile, le tournesol, le colza, le jatropha ou le ricin. L'huile végétale brute (HVB) peut être utilisée (jusqu'à 100 %) comme carburant par tous les moteurs diesel, sous réserve de modifications mineures visant à réchauffer le carburant en question, ou, sans modification, en mélange avec du gazole ordinaire. (Berna, 2012)

Les inconvénients majeurs de l'utilisation des huiles végétales et de graisses animales sont essentiellement liés à leur viscosité élevée (environ 11 – 17 fois plus élevée que le carburant (diesel) (Srivastava, 2000), la volatilité faible qui engendre la formation de dépôts dans les moteurs en raison de la combustion incomplète. Ces inconvénients peuvent être contournés par transformations des triglycérides qui constituent les huiles végétales en ester d'alcool par transestérification avec du méthanol ou de l'éthanol. Les molécules obtenues sont plus petites et possèdent des propriétés voisines à celles du gazole. (Berna, 2012)

C.II.1.2.Filière alcool

De nombreuses espèces végétales sont cultivées pour leur sucre : c'est le cas par exemple de la canne à sucre, de la betterave sucrière, du maïs, du blé ou encore dernièrement de l'ulve. Cette filière comprend l'éthanol, l'ETBE, le bio-butanol et le méthanol.

- **Le bioéthanol** : Il est produit par fermentation soit des sucres simples issus des plantes (betteraves, cannes à sucre) soit de l'amidon issu de céréales (blé, maïs) par des

levures. Il peut être mélangé directement à l'essence à des teneurs allant de 5 à 26 %. (Srivastava, 2000).

- **L'Ethyl-tertio-butyl-éther (ETBE)** :est un dérivé de l'éthanol. Il est obtenu par réaction entre l'éthanol et l'isobutène et est utilisé comme additif à hauteur de 15 % à l'essence en remplacement du plomb, (Berna, 2012)

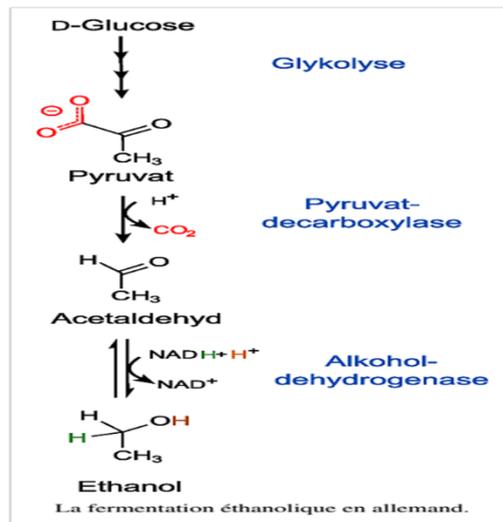


Figure.I.27.La fermentation éthanolique

- ❖ Le méthanol : (alcool de bois) obtenu à partir du méthane est aussi utilisable, en remplacement partiel (sous certaines conditions) de l'essence comme additif dans le gazole, ou, à terme, pour certains types de piles à combustibles. Le méthanol est cependant très toxique pour l'homme.

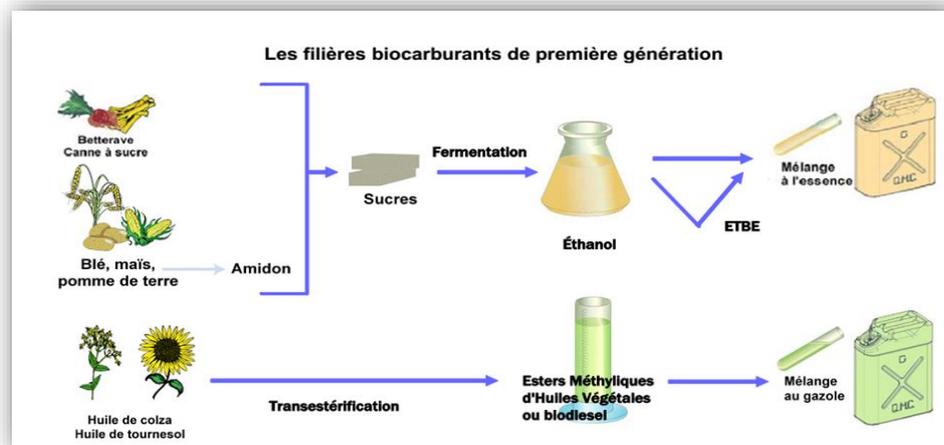


Figure.I.27. Les filière biocarburants de première génération

C.II.1.3. Autres filières :

❖ Filière gaz

Le biogaz est un gaz issu des dégradations biochimiques complexes, naturelles, des matières organiques en absence d'oxygène (anaérobie) : la fermentation méthanique ou biométhanisation (Mesbahi, 2012) . Les principales sources sont les boues des stations d'épuration, les lisiers d'élevages, les effluents des industries agroalimentaires³⁷ et les déchets ménagers.

Les gaz issus de la fermentation sont composés de 65 % de méthane, 34 % de CO₂ et 1 % d'autres gaz dont le sulfure d'hydrogène et le diazote. Le méthane est un gaz pouvant se substituer au gaz naturel (ce dernier est composé de plus de 95 % de méthane).

Le biogaz peut être utilisé soit directement, soit après épuration; sa valorisation énergétique peut être sous forme:

- ◆ Chaleur: cuisson, chaudière, ...
- ◆ Chaleur + électricité (cogénération):moteur+alternateur, frigos,
- ◆ Carburant pour véhicules

Il peut être utilisé soit dans des moteurs à allumage commandé (technologie moteurs à essence) soit dans des moteurs dits dual-fuel. Il est utilisé dans des moteurs diesel alimentés en majorité par du méthane ou biogaz et pour lesquels la combustion est assurée par un léger apport de biodiesel/huile ou gazole.

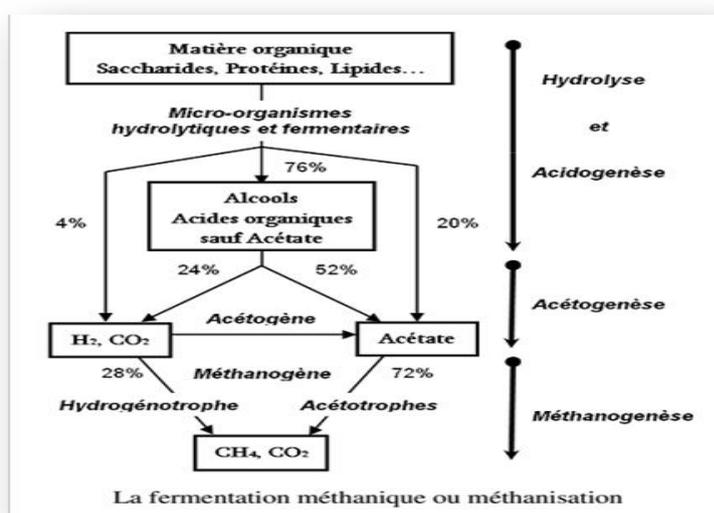


Figure.I.28. La fermentation méthanique ou méthanisation

C.II.2.Filières de deuxième génération

Les biocarburants de deuxième génération sont les successeurs des biocarburants actuels (dits de première génération) et sont appelés à résoudre le problème de la compétition avec la production alimentaire (Futura-Sciences). Les biocarburants de deuxième génération sont obtenus à partir de biomasse sans concurrence avec l'utilisation alimentaire : paille de céréales, miscanthus, bois et résidus forestiers et cultures dédiées.

Plusieurs entreprises dans le monde passent actuellement à la phase de production d'éthanol à partir de lignine et la cellulose des végétaux quand la source était la paille le problème qui se pose est la privation en matière organique.

La fermentation des sucres (provenant directement de plantes comme la canne à sucre, de la betterave sucrière, de l'hydrolyse de l'amidon du blé, du maïs, ou encore de l'hydrolyse de la cellulose présente dans le bois ainsi que les tiges et les feuilles de tous types de végétaux) en éthanol génère de grandes quantités de CO₂ (à concentration élevée) qui peuvent nourrir les microalgues.

C.II.3. Filière de troisième génération

Le concept des algocarburants peut représenter une des meilleures options énergétiques pour l'avenir. Il s'agit des agrococarburants à partir de micro-algues ou les Algocarburants. Les microalgues peuvent fournir différents types d'énergies renouvelables. Les algues sont sélectionnées pour leur production d'acides gras à haut contenu énergétique, qui peuvent être convertis en biocarburants de type EMHV (biodiesel), de gaz de synthèse ou de biokérozène.

Il est issu à partir de la biomasse des algues qui a des teneurs particulièrement élevées en lipides. De plus, la culture des micro-algues à un rendement énergétique à l'hectare sont plus de 30 fois supérieurs à ceux des meilleures cultures terrestres. Les micro-algues pourraient produire jusqu'à 100 fois plus de litres d'huile par hectare que le palmier à huile, et 200 fois plus que le colza (SiaPartners, 2015).

Il s'agit notamment du méthane produit par la digestion anaérobie des algues (Spolaore, et al., 2006), La méthanisation serait particulièrement efficace et permettrait de recueillir jusqu'à 75 % de l'énergie thermique disponible dans la biomasse (Van Harmelen, et al., 2006), du biodiesel dérivé de l'huile des micro-algues (Gavrilescu, 2005) ainsi que de la production biologique d'hydrogène par des algues au sein de bioréacteurs. En 1990, ils ont découvert que les algues privées de soufre passent de la production d'oxygène (photosynthèse classique) à la production d'hydrogène.

Des chercheurs de l'université de Bielefeld et de l'université du Queensland ont modifié génétiquement l'algue verte monocellulaire *Chlamydomonas reinhardtii* afin qu'elle puisse produire une grande quantité d'hydrogène, cinq fois le volume produit par la forme naturelle de l'algue, ce qui correspond à une efficacité énergétique de 1,6 à 2 %.(Wikipédia)

C.III. Les avantages et les inconvénients du biocarburant :

C.III.1. Les avantages du biocarburant :

- ◆ Les biocarburants de 1ère génération ont l'avantage que leur technique de production est bien maîtrisée et mature. Ils constituent la seule alternative aux carburants liquides d'origine pétroliers et directement compatibles avec les moteurs utilisés actuellement.
- ◆ L'avantage majeur du biocarburant est la diminution de la pollution puisqu'un carburant écologique rejette beaucoup moins de CO₂, les émissions d'échappement d'hydrocarbures imbrûlés (HC), de monoxyde de carbone (CO), les sulfates, les hydrocarbures aromatiques polycycliques, hydrocarbures aromatiques polycycliques nitrés que le diesel ou l'essence. Les études effectuées estiment à au moins 35 % la réduction des émissions de gaz à effet de serre permise par l'usage des biocarburants, donc il contribue à la lutte contre le réchauffement climatique.
- ◆ Le CO₂ dégagé par la combustion des biocarburants est équivalent à celui absorbé par les végétaux.
- ◆ Les espaces cultivés privent les pays de sols pour l'agriculture alimentaire, en faisant monter les prix des céréales ou du maïs alimentaires, mais certaines cultures qui servent à produire le biodiesel comme le colza aboutit aussi à la production simultanée de protéines végétales pour l'alimentation animale.
- ◆ la réduction de la dépendance à travers des pays producteurs de pétrole on limitant leur utilisation
- ◆ Le processus de fabrication des biodiesels génère des sous-produits ou "co-produits (tourteaux, glycerine) La commercialisation de ces co-produits peut partiellement amortir les coûts de production des biodiesels.
- ◆ le biodiesel contient 3,2 fois la quantité d'énergie qu'il faut pour le produire.
- ◆ Le biodiesel est non toxique car il est moins combustible et moins dangereux lorsqu'il rejeté dans la nature. Le point d'éclair pour le biodiesel est supérieur à 150 ° C, par rapport à environ 52 ° C pour le diesel de pétrole. Le biodiesel est sans danger à manipuler, à stocker, et à transporter.

C.III.2. Les inconvénients des biocarburants :

Selon plusieurs études, les biocarburants portent bien mal leur nom. Leur production consomme en effet une grande quantité d'énergie, pollue les sols et réduit la biodiversité.

- ◆ La production de biocarburants a un impact écologique. Elle entraîne une déforestation alarmante et une libération importante de gaz à effet de serre (principalement la cause mondiale de diffusion de CO₂).
- ◆ En termes de coût, Le biodiesel est plus cher à produire que le gazole. Il faut prendre en compte les coûts de culture, de collecte et de transformation. En effet, le coût de production de l'éthanol est d'environ 0,38 € par litre alors que celui d'un carburant pétrolier est d'environ 0,21 € par litre.
- ◆ De plus, des modifications de moteurs sont envisageables en cas de l'usage des huiles.
- ◆ Une concurrence potentielle et une tension remarquable sur les ressources liées à des besoins en surfaces agricoles assez élevés ainsi que des interférences probables avec les écosystèmes naturels et les systèmes alimentaires mondiaux (Benoît, 2008).

C.IV. Le biodiesel

C.IV. 1. Définition :

Le biodiesel est un carburant renouvelable produit pour les moteurs diesel à partir d'huiles végétales et de gras naturels, y compris les huiles et gras usés. Le biodiesel offre des avantages en matière d'économie, d'environnement, de qualité du carburant et de sécurité énergétique par rapport au diesel pétrolier.

Vers 1911-1912 Rudolf Diesel avait déclaré que : « le moteur diesel peut être alimenté avec des huiles végétales et sera en mesure de contribuer fortement au développement de l'agriculture des pays qui l'utiliseront », et prédit que : « L'usage des huiles végétales comme carburant automobile est aujourd'hui insignifiant. Mais à l'avenir, ces huiles pourraient devenir aussi importantes que le pétrole ou le charbon aujourd'hui »

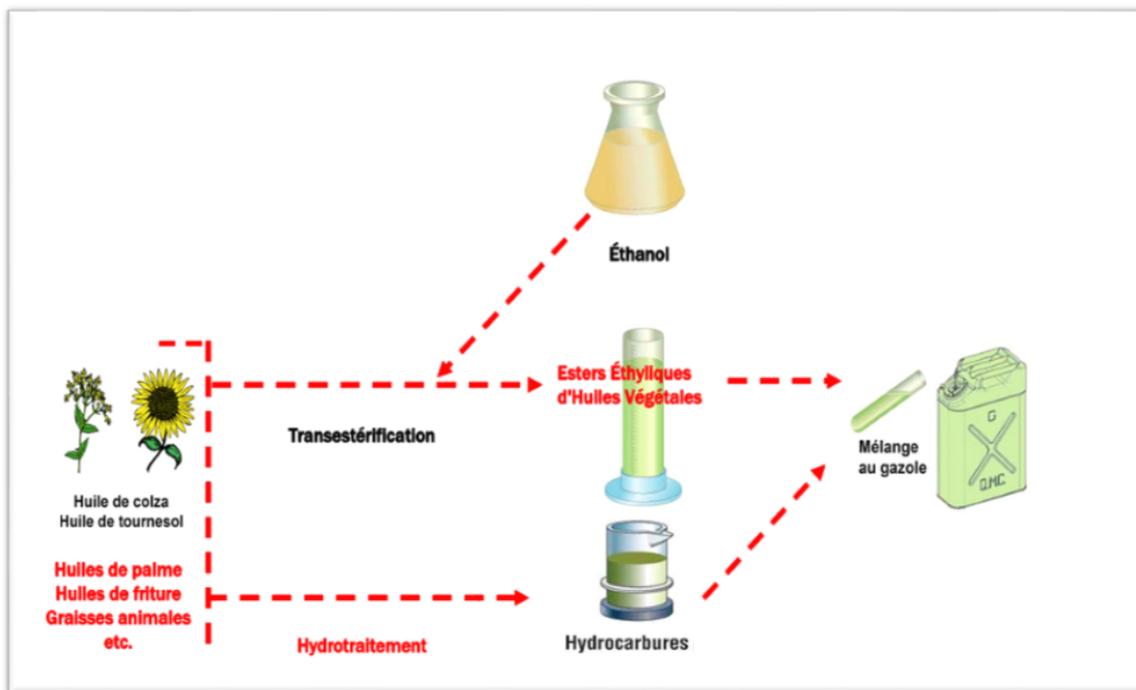


Figure.I.29. Cycle de biodiesel

Les mélanges de biodiesel et conventionnels à base d'hydrocarbures diesel sont produits les plus couramment distribués pour une utilisation sur le marché de détail du carburant diesel. Une grande partie du monde utilise un système connu sous le nom "B" facteur d'indiquer la quantité de biodiesel dans un mélange de carburant (Biodiesel Basics, 2012), le biodiesel peut être utilisé seul dans les moteurs (B100) ou mélangé avec du pétrodiesel à des taux allant de 5% à 30 % (B5 et B30) .

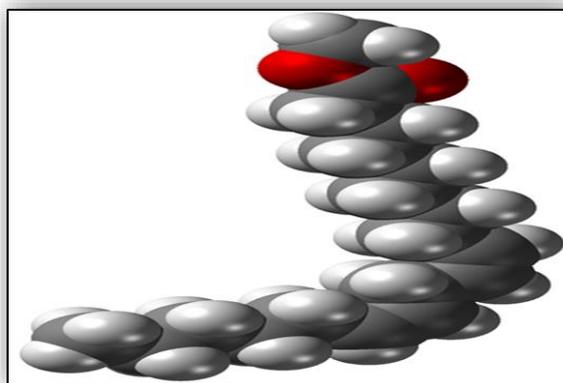


Figure.I.30. L'espace de remplissage de modèle de linoléate de méthyle, ou l'ester méthylique d'acide linoléique, un ester de méthyle commun produit à partir de soja ou l'huile de canola et de méthanol

C.IV.2.Fonctionnement du moteur

Le Biodiesel améliore le pouvoir lubrifiant du carburant. C'est un facteur très important pour maintenir les pièces en mouvement. Selon les normes ASTM qui exigent la diminution de la teneur de carburant en soufre et en aromatiques qui réduit le pouvoir lubrifiant, le biodiesel peut donner un lubrifiant adéquat pour les carburants diesel avec des mélanges à teneur aussi faible que 1%.

Le biodiesel a une plus grande consommation de carburant spécifique de frein par rapport au diesel. Cependant, des mélanges biodiesel B20 prouvent une efficacité thermique et une faible consommation spécifique de frein à l'énergie. (Fazal, 2011)

C.IV.3.Procédé de fabrication :

On distingue quatre méthodes principales de production de dérivés d'huiles végétales ; la Microémulsion, Pyrolyse, Dilution et la transestérification. Cette dernière est le procédé chimique le plus utilisé, dans lequel une huile végétale ou animale est mélangée à un alcool en présence d'un catalyseur pour obtenir de l'ester d'huile végétale ou animale communément appelé biodiesel. C'est une réaction lente et elle est équilibrée.

C.IV.3.1.Le choix de l'huile

La première étape pour produire le biodiesel est de choisir la matière première. Elle peut être soit ;

- **Des huiles végétales**

Plusieurs critères peuvent entrer en compte lorsque l'on doit se décider entre tel ou tel huile cette huile doit être :

Les graisses animales sont un sous-produit de la production de viande RC EHIRI 2014 et la cuisson comme les huiles de friture (Alves, 2012), la graisse de poulet et l'huile de poisson des déchets comme matière première. (Latioule, 2015 ; Douard, 2012)

- **Huile de halophytes** : telles que *bigelovii salicornes*, qui peuvent être cultivées à l'aide d'eau de mer dans les zones côtières où les cultures traditionnelles ne peuvent pas être cultivées.
- **Boues d'épuration** : Le champ des eaux usées en biocarburant suscite l'intérêt de grandes entreprises comme la gestion des déchets et les startups comme InfoSpi, qui sont le pari que les eaux usées renouvelables biodiesel peut devenir compétitif avec du diesel de pétrole sur les prix. (Yahiaoui, 2012)

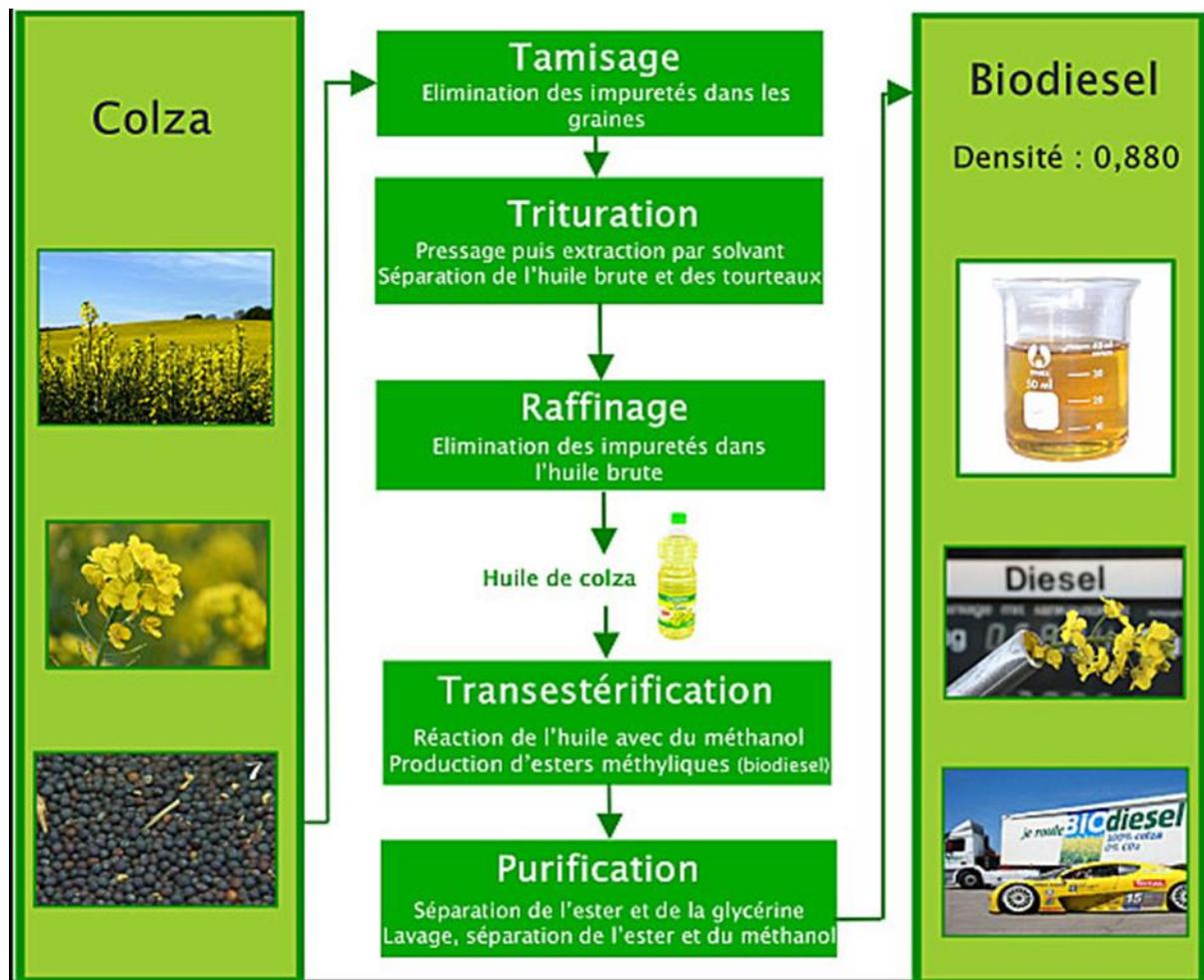


Figure.I.31. Les étapes de production de biodiesel

C.IV.3.2. Transestérification

Le biodiesel est couramment produit par la transestérification de l'huile végétale ou de graisse animale. La transestérification est la réaction d'un ester sur un alcool pour donner un autre ester. C'est une réaction réversible, qui peut être catalysée par différents types de catalyseurs. Elle est aussi connue sous le nom de méthanolyse ou éthanolyse (selon l'alcool utilisé : MeOH ou EtOH). Pour rendre la réaction complète, on met un gros excès de l'alcool R_2-OH qui sert souvent de solvant.

Les produits de cette réaction sont le glycérol et des esters méthyliques ou éthyliques d'huile végétale (EMHV, EEHV) ayant des propriétés physiques très proches de celles du diesel.

- Pour augmenter la vitesse de réaction, il faut chauffer le liquide vers $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ et ajouter une base comme catalyseur. La base peut être, par exemple, de l'hydroxyde de sodium. Pour un meilleur rendement énergétique global, on peut aussi choisir de laisser

simplement réagir sans chauffer, la réaction prenant alors quelques heures. Il faut approximativement 100 kg de méthanol pour transestérifier une tonne d'huile végétale (ester d'acides gras et de glycérol) de colza en présence d'un catalyseur alcalin. On obtient alors une tonne de diester (ester d'acides gras et de méthanol) et 100 kg de glycérine réutilisable dans l'industrie chimique ou alimentaire.

- La vitesse de la réaction chimique peut être améliorée par ultrasonification augmentant ainsi le rendement de la transestérification des huiles végétales et des graisses animales en biodiesel. Ceci permet de changer la production de batch à débit continu et de réduire le coût d'investissement et d'opération.

Mécanisme :

La transestérification des huiles végétales consiste également à supprimer la molécule de glycérine présente naturellement dans les huiles. Or, lorsque la glycérine subit une combustion (ce qui pourrait se produire dans un moteur diesel), elle libère de l'acroléine. La transestérification rend donc l'huile compatible avec une combustion de qualité dans les moteurs diesel.

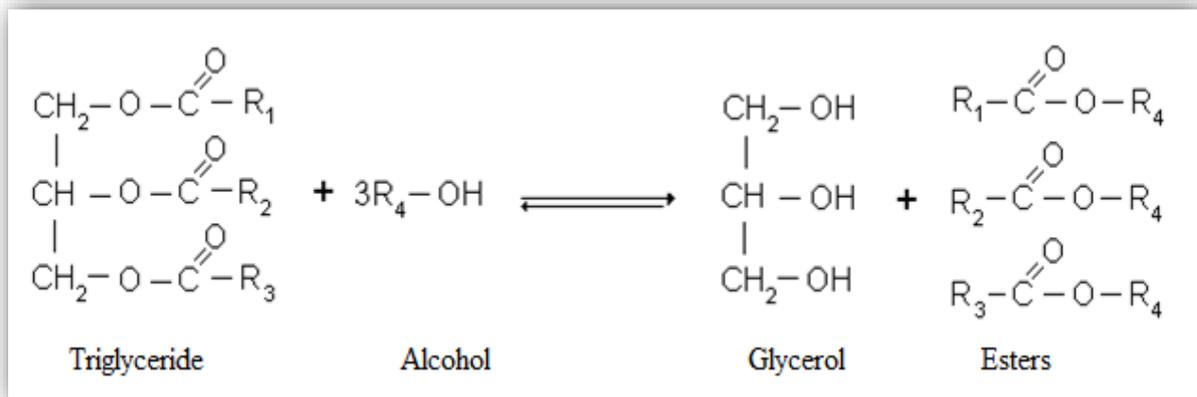


Figure .I.32. La réaction de transestérification

En chimie organique, transestérification est le processus d'échange le groupe organique R "d'un ester avec le groupe organique R 'd'un alcool. Ces réactions sont souvent catalysées par l'addition d'un acide ou de base de catalyseur. La réaction peut également être effectuée à l'aide d'enzymes (biocatalyseurs) en particulier des lipases (EC3.1.1.3).

Dans le mécanisme de transestérification, le carbone du carbonyle de l'ester de départ (RCOOR1) est soumis à une attaque nucléophile par l'alcoolate d'entrée (R2O-) pour donner

un intermédiaire tétraédrique, ce qui revient soit à la matière de départ, ou du produit au produit transestérifié (RCOOR₂). Les différentes espèces sont en équilibre, et la distribution du produit dépend des énergies relatives des réactifs et des produits.

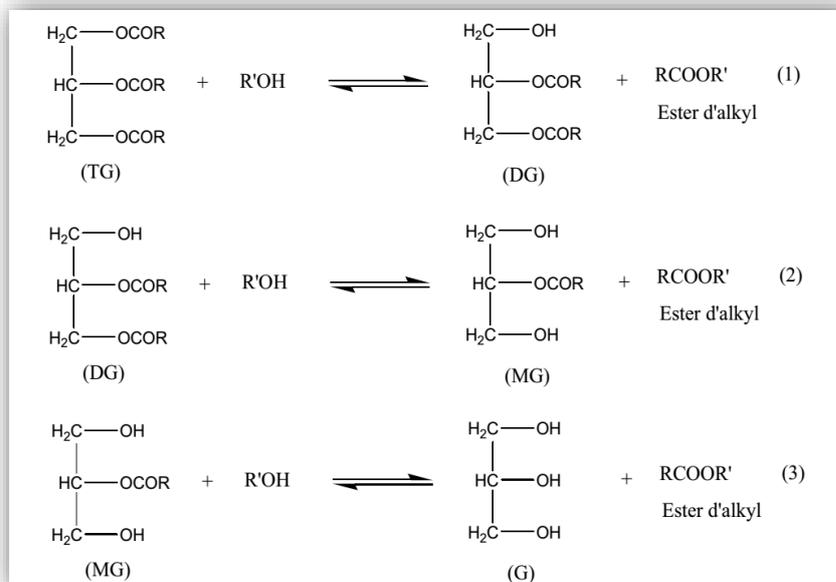


Figure .I.33. Réactions successives de la transestérification.

❖ Paramètres influent la cinétique la transestérification des huiles

➤ Influence du rapport molaire alcool/huile :

La stœchiométrie de la réaction implique l'utilisation de trois moles d'alcool pour une mole de triglycéride afin d'obtenir une mole de glycérol et 3 moles d'esters d'acides gras. Toutefois, la réaction de transestérification est une réaction d'équilibre dans laquelle un grand excès d'alcool est demandé pour favoriser la réaction dans le sens de formation des esters.

➤ influence de l'eau et des acides libres :

Cette réaction est favorisée dans le cas d'une huile acide ou en présence d'eau. En effet, en présence d'eau les triglycérides s'hydrolysent facilement donnant lieu au glycérol et aux acides libres. Avec la soude ou la potasse, on favorise facilement des réactions compétitives Comme la saponification ce qui réduit l'efficacité de production du biodiesel et rend le processus de séparation difficile (Fukuda et al, 2001 ; Barnwal et Sharma, 2005). Toutes les acides gras libres (AGL) dans l'huile de base sont, soit transformés en savon et retirés du processus, ou ils sont estérifiés (limite élastique plus

biodiesel) en utilisant un catalyseur acide. Après ce traitement, contrairement à l'huile végétale brute, le biodiesel a des propriétés de combustion très semblables à ceux de diesel de pétrole, et il peut remplacer, dans la plupart des utilisations courantes.

➤ **La nature d'alcool :**

L'utilisation des alcools de poids moléculaires plus élevés améliore les propriétés d'écoulement à froid de l'ester obtenu, au prix d'une réaction de transestérification moins efficace. Le méthanol utilisé dans la plupart des processus de production de biodiesel est fabriqué en utilisant la consommation de combustibles fossiles. Cependant, il y a des sources de méthanol renouvelables fait en utilisant du dioxyde de carbone ou de la biomasse comme matière première, ce qui rend leurs processus de production sans combustibles fossiles. (Sprules, 1950). Les alcools utilisés le plus fréquemment sont le méthanol et l'éthanol et spécialement le méthanol vu son coût bas et ses avantages physiques et chimiques (chaîne d'alcool plus courte et plus polaire) (Demirbas, 2005; 2009). Les esters méthyliques d'acides gras ainsi obtenus (connus sous le nom de biodiesel). Comme la réaction est équilibrée, un excès d'alcool est recommandé afin de pousser la réaction dans le sens direct. L'alcool utilisé est un mono alcool aliphatique primaire ou secondaire ayant 1-8 atome de carbone. Parmi les alcools qu'on peut utiliser dans le processus de transestérification, on trouve le méthanol, l'éthanol, le propanol, le butanol et l'alcool amylique

L'éthanol est souvent préféré au méthanol car il dispose d'une meilleure solubilité que le méthanol. De plus, l'éthanol a l'avantage de provenir d'une source renouvelable par fermentation du sucre issu de la canne à sucre ou de la betterave. Le biodiesel obtenu est donc 100% bio et moins nocif que le méthanol ; ainsi, l'indice de cétane de l'EEHV (ester éthylique d'huile végétale) est bien meilleur que celui de l'EMHV (ester méthylique d'huile végétale) ; et les points d'écoulement des esters obtenus à partir d'alcools à chaînes plus longues sont plus bas. (Berna, 2012)

➤ **Influence de la température et du temps de réaction**

Le temps de la réaction dépend aussi des réactifs, du catalyseur et des autres conditions de la réaction. La littérature montre que le temps est relativement très court dans les réactions alcali catalysées, et il explique aussi que la vitesse de la réaction de transestérification est très influencée par la température. Elle peut être complète à température ambiante mais avec des temps de réaction beaucoup plus longs. (Freedman, 1984). En catalyse basique, les réactions

de transestérification sont mises en œuvres, généralement, au voisinage de la température de l'ébullition de l'alcool utilisé à pression atmosphérique.

Mais ces conditions modérées impliquent l'utilisation d'une huile non acide ou raffinée. En catalyse acide, la réaction est beaucoup plus lente. C'est pourquoi, une température plus élevée est souvent recommandée afin d'augmenter le rendement en ester. (Canaki, 1999) .

Dans l'étude de Freedman et al. (1984), la transestérification a été catalysée avec de l'acide sulfurique à 6: 1, Rapports molaires 20: 1 et 30: 1 du méthanol à l'huile. La conversion d'ester insatisfaisante même après 18 h de temps de réaction, ils ont constaté que 69 h étaient nécessaires pour des conversions satisfaisantes d'alcool méthylique à Rapport molaire 30: 1.

Un autre facteur important qui affecte la conversion de l'huile végétale à son ester est la température de réaction donc le chauffage est nécessaire pour une réaction plus rapide (Canakci, 1999) ont choisis trois températures, 25 ° C, 45 ° C et 60 ° C, la plus haute température de réaction, 60 ° C, a été choisie parce qu'elle est proche du point d'ébullition du méthanol (65 ° C). Chaque réaction a fonctionné pendant 48 h avec un catalyseur à 3% d'acide sulfurique et un 6: 1 rapport molaire du méthanol à l'huile la conversion de l'ester augmenté avec une l'augmentation de la température. Les conversions d'ester étaient de 8,3%, 57,2% et 87,8% à 25 ° C, 45 ° C et 60 ° C, respectivement. La densité spécifique de l'ester diminue avec l'augmentation de la température. En catalyse homogène, la température optimale pour le processus de transestérification est celle correspond à la température d'ébullition de l'alcool .En voie hétérogène les recherches montrent que le procédés hétérogène nécessite des températures vraiment élevée.(Alves et al., 2012) ont étudiés la transesterification des huiles usées de fritures sur un catalyseur à base d' $ZnAl_2O_4$ dans un intervalle de température 60-200°C, un rapport molaire huile/alcool 1/40 et 2h de réaction, les résultats arrive à un rendement supérieur à 95% qu'avec des températures supérieur à 150°C.

Quand la température elle varie de 40 à 300°C environ ; selon la nature de l'huile, du type catalyse de la réaction et du catalyseur. La limite supérieure de la température utilisée il faut qu'elle ne dépassant pas la température de dégradation de l'huile.

Les types de catalyseurs :

Cette réaction est influencée fortement par la nature du catalyseur (acide ou basique), la nature de l'alcool et de l'huile, le rapport molaire alcool/triglycérides, la température, la présence des acides libres et d'eau, la vitesse de l'agitation et le

temps de la réaction. Cependant, beaucoup de recherches s'orientent actuellement vers la catalyse en milieu hétérogène.

- **Catalyseurs homogène :**

Catalyseurs basiques :

La transestérification catalysée par des **alcalis** est beaucoup plus rapide que la transestérification catalysée par un acide et moins corrosive pour l'équipement industriel, donc elle est la plus utilisée commercialement (Ma et Hanna, 1999; Ranganathan et al., 2008; Agarwal, 2007; Marchetti et al., 2007). L'hydroxyde de Sodium ou l'hydroxyde de potassium sont les plus utilisés comme des catalyseurs basique avec du méthanol ou de l'éthanol. L'hydroxyde de sodium est moins cher et il est largement utilisé dans le traitement à grande échelle. La concentration de catalyseur alcalin dans la réaction est comprise entre 0,5 à 1% en poids donne un taux de conversion de 94 à 99% en esters.

Il y a plusieurs inconvénients dans l'utilisation d'une catalyse basique même s'il donne des taux élevés de conversion de triglycérides en esters méthyliques correspondants au cours d'une cinétique rapide. Le processus nécessite beaucoup d'énergie, de récupération difficile de glycérol et le catalyseur alcalin doit être retiré du produit.

Les principaux inconvénients situés dans l'émulsion et la formation de savon ce qui rend difficile la séparation des produits obtenus. Ce phénomène est d'autant favorisé quand le taux d'acidité libre de l'huile utilisée est élevé.

En catalyse basique, le mécanisme est le suivant (Poré, 1960) :

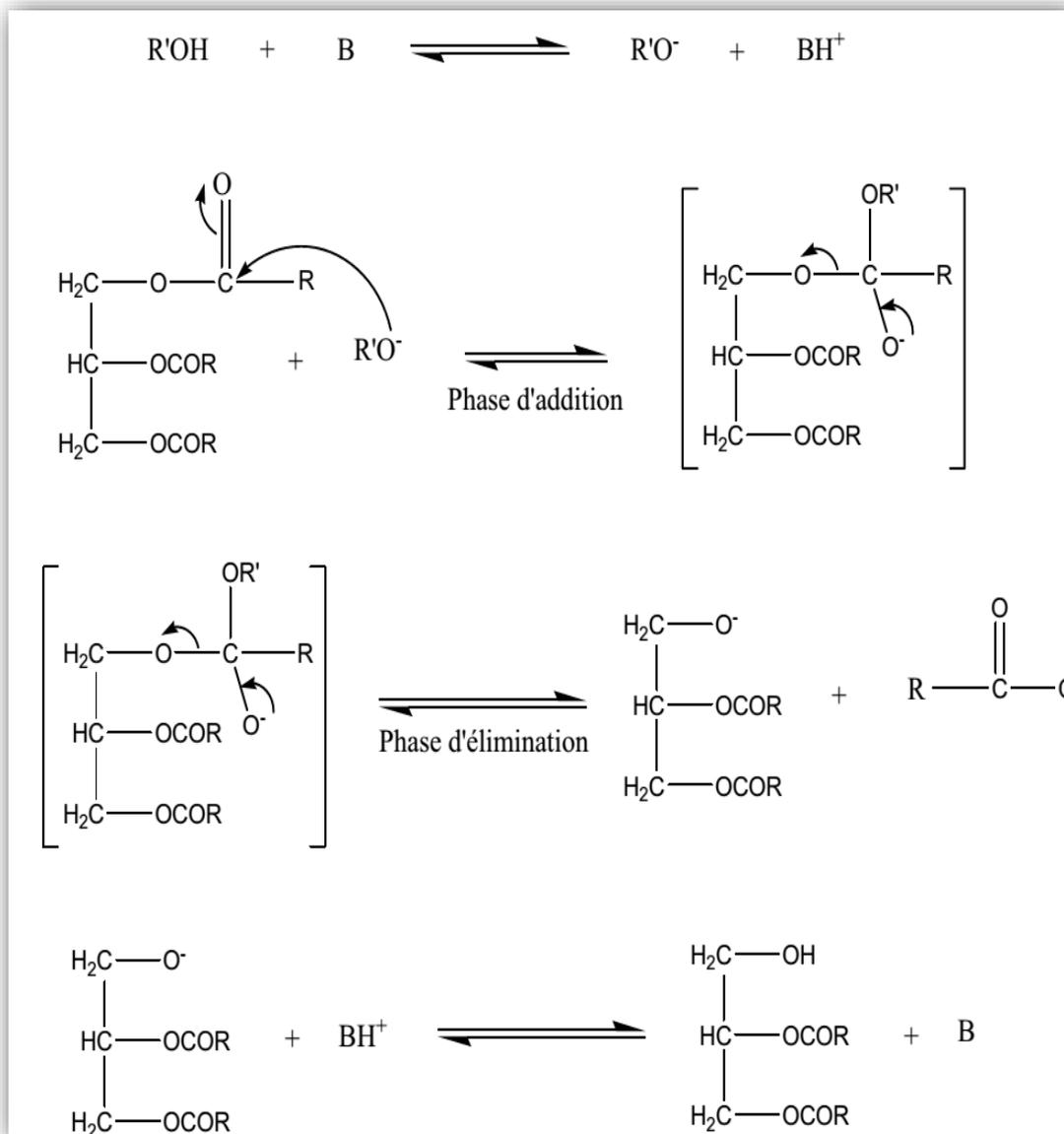


Figure.I.34. le mécanisme de la transesterification en catalyse basique

Il consiste d'abord en une attaque nucléophile du carbonyle (du triglycéride) par l'anion alcoolate pour former un carbanion intermédiaire (phase d'addition). Puis, départ nucléofuge lors du rabattement du doublet de l'oxygène (phase d'élimination). L'alcoolate est régénéré dès l'apparition d'une fonction alcoolate du glycérol. Avec le NaOH, le KOH, le K_2CO_3 ou d'autres catalyseurs similaires, l'alcoxyde formé est souvent identifié comme l'espèce catalytique (Sridharan, 1974).

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 (Demirbas, 2009)

Catalyseurs acides:

Les catalyseurs acides les plus utilisés sont les acides minéraux HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ et les acides sulfoniques : l'acide para toluène sulfonique. Les acides forts catalysent la réaction en donnant un proton au carbonyle groupe, permettant ainsi une plus puissant électrophile, tandis que les bases catalysent la réaction en enlevant un proton de l'alcool, ce qui rend plus nucléophile. Les esters avec de plus grands groupes alcoxy peuvent être fabriqués à partir des esters méthyliques ou éthyliques de pureté élevée en chauffant le mélange d'ester, acide / base, et le grand alcool et en évaporant le petit alcool pour conduire équilibre.

La deuxième manière conversationnelle de faire le biodiesel est utiliser les triglycérides avec de l'alcool et un acide. L'acide sulfurique, les acides sulfoniques et les acides chlorhydriques sont les catalyseurs acides habituels, mais les plus couramment utilisés sont acide sulfurique. Les catalyseurs acides sont utilisés si le triglycéride a une teneur en acide gras libre plus élevée et plus d'eau.

Bien que les rendements puissent être élevés, la corrosivité de les acides peuvent endommager l'équipement et les le taux de réaction peut être faible, parfois en prenant plus de jour à finir (Freedman et al., 1984).

Selon certains auteurs, les réactions sont également lentes, nécessitant généralement une température supérieure à 100 ° C et plus de 3 h pour compléter la conversion (Meher et al., 2006). Par exemple, Freedman et al. (1986) ont étudié la transestérification de huile de soja en présence d'acide sulfurique à 1% avec un rapport molaire alcool / huile 30: 1 à 65 ° C et la conversion a été complété en 20 h.

- **La catalyse Hétérogène :**

Les catalyseurs hétérogènes tels que la zircone amorphe, les zirconnes de titane et de potassium ont également été utilisées pour catalysant la transestérification des huiles végétales. Zhu, et al. (2006) ont démontré le potentiel de préparation du biodiesel à partir de l'huile de J. Curcas catalysée par un solide basique d'oxyde de calcium et son bon processus du raffinage. Lorsqu'il est traité avec du carbonate d'ammonium et calciné à haute température, l'oxyde de calcium devient une excellente base solide, qui se distingue par une activité

catalytique en transestérification. Avec l'optimisation des conditions, la conversion de l'huile de J. Curcas peut atteindre 93%.

Beaucoup de chercheurs ont utilisé des catalyseurs déjà connus comme CaO, l'alumine dopée par des cations, la zircone greffée, les hydrotalcites, les zéolithes... Ces catalyseurs sont soit acides soit basiques, d'autres ont développé de nouveaux solides pour cette réaction ou même des catalyseurs d'origine naturelle, c'est le but de nos études.

Le catalyseur hétérogène élimine le coût supplémentaire associé à l'hydroxyde de sodium homogène pour éliminer le catalyseur après la transestérification, c'est pourquoi beaucoup de recherches, à l'heure actuelle, s'orientent vers la catalyse hétérogène. Cette dernière est dotée de plusieurs avantages : en effet, c'est un procédé plus propre que le procédé homogène car on évite la formation de savon et d'émulsion. Cela facilite la séparation et la purification des produits de la réaction. Le recyclage du catalyseur est aussi possible et par la suite un procédé continu est toujours envisageable.

Le glycérol :

Au cours de la réaction de transestérification, il y a la production d'esters alkylés, en plus d'un co-produit, le glycérol (propan-1,2,3-triol) appelé aussi glycérine. En effet, la stœchiométrie de la réaction donne une mole de glycérol pour chaque mole de triglycéride consommée. Ce glycérol se présente sous la forme d'un liquide transparent, visqueux, incolore, inodore, non toxique et au goût sucré.

Cette glycérine possède un marché très vaste (plus de 1500 utilisations connues) et est utilisée soit directement comme un additif soit comme une matière première. Des recherches sont menées à l'échelle mondiale d'utiliser le glycérol végétal issu de la transestérification des huiles comme un bloc de construction chimique et il est utilisé dans de nombreux domaines d'applications (Berna, 2012) dont les principaux sont :

- ◆ **Agent hydratant**, émulsifiant, solvant et additif de lubrification dans la cosmétique (ex : dentifrices, rouges à lèvres, bains de bouche, crèmes hydratantes, et savons à la glycérine comme les savons de Marseille) et dans les pharmacies (suppositoires, sirops contre la toux).
- ◆ **humectant** dans l'alimentation pour retenir l'humidité et comme solvant (support d'arôme, stabilisant et épaississant dans une large variété de produits alimentaires).

- ◆ **Plastifiant** dans l'industrie chimique et rentre aussi dans la synthèse de nombreux produits chimiques (le carbonate de glycérol, des polymères (polyéthers, polyesters) ramifiés, épichlorhydrine, Ethers de glycérol (additifs aux carburants))

Pour l'ensemble de ces marchés, le glycérol, dont la capacité de production ne cesse d'augmenter, est appelé à remplacer les polyols tels que les glycols (d'origine pétrochimique) ou encore le sorbitol.

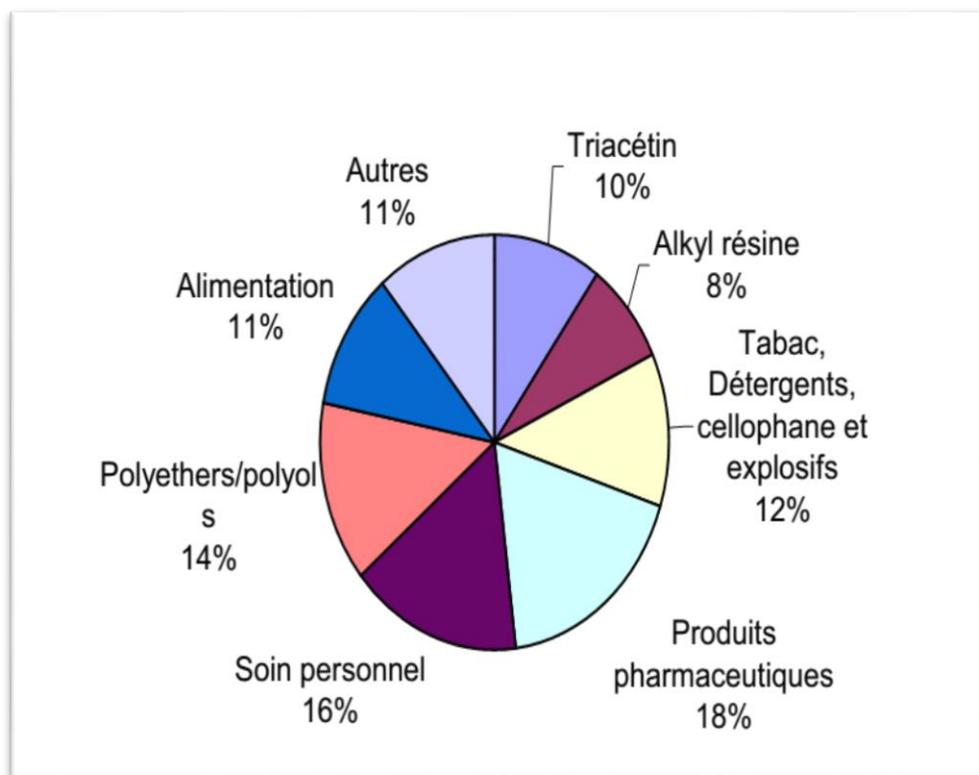


Figure.35. Marché du glycérol, pourcentages et utilisations industrielles (Pagliaro,2008)

C.IV.3.3.Cinétique et thermodynamique et de la réaction de transestérification

La réaction de transestérification du glycérol est une réaction complexe. En effet la possibilité d'existence de trois réactions successives, de réactions d'interestérification (ainsi, la réaction de deux diesters conduisant à un monoester et à un triester) en plus l'existence de réactions intermédiaires rendent le comportement cinétique difficile à prévoir.

la faible production de travaux concernant les études cinétiques de la transestérification est expliquée par les difficultés mathématiques posées par la résolution du système d'équations relatives de leurs réactions consécutives, donc la détermination

des constantes de vitesse paraît complexe ,donc la modélisation cinétique est faite par simulation informatique des modèles mathématique associé au modèle cinétique posé. (Bancquart,2002).

Si l'on désigne le triglycéride, le méthanol, le glycérol, les diglycérides et les monoglycérides respectivement par TG, M, G, DG et MG. DG et MG étant les intermédiaires de la réaction de transestérification ; on obtient les équations chimiques suivantes :

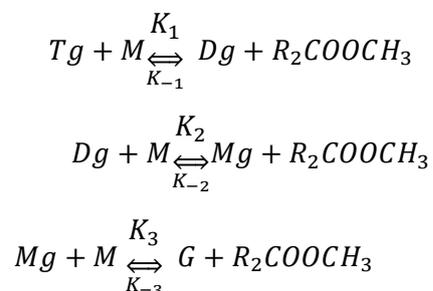
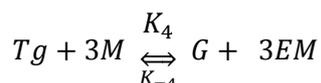


Schéma des trois réactions réversibles et consécutifs de la transestérification de triglycérides avec de l'alcool où R 'représente des groupes alkyle.

La stoechiométrie de la réaction globale de la transestérification nécessite 1mol de TG pour 3mol d'alcool pour donner 3 mol d'ester et 1mol de glycérol (GL)



La réaction de transestérification catalysée par une base implique plusieurs étapes réactionnelles : (1) le triglycéride est attaqué par un ion méthylate CH_3O (présent dans la solution méthanolique de base) pour produire un biodiesel (BD) et un di-glycéride, (2) di-glycéride est converti en deuxième BD et un mono-glycéride, et (3) mono-glycéride est converti en un troisième BD et glycérol. Le méthanol et l'huile sont essentiellement insolubles les uns dans les autres, tout comme le glycérol et le biodiesel. (Gunvachai et al.,(2007); Slinn et Kendall, (2009) ; Stamenkovic et al. (2008)) ont suggéré qu'il est avantageux de considérer la réaction en trois étapes : un stade initial de mélange / transfert de masse limité, un stade de réaction chimique irréversible, et une phase réversible d'équilibre contrôlé par la réaction près de la fin. Ils ont en outre suggéré que la réaction globale peut être réusé modélisé avec une loi de taux irréversible de pseudo-deuxième ordre dans la phase intermédiaire.

Donc le modèle cinétique (Noureddini, 1997), est composé de six équations différentielles suivantes

- ❖ Les vitesses de disparition de réactifs (TG et M) sont :

$$\frac{1}{[M]} \frac{d[Tg]}{dt} = -k_1[Tg] - k_4[Tg][M]^2 + k_{-1} \frac{[Dg].[EM]}{[M]} + k_{-4} \frac{[G].[EM]^3}{[M]} \quad (5)$$

- ❖ L'étape (1) est l'étape limitante, la cinétique est un pseudo-ordre 1 par rapport au triglycéride. En effet, l'équation de la vitesse de disparition de TG peut être écrite sous la forme :

$$\frac{1}{[M]} \frac{d[Tg]}{dt} \approx -k_1[Tg] - k_4[Tg][M]^2 \quad (6)$$

Les vitesses d'apparition des produits (G et EM) sont :

$$\frac{d[G]}{dt} = k_3[Mg].[M] - k_{-3}[G].[EM] + k_4[Tg].[M]^3 - k_{-4}[G].[EM]^3$$

$$\frac{d[G]}{dt} = k_3[Mg].[M] - k_{-3}[G].[EM] + k_4[Tg].[M]^3 - k_{-4}[G]^2$$

$$\Rightarrow \frac{d[G]}{dt} \approx -k_{-4}[G]^2 \Rightarrow \int_{t_0}^t \frac{dG}{[G]^2} = -k_{-4} \int_{t_0}^t dt \Rightarrow \frac{1}{[G]} = k_{-4}t$$

Les premiers travaux de l'étude cinétique de transestérification d'huile végétale à travers les études de Bernard Freedman sur la butanolyse de l'huile de soja à plusieurs températures avec l'utilisation des catalyseurs acide et basique. Les réactions directes sont du pseudo-premier ordre et les réactions inverses du second ordre pour les deux types de catalyse. En revanche, en diminuant le rapport molaire butanol/huile à 6, les réactions consécutives sont plutôt du second ordre. Les constantes cinétiques ont été déterminées dans le cas d'une catalyse acide (avec 1% de H₂SO₄) et d'une catalyse basique (avec 0,5% et 1% de NaOBu). Les résultats sont rassemblés dans le Tableau.I.6 (Richard, 2011)

Tableau.I.6. Influence de la nature du catalyseur sur les constantes de vitesse

Réactions étudiées	Constantes de vitesse*10 ³ ^a			Energie d'activation (cal.mol ⁻¹)		
	1% H ₂ SO ₄ 77°C	1% NaOBu 60°C	0,5% NaOBu 60°C	1% H ₂ SO ₄ 77-117°C	1% NaOBu 20-60°C	0,5% NaOBu 20-60°C
TG → DG	3	3822	26626	14922	15360	15662
DG → MG	8	1215	3584	16435	11199	13053
MG → GL	7	792	2373	15067	11621	13395
DG → TG	0,02	121	439	19895	17195	15587
MG → DG	0,05	7	8	16885	-	13336
GL → MG	0,03	11	7	12196	-	13110

^a pour les réactions directes, les constantes de vitesse sont en min⁻¹ alors que pour les réactions inverses, elles sont en mL.mmol⁻¹.min⁻¹ en catalyse acide et en mL.μmol⁻¹.min⁻¹ en catalyse basique

L'étude cinétique de la méthanolyse de l'huile de palme (Song, 2008) ainsi que l'huile de tournesol catalysée par l'oxyde de calcium CaO trouve le pseudo-ordre 1. Cependant, plusieurs études dans la littérature de différentes réactions de transestérification d'huiles confirment le pseudo-ordre 2, des travaux sur la méthanolyse de l'huile de soja (Noureddini, 1997), l'huile de palme (Darnoko, 2000) ou encore l'huile d'olive (Dorado, 2004), les cinétiques sont du second ordre.

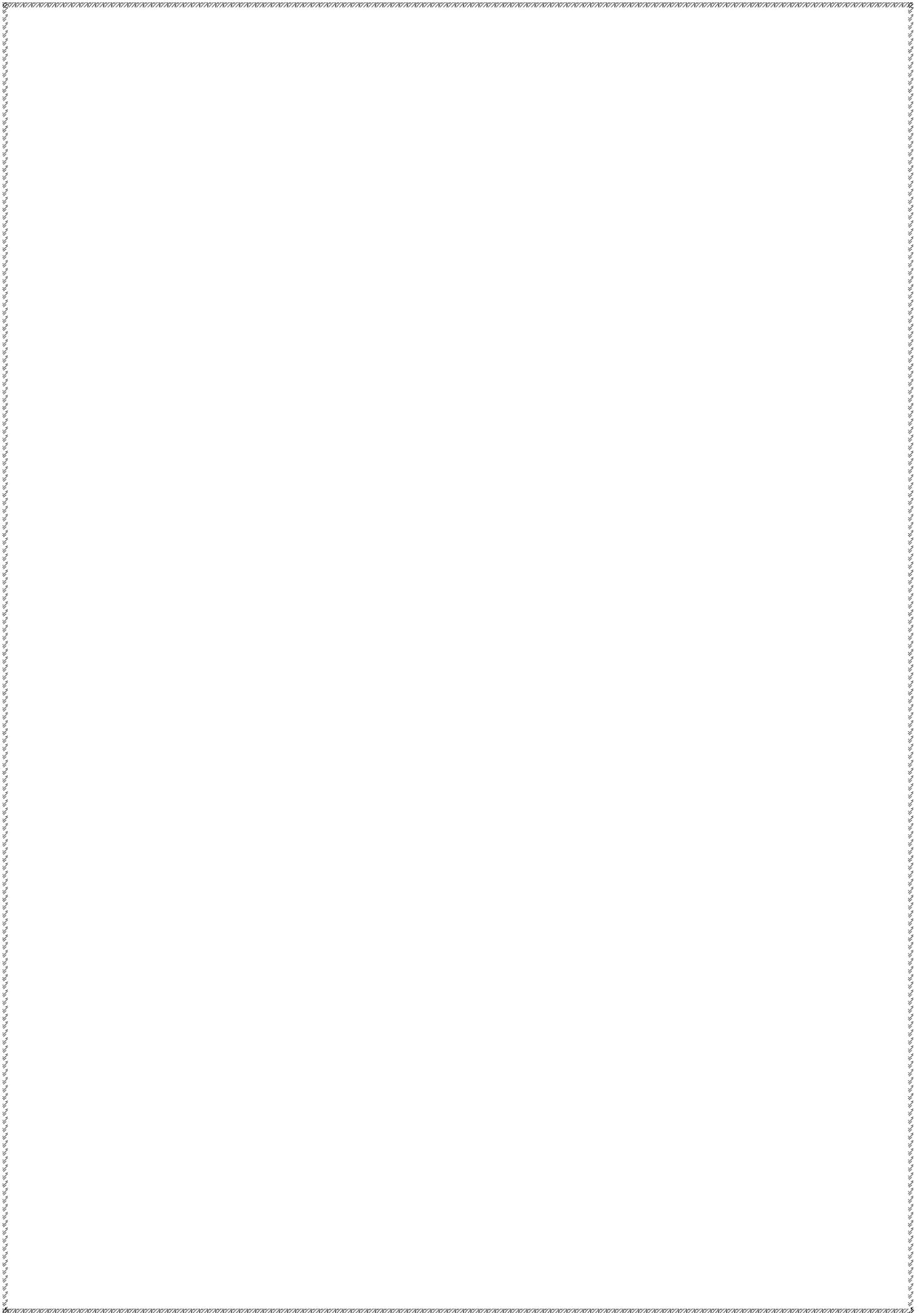
William M. Clark, 2013 trouve une constante de vitesse de $2,5 \text{ L} / (\text{mol min})$ à 45°C et énergie d'activation de $66 \text{ kJ} / \text{mol}$ obtenue pour la transestérification de l'huile de canola avec un pseudo- de second ordre. la transestérification de l'huile de tournesol avec de l'éthanol en milieu basique (NaOH comme catalyseur) a été étudiée. La cinétique est du pseudo-second ordre et l'énergie d'activation de la réaction est comprise entre $3,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $43,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ suivant les conditions opératoires, ce qui conformes aux valeurs précédemment rapportées

Thermodynamique de la réaction de transestérification

La réaction de transestérification est une réaction d'équilibre entre les esters et les alcools parce qu'elle se déroule en milieu biphasique : les triglycérides et l'alcool ne sont pas totalement miscibles. (Meneghetti et al., 2006) qui ont comparé la méthanolyse et l'éthanololyse en catalyse acide (HCl et H₂SO₄) et basique (NaOH, KOH, NaOMe et KOMe) ont remarqué que la thermodynamique de cette réaction est affectée par la nature de l'alcool et du catalyseur utilisés.

La première phase d'apparition d'ester peut conduire à l'homogénéisation du milieu réactionnel, l'évolution de la réaction conduit à la formation de deux phases par la formation de l'ester d'acide gras et l'autre du glycérol.

L'équilibre thermodynamique est atteint très rapidement ($< 1 \text{ h}$) dans le cas de la méthanolyse par rapport à l'éthanololyse où l'équilibre thermodynamique n'est atteint qu'après 7 heures de réaction.



Chapitre II : Synthèse de catalyseurs et méthodes de caractérisation

Réactifs de la réaction :

Les produits chimiques utilisés proviennent de **la société SIGMA-ALDRICH**.

Les solvants utilisés sont d'un grade **de pureté absolu**.

L'huile de ricin utilisée est importée d'inde par la société : **Union des Technologies de Production Algérienne (UTPA)**.

I. Les catalyseurs :

Introduction :

L'argile est une matière très flexible et actuellement il trouve beaucoup d'applications pas seulement dans les céramiques, les matières de construction, et les produits pharmaceutiques, mais aussi comme des adsorbants, des catalyseurs ou des supports, selon leurs propriétés spécifiques. (Vaccari, 1999).

Les questions d'environnement aussi bien que l'optimisation du processus exige la substitution des acides et des bases liquides par les supports ou les catalyseurs solides plus amicaux, l'argile peut être considérée l'un des remplaçants très prometteurs, vu leur haute souplesse, les propriétés facilement manipulable, bas coûts ...etc.

On sait que dans la plupart des sols, les argiles sont associées avec des composés de nature complexe le plus souvent mal cristallisés de fer et d'aluminium. La présence de ces composés modifie considérablement les organisations et les propriétés qui en dépendent IG. Actuellement, les travaux fondamentaux réalisés sur le comportement du fer ou de l'aluminium permettent de réaliser expérimentalement la synthèse de composés bien définis. (AF, 2010). Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations métalliques simples ou mixtes dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement interfoliaire et une large nouvelle porosité. Donc la préparation des argiles pontées passe par plusieurs étapes successives :

I.1 Purification de l'argile :

- ❖ **Origine :** La bentonite utilisée dans notre travail, est une bentonite naturelle, extraite du gisement d'argiles bentonitiques brutes Hammam- Boughrara situé 25 Km au nord de Maghnia, le gisement est exploité actuellement par l'ENOF : l'entreprise national

des produits miniers non ferreux et des substances utiles . Dans les sols l'argile se trouve mélangé avec d'autres particules comme les sables et les limons et sont en général lié entre elles par des ciments de nature très diverse (carbonates, composés organiques, des composés minéraux...etc.) pour cela il faut la purifier et la séparer de ces éléments.

La purification de la bentonite se déroule en plusieurs étapes :

- a) Elimination des grosses particules solides (organiques ou minérales)
- b) Broyage de l'argile
- c) Lavage plusieurs fois à l'eau afin d'éliminer des composés tels que les carbonates, les matières organiques, les oxydes et hydroxydes de métaux,... car ces derniers cimentent, en général, les particules d'argile entre elles.
- d) Séparation des particules argileuses (fines $< 2 \mu\text{m}$) des agrégats de tailles plus grandes tel que le quartz.
- e) Epuration chimiquement.
- f) Séchage dans une étuve à 110°C

L'obtention des particules fines se fait par sédimentation (d), l'épuration par traitement chimique(e) à l'aide de plusieurs réactifs dont chacun a un rôle précis.

A, b) Traitement mécanique de l'argile brute : il s'agit d'un broyage grossier de la matière brute pour réduire les blocs à des dimensions acceptables pour la suite du procédé et éliminer les matières dures indésirables telles que les graviers ;

c) lavage : la mise en suspension dans l'eau afin de permettre la purification de l'argile par voie humide suivie d'un traitement granulométrique qui permet de réduire l'argile en particules suffisamment fines pour être distinguée des particules étrangères encore présentes mais de dimensions plus grandes ;

d) La sédimentation de la bentonite (Kaufholda, 2002; Berend, 1995) :

La sédimentation permet de séparer l'argile à $2 \mu\text{m}$. Le temps de sédimentation est lors beaucoup trop long, en effet la présence d'impuretés organiques et la floculation perturbent le processus de sédimentation pour les particules de faibles dimensions. La filtration et/ou la centrifugation permet d'accélérer le processus.

Chapitre II : Synthèse de catalyseurs et méthodes de caractérisation

50g de bentonite brute lavée, sont placés dans une bonbonne avec robinet et dispersés totalement dans 5 litres d'eau distillée par agitation mécanique forte pendant 2 heures. Ensuite, on laisse reposer le tout pendant 17 heures. Le filtrat est versé dans des cylindres gradués à sédimentation, gardés à température ambiante, le temps et la profondeur du prélèvement dépendent des dimensions des particules de la fraction.

Par un calcul simple, basé sur la loi de Stokes (équation 1), on peut déterminer le temps nécessaire pour que les particules de diamètres $> 2\mu\text{m}$ se trouvent de 10 cm de profondeur. Les particules $< 2\mu\text{m}$ de bentonite (montmorillonite) sont séparées par filtration. La pâte argileuse est prise à un (01) centimètre du fond du tube, elle est séchée dans une étuve à 110 °C.

$$v = \frac{2r^2(\rho_{sol} - \rho_{liq})g}{9\eta} \quad (1)$$

Où : v étant vitesse de sédimentation, r est le rayon de la particule, ρ les masses volumiques de la solution et de l'eau pure, η la viscosité dynamique et g l'accélération de la pesanteur.

e) Traitement chimique de bentonite (Kaufholda, 2002; Berend, 1995) :

La bentonite récupérée contient des composés amorphes, des oxydes et hydroxydes de métaux (fer, ...), des minéraux alumineux ou ferrique, ... Il est donc nécessaire d'effectuer un traitement chimique complémentaire.

60 g d'argiles sont dispersées dans un bêcher contenant 750 ml d'eau distillée et déminéralisée, le tout est maintenu sous agitation mécanique pendant 30 mn. On ajoute ensuite une solution tampon de pH 7,3 composée de :

- **citrate de sodium** 0,3 M, pour enlever l'aluminium en position liée aux feuillets 2/1 (espace inter feuillets) par des liaisons plus ou moins fortes,
- **bicarbonate de sodium** 1 M, pour la dissolution des composés amorphes minéraux et organiques,
- **chlorure de sodium** 2 M

Le mélange est chauffé à une température de 75°C pendant 30mn, on ajoute ensuite lentement 15 g de thiosulfate de sodium, au bout de 15 mn d'agitation puis une autre quantité est rajoutée. Le mélange est refroidi puis filtré.

E-1 Décarbonations du minerai : Le culot d'argile est ensuite lavé deux fois par HCl 0,5 M deux heures (Traitement pour la destruction des carbonates), après chaque opération l'argile est filtrée puis lavée jusqu'à élimination de chlore. Le but de ce traitement est de dissoudre les carbonates les oxydes et les hydroxydes qui relient les cristaux argileux entre eux .

E-2 Destruction de la matière organique : L'argile récupérée est ensuite re-dispersée dans 2,5 litres d'eau oxygénée (30%) pendant une nuit, puis chauffée à 70 °C afin d'éliminer toutes les matières organiques.

Le résidu est séché à l'étuve à 60°C pendant une journée ; on rajoute le H₂O₂, si nécessaire, jusqu'à ce que les bulles de grosses taille provenant de la minéralisation de la matière organique sont remplacées par des bulles très fines dues seulement à H₂O₂, on élimine ensuite H₂O₂ restant par élévation de la température à 110 °C. L'échantillon ainsi purifié est lavé 3 fois avec du NaCl 1M puis à l'eau distillée et déminéralisée jusqu'à élimination complète des chlores. La bentonite récupérée est séchée à température 110 °C.

e-3 Homo-ionisation de montmorillonite : La saturation de la bentonite par des ions Na⁺ est réalisée à froid sous agitation mécanique pendant 4 heures avec une solution NaOH 1M, le pH ne dépasse pas 9. Nous la symboliserons dans la suite de notre travail par MMT-Na.

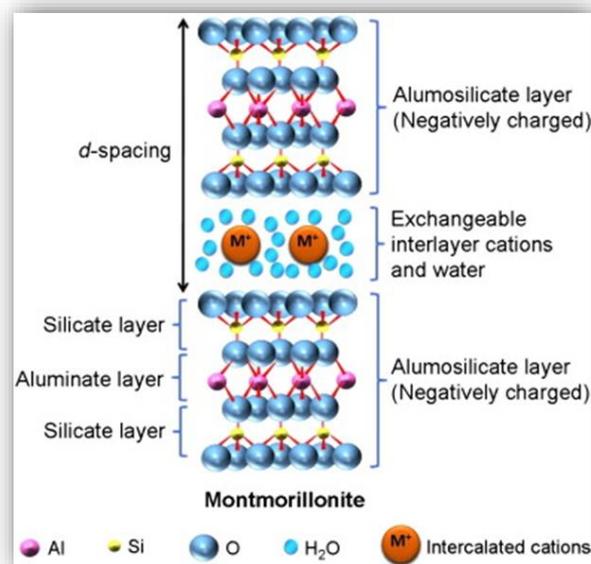


Figure II.1. Composition d'un feuillet de montmorillonite

I.2. Préparation des solutions pontantes :

En milieu acide le fer ferrique et l'aluminium ont un comportement en solution assez parallèle qui conduit à la formation de composés polycationiques de composition très variable en fonction des conditions d'acidité de la solution. Il est assez classique de distinguer 4 stades correspondant à des taux d'hydroxylation croissants en fonction du pH : $M(H_2O)_6^{3+}$, $M(H_2O)_5OH^{2+}$, $M(H_2O)_4(OH)_2^+$ et enfin $M(H_2O)_3(OH)_3^0$.

Ces polycations ont une très grande réactivité chimique et en particulier, on observe leur très forte adsorption sur les argiles; on peut donc prévoir que les propriétés de ces dernières seront assez profondément modifiées et c'est ce que nous nous proposons d'étudier expérimentalement dans ce travail.

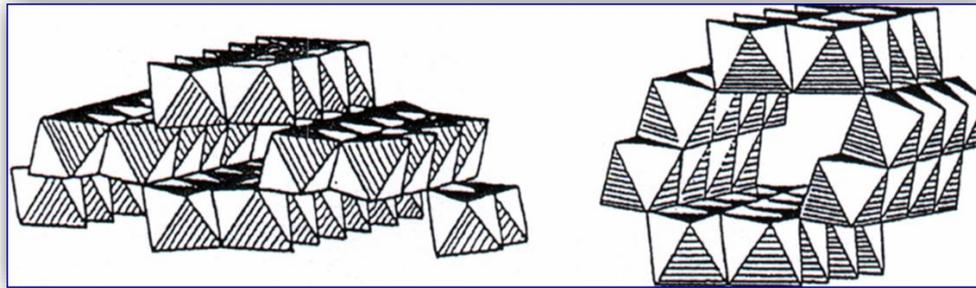
Dans cette partie de notre travail, nous avons synthétisé deux solutions pontantes à base d'aluminium Al(III) et de fer Fe(III) pour le système simple et deux solutions pour le système mixte. Dans la préparation de ces solutions, nous utilisons le même procédé qui consiste à titrer une solution d'un sel métallique par une solution d'hydroxyde de sodium NaOH à l'aide d'une seringue électrique fonctionnant avec un débit discontinu (goutte à goutte).

L'apport de NaOH nécessite des vitesses d'ajout très faible afin d'éviter des concentrations locales d'ions hydroxyles élevées provoquant la formation immédiate de composés fortement polymérisés et la précipitation de $Fe(OH)_3$ et $Al(OH)_3$.

I.2.1 Solution du Polycation de fer :

Le procédé de polymérisation consiste à mélanger rapidement et sous une forte agitation le nitrate ferrique ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), de concentration 0.2M par une solution basique (NaOH) 0.2M selon les conditions présentées dans le Tableau 2. Le titrage est effectué avec un débit discontinu de $0,03 \text{ mL} \cdot \text{mn}^{-1}$. Pour optimiser les conditions de préparation de polymère du Fer on a varié certains paramètres :

Le rapport molaire : $OH/Fe^{+3} = \frac{\text{nombre de OH-apportés}}{\text{(nombre de } Fe^{+3} \text{ mis en solutio)}}$ et le temps de vieillissement selon l'ordre suivant : (1.5, 2, 2.5) et (7, 10, 15 jours) respectivement. Toutes les solutions des polycations préparées sont mises dans des flacons sombres à l'obscurité.



$\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$: α -FeOOH (goethite)

β -FeOOH (akaganéite)

Figure.II.2. $[\text{Fe}(\text{OH})_x]^{3-x} + \text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$ structure de polymer de fer

I.2.2. Solution du Polycation d'aluminium :

La polymérisation de l'ion Al^{+3} est réalisée selon les conditions opératoires présentées dans le Tableau 2 et optimisées selon (Bouras, 2003). Dans cette synthèse, nous procédons à la titration d'une solution de Nitrate d'aluminium ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 99 %) 0.2M par une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) 0.2 M avec un débit discontinu de $0.3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Les polycations correspondants de formule $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ ont été identifiés grâce à l'analyse par la spectroscopie ^{27}Al RMN

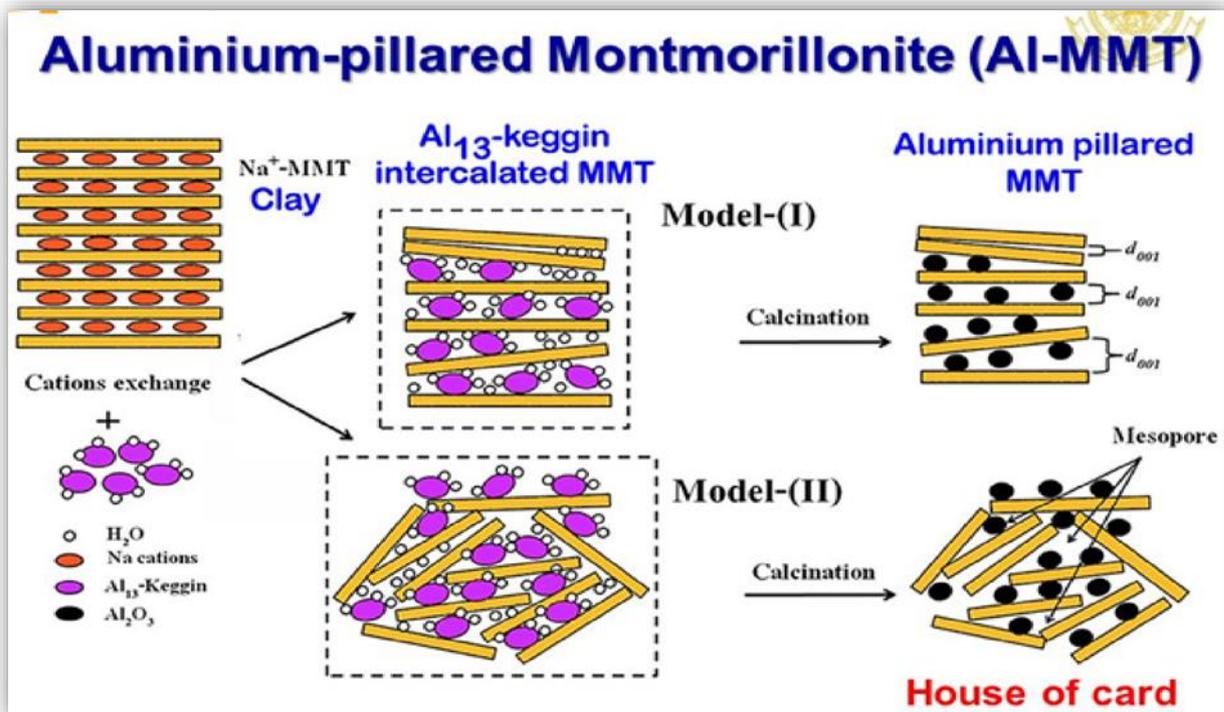


Figure II.3. Pillarisation de la montmorillonite par l'Aluminium

Les conditions opératoires adoptées pour la préparation des solutions sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau.II.1. Caractérisation de polymère d'Aluminium

Solutions pontantes	$Al_x(OH)_y$	$Fe_x(OH)_y$
Formule du Polycation	$[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$	N.I
Rapport molaire	OH/Al=1.8	OH/Fe=1.5, 2, 2.5
Temps de vieillissement (heures ou jours)	48h	7, 10, 10 jours

I.2.3 Solution du Polycation d'aluminium-Métal :

Pour le système mixe on utilise une solution majoritaire à base du nitrate d'Aluminium ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) 0.2M et la deuxième solution soit du Nitrate de Nickel ($Ni(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) 0.02 M soit du nitrate du Cobalt ($Co(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) 0.02 M.

Les deux solutions sont mélangées sous une forte agitation avec différents pourcentage de second métal selon la formule (I) (Gao, 2014). Le titrage avec le NaOH 0.2M est fait avec un rapport molaire $OH/(Al+M^+) = 2$ à une température égal à $60^\circ C$, la solution obtenue est ensuite laisser pendant 3h à cette température puis âgée une nuit à une température ambiante.

$$CMA \% = \frac{mmolNi}{mmol Al + mmolNi} \times 100\% \quad (I)$$

CMA : La charge du métal active est la proportion molaire active de métal contenu dans la solution du polycation.

I.3 Préparation des argiles pontées :

Grace à la capacité d'échange cationique, la montmorillonite peut fixer des cations dans leur espace interfoliaire ce qui engendre plusieurs modifications structural.

Des suspensions de MMT-Na sont préparées de 0.5 % (W/W) 1heure à l'avance pour le système simple et une nuit concernant le système mixe pour une bonne homogénéisation et un bon gonflement afin de bien ouvrir l'espace interfoliaire. On fait le titrage des solutions du pontage à l'aide d'une seringue électrique par un débit fixé pendant 1h sous une forte agitation pendant 4h pour le mono métal et pendant une nuit pour le système bimétallique.

Concernant le polymère du Fer on a varié le troisième paramètre ;

Chapitre II : Synthèse de catalyseurs et méthodes de caractérisation

Le rapport $\text{Fe}_x(\text{OH})_y/\text{MMT-Na}$ (1 à 10 mmol.g^{-1}). Les complexes obtenus sont lavés plusieurs fois par l'eau distillée et séparés par centrifugation puis séchés à l'étuve pendant 24h à 40°C.

La dernière étape c'est la calcination à 400°C pendant 2h pour former les piliers métalliques au sein de la structure de montmorillonite.

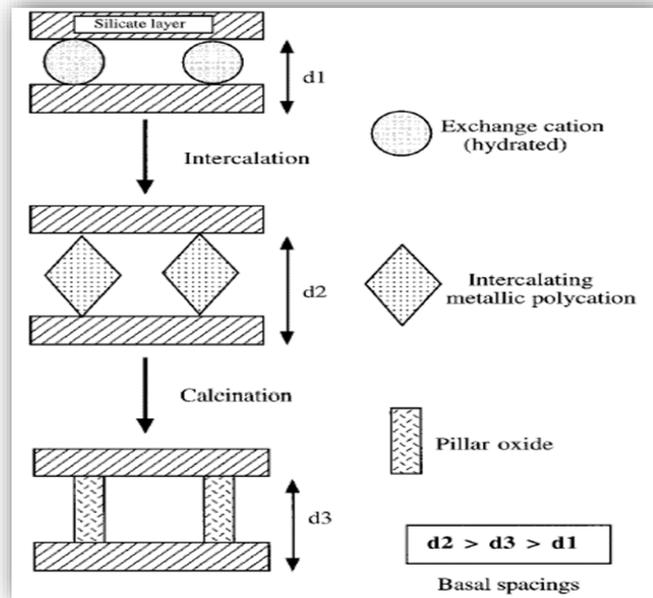


Figure II.4. Les étapes de pontage

I.4. Méthodes de caractérisation :

- ❖ **Identification du cortège minéralogique** : La bentonite est une smectite dioctaédrique à empilement successif de feuillets séparés par des molécules d'eau entraînant un écart des plans réticulaires. La montmorillonite est une smectite cristallisant dans un système monoclinique, le groupe le plus probable est $C2/m$, les paramètres de la maille élémentaire sont :

$$A = 5.2 \text{ \AA}$$

$$8 \text{ \AA} < b < 9.2$$

$$95^\circ < \beta < 100^\circ$$

Le paramètre c n'est pas constant, sa valeur dépend de la nature des cations localisés entre les feuillets et de degré d'hydratation. L'étude des suspensions nécessite une bonne connaissance de la phase solide, de son hydratation et de son organisation dans la phase suspendante.

Chapitre II : Synthèse de catalyseurs et méthodes de caractérisation

I.4.1 Composition chimique par MEB-EDS : La compréhension des propriétés intrinsèques de ces matériaux exige une connaissance précise de leur composition chimique ainsi que de leur structure cristallographique, et ce à l'échelle nanométrique.

La microscopie électronique à balayage est une technique permettant la caractérisation structurale des matériaux. Les informations obtenues par le MEB est le résultat des interactions entre un faisceau d'électrons balayé sur l'échantillon et avec le faisceau électronique.

La détection de ces électrons fournit une information sur la topographie de l'échantillon sur une profondeur de 10 nm. Le MEB fournit des images de la surface en relation avec le mode de diffusion des électrons par l'échantillon. Une image est obtenue en relation avec l'intensité du courant électrique produit en chaque point de la surface.

Elle peut être couplée à d'autres techniques ce qui permet de recueillir des informations à caractères soit morphologiques : la taille et la forme de matériaux sous forme de poudres très fines, soit chimiques : analyse élémentaire quantitative par le couplage avec la spectroscopie dispersive en énergie des rayons X (EDS).

L'analyse EDS permet donc de connaître la composition élémentaire, qualitative et quantitative d'un échantillon, à partir de la mesure (par une diode Si-Li) des énergies des photons X émis par l'échantillon bombardée par le faisceau d'électrons.



Figure.II.5. Appareillage de MEB-EDS (IROX SH 4000M)

Chapitre II : Synthèse de catalyseurs et méthodes de caractérisation

Le phénomène d'ionisation généré par l'exposition au rayon X libère une énergie. Les niveaux d'énergie dans les atomes sont quantifiés, si bien que chaque type d'atome possède une signature énergétique qui lui est propre.

Pour ces analyses, on a utilisé un appareil de type IROX SH 4000M.

I.4.2 Diffractométrie de rayons x :

La diffractométrie de rayons X (DRX, on utilise aussi souvent l'abréviation anglaise XRD pour X-ray diffraction) est une méthode d'analyse physico-chimique fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière. Elle ne fonctionne que sur la matière cristallisée (minéraux, métaux, céramiques, polymères semi-cristallins, produits organiques cristallisés). Par contre, elle permet de reconnaître des produits ayant la même composition chimique brute, mais une forme de cristallisation différente, par exemple de distinguer les différentes silices (qui ont toutes la même formule brute SiO_2 : quartz, cristobalite...), les différents aciers (acier ferritique, austénite...) ou les différentes alumines (qui ont toutes la même formule brute Al_2O_3 : corindon/alumine α , γ , δ , θ ...).

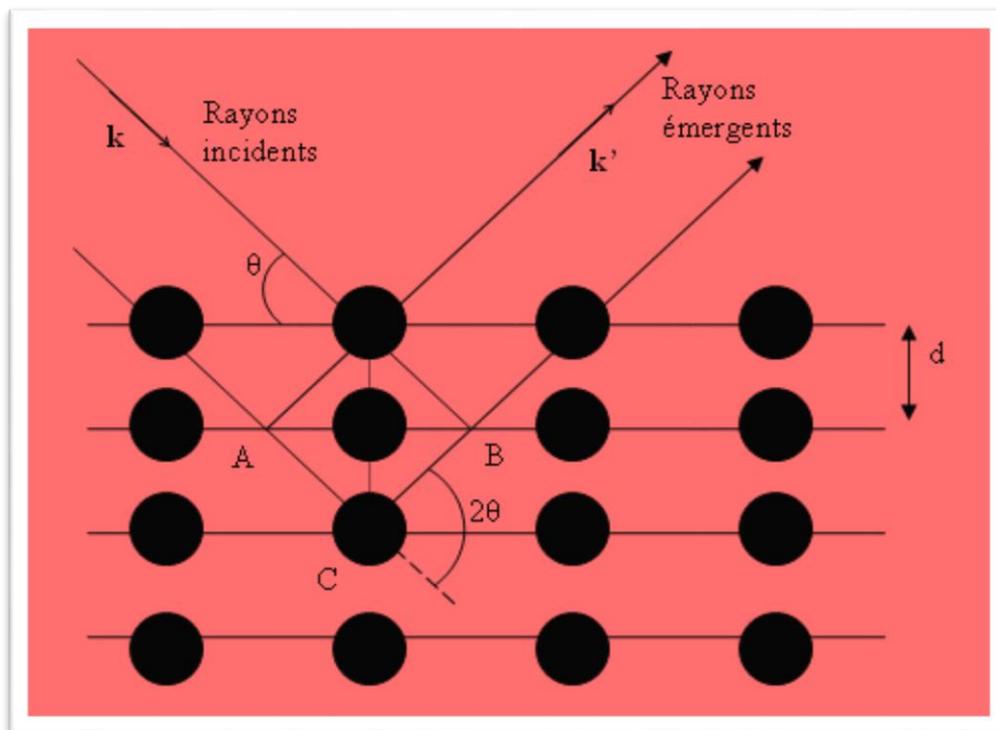


Figure II.6 : Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d

Méthode :

On prépare l'échantillon sous la forme d'une poudre aplanie dans une coupelle, ou bien sous la forme d'une plaquette solide plate. L'analyse a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre Philips PW-1130/00, travaillant sur la radiation monochromatique $K\alpha_1$ du Cuivre (1,5406 Å).

On envoie des rayons X sur cet échantillon, et un détecteur fait le tour de l'échantillon pour mesurer l'intensité des rayons X selon la direction. L'échantillon est tourné en même temps avec le tube produisant les rayons X.

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées : pics de diffraction, peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite **loi de Bragg**

$$2 d \sin \theta = n \lambda$$

Avec :

d = distance interréticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;

θ = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;

n = ordre de réflexion (nombre entier) ;

λ = longueur d'onde des rayons X.

Les valeurs des distances inter réticulaires **d** comparées à celles des fichiers ASTM, nous permet ainsi de mettre en évidence les différentes phases existantes. Le domaine observé de l'angle 2θ est compris entre 2 et 80 ° pour les bentonites brutes et purifiées et pour les différentes montmorillonites pontées.

L'analyse a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre automatique modèle Bruker D8-Advance au niveau de l'université Senia-Oran.

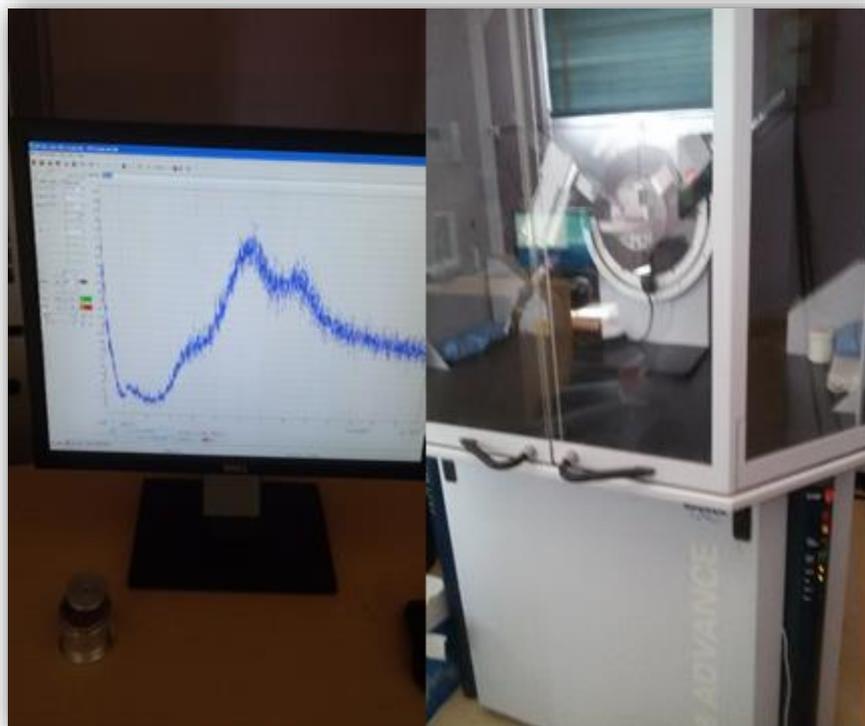


Figure .II.7. Diffractomètre des Rayons X. modèle Bruker D8-Advance

I.4.3 Spectroscopie IR

La méthode spectrométrique d'absorption infrarouge est fondée sur les propriétés vibrationnelles des liaisons interatomiques. Les composés organiques peut vibrer de six manières différentes : étirements (stretching) symétriques et antisymétriques, cisaillement (scissoring), bascule (rocking), agitation hors du plan (wagging) et torsion (twisting) La fréquence de vibration entre deux atomes A et B peut être assimilé à celui d'un oscillateur harmonique, (Mukamel, 2000) donnée par la relation suivante :

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

$\nu_{c=c}$ en cm^{-1}
 k en dynes.cm^{-1} ($1\text{N} = 10^5 \text{ dynes}$)
 μ en g ($\mu / 6.023 \cdot 10^{23}$)
 $C = 3.1 \cdot 10^{10} \text{ cm.s}^{-1}$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Principe :

Le spectre infrarouge d'un échantillon est produit après l'absorption de la lumière infrarouge par la matière. L'examen de la lumière transmise indique la quantité d'énergie absorbée à chaque longueur d'onde. On peut le faire avec un faisceau monochromatique, avec une modification de la longueur d'onde dans le temps, il y a deux techniques de mesure :

Par spectromètre infrarouge « classique » : (il existe des montages spéciaux dépendants des activités poursuivies), un rayon de lumière infrarouge est produit et séparé en deux faisceaux. L'un passe au travers de l'échantillon, l'autre au travers d'une référence qui est parfois le composé dans lequel l'échantillon a été dissous. Les faisceaux sont ensuite réfléchis jusqu'à un détecteur, après être passés par un séparateur qui alterne rapidement les faisceaux entrant dans le détecteur. Les deux signaux sont comparés et le spectre ainsi obtenu tracé.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF, en anglais Fourier transform infrared spectroscopy - FTIR) est une technique de mesure pour l'acquisition de spectres infrarouges. Au lieu d'enregistrer la quantité d'énergie absorbée lorsque la fréquence de lumière infrarouge varie (monochromateur), la lumière infrarouge passe au travers d'un interféromètre. Après avoir traversé l'échantillon, le signal mesuré est un interférogramme.

Après que le signal a subi une transformée de Fourier, on obtient un spectre identique à celui obtenu par une spectroscopie infrarouge conventionnelle (dispersive).

Préparation de l'échantillon

La méthode consiste à poser directement l'échantillon sur la plaque de l'appareil.

Appareillage :

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier.

Les mesures ont été effectuées par un spectrophotomètre « BRUKER Alpha spectrophotomètre FT-IR » équipé de platine ATR ALPHA avec une réflexion unique et un module de diamant ATR (réflexion totale atténuée).

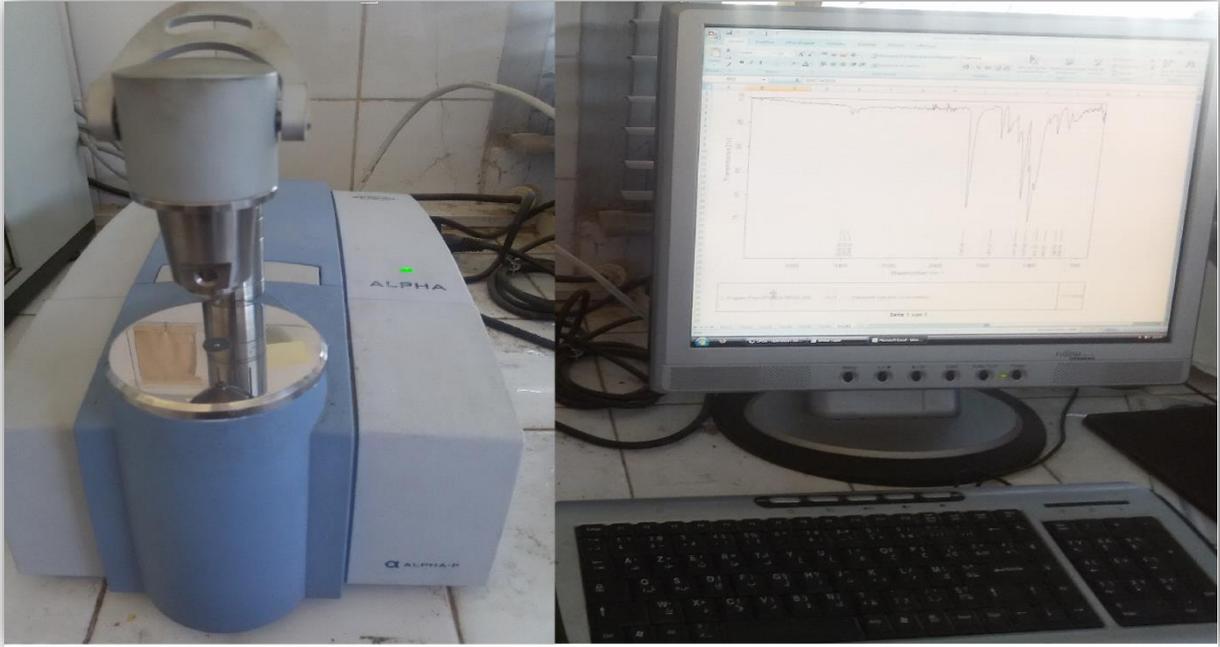


Figure.II.8. Spectromètre infrarouge a transformé de Fourier Bruker Alpha Université d'Oran

❖ Les propriétés de surface des particules.

I.4.4 La surface spécifique : La surface spécifique d'une poudre est estimée à partir de la quantité d'azote adsorbée en relation avec sa pression à la température d'ébullition de l'azote liquide et sous une pression atmosphérique normale.

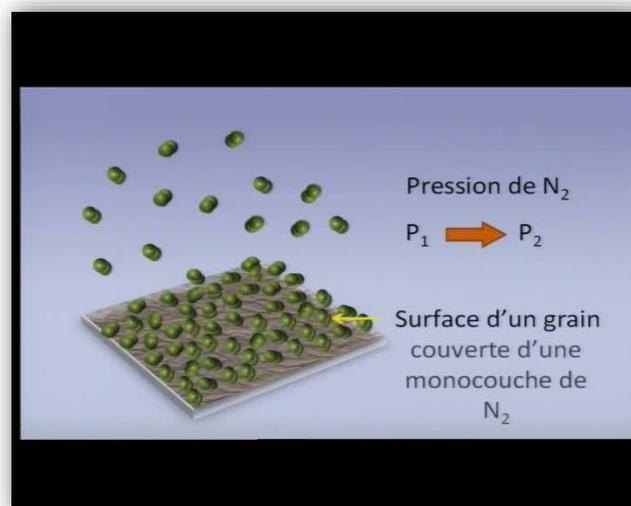


Figure.II.9. Adsorption de l'Azote (l'isotherme de BET).

Chapitre II : Synthèse de catalyseurs et méthodes de caractérisation

Les travaux de Brunauer, Emmet et Teller (BET) qui ont généralisé la théorie de Langmuir, permettent de déterminer la surface spécifique et la constante BET à partir des isothermes d'adsorption en traçant :

$$\frac{P/P_0}{V(1 - P/P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1) P}{V_m C P_0} \quad (\text{II})$$

Où V ; est le volume total de gaz adsorbé à la pression mesurée P

V_m ; est le volume nécessaire pour recouvrir la surface d'une couche monomoléculaire de gaz

P_0 ; est la pression saturante du gaz à la température d'adsorption

C ; est une constante.

En portant le premier membre de cette équation en ordonnée et P/P_0 en abscisse, on obtient une droite de pente $(C - 1) / (V_m C)$ et dont l'ordonnée à l'origine est $1/V_m C$.

Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée et il faut en particulier retirer l'eau adsorbée pour que les surfaces soient accessibles aux molécules d'azote.

La technique volumétrique fournit plus de données, car de nombreux points d'adsorption et / ou de désorption sont mesurés. Ceci fournit une isotherme dont on peut déduire la surface BET, le volume poreux, la taille des pores et la distribution des pores.

L'équation de B.E.T. est applicable pour des pressions relatives P/P_0 comprises entre 0,05 et 0,35. la surface spécifique de l'échantillon sera donnée par :

$$S_{Total} = \frac{V_m * N * \sigma}{V_M} \quad \text{et} \quad S_{BET} = \frac{S_T}{m}$$

S_T : surface totale

V_m : volume équivalent à la monocouche

V_M : volume molaire

N : nombre d'Avogadro

σ : surface d'une molécules d'azote (16.2 \AA^2)

m : masse de solide

Chapitre II : Synthèse de catalyseurs et méthodes de caractérisation

La mesure est réalisée avec un appareil de marque Micrometrics ASAP 2000. Avant chaque essai, les poudres subissent un dégazage à 200°C pendant une durée de 5 heures. Toutes les mesures obtenues sont déterminées à la température de l'azote liquide 77K



Figure.II.10. Appareillage de BET (Micrometrics ASAP 2000)

I.4.5 Mesure de la capacité d'échange cationique (CEC) : L'une des caractéristiques les plus importantes des argiles est la «Capacité d'Échange Cationique» (CEC), qui est définie comme étant le nombre de cations monovalents (équivalents chimiques) qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 g de minéral (C.E.C. en meq/100 g d'argile). Nous avons retenu la méthode de déplacement des cations échangeables par l'ion cobaltihexamine $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Cette méthode a été choisie du fait de sa simplicité et de sa rapidité et aussi car l'ion cobaltihexamine a un pouvoir de déplacement très élevé de l'ensemble des cations échangeables. La méthode a été initialement décrite par Morel (1957), Mantin et Glacer (1960), puis reprise par Rémy et Orsini (1976).

Protocole expérimental :

On utilise une solution de 0,05N en ion cobaltihexamine qui donne une solution de couleur orange puis on prépare une suspension d'argile (0.5 g d'argile dans 50 ml de solution), le mélange est agité pendant 2 heures, puis centrifugées pendant 60 minutes.

Le surnageant est dosé au laboratoire par colorimétrie (bande d'adsorption du cobalt à 473 nm) à l'aide d'un Spectrophotomètre d'Adsorption Moléculaire à simple faisceau après étalonnage établie à partir de plusieurs solutions étalons.

La capacité d'échange cationique est donnée par La formule suivante :

$$CEC = \frac{(C_i - C_f) \times V}{m} \times 100$$

Avec :

CEC : exprimée en meq/100 g matériau

C_i : concentration initiale exprimée en normalité = 0.05 (50 mmol/l)

C_f concentration finale (déterminée à partir de l'absorbance à 473 nm)

V : volume de solution (ml) ; m masse d'échantillon en (g).

I.4.6 Les analyses thermiques différentielles et la thermogravimétrie

L'ATD s'appuie sur la mesure de la chaleur libérée ou absorbée par la matière au cours des transformations physico-chimiques au cours d'un cycle thermique. La différence entre l'échantillon et une référence thermiquement inerte (l'échantillon recuit) fait apparaître des pics exo- ou endothermiques. L'interprétation des phénomènes endothermiques ou exothermiques enregistrés à des températures caractéristiques met en évidence des phénomènes de transition de phases et permet d'identifier les phases cristallines mises en jeu. L'Analyse Thermique différentielle permet de suivre la succession des phénomènes thermiques qui accompagnent l'ATG.

II. L'huile :

II.1.caractérisation d'huile :

Une connaissance des caractéristiques de l'huile est nécessaire afin de suivre l'évolution des produits lors de leur synthèse

II.1.La chromatographie liquide à haute performance (HPLC) :

En raison de sa polyvalence et du vaste domaine de ses applications, la chromatographie liquide haute performance (CLHP ou HPLC) est actuellement la plus utilisée de toutes les techniques de séparation.

Elle fait intervenir deux variables dans la séparation d'un mélange, soit la phase stationnaire, c'est-à-dire la colonne, et la phase mobile c'est-à-dire les solvants. Les interactions entre notre mélange, les particules de la colonne et les solvants employés vont permettre une

Chapitre II : Synthèse de catalyseurs et méthodes de caractérisation

séparation qui pourra être optimisée en faisant varier surtout la composition de notre phase mobile. Cette dernière est poussée avec pression (pompe) sur la colonne, entraînant le mélange à séparer, et c'est cette pression qui permet de faire passer les solvants à travers de très petites particules à une vitesse raisonnable, ce qui permet d'obtenir une haute résolution.

Les analyses en HPLC furent effectuées à l'aide d'un appareil ; Agilent Technologie 1200 infinity constitué d'une pompe LKB2150, d'un détecteur u.v. LKB (2238Uvicord SII) à une longueur d'onde de 226nm, d'une valve d'injection Rheodyne avec boucle d'injection de 5 microlitres et d'un enregistreur-intégrateur Hewlett-Packard 3390A.

Le système analytique était constitué d'une colonne 100 mm *3 de la phase stationnaire constituée d'un mélange (acétophénone, toluène) et en éluant avec un mélange d'Acétone – Acétonitrile à 1ml/min.

II.1.2.Spectroscopie UV- visible :

C'est une technique de contrôle et d'analyse de composés chimique dans le domaine ultraviolet (200-400 nm), et visible (400-800nm).L'absorption de la lumière est liée à la transition électronique qui sont susceptibles de se produire entre différents niveaux d'énergie.

L'écart d'énergétique ΔE entre l'état fondamental et l'état excité relie la longueur d'onde de la transition λ par la relation suivante :

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

(h : constante de Planck, c : vitesse de la lumière).

La confirmation de la présence de principale fonction contenue dans notre huile végétale qui correspond à leur longueur d'onde de maximum d'absorption.

Le suivie cinétique est aussi suivi par l'UV pour déterminer l'évolution de concentration des réactifs par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon * l * C$$

(ε : le coefficient d'extinction, l : l'épaisseur de la cellule, C : la concentration).

Appareillage :

Le spectre d'absorption est obtenu après analyse de la lumière transmise ou réfléchi par le milieu absorbant placé entre la source de lumière et le détecteur.

Les spectrophotomètres comprennent une source monochromatique, une cellule contenant l'échantillon et un système de détection (photomètre). Le photomètre mesure et compare

l'intensité lumineuse avant et après interaction avec la substance. L'intensité émise par la source ainsi que la réponse du détecteur variant avec la fréquence, l'intensité transmise ou réfléchi I doit être comparée à l'intensité incidente I_0 pour toutes les fréquences (double faisceau).

Nos analyses ont été effectuées à l'aide d'un instrument spectrophotomètre Optizen POP UV/Vis.

II.2 Détermination des caractéristiques physico-chimiques :

II.2.1 Indice d'acidité :

L'indice d'acide (I_a) d'un lipide est la masse d'hydroxyde de potassium (KOH), exprimée en milligrammes, nécessaire pour neutraliser l'acidité libre contenue dans un gramme de corps gras. 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.

Cet indice, contrairement à l'indice de saponification, est déterminé à froid. Quand il est déterminé sur un acide gras pur, il permet de mesurer la masse molaire du corps gras.

Protocole :

◆ Préparation de la solution du corps gras :

4g d'huile + 100 ml de solvant sont mélangés sous agitation.

◆ Dosage de l'indice d'acide :

-10 ml de l'échantillon

-10 ml de KOH alcoolique 0.1 mol/l

-2 à 4 gouttes de phénolphaléine

-On dose l'excès de potasse par HCl 0.1 mol/l

◆ Réalisation du témoin :

-10 ml de KOH alcoolique + 10 ml de solvant

-2 à 4 gouttes de phénolphaléine et on titre jusqu'à l'incolore

$$I_a = \frac{(V_T - V_E) \times C_{HCL} \times M_{KOH}}{m}$$

V_T : volume d'HCl témoin en ml

V_E : volume d'HCl de l'échantillon

m : masse de l'huile

II.2.2. Indice de saponification :

L'indice de saponification (I_S) correspond à la masse d'hydroxyde de potassium KOH (exprimée en milligrammes) nécessaire pour saponifier les esters d'acides gras et neutraliser les acides gras non estérifiés contenus dans un gramme de matière grasse ou corps gras. L'indice de saponification est une mesure indirecte de la masse molaire PM des acides gras et par la suite de l'huile. La quantité de KOH utilisée varie avec la masse molaire des acides gras. Plus cette dernière est élevée, plus l'indice de saponification est faible.

$PM = 1000 \times 56 \times 3 / I_S$ pour une huile neutre

◆ Protocole :

Dans un ballon à saponification :

- Peser le ballon
- Introduire 0.5g d'huile et peser
- Ajouter 25ml de KOH alcoolique 0.5M sous agitation
- Mener le ballon d'un réfrigérant
- Chauffer jusqu'à ébullition du l'alcool pendant 45 min
- Ajouter 5 gouttes de phénolphthaléine et doser la potasse par HCl 0.5M.

Dans un deuxième ballon, qui va servir de témoin :

- Verser la même quantité de KOH alcoolique 0.5M
- Chauffer pendant 45 min
- Ajouter 5 gouttes de phénolphthaléine et doser la potasse par HCl 0.5M

$$I_S = \frac{(V_T - V_E) \times C_{HCL} \times M_{KOH}}{m}$$

II.3. Détermination des propriétés physicochimiques de l'huile et de l'EEHV :

II.3.1. Densité :

La densité est déterminée par une méthode usuelle en pesant un volume précis d'huile ou d'EEHV et en faisant le rapport entre la masse et le volume : $D = m/v$

Elle peut être déterminée par le procédé international posé par l'ASTM D1298. (ASTM : American Society for Testing and Materials)

Principe de la méthode ASTM D1298 :

L'échantillon est amené à une température prescrite, une prise d'essai est transférée ensuite dans une éprouvette appropriée que l'on maintient à une température égale à celle du produit.

Chapitre II : Synthèse de catalyseurs et méthodes de caractérisation

Lorsque l'équilibre est atteint, on relève la valeur sur l'échelle de l'aéromètre et on note la valeur de la température.

La lecture de la valeur de la densité est convertie à la température de 15°C en utilisant des tables de conversion normalisée.

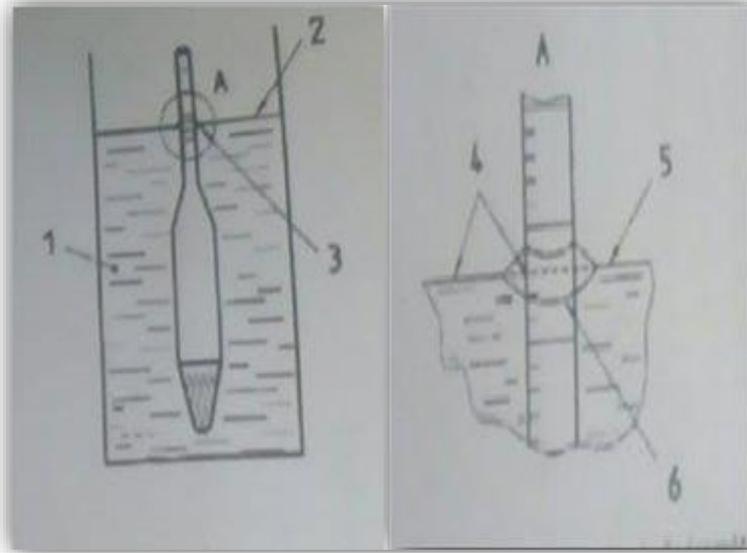


Figure.II.11. Lecture de l'échelle de l'aéromètre

- 1- Liquide
- 2- Surface Horizontale plane du liquide
- 3- Bas du ménisque
- 4- Surface Horizontale plane du liquide
- 5- Ménisque

II.3.2. Viscosité Cinématique :

La viscosité de l'huile de ricin a été déterminée par la méthode ASTM D445 dont le principe est le suivant :

On mesure le temps mis par un volume déterminé de prise d'essai contenu dans un réservoir d'un viscosimètre en verre pour s'écouler par un capillaire calibré à une température contrôlée.

La viscosité cinématique est calculée à partir du temps nécessaire à l'écoulement entre les deux traits du capillaire .le viscosimètre en verre utilisé pour la réalisation du test devra répondre aux spécialisation de la norme ASTM D 445.

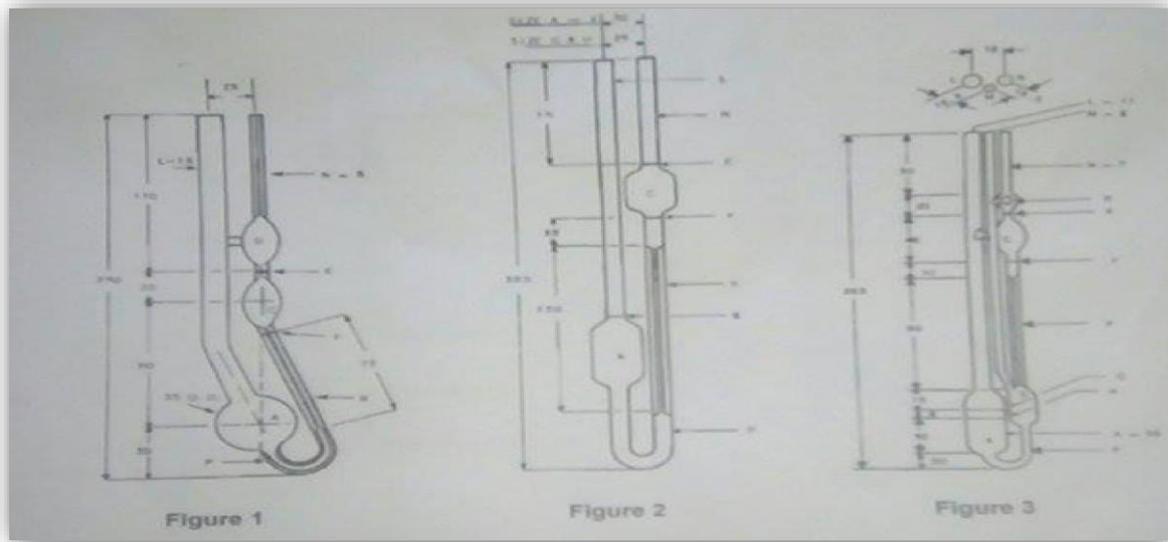


Figure II.12. Figure .1 :Viscosimètre **Cannon –Fenske** Opaque

Figure 2. Viscosimètre **BS/Tube** pour les liquides transparents

Figure 3. Viscosimètre **Ubbelohde** pour les liquides transparents

On mesure le temps d’écoulement correspond à chaque température en appliquant la loi suivante de la viscosité :

$$V_{1,2} = Cst \times t_{1,2}$$

$V_{1,2}$: viscosité cinématique des tests 1 et 2

$t_{1,2}$: temps d’écoulement du test 1 et du test 2 en secondes

Cst : constante du viscosimètre

La viscosité est exprimée en Centistokes

Selon la nature du liquide on choisit le type du viscosimètre

Tableau.II.2. Types de viscosimètres à utiliser

Identification	Gamme de viscosité cinématique (cSt)
A. Viscosimètre d’Ostward pour liquide transparents	
Cannon –Fenske routine	0.5 -20 000
BS/U-tube	0.9-10 000
B. Viscosimètre à niveau suspendu pour les liquides transparents	
Ubbelohde	0.3-100 000
C. Viscosimètre à écoulement inversé pour les liquides opaques	
Cannon –Fenske Opaque	0.4-20 000
BS/IP/RF U-tube reverse-flow	0.6-300 000

La viscosité a été déterminée par un viscosimètre de type Cannon-Fenske opaque et Ubbelohde



Figure II.13. Viscosimetre Cannon –Fenske Opaque

II.3.3. Point éclair :

C'est la température la plus basse à laquelle le liquide considéré fournit suffisamment de vapeurs pour former avec l'air ambiant, un mélange gazeux qui s'enflamme sous l'effet d'une source d'énergie calorifique telle qu'une flamme pilote ou une étincelle, mais pas suffisamment pour que la combustion s'entretienne d'elle-même (pour ceci, il faut atteindre le point d'inflammation). Il est déterminé par le procédé ASTM D92.

- ◆ **Détermination du point d'Eclair selon la méthode de PENSKY MARTENS en vase clos selon la norme ASTM D93**
- **Principe de la méthode ASTM D92 :** Un petit volume (75 ml) est introduit jusqu'à un trait de jauge d'un vase en laiton muni d'un couvercle spécifique équipé de :
 - Un agitateur mécanique piloté par un dispositif flexible.
 - Une gaine pour l'installation d'un thermomètre.
 - Un dispositif spécial à flamme réglable.

L'objet d'essai est chauffé progressivement avec agitation, une flamme est dirigée vers le couvercle de la vase à un intervalle régulier. Le point d'éclair est la température la plus basse à laquelle on observe l'inflammation des vapeurs émises sur la surface de l'objet d'essai.



Figure.II.14. Appareil Pensky Martens en vase clos.

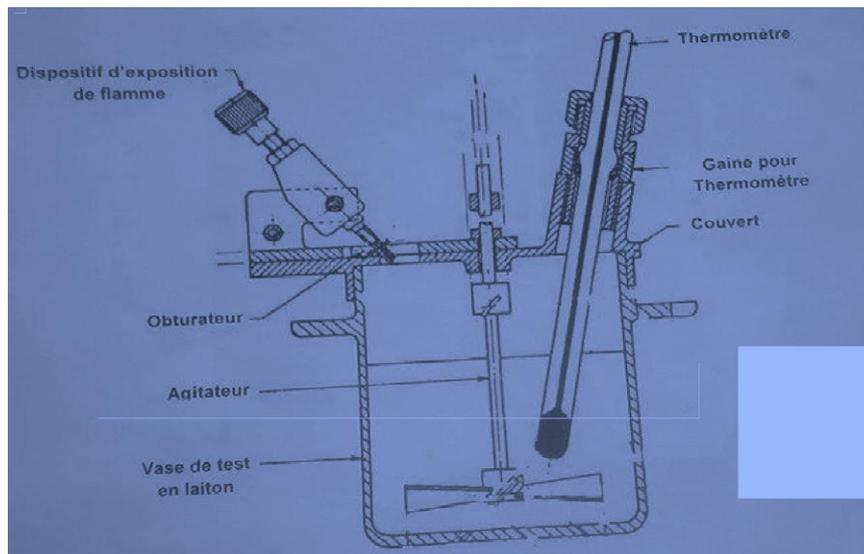


Figure.II.15. Schéma de montage du vase et son couvercle pour test de point d'éclair Pensky Martens

II.3.4. Point d'écoulement :

C'est la température la plus basse à laquelle un produit liquide peut encore couler lorsqu'il est refroidi dans les conditions prescrites. Il est déterminé par le procédé **ASTM D97**.

◆ Principe de la méthode ASTM D97 :

Après chauffage préliminaire, l'échantillon est rafraîchi à un taux indiqué et examiné aux intervalles de 3°C pour des caractéristiques de flux. La température la plus basse à laquelle le mouvement du spécimen est observé est enregistrée comme le point d'écoulement.

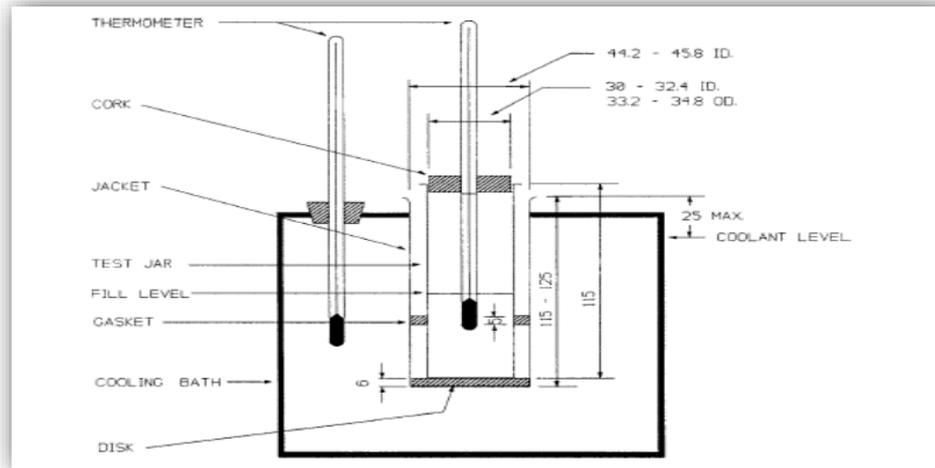


Figure.II.16. Appareil de test du point d'écoulement

II.3.5. Indice de cétane :

C'est la capacité d'auto-inflammation d'un combustible. Il est déterminé par le protocole ASTM D86

◆ Principe de la méthode ASTM D86 :

Une prise d'essai de 100ml est distillée dans des conditions prescrites pour le groupe de produits auquel appartient l'échantillon, les valeurs des températures à laquelle des fractions de volumes de condensât sont récupérées sont notées. Le volume de résidu restant dans le ballon est mesuré et les pertes de distillation sont calculées. Une correction des températures enregistrées à la pression barométrique est à appliquer en mode automatique.

On calcul de l'indice du cétane par l'équation suivante :

$$IC = 454.74 - 1641.416 D + 774.74 D^2 - 0.554B + 97.803 (\log B)^2$$

D : densité à 15°C.

B : point de distillation à 50%.

Chapitre III : Caractérisations physicochimiques

I. Caractérisation des huiles :

L'huile végétale carburant (HVC), aussi connue sous les noms d'huile végétale pure (HVP) ou huile végétale brute (HVB) peut être utilisée (jusqu'à 100 %) comme carburant par tous les moteurs diesel (inventé à l'origine pour ce type de carburant), sous réserve de modifications mineures visant à réchauffer le carburant en question, ou, sans modification, en mélange avec du gazole ordinaire (30 % sur tous les véhicules, et jusqu'à 50 % selon les cas). Elle est également la matière première brute qui sert à la fabrication du biodiesel qui est un ester alcoolique utilisé aujourd'hui comme biocarburant, incorporé directement dans le gazole.

Dans ce cadre il est nécessaire de connaître la composition chimique ainsi les caractéristique physicochimiques de notre huile :

I.1. Composition chimique :

I.1.1 Spectroscopie IR :

Afin d'identifier notre huile, on a procédé à une spectroscopie infrarouge IR qui nous fournit des informations supplémentaires sur les fonctions existantes dans cet huile.

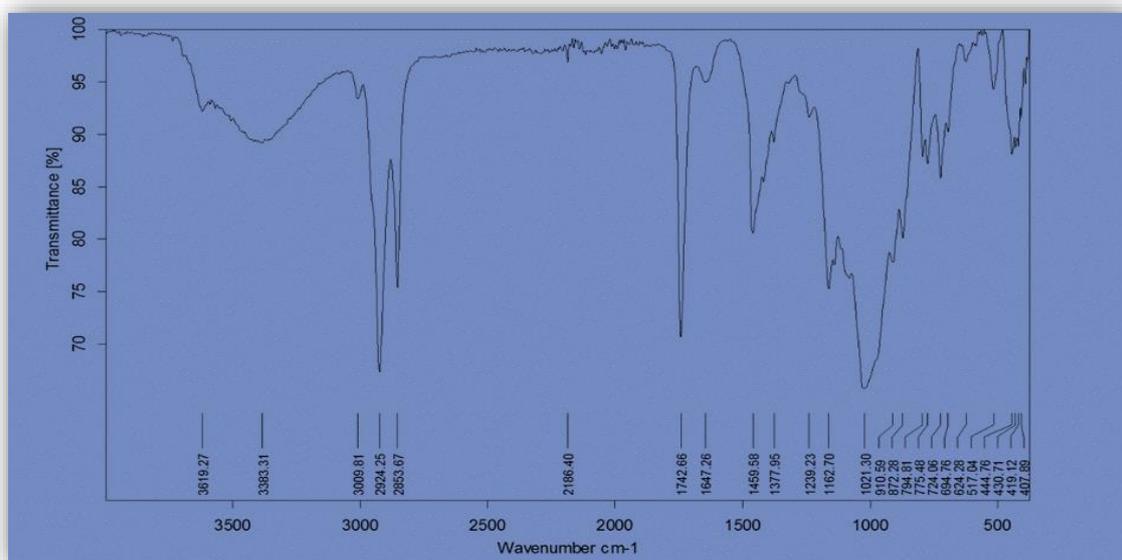


Figure.III.1 : Spectre infrarouge de l'huile de ricin.

Il ressort du spectre infrarouge de l'huile utilisée les fonctions regroupées dans le tableau.III.1

Tableau III.1 : Les principales fonctions d'huile du ricin.

Nombre d'onde cm^{-1}	Fonction	Intensité
3383	OH lié	Large
2924	C-H d'alcane	Intense
2853	C-H d'alcane	Intense
3000	C-H de C=C-H	Faible
1742	C=O d'ester	Intense
1647	C=C d'alcène	Faible
1239	C=O d'ester	Intense
1021	CH-OH	Forte
910	OH	Faible

- ◆ Une bande large d'absorption à **3383 cm^{-1}** correspond à la vibration d'élongation due à la présence d'une grande quantité d'OH Liés, ce qui confirme la grande teneur en acide ricinoléique dans l'huile de ricin. (C. Cruz).
- ◆ La bande à **1647 cm^{-1}** (vibration de valence) indique la présence d'insaturations C=C de l'acide linoléique et l'acide oléique mais en quantité plus faible que celle de l'acide ricinoléique car la bande est étroite.
- ◆ La bande intense à **1742 cm^{-1}** correspond à la vibration d'élongation de la fonction carbonyle typique de l'ester.
- ◆ Les bandes à **1021 cm^{-1}** et **910 cm^{-1}** correspondent à la vibration de valence de la liaison OH de l'acide ricinoléique.

I.1.2 Spectroscopie UV-visible :

L'absorption d'un photon dans le domaine UV-visible peut souvent être attribuée à des électrons appartenant à de petits groupes d'atomes appelés chromophores (C=C, C=O, C=N, C≡C, C≡N...).

La longueur d'onde d'absorption dépend de la nature des orbitales mises en jeu

- ◆ La bande **290 nm** correspond à la transition $n \rightarrow \pi^*$ qui résulte du passage d'un électron d'une OM non-liante n , à une OM anti-liante π^* . Ce type de transition a lieu dans le cas des molécules comportant un hétéroatome porteur de doublets électroniques libres appartenant à un système insaturé. La plus connue est celle qui correspond à la bande carbonyle.

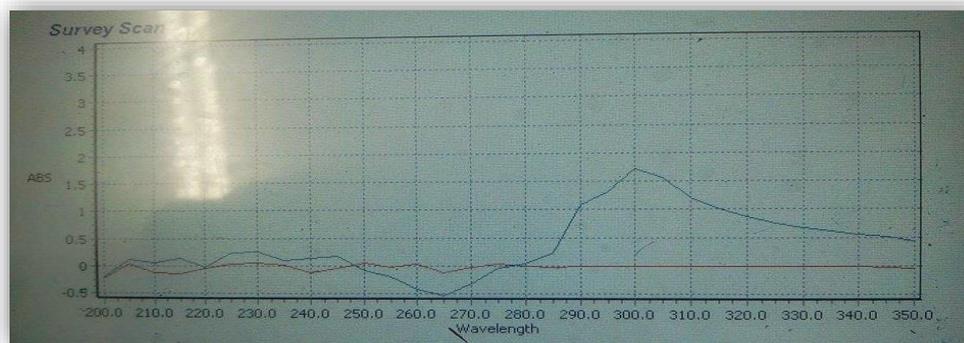


Figure.III.2 : spectre UV de l'huile de ricin.

- ◆ La bande **220nm** correspond à la transition électronique dans les composés possédant une double liaison (C=C) des acides gras qui conduit à une forte bande d'absorption vers 165 à 250nm.

La spectroscopie ultraviolet-visible confirme l'existence de fonction carbonyle d'ester ainsi que l'existence de la double liaison de l'acide ricinoléique.

I.1.3 composition chimique en acide gras :

L'analyse des triglycérides contenus dans l'huile du ricin a été donnée par la société : **Union des Technologies de Production Algérienne (UTPA)**.

Les graines de ricin contiennent environ 50-70 % d'huile, un triglycéride dont les chaînes d'acide gras. L'huile contient une proportion élevée d'oxyacides gras qui la distingue de toutes les autres huiles végétales, et lui donne des propriétés physiques et chimiques remarquables. Son composé majeur est l'acide ricinoléique [acide (9Z, 12 R)-12-hydroxyoctadéc-9-énoïque], ce qui lui donne d'uniformité. Les acides oléique et linoléique sont les deux autres composés significatifs, bien que, présents en bien moindres quantités, les autres composés, très minoritaires, sont les acides palmitique et stéarique.

Tableau III.2 : La composition en acides gras d'huile de ricin

Acide gras	Pourcentage %
Acide palmitique C 16 : 0	<2.0
Acide stéarique C 18:0	< 2.5
Acide oléique C 18 :1	2.5 – 6.0
Acide linoléique C 18:2	2.5-7.0
Acide linoléique C 18 :3	< 1.0
Acide ricinoléique C 18:1	85-92
Acide eicosénoïque C 20 :1	< 1.0
Acide 9,10-dihydroxystéarique	0.3 - 0.7

Cette uniformité de composition (grande majorité d'acide ricinoléique) confère des qualités spécifiques à l'huile de ricin que les autres huiles végétales ne possèdent pas. En effet, l'acide ricinoléique possède une particularité unique, à savoir la présence d'un groupement hydroxyle sur la chaîne grasse qui le distingue des autres acides gras naturels qui, eux, en sont dépourvus.

I.2. Caractéristiques physico-chimique de l'huile :

I.2.1. Densimétrie

Dans la littérature la densité d'huile de ricin est entre 0,945 – 0,965 g/ml, par calcul classique de la masse volumique ou par le densimètre on a trouvé que $\rho = 0,9642 \text{g/cm}^3$.

I.2.2. L'indice d'acidité et la teneur en eau

Les acides gras libres et l'eau sont des paramètres clés dans le processus de transestérification. Des réactions compétitives à cette dernière est mis en jeu lorsque la teneur en eau et en acides gras libre assez importante comme la réaction de saponification et la réaction de salification des acides gras libres. C'est pourquoi, l'acidité de l'huile doit être inférieure à 3% (Murugesan, 2008). En effet, le rendement de la conversion d'huile en ester est diminué.

On mesure les acides gras libres au moyen d'un titrage acide-base de l'huile extraite de la graine pendant la détermination de la teneur en huile.

Les acides gras libres doivent être éliminés au cours du traitement puisqu'ils réduisent le point de fumée des gras à frire et qu'ils s'oxydent rapidement. L'essai mesure directement l'aptitude technologique de l'huile et sert en fait à estimer la quantité d'hydroxyde de sodium requise pour raffiner l'huile. En général, les spécifications internationales pour les grades supérieurs prévoient 2 % d'acides gras libres.

I.2.3. Indice de saponification :

On voit que notre huile est très adéquate pour une transestérification grâce à sa faible teneur en eau et sa faible acidité qui sert à favoriser la réaction de transestérification en catalyse basique ; les triglycérides et l'alcool ne doivent pas contenir d'eau, et l'huile doit avoir une teneur en acides gras libres inférieure à 1%. En effet, l'eau et les acides gras libres conduisent à des réactions compétitives : la réaction de saponification des triglycérides ou esters produisant du savon et la réaction de salification des acides

gras libres, consommant du catalyseur dans les deux cas. Cette baisse d'alcalinité engendre une diminution significative du rendement en esters.

I.2.4. L'indice d'iode

On mesure les acides gras libres au moyen d'un titrage acide-base de l'huile extraite de la graine pendant la détermination de la teneur en huile. Les acides gras libres doivent être éliminés au cours du traitement puisqu'ils réduisent le point de fumée des gras à frire et qu'ils s'oxydent rapidement. L'essai mesure directement l'aptitude technologique de l'huile et sert en fait à estimer la quantité d'hydroxyde de sodium requise pour raffiner l'huile. En général, les spécifications internationales pour les grades supérieurs prévoient 2 % d'acides gras libres.

La stabilité des esters englobe la stabilité thermique aux températures élevées et basses, la résistance à l'oxydation, la polymérisation, l'absorption d'eau et l'activité microbienne. L'existence des acides gras insaturés est responsable de l'instabilité du biodiesel, pour éviter les problèmes dus aux insaturations il faut connaître l'indice d'iode permet de mesurer le degré d'insaturation d'un carburant (DIN 53241). L'insaturation peut entraîner la formation de dépôts et des problèmes de stabilité du biodiesel stocké ce qui le rend peu résistant à l'oxydation. Les esters méthyliques de soja et de colza ont respectivement un indice d'iode d'environ 133 et 97.

Des recherches menées chez Mercedes-Benz concluent qu'un biodiesel dont l'indice d'iode est supérieur à 115 n'est pas acceptable en raison des dépôts de carbone excessifs produits.

Toutes ces caractéristiques physiques sont très importantes et doivent être respectées selon les normes européennes ou américaines pour produire un carburant qui peut remplacer le diesel fossile.

Tableau III.3 : Caractéristiques physicochimiques de l'huile de ricin

Propriétés	Valeur
Couleur	0.5 (Jaune clair)
L'indice d'acide (mg KOH/g)	0.014
Indice de saponification	84
Indice d'iode	155
Teneur en eau (%)	0.6%
Poids moléculaire	2000

(g/mol)

II. Caractérisation des catalyseurs :

II.1 : Spectroscopie Infrarouge FTIR :

II.1.1 : Spectroscopie IR pour argile brute :

La bentonite : est un mélange de Montmorillonite, Quartz, Feldspath et Illite de formule chimique



M: cations échangeables

6 : couche octaédrique

4 : couche tétraédrique

X : nombre de cations échangeable $0.25 < X < 0.5$

La montmorillonite : c'est le composé majeur de la bentonite qui renferme des propriétés physicochimiques qui lui offre leur utilisation dans plusieurs domaines comme notre cas ; la catalyse. Elle est de formule générale : $(M_Y^+)(Al_{2-y}^{3+}, Mg_y^{2+})(Si_4^{4+})(OH_2), nH_2O$

Le spectre de notre échantillon naturel est donné par la figure III.3.

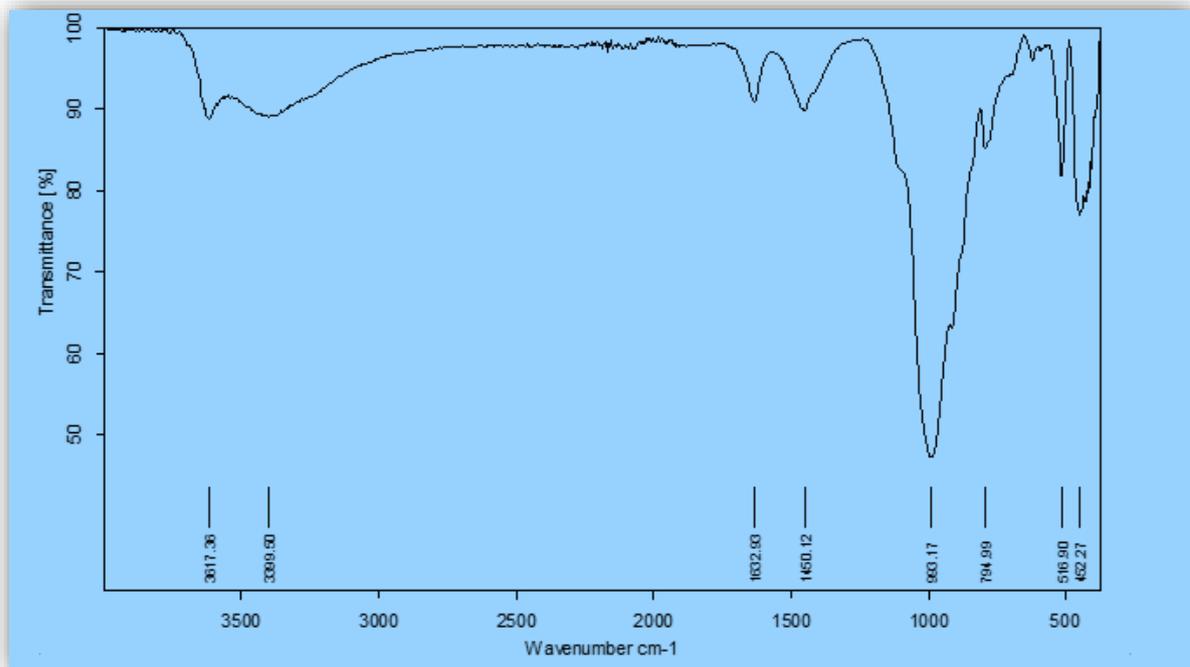


Figure.III.3 spectre infrarouge de la bentonite brute.

On distingue des bandes d'absorption caractéristiques des impuretés cristallines et celles liées à la phase argileuse.

Tableau.III.4. Bandes caractéristiques d'une bentonite brute

V (cm ⁻¹) fréquence	Nature de liaison
3626.48	-OH vibration d'élongation
3443.28	H-OH de valence
1641.13	H-OH de valence
1458	-C-O vibration d'élongation
1034.62	Si-O vibration de déformation
913	Al-OH liaison de déformation
900-600	M-OH liaison de déformation
520	Al-O liaison de déformation
464-409	Si-O-M liaison de déformation

❖ **Les bandes caractéristiques de la phase argileuse :**

- **Les groupements OH :** Ils sont situés dans l'intervalle 3800-3400 cm⁻¹ avec un pic intense et des épaulements à :
 - **3626.48cm⁻¹** il correspond au groupement hydroxyle (Al-OH) de constitution de la couche octaédrique.
 - **3440.28 cm⁻¹** : correspond au groupement OH des liaisons de l'eau adsorbée.
 - **1641.13 cm⁻¹** : correspond au groupement OH de l'eau adsorbée entre les feuillets.
- **Liaison Si-O :**

On note la présence d'une bande intense d'adsorption entre 1200 et 900 cm⁻¹ dans la montmorillonite. Pour notre argile cette bande apparaît à environ **1034.62 cm⁻¹**.

- **Groupement Si-O-M :** (M : métal en position octaédrique)

Les vibrations de déformation de Si-O-Al se manifestent pour la montmorillonite par un pic ≈526 cm⁻¹ dans notre échantillon elle est située à **520cm⁻¹**. Nous observons en outre des pics

entre 400-600 cm^{-1} qui seraient dus à la présence de Mg, Al et Fe en sites octaédriques (Si-O-Mg, Si-O-Fe, Si-O-Al).

- **Groupe M-OH** : La région de 600 cm^{-1} à 950 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation du métal-OH. La position de cette bande est fortement influencée par la nature du cation auquel est lié le groupement hydroxyle. Dans le cas de montmorillonite, les vibrations Al-O-H se manifestent par un pic à 915 cm^{-1} . Dans notre cas, ce pic apparaît à **913 cm^{-1}** .
- **Les impuretés cristallines** :
 - **793 cm^{-1}** : l'échantillon contient également de la silice libre cristallisée (quartz). Elle est difficilement mise en évidence parce qu'elle est masquée par la bande de liaison Si-O (aux environs de 1000 cm^{-1}) beaucoup plus étendue pour les silicates en feuillets que pour la silice libre.
 - **1458 cm^{-1}** : elle correspond à la présence de la matière organique.

II.1.2 : Spectroscopie IR pour argile sodée :

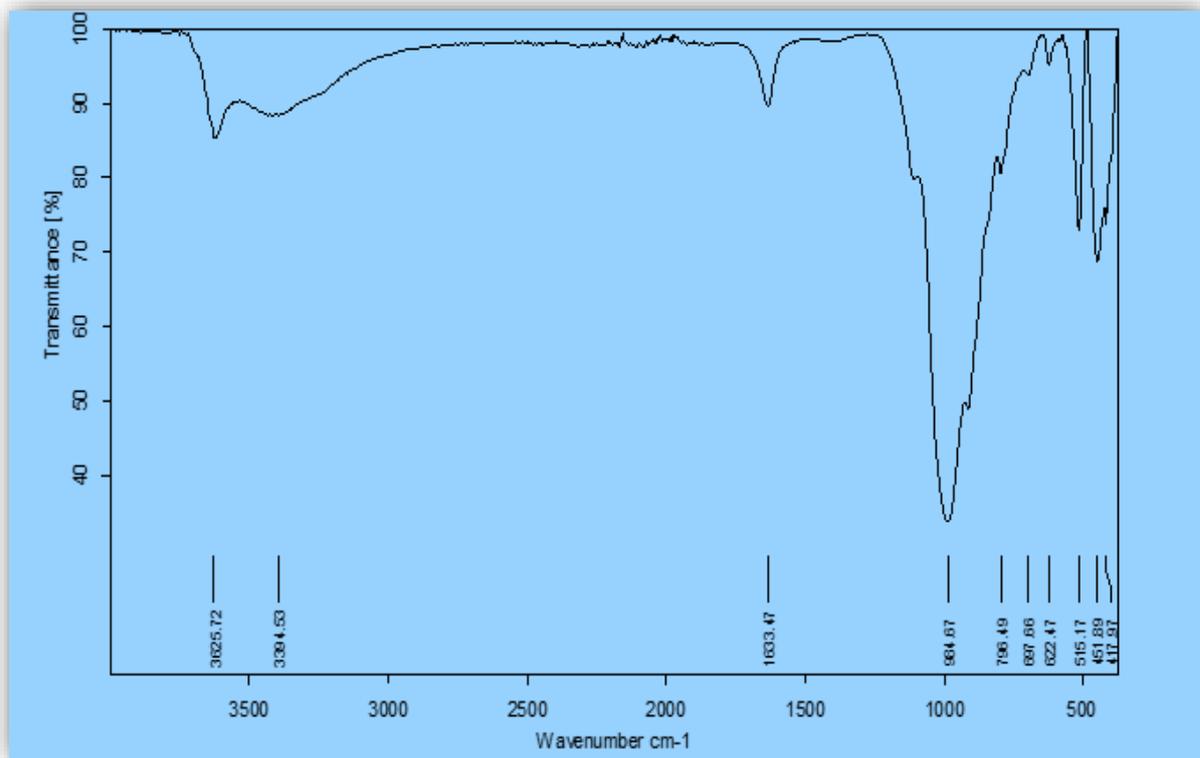


Figure.III.4 : spectre infrarouge d'une argile traitée sodée.

Le spectre de la l'argile purifiée montre :

- La disparition de la bande de 1458cm^{-1} dans le spectre de montmorillonite- Na^+ ainsi que la bande de quartz 793cm^{-1} . Ceci démontre la bonne purification de l'argile et l'efficacité du traitement.
- **Les bandes OH** sont devenues large dans la Mn- Na^+ grâce à la teneur en eau adsorbé lors de purification (liaison d'Hydrogène).

II.1.3 : Spectroscopie IR pour argile dopé par AL et Fe :

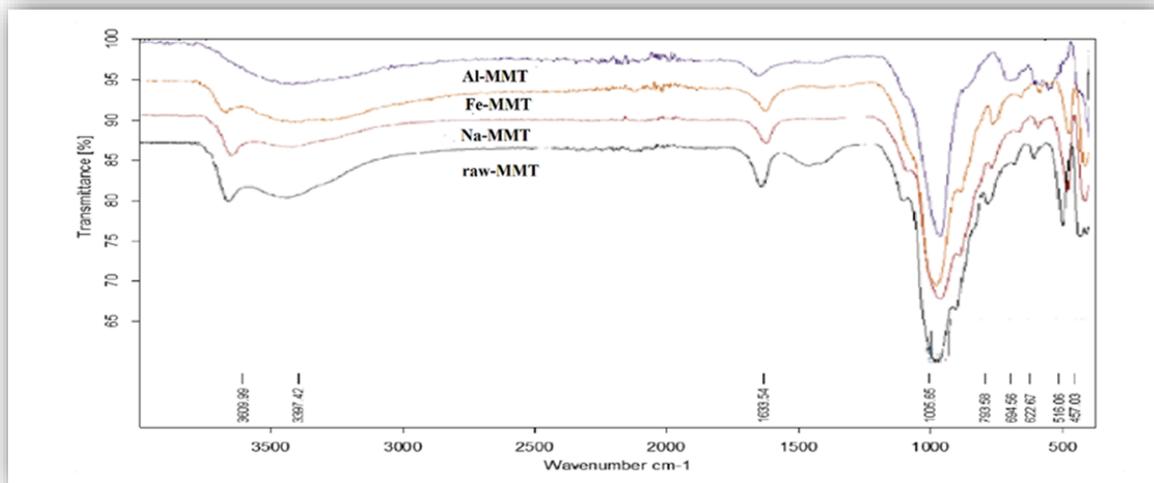


Figure.III.5. Les spectres infrarouges des argiles ; brute, MMT-Na, MMT-Fe et MMT-Al.

- Les bandes caractéristiques du groupement OH de l'eau adsorbé sont plus larges dans le MMT-Na par rapport à l'argile brute à cause de traitement mais elles sont diminuées de largeur dans la montmorillonite modifiée, cette régression est due à la calcination.

II.1.4 : Spectroscopie IR pour argile dopé par le système bimétallique :

- La bande qui correspond à la vibration d'élongation d'OH de construction de la couche octaédrique AL-OH (3626cm^{-1}), elle est plus large dans l'argile brute et dans la montmorillonite modifiée par l'Aluminium. Cela est dû à la forte teneur en aluminium de ces deux derniers. En comparant avec les autres spectres de MMT-Fe, MMT-Al-Co et MMT-Al-Ni, elle est moins large, leur diminution est due par la substitution isomorphique de l'aluminium par les autres ions.
- La bande caractéristique de Si-O est centrée à 1034cm^{-1} de notre montmorillonite, on remarque leur déplacement vers les basses fréquences dans les autres spectres de MMT-Fe (1010cm^{-1}), MMT-Al (1002.73cm^{-1}), MMT-Al-Co (983cm^{-1}) et MMT-Al-Ni (1150cm^{-1}). Ce déplacement est dû à la substitution des sites tétraédriques par

des ions trivalents qui sont respectivement (Al, Fe, Al-Co, Al-Ni) et surtout à la présence d'ions ferrique dans les sites octaédriques, ce qui perturbe les vibrations Si-O, il tend à masquer la bande des autres liaisons.

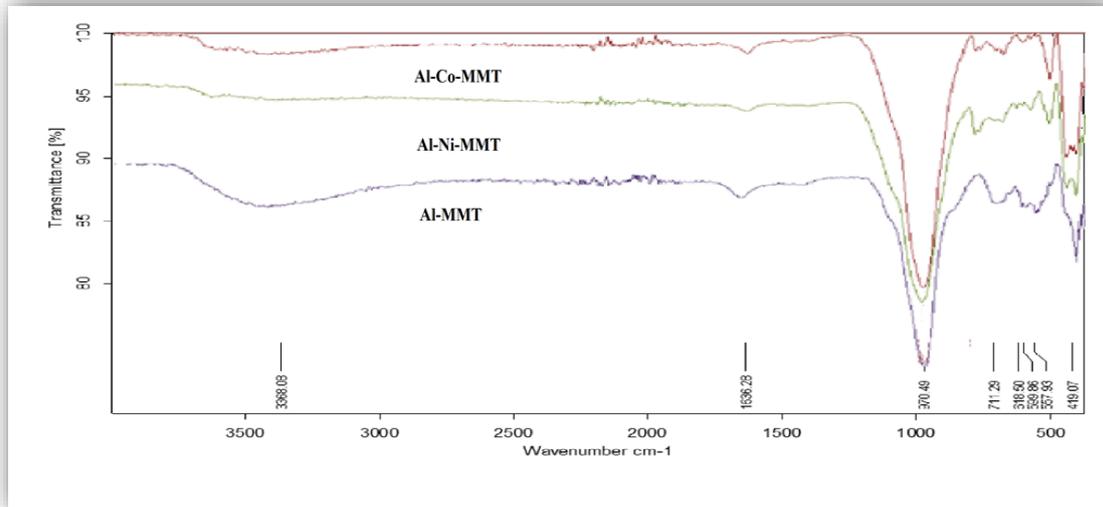


Figure.III. 6. Les spectres infrarouges des argiles pontées ; MMT-Al, MMT-Al-Ni et MMT-Al-Co.

- Les bandes caractéristiques de groupement silanol Si-O-M sont apparues entre $400-600\text{ cm}^{-1}$, le pic de Si-O-AL apparaît dans notre matériau de départ MMT-Na à 520 cm^{-1} , on remarque l'augmentation de l'intensité de ce pic dans le spectre de la MMT-Al, MMT-Al-Co et MMT-Al-Ni ce qui confirme la bonne introduction de l'Aluminium au sein des réseaux de la montmorillonite.
- Parallèlement le pic de Si-O-Fe apparaît à 530 cm^{-1} , ce qui entraîne la diminution de l'intensité de la liaison Si-O et cela est dû à l'intercalation par le Fer comme on a dit au paragraphe précédent par la formation de la liaison Si-O-M.
- Les bandes correspondent à la formation de M-OH situées entre $600-900\text{ cm}^{-1}$ sont fortement influencées par la nature du cation lié. La liaison Al-OH apparaît dans tous les spectres à 913 cm^{-1} mais elle est très faible dans le spectre de Fe-MMT. Trois nouveaux pics apparaissent dans cette région à 818 cm^{-1} dans le spectre de MMT-Al-Co qui est due à la naissance d'une nouvelle liaison Co-OH et un autre pic à 610 cm^{-1} qui renseigne sur la présence de Nickel dans le spectre de MMT-Al-Ni, le dernier à 2930 cm^{-1} qui est attribué à la vibration d'élongation de FeOOH ce qui met en évidence l'existence des groupements hydroxyl-Fe, Al, Ni et Co dans l'argile.

On conclue que le pontage des argiles par ces métaux est possible par l'échange cationique au sein des sites octaédriques et par formation des liaisons de type Si-O-M. (Gao. et al.2014)

II.2. Diffraction de rayons x :

II.2.1. Argile brute et argile sodée

Le diffractogramme pour l'argile brute est donné sur la (Figure III.7)

❖ Diffraction aux rayons X pour argile brute :

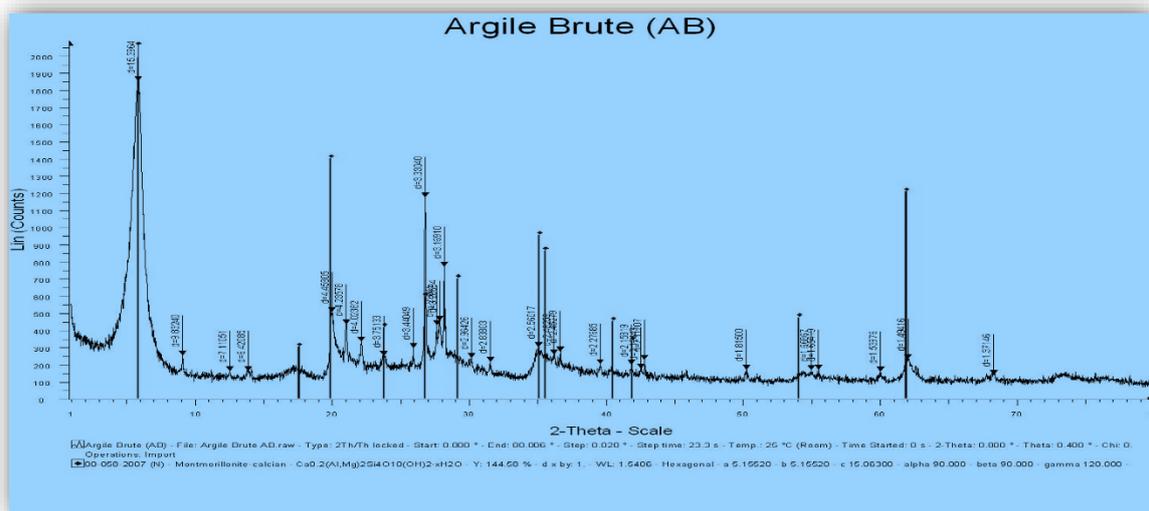


Figure III .7. Spectre DRX d'argile brute

L'interprétation des pics de diffractogramme de l'argile brute est donnée dans le **tableau III.5**

Tableau III.5 : Résultats de l'analyse par DRX

2θ	d (Å)	Phase
6.36	15	Montmorillonite
12	7.11	Montmorillonite
20	4.44	Montmorillonite
20.8	4.23	Quartz
23	3.75	montmorillonite
25	3.44	crystalite
29	3.16	Calcite
35	2.56	montmorillonite
36.8	2.45	Illite
37.8	2.37	Kaolinite
39	2.27	Calcite
62	1.5	montmorillonite

❖ Diffraction aux rayons X pour argile purifiée (sodée) :

Le diffractogramme pour l'argile purifiée et sodée est donné sur la (**figure III.8**)

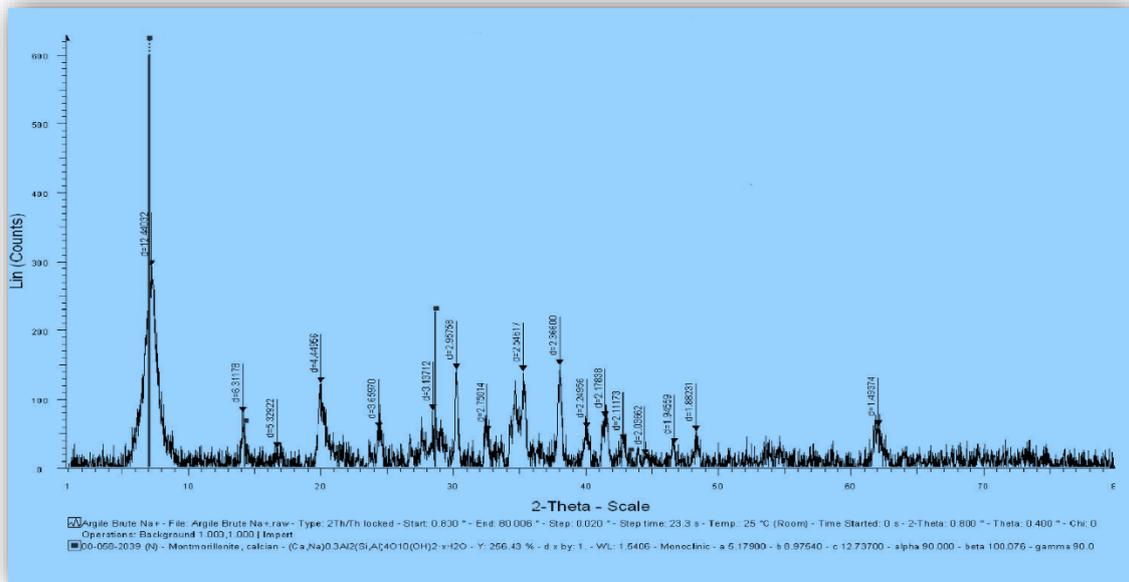


Figure III .8 : Spectre DRX d'argile purifiée

Tableau III.6: résultats de l'analyse par DRX pour bentonite purifiée

2θ	d (Å)	Phase
7	12	Montmorillonite
20	6.31	Montmorillonite
23	4.44	Montmorillonite
35	3.65	Montmorillonite
62	2.54	Montmorillonite

Le diffractogramme de l'argile précurseur (montmorillonite-Na) présenté dans la **figure III.8** montre que l'opération de purification a permis de réduire le pourcentage des impuretés contenu dans notre échantillon et leur disparition. On remarque que la phase argileuse de notre échantillon se compose essentiellement de la montmorillonite.

La **figure III.7** révèle que l'argile brute contient plusieurs impuretés telle que les de phases cristallines essentiellement sous forme quartz, calcite et la cristobalite.

L'examen de spectre de MMT-Na montre principalement une intensification des raies ainsi que la présence d'autres pics de diffraction ($2\theta = 20, 35^\circ$ et 62°), spécifiques de la montmorillonite.

Les résultats de l'analyse DRX des argiles brutes et purifiées sont résumés dans les tableaux III.6 et III.7, ils présentent les valeurs des distances réticulaires d_{001} et des distances basales. Les résultats montrent un déplacement de la raie (d_{001}) de 2° environ et cela conforme avec les résultats de l'argile de Maghnia.

Pour la MMT-Na, la valeur de la distance basale (d_{001}) indique que cette argile est hydratée avec deux couches moléculaires d'eau dans l'espace inter-feuillets (Chou Chang, 1995)

Le pic spécifique de la montmorillonite apparaît entre $5-10^\circ$, on remarque que la d_{001} de la bentonite brute est diminuée après purification (12\AA). Cela est dû par l'homéionisation de notre argile de départ (15\AA) par l'échange sodique (Na).

II.2.2. Argile modifiée par le poly cation de fer :

❖ Caractérisation de la solution :

Pour préparer la meilleure solution qui donne une bonne intercalation, on a optimisé les paramètres de préparation de cette solution de polymère ; en étudiant initialement l'influence du rapport molaire OH/Fe, le temps de maturation de la solution pontante et surtout du rapport massique Fe/MMT-Na.

Tableau.III.7. Caractéristiques de la solution pontante à base de Fer.

Solution	Ph	Couleur	Concentration finale
$(\text{Fe})_x (\text{OH})_y$	1.8	Brun foncé	0.2 mmol/L

❖ Rapport molaire :

Le premier paramètre à étudier c'est le rapport molaire entre le Fer et l'ion hydroxyle, les diffractogrammes de trois rapports molaire préparés sont exposés dans la figure III.9.

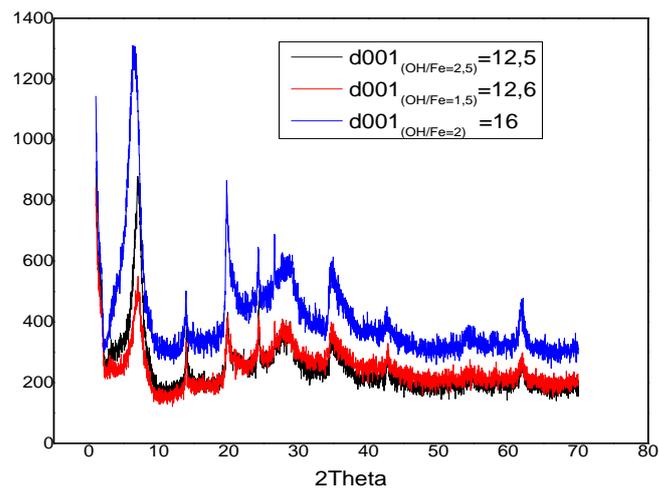


Figure III.9. Raies $d_{(001)}$ des diffractogrammes de différentes argiles pontées au fer en fonction de rapport molaire.

On remarque l'évolution de la d_{001} avec l'augmentation du rapport molaire OH/Fe jusqu'à OH/Fe=2 et cela expliquer par l'augmentation de la concentration du métal au sein de réseaux cristallin de l'argile donc c'est le rapport optimal pour une bonne intercalation. Le mécanisme d'intercalation est dû à l'introduction de l'espèce métallique qui a la forme de structure de keggin dans l'espace interfoliaire. Au-delà de 2 il va y avoir le phénomène de précipitation de l'hydroxyde de fer ce qui empêche l'introduction de fer sous la forme polycationique adéquate.

❖ rapport massique $Me^{+x}/Mt-Na$:

Le deuxième paramètre à étudier c'est le rapport massique entre le Fer et 1 g de suspension traitée.

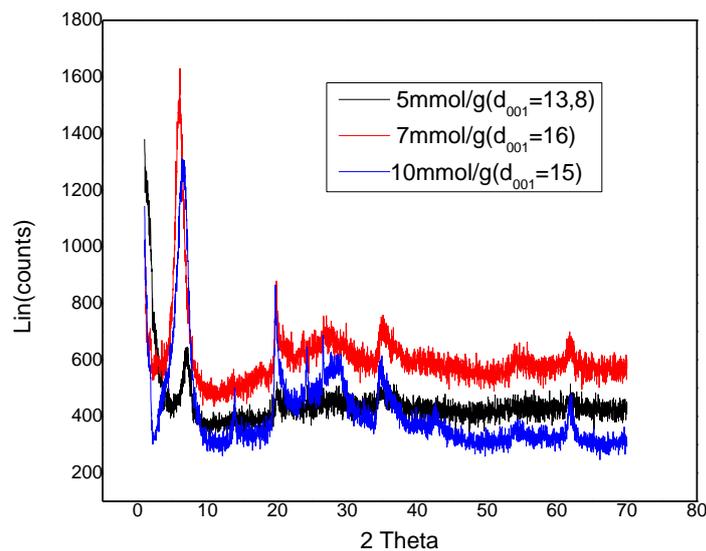


Figure.III.10. Graphe de superposition de la variation du rapport massique OH/Fe

Lorsque le rapport massique est faible, les espacements basaux le sont aussi. L'intercalation est faite par échange cationique de Na à partir le matériau de base MMT-Na avec le polycation de fer, dans ce cas les sites d'échanges sont partiellement occupés.

Lorsque en augmente le rapport les sites sont plus remplacés et la distance basale augmente, au-delà de 7 mmol/g il n'y a pas une augmentation significative parce tous les sites sont occupés.

❖ le temps du murissement

L'**oxyhydroxyde de fer(III)**, ou **oxohydroxyde de fer(III)**, est un composé chimique de formule chimique $\text{FeO}(\text{OH})$ anhydride, ou bien hydratée $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ avec un état d'oxydation +3.

Mais jusqu'à aujourd'hui leur structure est encore non identifiée et mal connue. Les conditions de préparation de ce composé assez douces parce que c'est un composé instable, il faut un temps bien défini pour qu'il y a formation de polycations.

On a testé plusieurs temps dans le processus d'intercalation et on a trouvé qu'un temps inférieur à 10 jours est insuffisant pour le murissement de polycation. Et cela explique les faibles espaces basaux trouvés qui sont dues essentiellement à l'insertion des monomères et dimères.

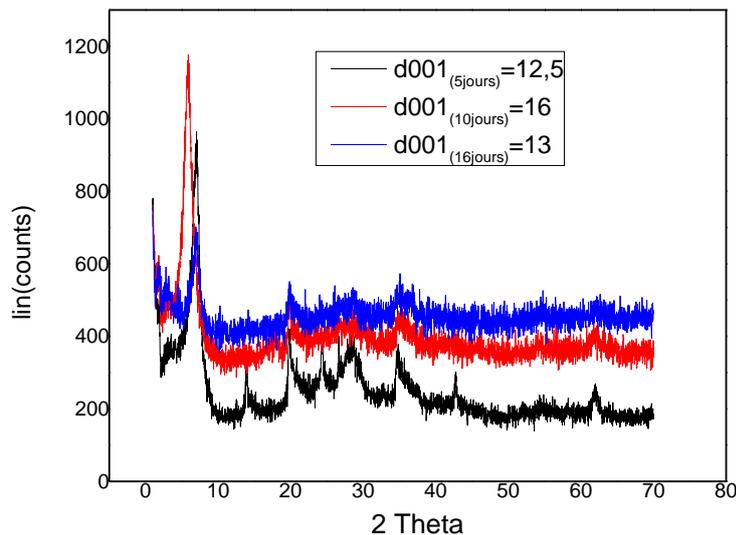


Figure.III.11. Graphe de superposition de la variation du temps du murissement
L'optimisation des paramètres de préparation de l'argile modifiée par le fer résulte que pour une bonne intercalation il faut :

- Un rapport molaire OH/Fe = 2
- Un rapport massique $\text{Me}^{+x}/\text{Mt-Na} = 7 \text{ mmol/g}$
- Un temps du murissement = 10jours

La comparaison des diffractogrammes du Na-MMT et le Fe-MMT a montré l'apparition des nouveaux pics ; des signaux autour de $2\theta = 24.5^\circ$, 27° , 51° mis en évidence la présence de polycation du fer FeOOH dans le catalyseur préparé (Gao, 2014).

II.2.3. Argile modifiée par l'Aluminium :

La préparation de matériau modifier par l'aluminium a été obtenue à travers les travaux de (Bouras, 2010) avec les conditions optimisées. On a obtenu des échantillons avec des élargissements interfoliaire très importants allons de 12 Å (Mt-Na) jusqu'au 17 Å.

Dans la figure III.11 l'intensité et la largeur de la d001 de l'argile pontée est plus grand que celle de la MMT- Na et la matière première, cela apparaît au premier pic typique de la montmorillonite ($2\theta = 7^\circ$), cet agrandissement est causé par l'intercalation de polyoxycation de métaux dans la structure de kegginn ainsi que par échange cationique entre le Na et l'espèce métallique $\text{Al}_x(\text{OH})_y$ en formant des piliers.

Dans le diffractogramme de MMT-Al en remarque l'apparition de nouveaux pic à 2 theta = 21 °, 26.5° caractéristique de polycation d'Aluminium $[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$.

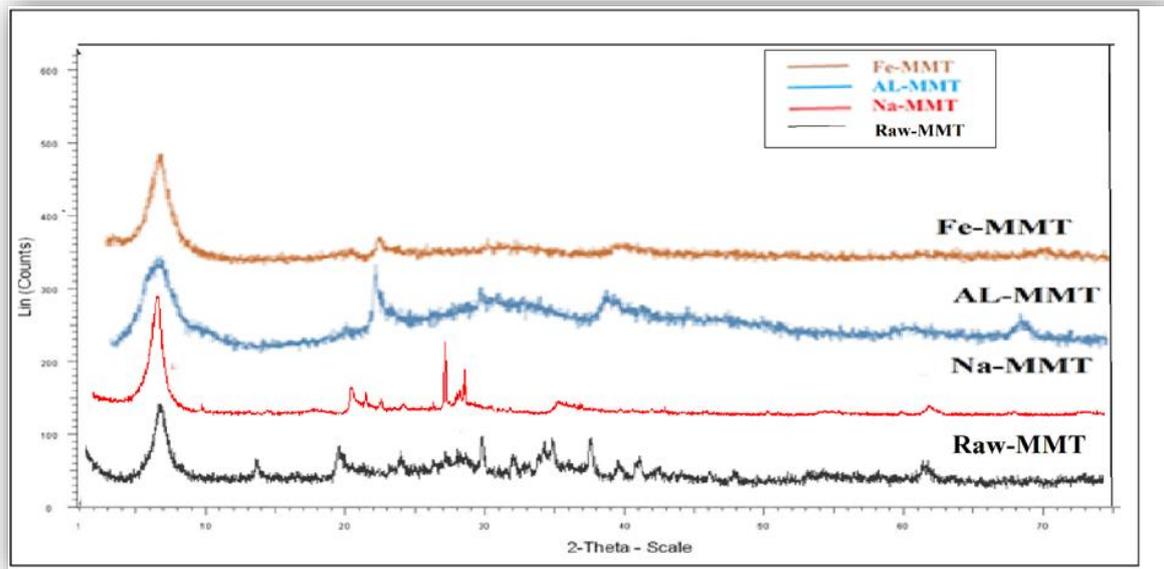


Figure.III.12. Les diffractogrammes de la MMT-Brute, Mt-Na, MMT-Al et MMT-Fe.

II.2.4. Argile modifiée par le système mixe (AL-M^x) :

C'est dernier années, l'introduction de plusieurs métaux à l'argile pontée à trouver un grand intérêt afin d'augmenter l'activité catalytique de ces matériaux. Ceci est réalisé par l'augmentation de la microporosité et l'offre d'une grande superficie, et par la suite d'améliorer les propriétés thermiques et catalytiques du solide (J.Carriazo2005-2007 ; Mojovic 2010 ; Gao 2014). Pour ce système on a choisi l'Aluminium comme premier métal et le nickel ou cobalt comme second métal.

On a préparé plusieurs pourcentages de second métal pour trouver le quel pourcentage donne les meilleurs caractéristiques. Avec le nickel le MMT-Al-Ni (20%) donne le meilleur espace basal ; 19.5 Å et pour le cobalt le MMT-Al-Co (10%) donne le grand d001 ; 19.2 Å. Au-delà de ces pourcentages on remarque une stabilité puis une diminution de la d001 et cela due à la solution de pontage qui devient instable et entraîne de former des précipités avec l'augmentation des concentrations de métaux.

- ◆ **Argile modifiée par le système mixe (AL-Ni) :** L'analyse des diffractogrammes de ce système montre d'abord l'apparition des pics caractéristiques de la montmorillonite. Les pics qui prouvent la présence de polycation de l'Aluminium apparaissent dans tous les diffractogrammes de mélange (2Theta = 21 ° et 26.5 °).

Chapitre III Caractérisations physicochimiques

On remarque aussi la naissance de nouveaux pics ; à $2\theta = 13^\circ, 27^\circ, 34^\circ$ et 43° , ces derniers sont absents dans tous les autres spectres de DRX. Ce sont la preuve pour la présence de polycation du Nickel ce qu'est accordé bien avec l'analyse FTIR (la formation de $(Ni)_x(OH)_y$), l'intercalation du Nickel est possible par leur incorporation dans l'argile par échange avec le polycation du Nickel soit par la formation du liaison Si-O-Ni au sein de réseau de la montmorillonite.

Tableau.III.8. L'espace basal de différents mélanges MMT-Al-M(x %)

AL-NI	d_{001}	AL-CO	d_{001}
AL-NI 5 %	17.6	AL-CO 5%	18.5
AL-NI 10 %	18.18	AL-CO 10%	19.2
AL-NI 20 %	19	AL-CO 20%	18.5

L'introduction du métal ne change pas l'allure des spectres DRX en ce qui concerne la bentonite du départ mais il amène à augmenter sa superficie.

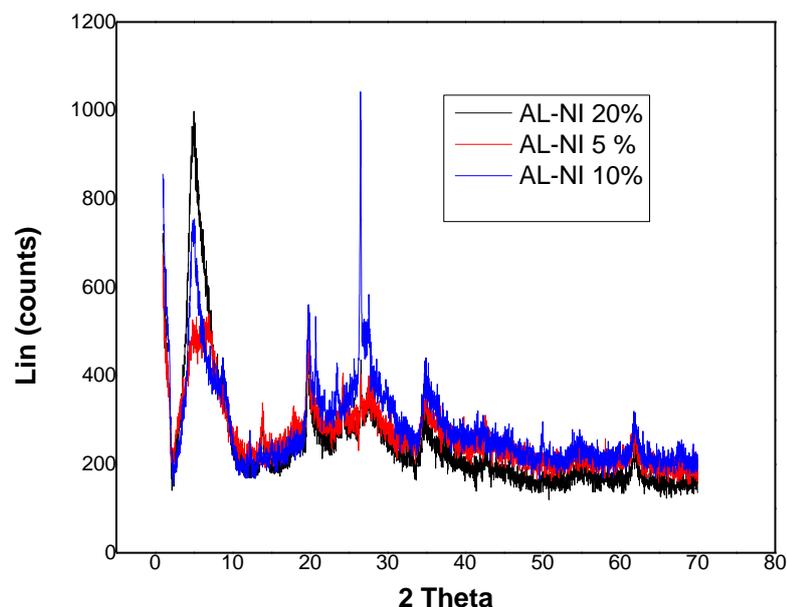


Figure.III.13.La superposition de diffractogrammes de système MMT-Al-Ni(x%)

- ♦ **Argile modifiée par le système mixe (AL-Co) :** Les signaux du polyocation d'Aluminium toujours présent à $2\theta = 21^\circ, 26.5^\circ$ dans tous les mélanges polyocationique y compris le MMT-Al-Co.

On remarque la présence de plusieurs nouveaux pics dans les diffractogrammes d'MMT-Al-Co, ils sont sûrement l'argument de l'existence d'oxydes du cobalt autour $2\theta = 31.2^\circ, 37^\circ$ (CoO et Co₂O₃). (Mojovic, 2010) et d'autres autour de $2\theta = 24^\circ, 28^\circ$, ce qui confirme la présence de polyocation de cobalt. Tous ces résultats sont complétés à l'analyse FTIR de ces matériaux dans les régions Métal-OH (formation de (Co-OH)) ce qui explique comment les ions de Cobalt ont fusionné dans la surface de solides.

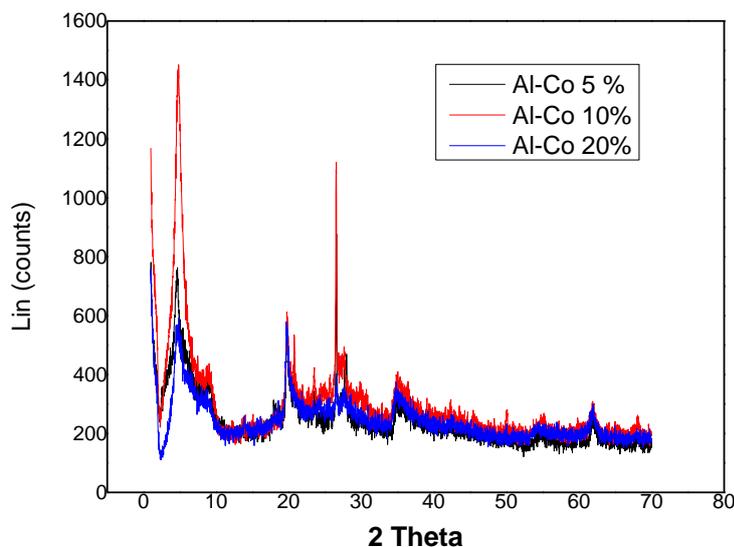


Figure.III.14.La superposition de diffractogrammes de système MMT-Al-Co (x%)

II.3. Composition chimique par MEB-EDS :

Une analyse quantitative de la composition des argiles a été réalisée par Spectroscopie Dispersive en Énergie (EDS), simultanément à l'observation MEB. Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon, en analysant ce spectre, on peut en déduire la composition élémentaire, c'est-à-dire les concentrations massiques en éléments.

Les images obtenues par microscope électronique à balayage de la bentonite sodique révèlent la présence des grains à faible diamètre, ce qui une granulométrie

Chapitre III Caractérisations physicochimiques

Les teneurs des différents éléments contenus dans notre argile sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.9.Composition chimique de l'argile brute et sodée (Maghnia)

Elément	Na	Na ₂ O	Si	SiO ₂	K ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe	Fe ₂ O ₃	Mg	TiO ₂	Mn	O
A-Brute	nd	0.5	37	69.4	1.77	14.7	1.96	1.2	4.21	0.28	0.28	50
A-Na	7.71	2.12	29.5	69.3	Nd	14.6	1.72	0.71	nd	Nd	Nd	53

L'analyse EDS des argiles confirme la présence d'éléments habituellement contenus dans les matériaux d'aluminosilicate (SiO₂ et AlO₂) et d'autres éléments de structure comme les cations qui occupent l'espace interfoliaire comme (K, Mg, Na et Fe) .

- ◆ On remarque une forte teneur en silice, ce qui donne un rapport silice/alumine (3,72) caractéristique de la montmorillonite. Sa valeur varie dans le domaine (2.5-5).
- ◆ Une teneur importante en magnésium et en fer.
- ◆ les teneurs en oxydes de fer, de potassium et de titane varient entre 0.2 - 2% .
- ◆ concernant le Na on constate que leur taux est augmenté, cela est dû au traitement fait (homoionisation sodique) et cela entraîne à la diminution des autres éléments par échange cationique.

Les images MEB et la composition chimique des argiles modifiées sont représentées ci-dessous :

II.3. 1. MMT-Fe

A travers les autres analyses on a prouvé la formation et l'introduction de fer dans la structure de l'argile. Le polymère de Fer se trouve sous forme d'oxy-hydroxydes, à savoir la goéthite (FeOOH α), d'oxydes tels que l'hématite (Fe₂O₃ α) et la maghémite (Fe₂O₃ γ), (Soro, 2003).

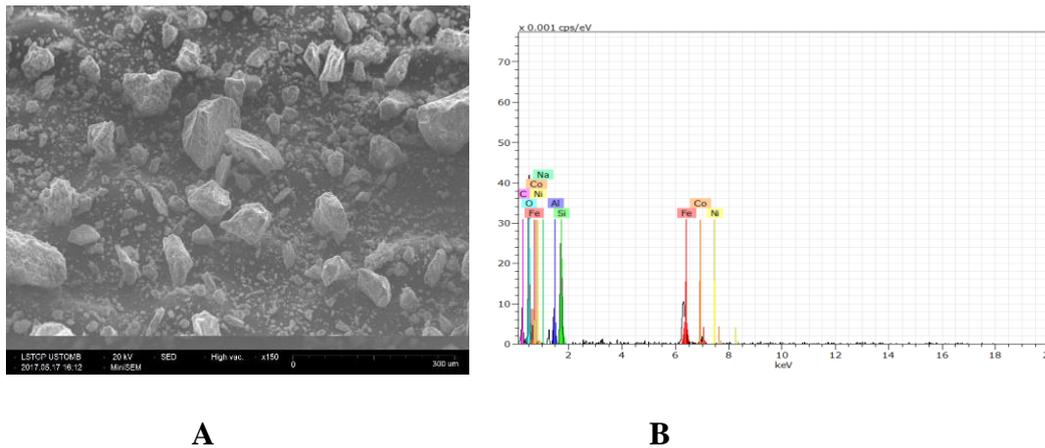


Figure.III.15.A/ Image MEB de MMT-Fe **B/** Composition chimique par fluorescence X

Tableau.III.10. Composition en élément métallique de MMT-Fe

Elément	Na	Na ₂ O	Si	SiO ₂	Al	Al ₂ O ₃	Fe	FeO	O ₂	Ni	Co
Composition (wt %)	0.59	0.8	15.1	32.3	6.9	13	1.96	49	35	00	00

D'après le tableau ci-dessus on remarque l'augmentation de taux de fer simple et sous forme d'oxyde dans notre échantillon par rapport à la diminution de taux des autres cations (Al, Si et Na), cela interprète la substitution cationique de Fer par les autres cations.

II.3.2. MMT-AL

La figure III.15 Montre l'image MEB de MMT-Al qui mis en évidence sa forme d'amas très fins de plaquettes aux contours irréguliers et de taille micronique.

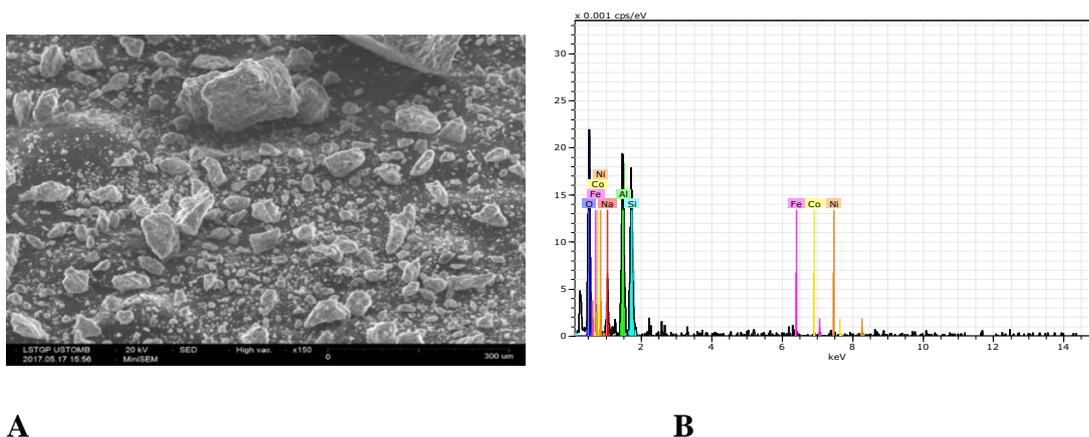


Figure.III.16.A/ Image MEB de MMT-Al**B/** Composition chimique par fluorescence X

Chapitre III Caractérisations physicochimiques

C'est un réassemblage d'agrégats formés essentiellement de quartz et montmorillonite. (Soro, 2003). La structure ont feuilletés est apparus par la disposition des plaquettes les uns sur les autres.

Tableau.III.11. Composition en élément chimique de MMT-Al

Elément	Na	Na ₂ O	Si	SiO ₂	Al	Al ₂ O ₃	Fe	FeO	O ₂	Ni	Co
Composition (wt %)	11.09	15	18.8	40.2	22.7	42.9	1.3	1.68	45.8	00	00

Une élévation significative de quantité d'Aluminium dans notre matériau, cela confirme la bonne introduction (intercalation) d'aluminium au sein de leur structure. On constate aussi la diminution de taux de (Si, Fer) par leur échange avec l'Aluminium. Le taux de Na est augmenté parce qu'il rentre dans la formation de la solution pontante.

II.3.3. MMT-AL-Co :

La microstructure du catalyseur MMT-Al-Co, représentée sur la figure III.16 L'examen des clichés permet de constater que l'introduction du Cobalt dans le matériau entraîne une nette évolution de la morphologie.

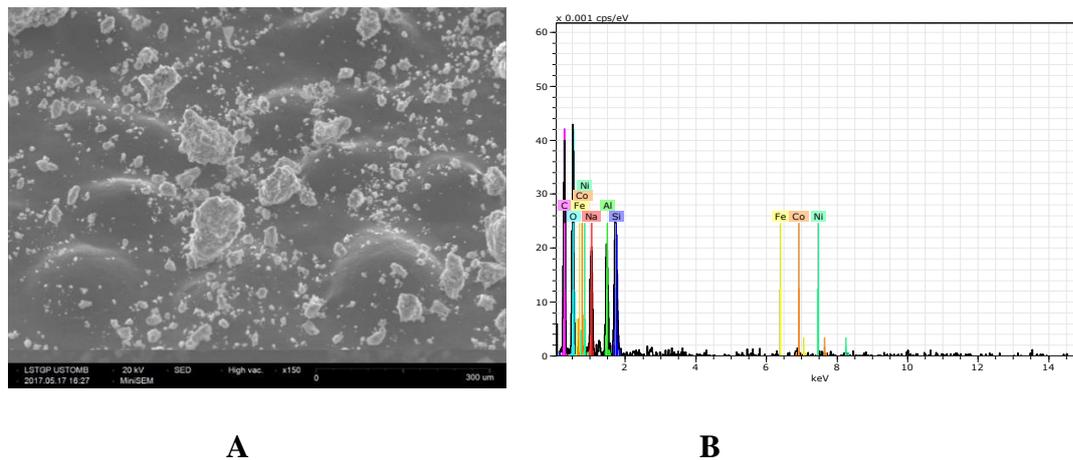


Figure III.17. A/ Image MEB de MMT-Al-Co B/ Composition chimique par fluorescence X

L'image montre une structure hétérogène et un réseau de cristaux de forme allongée aux contours irréguliers, ils sont plus ou moins sphériques. Ce résultat pourrait être lié à la présence de la phase CoOde structure cubique.

Chapitre III Caractérisations physicochimiques

Les cristaux aux contours irréguliers ont adopté une morphologie facettée avec certainement des axes de croissance préférentiels lors de la cristallisation.

Tableau III.12.Composition en élément chimique de MMT-Al-Co

Elément	Na	Na ₂ O	Si	SiO ₂	Al	Al ₂ O ₃	Fe	FeO	O ₂	Ni	Co
Composition (wt %)	23.1	31.13	17.6	37.6	15.7	29.7	0.07	0.09	42	00	1.41

L'introduction de second métal (Co) est confirmée par leur présence dans notre matériau (absent dans le matériau précurseur, en parallèle il y a une diminution de taux de (Fer, Si et Al) ce qui renseigne par leur compensation par le Cobalt.

II.3.4. MMT-AL-NI :

Les images de MMT-Al-NI révèlent une structure hétérogène, ils montrent une population d'agrégats avec des morphologies compacte en cristaux et différente par rapport à celle de MMT-Al.

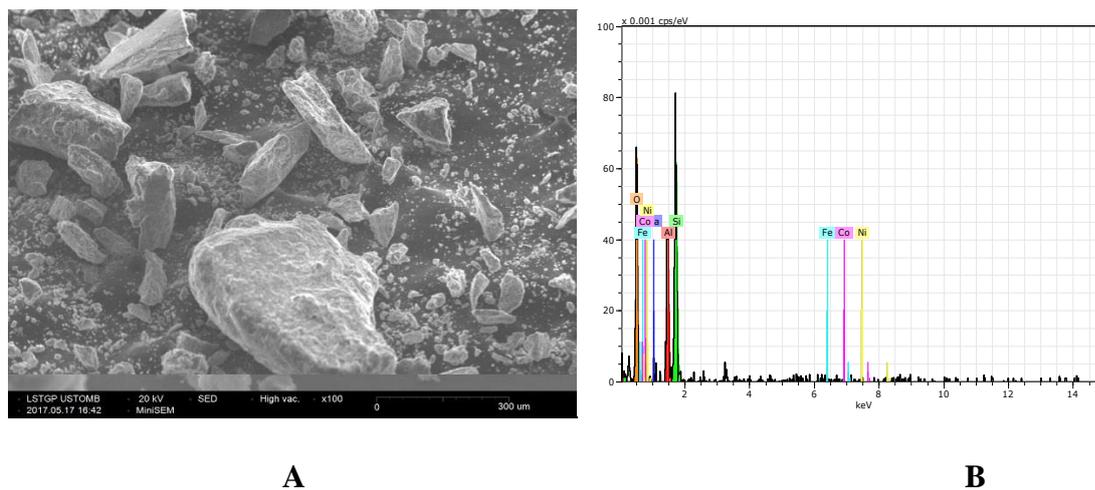


Figure III.18. A/ Image MEB de MMT-Al-Ni B / Composition chimique par fluorescence X

Les agrégats apparaissent sous une forme a peut pré ordonnée, cette modification est due à la présence de la phase NiO (structure cubique). La taille des cristaux est plus importante et cela confirme la présence decavités sphériques (microsuture). On peut supposer que ces

trous, visibles à la surface, ont été créés lors de la calcination et peuvent être attribués au départ massif des nitrates.

Tableau III.13. Composition en élément chimique de MMT-Al-Ni

Elément	Na	Na ₂ O	Si	SiO ₂	Al	Al ₂ O ₃	Fe	FeO	O ₂	Ni	NiO	Co
Composition (wt %)	1.1	1.49	32.6	69.8	13.9	26.3	0.27	0.35	50.5	1.6	2.03	00

Le Nickel apparaît bien sous sa forme d'oxyde dans notre résultat pour former les piliers dans la structure de notre solide. On remarque toujours la diminution de taux de (Fer, Si, Al et Na) afin de les échanger par le Nickel.

Conclusion :

Le processus d'intercalation est induit par l'introduction des polymères de métaux utilisés (Fe, Al, Al-Co et Al-Ni) dans la structure de l'argile et on voit bien dans le tableau l'augmentation de taux des métaux dans les échantillons modifiés et cela est expliqué par la substitution des éléments (Si, Al et Na) qui aboutit à la diminution de leur pourcentage au cours de modification) par l'apparition des oxydes et des hydroxydes de métaux (FeO₂, Al₂O₃, NiO et CoO).

II.4. CARACTERISATION TEXTURALE

II.4.1. Surface spécifique :

La connaissance des propriétés textuelles d'un catalyseur a une grande importance, car la connaissance de la surface, la taille des particules et leur porosité influence directement sur la disponibilité des sites catalytiques.

Cette technique est basée sur une isotherme de physisorption d'une molécule de gaz sur une surface. Les résultats de cette isotherme sont utilisés pour obtenir la surface par la méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller, $V_{ads} = f(x)$), le volume poreux et la distribution des tailles des pores sont estimés par la méthode BJH (Barrett, Joyner et Halenda) et le volume et la surface des micropores par le t plot (méthode, $t = f(x)$) et DFT (density functional theory).

Cet isotherme est de type IV et présente trois zones :

Chapitre III Caractérisations physicochimiques

- **La zone I** pour x [0.0-0.05], correspond à la première couche d'adsorption et au remplissage des micropores.
- **la zone II** se situe à x [0.05-0.45], correspond à la seconde couche d'adsorption et au remplissage des pores moyens .
- **La zone III** reflétant l'adsorption en multicouches et la condensation capillaire dans les mésopores, elle est compris x [0.45-0.98]

Les calculs sont faites dans le domaine linéaire de cet isotherme ou les pressions relatives, compris entre 0,05 et 0,45.

Les propriétés texturales de l'argile pontée, de la bentonite Traitée (Na-MMT) et celle de brute sont récapitulées dans le tableau. III.14.

Les résultats montrent une grande évolution de la superficie des solides à pilier on comparant à l'argile brute (42 m²/g). L'augmentation de la surface spécifique est due d'abord par la purification ($S_{\text{BET}}=72$ m²/g) et par la suite par le processus de pilarisation.

L'augmentation de la surface spécifique est favorisée par la création de nouvelles structures poreuses (augmentation de la surface des pores et le volume des micropores) dans tous les solides préparés par rapport au matériau de départ.

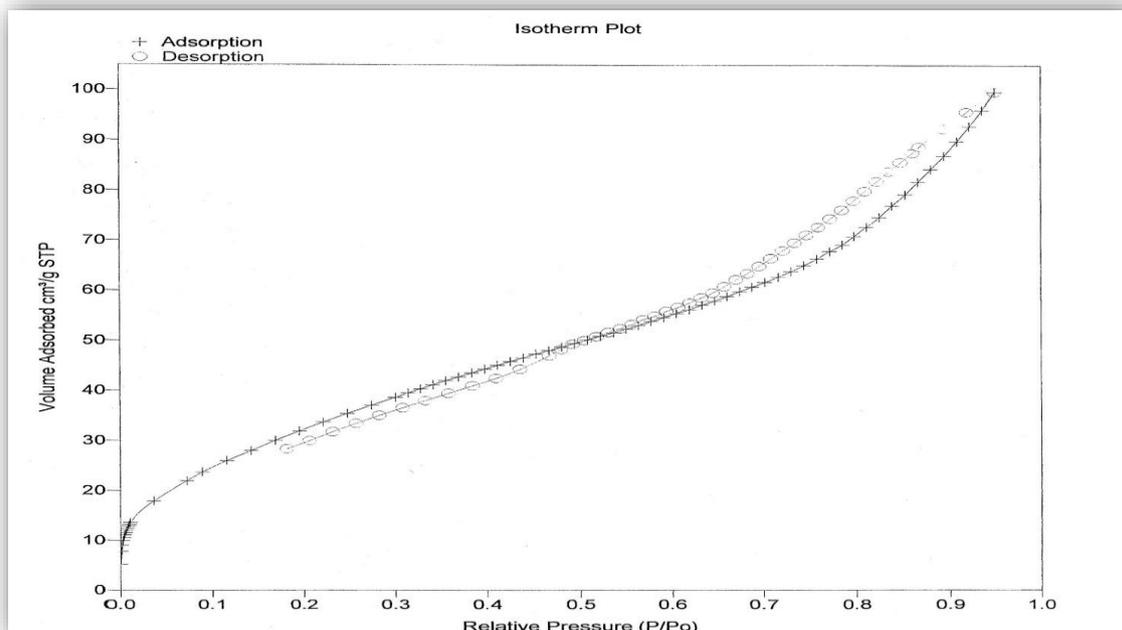


Figure III.18. Isothermes d'adsorption-désorption de MMT-Al

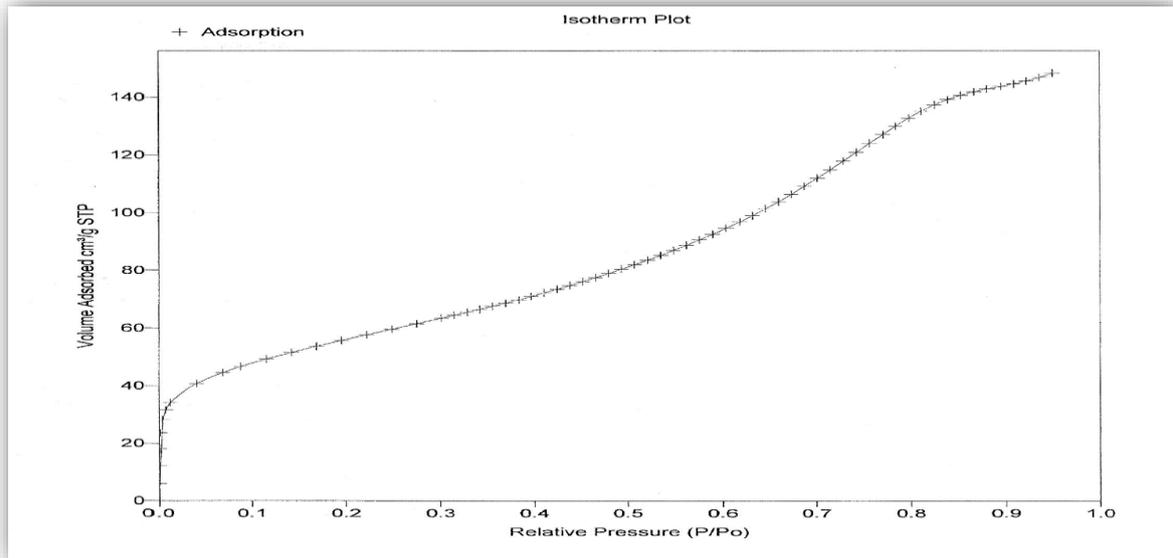


Figure III.19. Isothermes d'adsorption-désorption de MMT-Fe

Les résultats obtenus antérieurement sur les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote que nous avons obtenus avec l'argile pontée à l'aluminium et le Fer ont montré une isotherme de type IV, ou il y a un remplissage de mésopores avec une condensation capillaire dans les pores. Ce type d'isotherme peut présenter différents types d'hystérèse effectivement, elle présente le phénomène d'hystérèse type H1. Cette isotherme est obtenue avec des matériaux ayant une distribution de pores cylindriques.

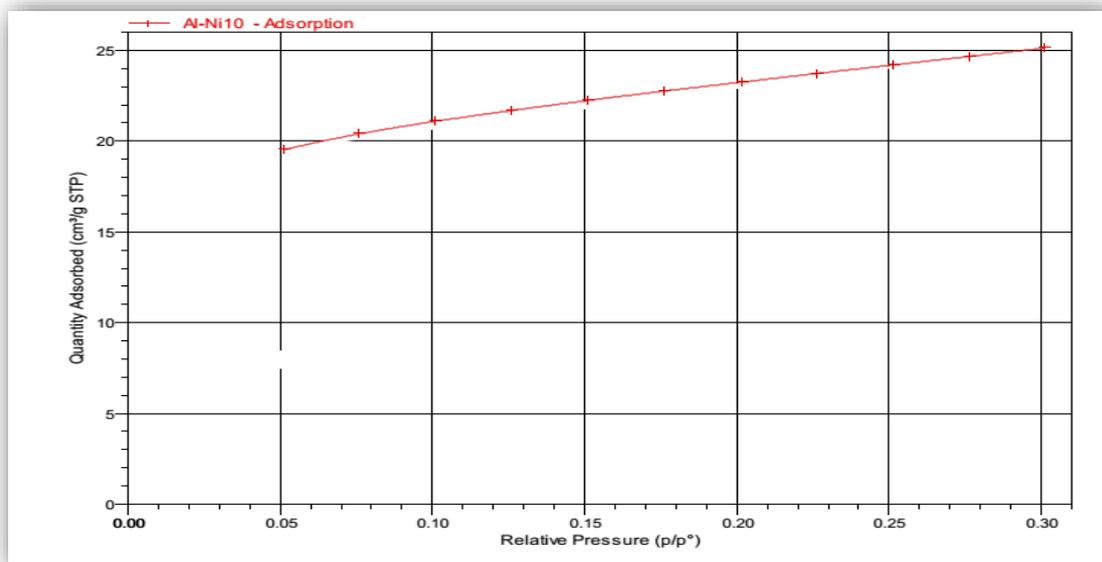


Figure III.20. Isothermes d'adsorption-désorption MMT-AL-Ni (10%)

Par contre avec l'isotherme obtenu avec de l'aluminium-Nickel soit Cobalt est du type IV. Elle a la forme d'un plateau horizontale, ce type d'isotherme est caractéristique du remplissage de micropores.

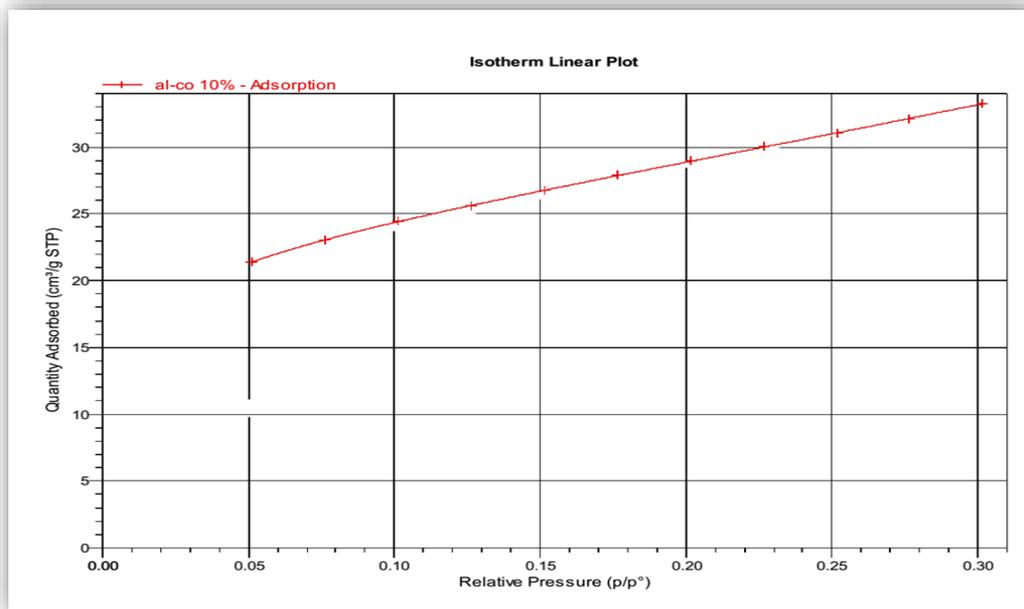


Figure III.21. Isothermes d'adsorption-désorption MMT-Al-Co (10%)

II.4.2. Porosité :

La détermination de la distribution du volume poreux est réalisée par la méthode BJH qui ne tient pas compte des pores dont le diamètre excède 200 nm.

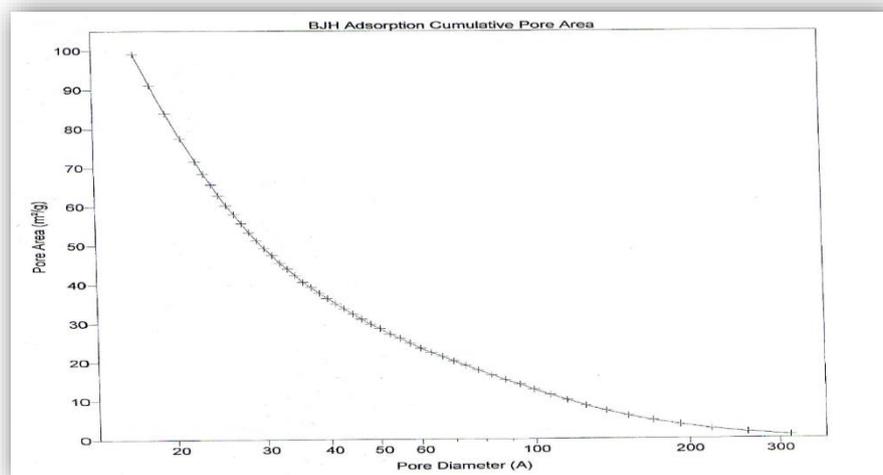


Figure III.22. Distribution des pores par le modèle BJH de MMT-AL

L'étude de surfaces des pores de l'argile sodée, modifier par le Fer et par l'Aluminium montre une distribution des diamètres de pores est quasiment identique. Nous constatons que la valeur du diamètre des pores est comprise entre 20 et 400 Å. On remarque aussi une porosité très fine comme le montre les tailles moyennes des pores (4V/SBET).

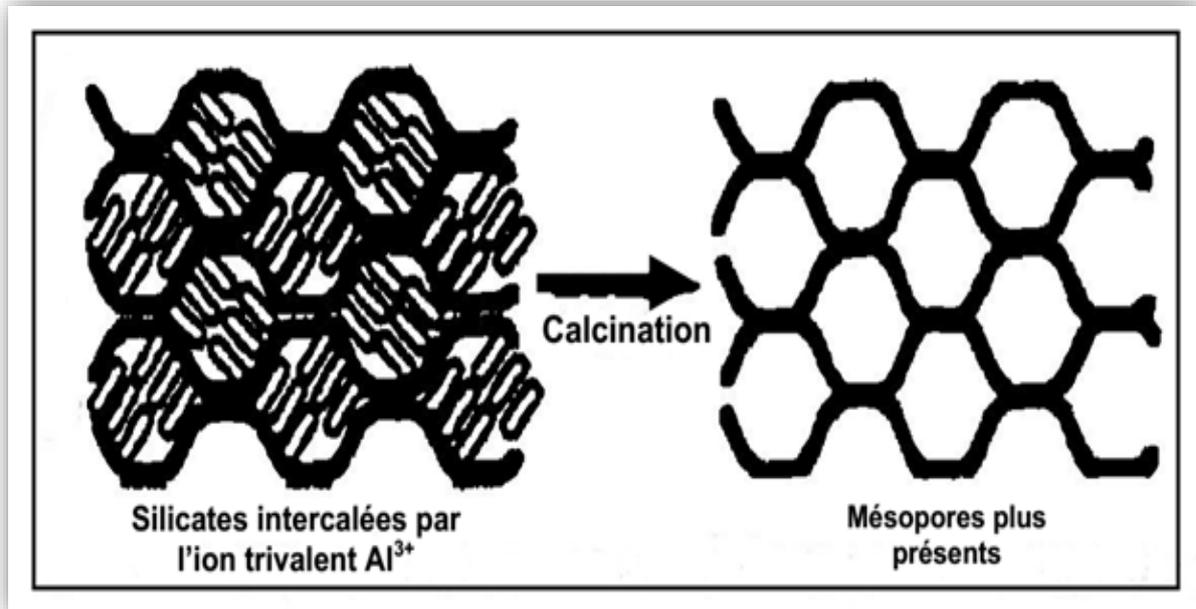


Figure III.23. Schéma montrant l'évolution de la porosité des silicates intercalés au cours de la calcination

La distribution des pores obtenue par le modèle de BJH est reportée sur les figures.III.22 montre que la majorité des pores ont une tailles inférieur à 100Ået cela confirme les informations issue d'isotherme obtenu. On remarque que les surfaces augmentent au fur et à mesure le diamètre se diminué et cela indiquent que ces matériaux compris en grande partie de mésopores (pores avec un diamètre compris entre 20 et 50 Å) avec une grande désorption à 40 Å dans le MMT-Al et à 38 Å dans le MMT-Fe.

Dans le système bimétallique en plus de macro et mésopores, il contient aussi des structures microporeuses importantes (figure III.24)

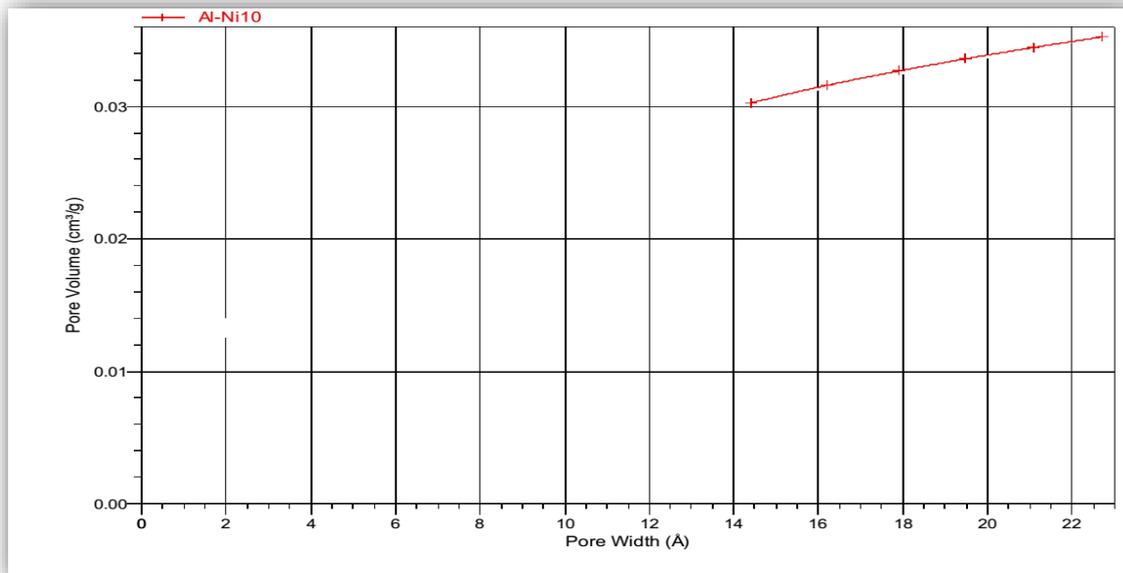


Figure III.24. Distribution des pores par le modèle BJH de MMT-Al-Ni (10%)

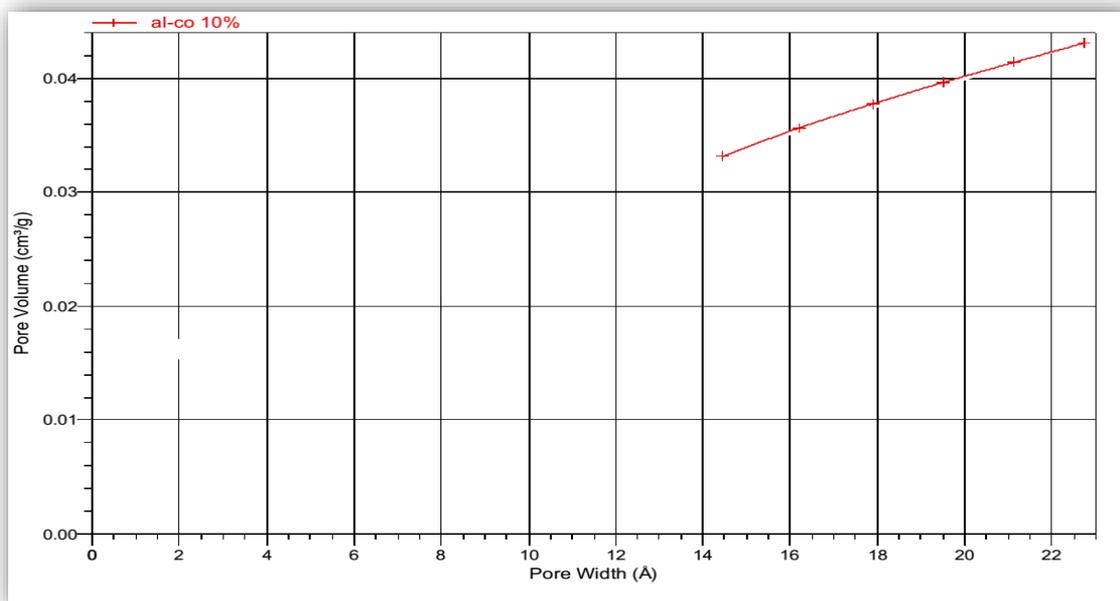


Figure III.25. Distribution des pores par le modèle BJH de MMT-Al-Co (10%)

L'augmentation du volume du micropore et la surfaces des pores des argiles pontés par rapport au bentonite bruteest favorisée par la formation liaison de Si-O-M (Al, Fe, Al-Co et Al-Ni) dans la structure Keggin ce qui résulte un agrandissement de la structure des pores au niveau de l'argile pontée.

Chapitre III Caractérisations physicochimiques

Dans le système mixte l'augmentation de pourcentage du métal dans le matériau entraîne la diminution de volume microporeux et le diamètre moyen. En comparant avec l'argile brute, la formation de la microporosité et l'augmentation du volume des micropores entraîne la diminution de diamètre de pore moyen dans l'argile pontée.

Tableau. III.14. les paramètres texturales par adsorption de l'Azote de la bentonite brut, purifiée et modifiée

Caractéristiques	Grandeurs	Bentonite brut	MMT-Na	MMT-Fe
Surface (m ² /g)	Surface spécifique à $P/P_0 = 0.3$	-	-	192
	Surface spécifique BET	42	74	195
	Surface spécifique Langmuir	-	-	-
	Surface des pores	23.5	42	
	Surface spécifique Cumulée par Adsorption BJH des pores	23.5	51.9	148.21
	Surface spécifique Cumulée par désorption BJH des pores	29.9	46	208.21
Volume (ml/g)	Volume total des pores	0.044	0.011	0.229
	Volume des micropores par t-plot	0.0015	0.0033	
	Volume des pores Cumulée par Adsorption BJH des pores	0.039	0.09	0.17
	Volume des pores Cumulée par désorption BJH des pores	0.041	0.099	0.24
Taille des pores (nm)	Diamètre moyen des pores	5.8	5.6	4.6
	Diamètre moyen des pores par Adsorption BJH	6.7	6	4.8
	Diamètre moyen des pores par désorption BJH	5.4	4.9	4.6

Caractéristiques	Grandeurs	MMT-Al	MMT-Al-Co	MMT-Al-Ni
Surface (m²/g)	Surface spécifique à $P/P_0 = 0.3$	131.2	200	153.5
	Surface spécifique BET	135	205	153.7
	Surface spécifique Langmuir		164.22	116
	Surface des pores	148	120	49
	Surface spécifique Cumulée par Adsorption BJH des pores	92.23	55.79	34.45
	Surface spécifique Cumulée par désorption BJH des pores	134	77	
Volume (ml/g)	Volume total des pores	0.14	0.04	0.017
	Volume des micropores par t-plot	-	0.00018	0.015
	Volume des pores Cumulée par Adsorption BJH des pores	0.1	0.13	0.018
	Volume des pores Cumulée par désorption BJH des pores	0.14	0.14	-
Taille des pores (nm)	Diamètre moyen des pores	4.2	1	1
	Diamètre moyen des pores par Adsorption BJH	4.6	1.1	1.08
	Diamètre moyen des pores par désorption BJH	4.3		

II. 5. Détermination de la capacité d'échanges cationiques (CEC)

La capacité d'échange cationique (CEC) est le nombre de charge positive compensant la charge superficielle. Elle correspond à la quantité de cations pouvant être mobiles et

Chapitre III Caractérisations physicochimiques

échangées dans la structure. La CEC de la montmorillonite varie de 70 – 120 meq/100 g (Bouchet, 2000) selon la taille des particules, la CEC dépend donc du pH de la solution, pour la montmorillonite elle diminue vers les pH acides (Boucheta, 2017), nature des cations échangés et le taux d'hydratation.

II.5.1. Détermination de λ_{\max}

On prend une solution de cobaltihexamine $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ de concentration 0.05N et on mesure la densité optique pour différentes longueur d'ondes

Tableau.III.15. La densité optique en fonction de la longueur d'onde (λ)

$\lambda(\text{nm})$	250	280	370	430	460	470	474	476	478	490	520	550
DO	0.25	0.255	0.281	0.39	0.86	0.92	0.933	0.935	0.933	0.884	0.38	0.091

On trace la courbe $\text{DO}=f(\lambda)$

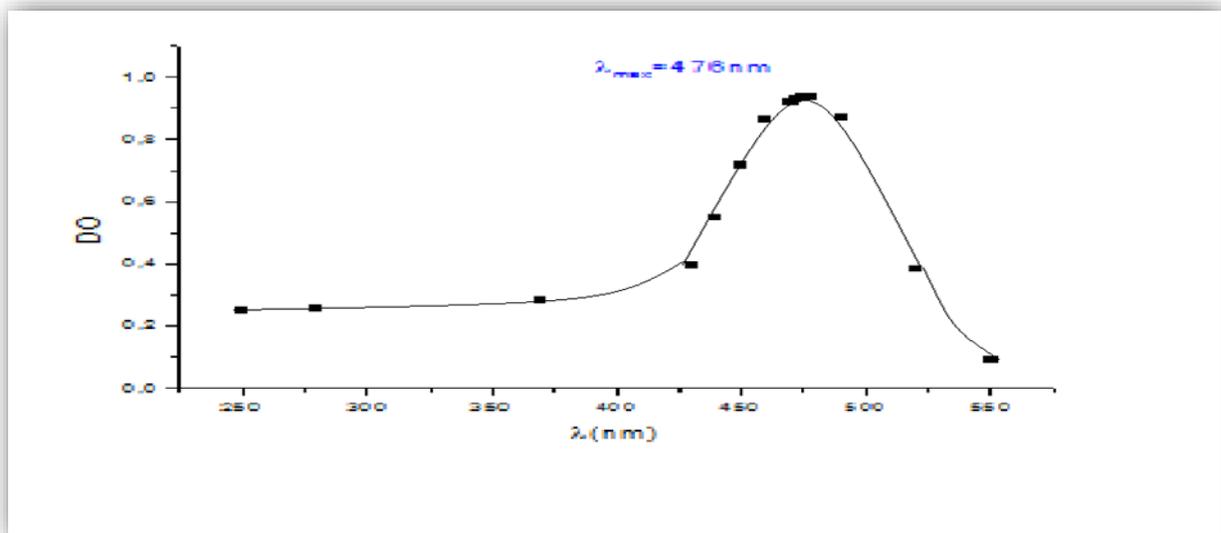


Figure.III.26. Courbe de balayage de cobaltihexamine

D'après la courbe de balayage la longueur d'onde de maximum d'adsorption ; $\lambda_{\max} = 476\text{nm}$

II.5.2. La courbe d'étalonnage

On fixe la longueur d'onde maximale $\lambda_{\max} = 476\text{ nm}$ et on mesure la densité optique en fonction de concentration afin de calculer coefficient d'extinction molaire ϵ , on trace la courbe $\text{DO}=f(C)$

Tableau .III.16. La densité optique en fonction de concentration

C (mol/l)	0.05	0.04	0.03	0.02	0.01
DO	0.959	0.778	0.592	0.387	0.208

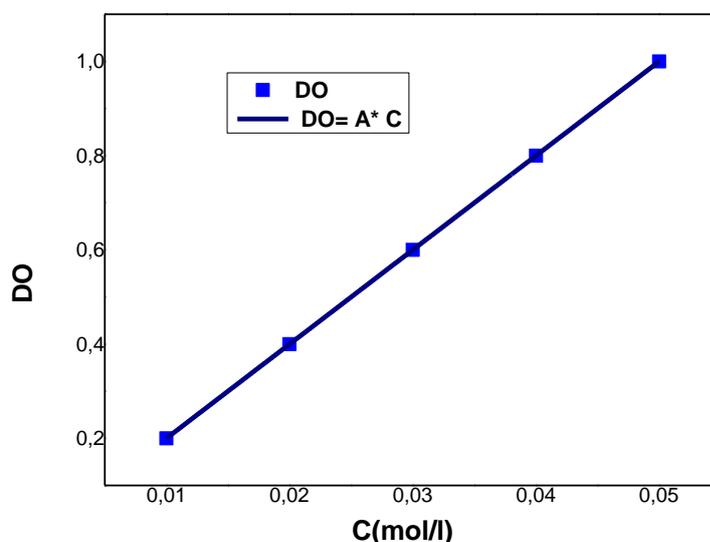


Figure III.27. Courbe d'étalonnage de cobaltihexamine

La linéarisation de la courbe est une droite avec un coefficient de régression de 1 et un coefficient d'extinction molaire $\epsilon = 20 \text{ L/mol. cm}$.

Tableau .III.17. La capacité d'échange cationique (CEC) des différents matériaux étudiés

Argile	Brute	MMT-Na	MMT-Fe	MMT-Al	MMT-Al-Co	MMT-Al-Ni
CEC(meq/100g)	72.6	92.7	35	30	19.3	14

Les résultats obtenus sont très proches de ceux donnés par de (Madsen, 1998), la CEC de son argile brute a été estimée à 73 meq/100 g. et celle de (Zahhaf, 2012) qui a été estimée à 78 meq/100g pour l'argile brute (Guillaume, 2002) qui trouve une CEC de 87,5 meq/100 g pour une montmorillonite échangée par Na.

La CEC de l'argile sodée est supérieure à celle de brute et cela expliqué par la teneur élevée de l'argile brute en sels solubles (impureté) qui empêche la saturation des sites échangeable contrairement à l'argile sodée leur sites sont occupées par le sodium Na qui se détache facilement.

L'analyse des valeurs de la CEC de toutes les montmorillonites intercalées inorganiques sont très faibles par rapport à celle de la montmorillonite homoionique sodique MMT-Na et cela très proche aux valeurs obtenues avec les résultats de (Khalaf et al. 1997 ; Bouras et al. 1998).

L'intercalation par les polycations métallique engendre une hétérogénéité de l'espace interfoliaire et cela due par l'adsorption de ces derniers qui est pratiquement irréversible grâce au volume important de ces polycations qui sont très difficiles à se déplacer.

D'autre part, il n'y a pas une différence significative entre les valeurs de la CEC des trois argiles pontées préparées; ces faibles valeurs (10-15 meq/100g) sont dues en partie aux désorptions des monomères et dimères et probablement aussi aux éventuels ions de Na^+ qui pourraient coexister avec les polycations métalliques. A partir de ces valeurs on peut déduire le mécanisme de l'intercalation, l'insertion des piliers est due à un échange cationique grâce à la capacité que possède l'argile sodée MMT-Na (CEC = 72.6 meq/100g) à remplacer tous ces cations de sodium interfoliaires facilement échangeables c'est pour cela on remarque la diminution significative de la CEC.

Le phénomène d'adsorption intervient aussi dans le pontage interparticulaire où les polycations parviennent jusqu'au contact de la surface chargée négativement. Il se forme des forces de répulsion électrostatique entre les particules identiques soit des forces d'attraction de type Van der Waals, ce qui entraîne l'augmentation de l'espace basal et par la suite de la surface spécifique.

Il semble d'une manière générale, au vu des résultats acquis, que l'essentiel de la surface soit dû essentiellement à des micropores dont le rayon est inférieur à 20 Å (les sites sont très énergétiques puisque la constante C est toujours négative).

Les résultats obtenus antérieurement sur les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote que nous avons obtenus dans le cas de l'argile pontée à l'aluminium (Khalaf et al, 1997) ainsi que ceux relatifs aux argiles pontées au fer ou au titane (Bouras et al. 2001 et 2002) ont montré que le phénomène d'hystérésis observé sur les isothermes type II des précurseurs (bentonite naturelle et montm-Na) est très faible voire négligeable dans les isothermes type I des argiles pontées. Ce phénomène peut s'expliquer par le processus de diminution de la condensation capillaire mettant en évidence la présence de pores parallèles cylindriques dans ces solides microporeux. Cette proposition a été déjà avancée, concernant une montmorillonite du Japon intercalée par des polycations d'aluminium, par Suzuki et al. 1988).

D'autre part, il a été montré aussi que cette différence au niveau de la surface BET est attribuée seulement à la variation de la microporosité en parfait accord avec les résultats diffractométriques qui donnent des espacements basaux très importants et par conséquent la fixation d'une grande quantité de molécules N_2 .

II. 6. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATD/ATG) :

Après leurs séchages, les échantillons possèdent toujours des molécules inclus dans leurs espaces interfoliaires. Les analyses thermogravimétriques sont montrées sur la Figure.III.28. La quantification des pourcentages des espèces argileuses présentes a été obtenue à partir des pertes de poids entre 25 et 850° C à un pas de 10 °C/min, sous un flux d'air de 100 ml/min.

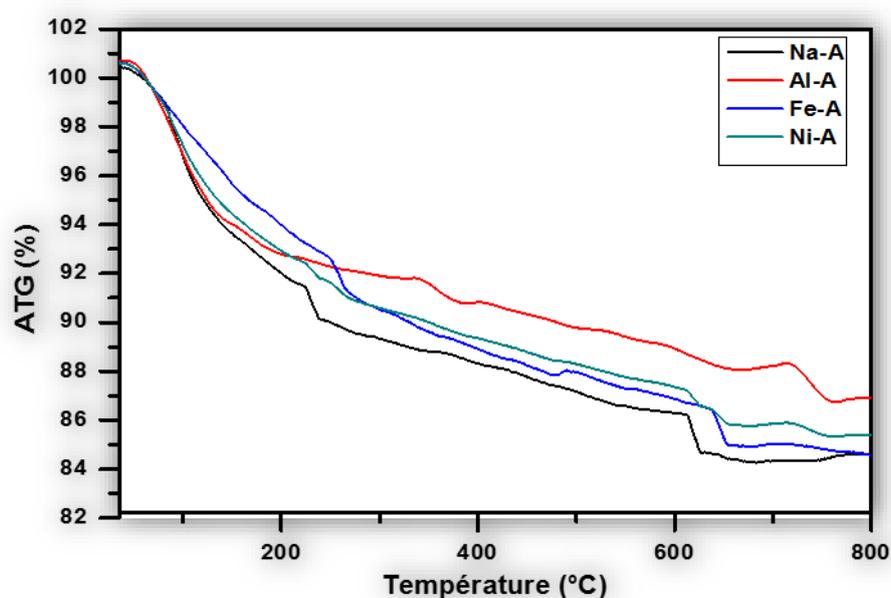


Figure.III.28. Courbe des analyses thermogravimétriques des échantillons MMT-Na, MMT-Al, MMT-Fe et MMT-Ni

Les thermogrammes de tous les catalyseurs préparés montrent globalement des allures similaires. Ils indiquent clairement leurs très grandes stabilités thermiques même à des températures très élevées.

Les courbes thermogravimétriques des réactions endothermiques présentent différents paliers correspondant à la perte des différents types d'eau :

- Entre 50 et 100 °C la perte de poids est associée au départ des molécules d'eau libre d'hydratation (physisorbée) avec une perte de masse de 2 % (MMT-Al). Au début, les molécules d'eau faiblement adsorbées sont perdues, tandis que

certaines plus fortes sont perdues progressivement. Pour le cas de l'échantillon d'argile sodée, il est remarquable que ce matériau ait perdu plus de molécules d'eau. Ceci peut être expliqué par le fait que l'argile contient du sodium qui reste une entité très hydrophile.

- Le deuxième palier correspond à la perte de poids de 8% associée au départ de l'eau adsorbée dans l'espace interfoliaire entre 100 et 250 °C.

Ces deux pics endothermiques localisés correspondent à la perte de l'eau d'hydratation hygroscopique (déshydratation) qui s'accompagne d'un pic ATD très intense caractéristique de la déshydroxylation de la montmorillonite.

- Dans le thermogramme de MMT-Fe on constate un accident exothermique vers 300 °C qui est probablement dû à une recristallisation de l'oxyde de fer qui pourrait coexister avec l'argile pontée (O.Bouras, 2001)
- les pics qui suivent de 400-700°C traduisent la perte de l'eau structurale (eau cristalline), ils correspondent à la déshydroxylation des feuillets (aux alentours de 650°C), ainsi que des piliers métalliques interfoliaires avec une perte de poids de 14%.

L'étude de la stabilité thermique montre que nos supports solides sont stables à partir de 650 °C donc la calcination de nos catalyseurs conduit au maximum à une perte de masse de 12% et de l'ordre de 16% à 850°C ce qui garde leur structure intercalées par les piliers métalliques comme le montre les autres méthodes de caractérisations. Cette stabilité donne à ces matériaux un grand intérêt pour leur utilisation dans le domaine de la catalyse même à des températures très élevées.

II. 7. Mesure de l'acidité :

Le pH de notre suspension argileuse a été mesuré par la méthode électrométrique en utilisant un pH mètre. Notre argile a un caractère basique, son pH est de 9,8, cela peut être expliqué par la présence des sels basiques tels que les carbonates et les bicarbonates.

D'une manière générale les bentonites ont un pH basique. Les mesures de ce paramètre ont été faites sur des suspensions de bentonite brute (B), purifiée (MMT-Na), MMT-Fe, MMT-Al, MMT-Al-Ni et MMT-Al-Co.

Tableau.III.18. pH des matériaux étudiés (Brute, MMT-Na), MMT-Fe, MMT-Al, MMT-Al-Ni et MMT-Al-Co).

ARGILE	pH
Brute	3.3
MMT-Na	11.05
MMT-Fe	11
MMT-Al	10.3
MMT-Al-Ni	9.5
MMT-Al-Co	9.3

Chapitre IV : Transestérification des huiles en présence d'éthanol production des EEHV

Introduction

La transestérification est la technique classique de production de biodiesel. C'est comme on a dit au paravent, il s'agit d'un procédé dans lequel les huiles végétales, les graisses animales ou les huiles à base de microalgues sont mélangées à un alcool (éthanol ou méthanol) pour obtenir un ester qui est dont le poids moléculaire réduite à un tiers de celle de l'huile avec une réduction de leur densité et leur viscosité.

C'est une réaction catalytique (utilisent l'hydroxyde de sodium ou de potassium comme catalyseur) surtout en milieu homogènes vu le temps, le rendement et les conditions douces de la réaction.

Mais, la catalyse homogène à plusieurs inconvénients ce qui nous oriente vers la catalyse hétérogène. A l'échelle industrielle les couts de production étaient plus élevés (Ma et Hanna, 1999) parce que la séparation de produit de la glycérine et leur purification (éliminé le sodium et le potassium nécessite plusieurs opérations (lavage et neutralisation). Ce qui est résolu dans le processus hétérogène grâce à la possibilité de la réutilisation des catalyseurs solides utilisés (Suppes et al., 2004) avec leur utilisation avec des petites quantité ; des études faites , pour une production de 8 000 tonnes de biodiesel, 88 tonnes d'hydroxyde de sodium peuvent être nécessaires (Isa et Brent, 2006), alors que une quantité suffisante de 5,7 tonnes de solides supportée pour produire 100 000 tonnes de biodiesel (Dossin et al., 2006).

La réaction homogène catalysée par un acide est environ 4000 fois plus lente que la réaction homogène catalysée par une base (Lotero et al., 2005). Les temps de réaction varient de 3 à 48 heures avec un catalyseur acide contrairement à une base les réactions sont complètes au bout d'une heure avec un catalyseur basique (Chitra, 2005) Cependant, dans le cas de la catalyse acide, une température élevée, permet d'accélérer la vitesse de réaction (Canakci, 1999) ce qui rend les conditions assez intenses. Les catalyseurs acides sont rarement utilisés du fait de leur moindre réactivité et des risques élevés de corrosion des installations industrielles.

De nouveaux types de catalyseurs hétérogènes ont proliféré et développé ces dernières années.

Les catalyseurs acides hétérogènes sont moins actifs, mais ils sont favorables pour les huiles acides. C'est pour ces raisons, nous sommes intéressés aux **catalyseurs hétérogènes basiques**.

Parmi ces matériaux en citant les Hydrocalcites calcinés, ils sont largement utilisés comme catalyseur dans la fabrication de production de biodiesel (Zeng, et al., 2009). La basicité et la surface des HT peuvent être ajustés en modifiant la composition chimique et la procédure de préparation. Dans les travaux de (Brito et al., 2009), les huiles usagées sont utilisés à la production de biodiesel, un rendement de 90% a été atteint sous des températures allant de 80 à 160°C, rapport molaire méthanol / huile de 12/1 à 48/1 et une concentration de catalyseur de 3 à 12%, respectivement.

D'autres catalyseurs hétérogènes peu coûteux et faciles à utiliser sont utilisés ;des sels métalliques (solides inorganiques) telles que le silicate de sodium (Guo et al., 2010), le phosphate de vanadyle (Di Serio et al., 2006), le zincate de calcium (Rubio et al., 2009) et le methoxide de calcium (Liu et al.,2008).

Des catalyseurs basiques hétérogènes d'oxydes de métaux alcalino-terreux ont été étudiés aussi pour la production de biodiesel (Khemthong et al., 2012), comme par exemple le CaO à travers les travaux de (Tshizanga, 2017)

Les bases supportées sont aussi utiliser comme des catalyseurs, les métaux alcalins (Li, Na, K) et les métaux alcalino-terreux (Mg, Ca, Ba) sont les sources les plus courantes de ces matériaux. Ils sont utilisés sous forme métallique ou sous différentes formes ioniques d'hydroxyde, halogénures, carbonates et nitrates, tels que le KOH, NaOH, KF, K₂CO₃, KNO₃ (Shu et al.,2007; Sun et al., 2008; Vyas et al., 2009). L'Alumine, la silice, l'oxyde de zinc, l'oxyde de zirconium et les zéolites ont été utilisés comme supports pour ces catalyseurs.

L'activité de ces catalyseurs est dues à la basicité de leur surface spécifique la disponibilité des sites actifs et le volume des pores (Sun et al., 2008). En tant que transporteur le plus populaire, c'est le Al₂O₃ parce qu'il possède des propriétés remarquables telles que la résistance à la température, la grande porosité et surface spécifique.

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'emploi de la catalyse basique hétérogène dans la réaction de transestérification de l'huile de ricin par l'éthanol. Le but est de tester et choisir dans une nouvelle famille de catalyseurs solides basiques un catalyseur capable de réaliser cette réaction dans des conditions douces de température et de pression.

Les argiles sont considérées comme des catalyseurs verts, elles sont abondantes, disponible dans la nature avec un bas prix. Ce sont des solides non corrosifs, facilement séparable de produit. La montmorillonite est la plus utilisée, après les modifications qu'elle a subit (processus de pilarisation), elle acquéri des propriétés textuelles et une stabilité importante qui lui offre l'avantage de leur utilisation dans plusieurs réactions comme l'oxydation de composés phénoliques à l'aide de Cu-PILC et de Fe-PILC (Caudo, 2007), l'oxydation du benzène (Zuo 2011) et la dégradation de l'acide de l'orange (Gao, 2014) cela dans le cadre de traitement des eaux usées .

Le développement de ces matériaux poreux et leur propriétés catalytiques a été prouvée à travers plusieurs réactions organiques telle que l'estérification (Okoye, 2012), l'oxydation de benzène (Zuo, 2011), l'oxydation de H₂S par l'utilisation de montmorillonite dopée par le Vanadium (Bineesh, 2010), le zirconium supporté sur la montmorillonite est utilisé dans l'hydro- isomérisation de naphta léger.

Dans le cadre du développent durable afin de réaliser un procédé vert, l'utilisation des argiles pontées comme catalyseur est testé dans le domaine de la production des bioénergies d'abord dans le craquage des huiles à travers les travaux de Katikaneni et autres 1995 dans la conversion de l'huile de canola en carburant par l'utilisation de l'argile ponté par l'Aluminium, mais le rendement de cette réaction était meilleur avec les zéolites par rapport à l'argile (55%) .

Le craquage des huiles lourdes en utilisant l'argile en pilier avec le Ga-Al est étudiée par (Gonzalez.1999), un bon rendement est atteint en produit gazeux avec un grand indice d'octane.

La place précieuse de cette fameuse famille nous a poussés de tester leur activité catalytique dans la production de biodiesel à partir des huiles végétales dans un procédé vert. Pour atteindre ce but, nous avons synthétisé, une gamme de catalyseurs à base de montmorillonite dopée par des métaux de transition, deux systèmes de catalyseurs basiques sont préparés :

- Le premier simple par deux métaux ; le Fer et l'Aluminium connus par (MMT-Fe et MMT-Al)
- Le deuxième mixe par la combinaison de deux métaux (MMT-Al-Co et MMT-Al-Ni)

I. Paramètre de la réaction

I.1. Influence du rapport molaire éthanol/huile : L'une des variables les plus importantes qui affectent le rendement en esters est le rapport molaire entre l'huile (les triglycérides) et l'alcool.

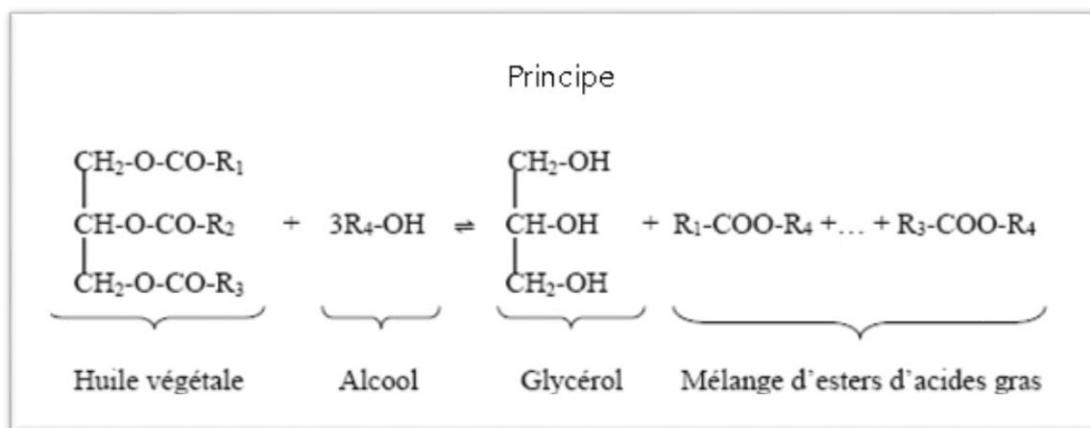


Figure. IV.1. Schéma de la réaction de transestérification

Pour cette série d'expériences, nous avons fixé plusieurs paramètres de la réaction :

- une pression atmosphérique
- une température de 200°C
- une quantité de catalyseur EtONa de 5% par rapport à la masse d'huile (on a choisi comme catalyseur le MMT-Fe)
- une agitation mécanique de 750 tr.min⁻¹
- La durée de réaction de 5h

D'après les coefficients stœchiométriques de la réaction, la transestérification exige trois moles d'alcool pour une mole de triglycérides afin de former trois moles d'esters d'acides gras et une mole de glycérol. Cependant, la transestérification étant une réaction équilibrée, un excès important d'alcool permet de déplacer la réaction dans le sens de formation des esters et du glycérol.

Nous avons fait varier le rapport molaire huile/éthanol (1/6- 1/10- 1/15- 1/20) afin de trouver le rapport molaire nécessaire pour un bon rendement. La Figure.IV.1 montre l'influence du rapport molaire huile/Alcool sur le taux de conversion en ester éthylique .

On remarque que le rendement en ester augmente avec l'augmentation du rapport molaire huile/Alcool jusqu'au (1/15) en atteint un taux de conversion égale à 98%, parce que avec des rapports molaires plus élevés la solubilité des glycérides dans l'alcool augmente, ce qui permet d'améliorer le contact entre les réactifs.

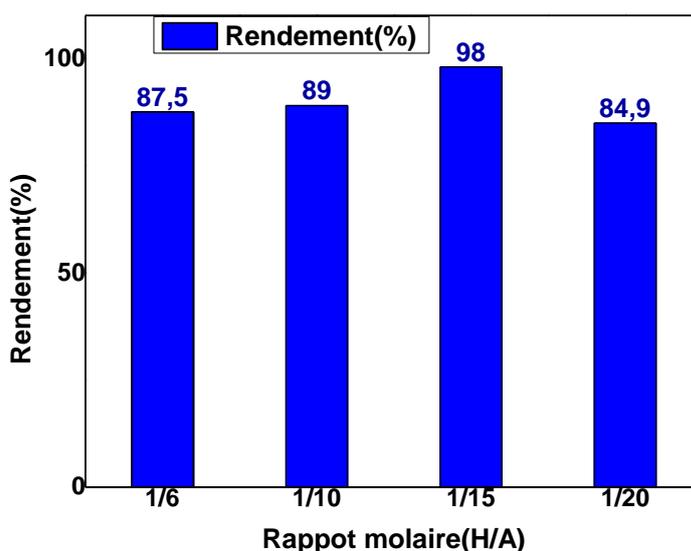


Figure.IV.2. Effet du rapport molaire sur la conversion de l'ester à $T^{\circ} = 473 \text{ K}$, vitesse d'agitation de 5000 tr / min, temps ; $t = 5$ heures et masse de catalyseur = 7,5% par rapport la masse d'huile

Des résultats satisfaisante sont obtenues (1/15), un rapport molaire H/A =1/40 est utilisé pour converti 95% d'huile de friture en utilisant l'aluminate de zinc (ZnAl_2O_4) comme catalyseur (Alves, 2012). Le même rapport qu'on a obtenu est meilleur pour un rendement seulement de 67% est obtenu dans la conversion de l'huile de soja avec une hydrocalcite comme catalyseur.

Par contre, pour un (rapport molaire H/A =1/20) le taux de conversion est égale à 84.9%, il est légèrement inférieure à celle obtenue pour le rapport molaire de (1/15), et cela du par l'augmentation de la quantité de glycérol dans la phase ester (Liu, 2008) , par conséquent la séparation du glycérol devient plus difficile quand la quantité d'éthanol augmente, ce qui

peut résulter le déplacement de l'équilibre de réaction de transestérification vers la gauche (Freedman, 1984).

I.2. Influence de la quantité du catalyseur

Des quantités de catalyseur comprises entre 2.5-10 % par rapport à la masse d'huile ont été testées dans les conditions expérimentales suivantes :

- une pression atmosphérique
- une température de réaction de 200°C
- un rapport molaire huile /éthanol de 15
- agitation mécanique de 750 tr.min⁻¹
- La durée de réaction de 5h

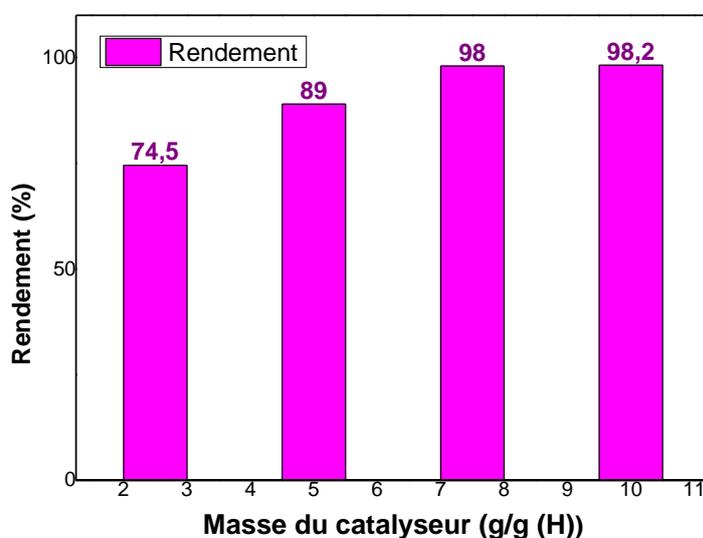


Figure.IV.3. L'effet de la quantité de catalyseurs sur la conversion des esters.

La figure IV.3. montre le rendement d'ester éthylique en catalyse hétérogène en fonction de la masse du catalyseur / masse d'huile.

L'étude de l'influence de la quantité de catalyseur sur le rendement de la réaction a permis de montrer que le taux de conversion augmente avec l'augmentation de la masse de catalyseur.

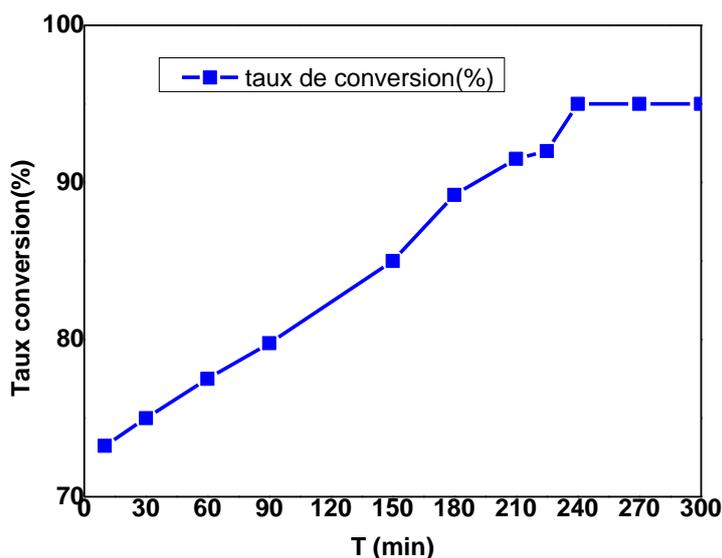
Le graphe révèle que 7.5 % du catalyseur (MMT-Fe) donnent un rendement de 98 % d'ester, une masse de 10% ne donne une augmentation que de 0.2% (98.2%), il n'y a pas donc un grand

écart entre les deux pourcentage donc on a choisi le rapport 7.5% comme meilleur. Par rapport à d'autres travaux des quantités de catalyseurs similaire (7.5%) donne un rendement moyen de 67% dans le cas des Hydrocalcites (Xie et al., 2006) et des conversions maximales sont atteinte avec une masse de 12.5% de catalyseur à travers les travaux de (Alves, 2012) en utilisant le $ZnAl_2O_4$ comme catalyseur. De point de vue économique les argiles pontée sont classée les meilleurs.

Ce catalyseur est basique (pH=10.3) grâce à leur richesse en sites basiques, lui donne une réactivité très importante dans cette réaction. C'est probablement dû à la microporosité importante engendrée par les cations ferrique (Gao, 2014) Les substitutions cationiques par les divers cations métalliques, le processus de pilarisation et après la calcination, ces procédures engendrent le développement de la porosité avec l'augmentation de la surface spécifique et résulte une grande surface réactives avec une bonne stabilité thermique.

I.3. Le temps de la réaction :

La figure IV.4. Montre le taux de conversion d'huile de ricin pendant 5 heures. On remarque L'augmentation du taux de conversion avec l'augmentation du temps de la réaction.



La figure IV.4. Le taux de conversion en ester en fonction du temps

L'étude cinétique de la transestérification montre que au bout de 10 minutes, nous atteignons un taux de conversion supérieure à 70 % .Cela signifie que la premières phase est très rapide,

qui correspond aux deux premières étapes de la transestérification (la conversion de triglycéride en diglycéride et par la suite en monoglycéride).

La réaction commence à se ralentir jusqu'à l'atteinte d'un rendement maximal (88-98 %) après 250 min de réaction. Ce qui correspond à la dernière étape de la conversion de monoglycéride en glycérine.

I.4. Influence de la température

La figure.IV.5 montre l'effet de la température sur le taux de la conversion en ester. Un autre facteur important qui affecte la conversion d'huile végétale à son ester est la température de la réaction.

Pour cette raison, trois différentes températures de réaction 200°C, 250°C et 300°C sont étudiées avec les conditions suivantes :

- une pression atmosphérique
- un rapport molaire de 1/15 d'huile /éthanol.
- une quantité de catalyseur EtONa de 5% par rapport à la masse d'huile
- une agitation mécanique de 750 tr.min⁻¹
- La durée de réaction de 3h et 75 min.

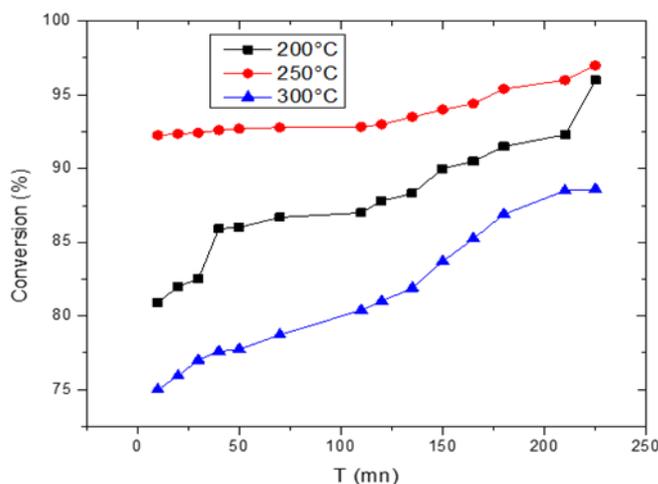


Figure.IV.5 L'effet de la température sur la transestérification d'huile de ricin

L'étude du graphe révèle que la conversion d'ester augmente avec l'augmentation de la température de réaction jusqu'à 250°C. Le taux de conversion atteint (96 %, 98% et 88.5 % à 200°C, 250°C et 300°C respectivement).

On remarque des cinétiques très rapide dans les dix première minutes, atteignant des teneurs en ester éthylique égale à (93%à 250°C, 85% à 200°C et 78% à 300°C). L'élévation de la température entraine l'augmentation de la miscibilité de l'alcool gazeux avec l'huile.

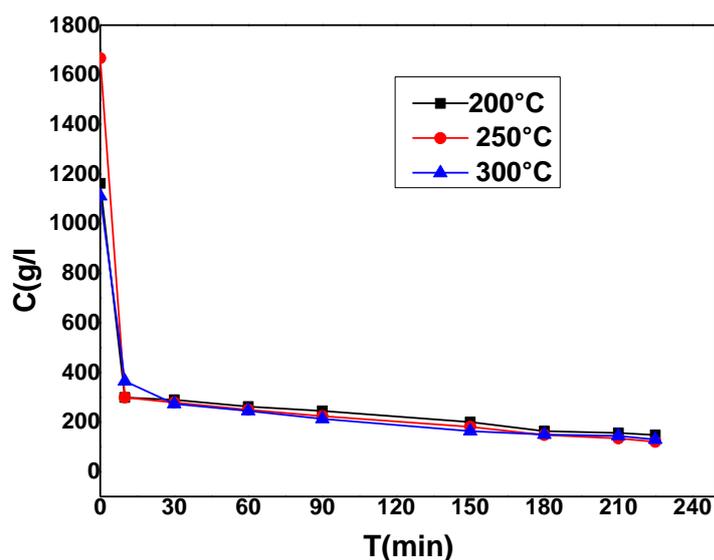


Figure IV.6. L'évolution de la concentration de triglycéride pour différentes températures

Au début de la réaction, on constate la chute rapide des triglycérides, ces dernières sont transformées pour former des esters éthyliques. Dans le cas de la même réaction à 250°C ou 300°C, on observe, par contre, qu'après 30 min de réaction, la vitesse de conversion des triglycérides diminue fortement, au fur et à mesure de l'avancement de la réaction.

Ce ralentissement est dû à la transformation des triglycérides en diglycérides ce qui entraine la diminution de leur concentration dans le milieu réactionnel.

Au-delà de 300°C, le chauffage de l'huile du ricin après de son point de fumée (350) entraine la décomposition des acides gras qu'il le contient et l'apparition de composés indésirables comme les hydrocarbures polycycliques aromatiques, Aussi bien que le mélange

réactionnel devient très dense et visqueux, qui mène à la diminution du rendement en esters. Donc la température convenable pour une meilleure conversion est égale à 250°C.

I.5. La Réutilisation du catalyseur

La réutilisation du catalyseur est une question importante pour des applications Industrielles.

La réutilisation du notre catalyseur MMT-Fe a été examinée sur trois cycles de réaction de la transestérification avec l'éthanol. Elle est testée sous les conditions suivantes :

- une pression atmosphérique
- un rapport molaire de 1/15 d'huile /éthanol.
- une quantité de catalyseur EtONa de 5% par rapport à la masse d'huile
- une agitation mécanique de 750 tr.min⁻¹
- La durée de réaction de 3h et 75 min.
- Une température égale à 250°C.

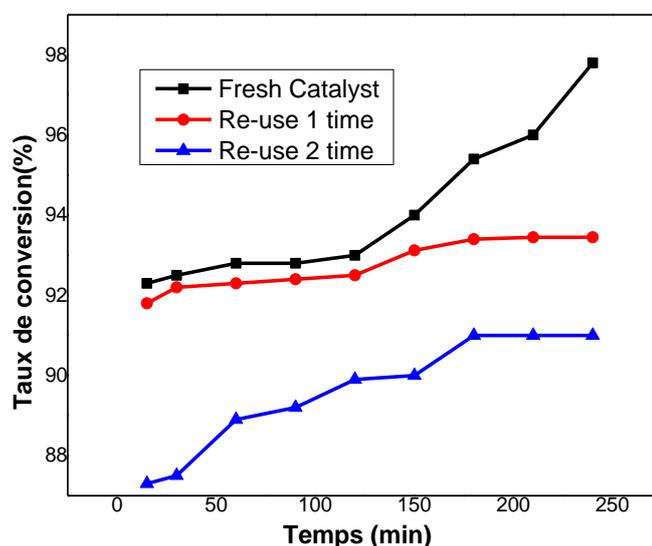


Figure IV.7. La réutilisation des catalyseurs

La figure.IV.7 montre le taux de la conversion d'ester pendant trois cycles d'utilisation du catalyseur.

Un rendement très intéressant est atteint après trois cycles d'utilisation pour un rendement du (98 %, 93.45 %, 91 %) respectivement. Les deux premiers cycles sont très rapides avec le même rythme au début.

Le catalyseur frais continue son activité avec une augmentation significative de la vitesse.

Le catalyseur de 1^{er} cycle se stabilise après un temps égal à 200 min. Contrairement aux deux catalyseurs du 2^{ème} cycle, une augmentation de vitesse progressive au début avec une stabilité après 180 min et cela si normal parce que au fur et à mesure le catalyseur se réutilise le nombre de sites actifs basaux se diminue pour former l'espèce active de la transestérification ($R-O^-$) ce qui aboutit à la diminution de l'activité du catalyseur.

I.6 La réactivité :

Le procédé industriel de transestérification utilise généralement des catalyseurs homogènes basiques à cause de leur faible coût, de la vitesse élevée de la réaction dans des conditions douces de température et de pression ainsi que le bon rendement. Ce qui apparaît effectivement à partir de la comparaison entre les catalyseurs homogène et hétérogène.

Cependant le procédé homogène est surtout adéquat avec les huiles contenant de très faibles concentrations en eau et en acides libres comme les huiles végétales et les graisses animales raffinées (notre huile), mais malheureusement ces huiles raffinées très demandées en alimentation ce qui limite leur utilisation pour la production du biodiesel (López, 2008)

Généralement les huiles utilisées sont soit recyclées (recyclage) soit ce sont des huiles non comestibles. Ces dernières sont souvent riches en acide libre et en eau d'où la formation de savon au cours du processus donc la difficulté de purifier le produit ainsi que la glycérine qui aboutit à des surcoûts élevés, donc l'orientation vers la catalyse hétérogène est nécessaire.

La réactivité de ces catalyseurs est due particulièrement à leur grande surface spécifique qu'est sous la forme en particules (poudre), leur porosité et leur richesse en sites actifs basaux. La figure.IV.8 représente les taux de conversion de différents solides préparés. Les résultats obtenus confirment l'hypothèse ci-dessus.

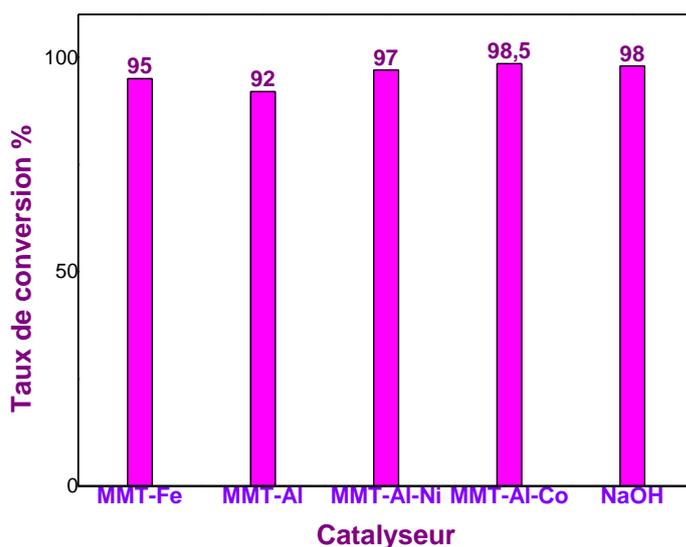


Figure.IV. 8. Réactivité du catalyseur

Un rendement de 95% est obtenu par l'utilisation de MMT-Fe qu'a une grande surface spécifique par rapport à MMT-Al (92%). Le fer est un métal joue le rôle d'une base en plus c'est un solide très réactif.

Concernant le système composé, l'introduction du deuxième métal améliore nettement les propriétés catalytiques de l'Al-MMT, un rendement très élevé a été obtenu avec l'Al-Co-MMT (98.5%) supérieur au (NaOH) et cela lié à la plus grande surface spécifique de ce solide ainsi que la plus grande activité du second métal.

A travers les cinétiques étudiées des catalyseurs (figure.IV.9), le début de l'activité de tous les catalyseurs est caractérisés par une première phase qui est très rapide, au cours du qu'elle en atteint un bon rendement, mais elle diffère du catalyseur à un autre ; avec l'Al-MMT au bout de 30 min on atteint un taux de conversion de 76%, par contre un rendement proche de 90 est atteint (10min) avec le MMT-Fe, MMT-Al-Ni et le MMT-Al-Co (93%) .

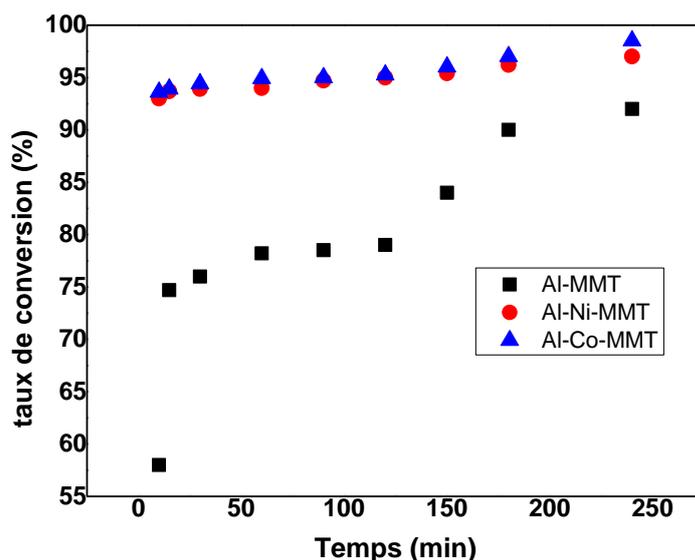


Figure. IV. 9. Réactivité des catalyseurs à base d'Al à travers leur Cinétiques de conversion

L'introduction d'un second métal dans le MMT à base d'Al a entraîné une amélioration significative de l'activité catalytique. Des rendements importants sont obtenus avec l' MMT-Al-Ni et avec le MMT-Al-Co.

La deuxième phase de la transestérification est lente par rapport à la première mais elle plus stable avec les catalyseurs composés des deux métaux (Ni et Co) qui sont considérés comme des métaux basique et très réactifs, ce qui aboutit à l'augmentation de sites actifs basiques au niveau de leur surface.

L'utilisation du cobalt entraîne la plus grande conversion de transestérification (98,5%) par rapport au Nickel, ils ont des propriétés voisines que le fer en plus le cobalt est très réactif dans le milieu basique que les autres métaux.

On résume l'activité catalytique de la montmorillonite dopé par les métaux de transition par la porosité qui augmente leur surface spécifique, la basicité et la richesse en sites actifs.

C'est vrai le NaOH donne un bon rendement mais, le recyclage du catalyseur est impossible. Il est considéré parmi les volets importants de l'utilisation de la catalyse hétérogène grâce à leur bénéfique économique.

II. Calculs des paramètres cinétiques

La réaction de transestérification des huiles est une réaction très complexe, parce qu'elle se déroulent en trois étapes successives et réversibles . Par conséquent la

composition finale du milieu réactionnel en plus de produit de réaction contient des composés intermédiaires telle que les monoglycérides (MG : 1 à 10%) et les diglycérides (DG : 0 à 5%) en plus les réactifs (Narvaez, 2007; Noureddini, 1997), ce qui rend le comportement cinétique de nos composés difficile à prévoir de manière instinctive. Peu d'études sont disponibles à ce jour, donc une modélisation cinétique a été nécessaire. Cette modélisation est faite afin d'affirmer un modèle théorique pour expliquer le phénomène étudié et par conséquent elle nous a ramené au calcul des constantes cinétique de la réaction ce qui est difficile de point de vue mathématiques. Le recours à des programmes informatiques pour la résolution des équations cinétiques de ces réaction donc est indispensable (Butterfield, 1969 ;Freedman, 1986). Nos résultats expérimentaux permettent de déterminer les pseudos ordres de réactions.

On pose Tg, M, G, Dg et Mg se réfèrent respectivement aux triglycérides, méthanol, glycérol, diglycérides et monoglycérides. Dg et Mg étant les intermédiaires de la réaction de transestérification ; les équations chimiques suivantes sont obtenues, (Noureddini, 1997) :



Si l'on désigne les méthylesters (R_1COOCH_3 , R_2COOCH_3 et R_3COOCH_3) par EM, la réaction globale est donc :



La formation des esters méthyliques est favorisée à températures élevées. Des constantes de vitesses ont été déterminées à différentes températures. Beaucoup de papiers montrent qu'une huile distillée et un rapport important d'huile/alcool augmentent d'une manière très

significative les vitesses de transestérification. La cinétique serait du premier ordre pour les triglycérides. En effet, l'équation de la vitesse de disparition de TG peut être écrite sous la forme suivante :

$$\frac{1}{[M]} \frac{d[Tg]}{dt} = -k_1[Tg] - k_4[Tg][M]^2 + k_{-1} \frac{[Dg][EM]}{[M]} + k_{-4} \frac{[G][EM]^3}{[M]} \quad \text{eq (5)}$$

Si l'alcool est en excès, les deux derniers termes du second membre sont négligeables par rapport au premier :

$$\frac{1}{[M]} \frac{d[Tg]}{dt} \approx -k_1[Tg] - k_4[Tg][M]^2 \quad \text{eq (6)}$$

L'étape (1) est l'étape limitante ; la cinétique est un pseudo-ordre 1 par rapport au triglycéride

$$\frac{1}{[M]} \int_{t_0}^t \frac{dG}{[Tg]} \approx -k_1 \int_{t_0}^t dt \Rightarrow \frac{1}{[M]} \ln[Tg]_t = \frac{1}{[M]} \ln[Tg]_{t_0} - k_1 t \quad \text{eq (7)}$$

L'équation du taux d'apparition de G est la suivante :

$$\frac{d[G]}{dt} = k_3[Mg] \cdot [M] - K_{-3}[G] \cdot [EM] + k_4[Tg][M]^3 - k_{-4}[G][EM]^3 \quad \text{eq (8)}$$

$$\Rightarrow \frac{d[G]}{dt} \approx -k_{-4}[G]^2 \Rightarrow \int_{t_0}^t \frac{dG}{[G]^2} = -k_{-4} \int_{t_0}^t dt \Rightarrow \frac{1}{[G]} = k_{-4}t \quad \text{eq (9)}$$

La cinétique de la transestérification de l'huile de ricin par l'éthanol à l'aide d'un catalyseur formé à partir d'argile à base de Fe a été étudiée entre 200 ° C et 300 ° C avec 7,5% de catalyseur et un rapport molaire huile / éthanol de 1/15. La concentration d'alcool est considérée comme constante. Cela signifie que la réaction est pseudo-ordre 1. Dans la littérature l'étude de la méthanolyse de l'huile de palme et du tournesol (Song et al., 2008) montre une cinétique du pseudo premier ordre. D'autres études ont revendiqué un pseudo-ordre 2 pour ces types de réactions (Narvaez et al, 2007; Stamenkovic et al., 2008). Ces divergences signifient que les cinétiques de transestérification sont très sensibles aux conditions de réaction.

Dans les études de la cinétique de la réaction de méthanolyse trois régimes sont bien connus :

un régime initial à transfert de masse contrôlé (lent) suivi d'un régime chimiquement contrôlé (rapide) et d'un régime final proche de l'équilibre (lent) (Noureddini et Zhu, 1997) ; Stamenkovic' et al., 2008 ; Vicente et al., 1998)

En 2006, S. Zheng et al ont remarqué que la méthanolyse des huiles de friture catalysée par H_2SO_4 à 70-80°C avec un rapport huile/alcool/catalyseur de 1 :245 : 3.8 est essentiellement une réaction de pseudo premier ordre. Le grand excès d'alcool conduit la réaction à l'accomplissement pendant 4h. Deux modèles cinétique sont appliqués sur la cinétique de transestérification des triglycérides ont été développés pour vérifier cette hypothèse, nous avons étudié la méthode intégrale d'analyse des données de vitesse.

Order 1:

$$-\frac{d[TG]}{dt} = K_1[TG] \quad \text{eq (10)}$$

$$-\int_{t_0}^t \frac{d[TG]}{dt} = \int_{t_0}^t K_1 [TG] \quad \text{eq (11)}$$

$$(1) \Rightarrow \ln[TG]_t - \ln[TG]_{t_0} = -K_1 t \quad \text{eq (12)}$$

Order 2:

$$-\frac{d[TG]}{dt} = K_2[TG]^2 \quad \text{eq (13)}$$

$$-\int_{t_0}^t \frac{d[TG]}{dt} = \int_{t_0}^t K_2 \quad \text{eq (14)}$$

$$\Rightarrow \left[\frac{1}{[TG]} \right]_{t_0}^t = K_2 t \quad \text{eq (15)}$$

$$\frac{1}{[TG]_t} - \frac{1}{[TG]_{t_0}} = K_2 t \quad \text{eq (16)}$$

$$\frac{1}{[TG]_t} = \frac{1}{[TG]_{t_0}} + K_2 t \quad \text{eq (17)}$$

$$\frac{1}{[TG]_t} = f(t) \quad \text{eq (18)}$$

Le tracé des équations linéaires donne la courbe ; $\ln [TG] = f(t)$ en fonction du temps t pour le premier ordre et de $\frac{1}{[TG]_t} = f(t)$ en fonction du temps t pour le second ordre.

- Le glycérol :

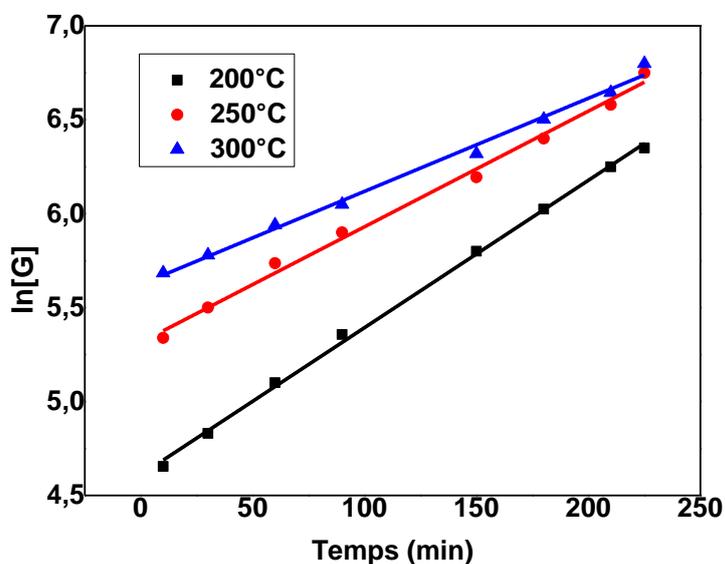


Figure.IV.10. Tracé de $\ln [G]$ en fonction du temps (rapport molaire 1/15, masse de catalyseur (MMT-Fe) 7,5%, temps de réaction ; 240 minutes , $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$).

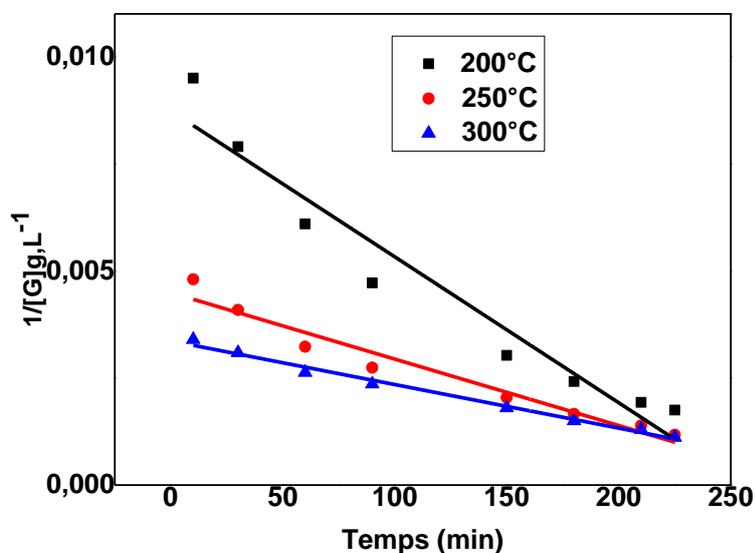


Figure.IV.11. Tracé de $\ln 1/[G]$ en fonction du temps (rapport molaire 1/15, masse de catalyseur (MMT-Fe) 7,5%, temps de réaction ; 240 minutes , $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Les constantes de vitesse et les coefficients de corrélation de ces tracés linéaire sont regroupés dans les tableaux 7 et 8.

Tableau .IV.1. Les constantes cinétiques de disparition des Triglycérides à différentes températures (rapport molaire huile/alcool ; 1/15, masse du catalyseur ; 7.5 %, temps de réaction ; 240 minutes).

Glycerol Température	Premier ordre		Second ordre	
	constante (K) (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	Coefficient de Correlation	Constant (K) (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	Coefficient de Correlation
200	7 10 ⁻³	0.998	3.4 10 ⁻⁵	0.93
250	6.6 10 ⁻³	0.993	1.55 10 ⁻⁵	0.94
300	5 10 ⁻³	0.992	1.01 10 ⁻⁵	0.98

Les Figures des tracés linéaire de la formation de glycerol montrent que le modèle du pseudo premier ordre est sensiblement similaire au modèle du second ordre car les coefficients de corrélation varient entre 0,9300 et 0,98 (R^2 moyen = 0,95) pour le modèle d'ordre 2 et pour le premier ordre les coefficients de corrélation sont tous proches de l'unité (0.99). En effet, cette valeur de R^2 est légèrement supérieure pour le modèle du pseudo-second ordre.

Par conséquent, la transestérification de l'huile de ricin dans un excès d'alcool suit une cinétique de pseudo-premier ordre.

- Les triglycérides :

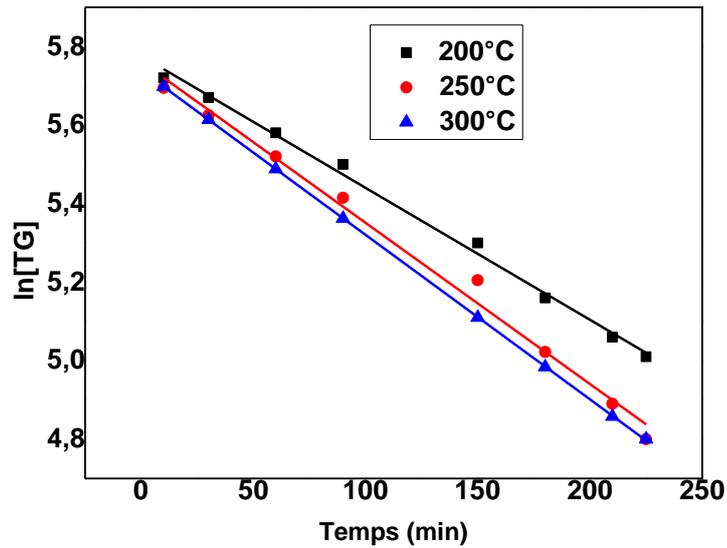


Figure.IV.12. Tracé de $\ln [TG]$ en fonction du temps (rapport molaire 1/15, masse de catalyseur (MMT-Fe) 7,5%, temps de réaction ; 240 minutes , $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$).

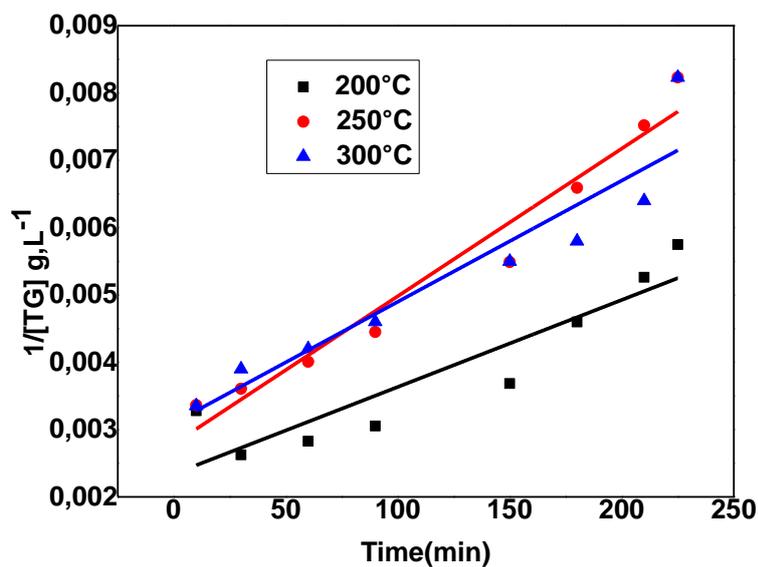


Figure.IV.13. Tracé de $1/[TG]$ en fonction du temps (rapport molaire 1/15, masse de catalyseur (MMT-Fe) 7,5%, temps de réaction ; 240 minutes , $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$).

L'étude des graphes de la disparition des triglycérides donne des coefficients de Corrélation proche de 1 (= 0.99) concernant le premier ordre et supérieur aux valeurs trouvées avec le

deuxième ordre comme le montre le tableau.IV.1 donc la cinétique de transestérification suit le modèle de premier ordre, ce qui confirme les résultats de la littérature ; en chimie organique, la classe des réactions de substitution nucléophile comprend des réactions du premier ordre.

Tableau. IV. 2. Les constantes cinétiques de disparition des Triglycérides à différentes températures (rapport molaire huile/alcool ; 1/15, masse du catalyseur ; 7.5 %, temps de réaction ; 240 minutes).

Triglycéride Température (°C)	premier ordre		Second ordre	
	constante (K) (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	Coefficient de Corrélation	constante (K) (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	Coefficient de Corrélation
200	3.36 10 ⁻³	0.99	1.29 10 ⁻⁵	0.80
250	4 10 ⁻³	0.99	2.19 10 ⁻⁵	0.95
300	4.2 10 ⁻³	0.99	1.79 10 ⁻⁵	0.87

II.1. Calculs des constantes de vitesse :

Afin de déterminer les constantes cinétiques k_1 correspond au premier ordre et k_2 qui correspond au deuxième ordre nous avons étudiés les graphes obtenus à partir des relations cinétiques de chacun de deux modèles. les graphe ce sont deux droites d'équation mathématique $Y = aX + B$ qui correspond au équations suivantes ;

$\ln [G] = k_1 t + \ln [G]_0$ linéarisation d'ordre 1 par rapport au glycerol.

$\ln [TG] = -k_1 t + \ln [TG]_0$ linéarisation d'ordre 1 par rapport au triglycerides .

$1/[G] = k_2 t + 1/[G]_0$ linéarisation d'ordre 2 par rapport au glycerol.

$1/[TG] = -k_2 t + 1/[TG]_0$ linéarisation d'ordre 2 par rapport au triglycerides .

La pente **a** de ces équations est correspond à la constante cinétique k pour tous ces intégrations . Les valeurs de k sont regroupées dans le tableau IV.1 et IV.2.

II.2. Détermination de l'énergie d'activation de la réaction

Après avoir calculé toutes les constantes cinétiques à différentes températures, on peut déduire l'énergie d'activation de la réaction de transestérification.

A partir de la loi d'Arrhenius ; $K = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$ on peut déterminée l'énergie d'activation :

K : la constante de vitesse.

Ea : l'énergie d'activation de la réaction

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

T : la température en K.

Cette équation peut aussi s'écrire sous la forme de telle sorte que l'ordonnée à l'origine est $\ln A$, donc l'équation devient :

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{R} * \frac{1}{T}$$

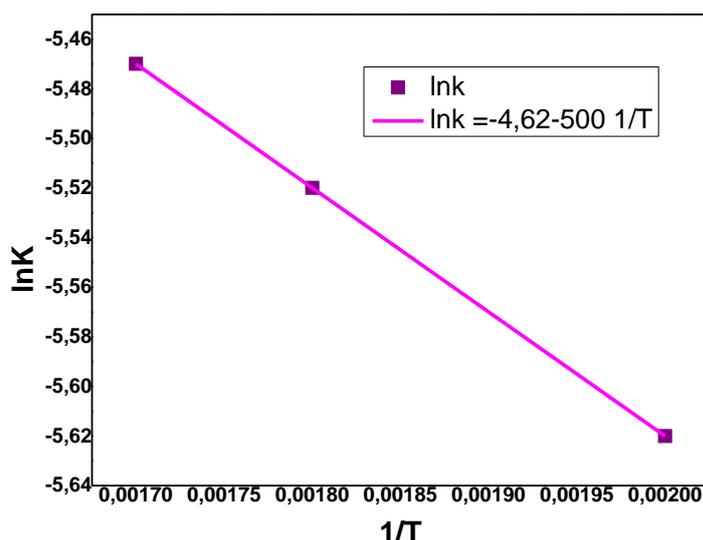


Figure.IV.14. Tracé linéaire de loi d'Arrhenius

Le graphe obtenu est une droite avec un coefficient de corrélation proche de 1 ($R^2 = 0,999$). L'énergie d'activation peut donc être déterminée à partir de la pente de cette droite.

$$\text{La pente} = -500 = -\frac{E_a}{R} \Rightarrow E_a = R * 500$$

$$E_a = 8,31 * 500 = 4155 \text{ J} = \mathbf{4,155 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

Ce résultat est du même ordre de grandeur que celui obtenu dans des travaux similaires en présence d'hydroxyde de sodium. Les travaux de (Marjanović et al., 2010) indiquent que l'énergie d'activation de la transestérification de l'huile de tournesol avec de l'éthanol est comprise entre $3,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $43,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ en fonction des conditions opératoires utilisées (température, rapport molaire éthanol/huile, quantité de catalyseur NaOH).

II.3. Mécanisme de la transestérification hétérogène catalysée par une base

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 (Demirbas, 2008)

Les triglycérides contenu dans l'huile choisi est transformée en biodiesel par la catalyse basique est plus étudié que la méthode catalysée par un acide. La voie mécanistique de la transestérification sur base solide semble suivre un mécanisme similaire à celui d'une méthode homogène.

La réaction de transestérification se fait en trois étapes successives :

Dans le processus basique, l'échange d'ions a eu lieu après l'absorption de l'alcool à la surface de solide hétérogène basique (bentonite modifié), produisant une espèce active ; l'ion $R-O^-$ (R : la chaîne carbonyle de l'alcool) fortement basique et hautement catalytique.

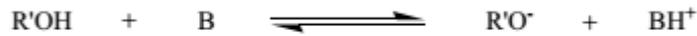
On est dans le cas d'une base de Brønsted ou le OH^- est lié à un réseau de cation qu'ils ont le comportement d'une base. L'ion catalytique est retient électroniquement sur la surface du solide, la réaction se produit alors entre l'alcool adsorbé sur le cation et l'ester du milieu réactionnel suivant le mécanisme Eley-Rideal :



Figure.IV.15.Le mécanisme Eley-Rideal

Il consiste d'abord en une attaque nucléophile du carbonyle du triglycéride par l'anion alcoolate pour former un carbanion intermédiaire **tétraédrique** (phase d'addition). Puis, départ nucléofuge lors du rabattement du doublet de l'oxygène (phase d'élimination formation de glycéride puis en monoglycéride par le même mécanisme).ces deux étape sont très rapides par rapport à la dernière étape qui consiste à la transformation de monoglycéride en ester (Le

réaménagement de l'intermédiaire). L'ion alcoolate est régénéré dès l'apparition d'une fonction alcoolate du glycérol.



La présence du M déficient en électrons⁺ sur nos matériaux (qui contient des métaux de transitions déficitaire en e⁻), ce qui améliore la basicité et l'activité des catalyseurs vers la transestérification réaction.

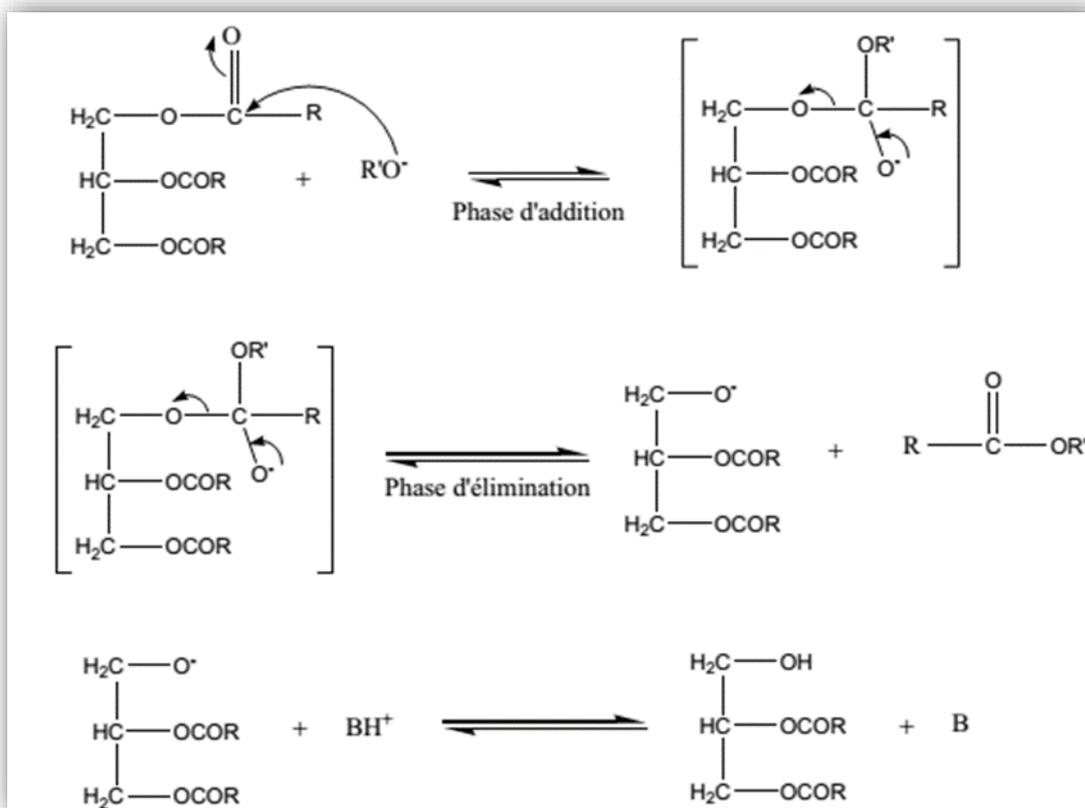


Figure.IV.16. Mécanisme de la réaction de transestérification d'huile végétale par le méthanol catalysée par une base

Chapitre V : Séparation, collecte et caractérisation des EEHV

Introduction

L'épuisement des réserves, l'augmentation du prix des combustibles fossiles, dans le but de lutter contre le réchauffement climatique, et de diversifier les approvisionnements énergétiques en réduisant la dépendance au pétrole, l'investigation des alternatives au pétrole dans le secteur du transport, principal consommateur d'énergie fossile, ne cesse de gagner du terrain et nécessitent leur remplacement.

L'union européenne prévoit un remplacement de 20 % pour l'année 2020. Le biodiesel une énergie renouvelable, utilisée comme alternative au carburant pour le moteur Diesel. En plus de l'aspect économique le biocarburant présente un avantage écologique, il ne contribue pas à aggraver l'effet de serre la production de dioxyde de carbone lors de sa combustion étant compensée par l'absorption de dioxyde de carbone lors de leur culture, de plus, il se biodégrade facilement et ne présente pas de risque majeur pendant le stockage.

En outre, la substitution du biodiesel au pétrodiesel entraîne généralement une augmentation de la consommation de carburant des moteurs. Par ailleurs, selon diverses estimations, le prix du biodiesel est supérieur à celui du pétrodiesel. Malgré tout, il est considéré comme solution intéressante qui devrait être de plus en plus utilisée au cours de la prochaine décennie, parce qu'il est facile à produire surtout avec la réduction attendue des stocks de combustibles fossiles.

Au chapitre précédant on a étudié la mode de synthèse du biodiesel qu'est la transestérification et les différents paramètres qu'influent sur cette réaction. Dans ce chapitre on va décrire les méthodes de purification de notre produit et de discuter leurs propriétés physico-chimiques et leur comparaisons avec les normes **européennes EN14214 et américaine ASTM**.

V.1. Les différentes étapes de production de biodiesel :

Le raffinage d'huile est nécessaire pour rendre l'huile brute fit pour l'utilisation en éliminant les impuretés.

V.1.1 Etape de mélange des réactifs : on mélange de l'huile de ricin avec l'alcool (éthanol) en présence de catalyseur (Fe-MMT) dans un ballon amenant à la production d'esters éthyliques.

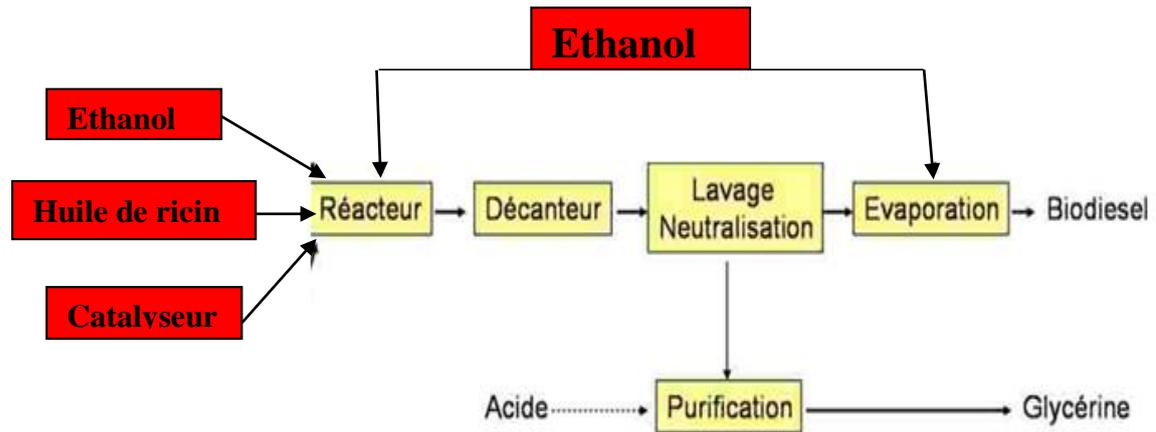


Figure.V.1. Organigramme de la réaction de transestérification

V.1.2 Etape de réaction :

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

V.1.3 Etape de décantation :

Après la formation des esters au cours de la transestérification, une étape de décantation du produit est nécessaire pour séparer le biodiesel du glycérol. Avant la décantation on sépare le catalyseur solide au milieu liquide par une filtration ou centrifugation. On introduire le mélange du ballon dans une ampoule à décanter et on ajoute environ 50mL de solution de chlorure de sodium saturée. On fait une agitation puis un dégazage après chaque addition. Finalement on fait une séparation des esters éthyliques et de la glycérine par une décantation, le glycérol plus dense que le biodiesel se condense dans la partie basse (la densité du biodiesel est de **0,88** et la densité de la glycérine est de **1,22**).



Figure.V.2. La décantation

V.1.4 Etape de lavage :

Une étape de purification de l'ester consiste à éliminer les impuretés telles que la glycérine résiduelle, l'excès d'alcool, les traces de catalyseurs. Cette opération s'effectue par lavage du biodiesel à l'eau. Puis une évaporation pour éliminer toutes traces d'eau et d'alcool.

Une purification poussée des esters est réalisable par passage sur une colonne remplie d'un absorbant sélectif ou un lit de résines échangeuses d'ions. La distillation de type flash sous vide assure également la pureté de l'ester.

V.1.5 Etape de séchage :

Après lavage du biodiesel à l'eau, l'opération de séchage permet d'évacuer l'eau présente. Soit elle est faite par un chauffage ou par dans un rotavapeur au-delà de la température de vaporisation de l'eau. La température de séchage pouvant atteindre 140°C.

V.1.6 Neutralisation du glycérol :

Le glycérol récupéré dans la dernière étape est brut, dont leur pureté varie entre 80 et 88%. Le glycérol et étape peut contenir de l'eau, de l'alcool et des traces de catalyseur. Pour des besoins particuliers (marchés pharmaceutiques et cosmétiques), le glycérol est distillé afin d'obtenir un degré de pureté supérieur à 99%. Ce sous-produit représente 10% de la production d'ester éthylique. Pour 10 tonnes de biodiesel, il y aura une tonne de glycérine.

- **Stokage :**

A l'issue de la transformation, le biodiesel est stocké à 30°C dans de grandes cuves avant d'être vendu en particulier aux groupes pétroliers. Ces cuves sont identifiées par un panneau indiquant notamment le nom du produit stocké, la quantité stockée et les propriétés de danger (ici inflammable et toxique). Elles sont entourées de murs étanches dit « de rétention » destinés à contenir les produits en cas de déversement accidentel afin d'éviter de créer une pollution.

► **On obtient alors du biodiesel.**

V.2. Propriétés physico chimiques de biodiesel et leur comparaison avec le pétrodiesel :

Le biodiesel produit est un liquide ambre-jaune d'une viscosité similaire au pétrodiesel.

Le spectre infrarouge de biodiesel obtenu est présenté dans la (figure V.3)

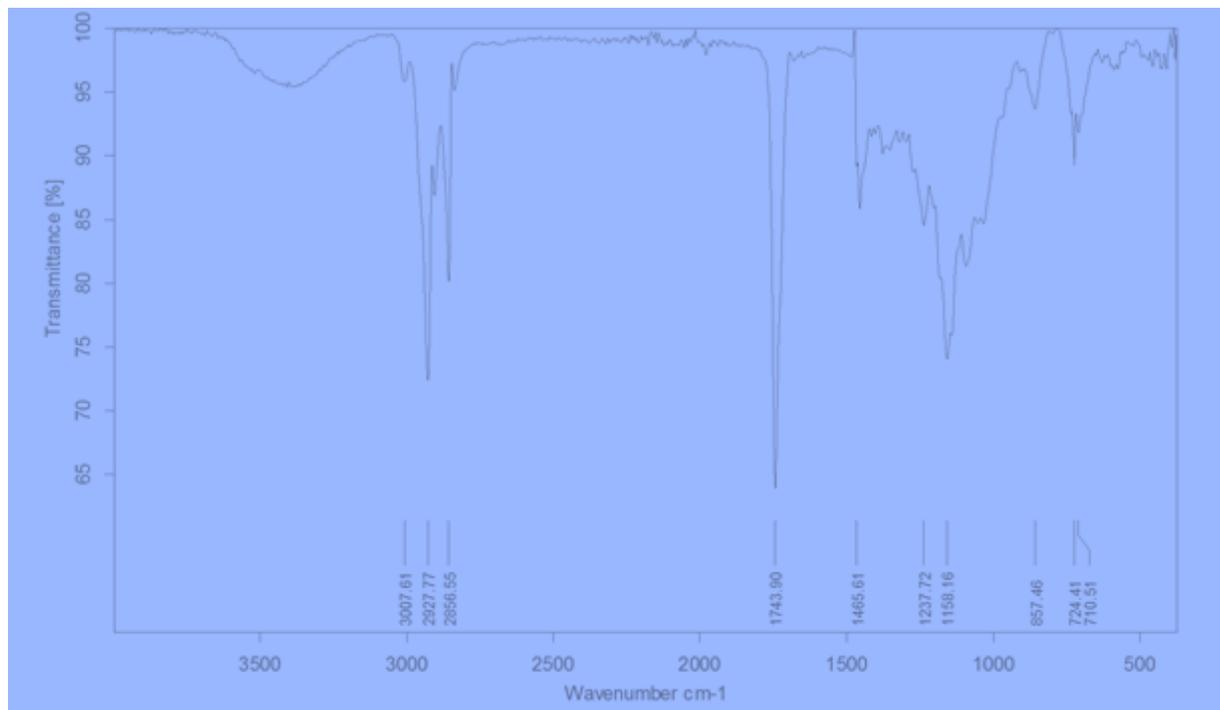


Figure. V.3. Spectroscopie FTIR du biodiesel

Ce spectre est interprété dans le tableau suivant :

Tableau.V.1. Les principales fonctions de biodiesel

Nombre d'onde cm ⁻¹	Fonction	Intensité
3300	OH d'alcool	Large
2800-3000	C-H	Intense
1743	C=O d'esters	Intense
1237	C-O d'Esters	Intense
724-854	C=C	Moyenne
1158	C-O d'Esters	Intense

- La présence de la bande large à 3300 cm⁻¹ indique qu'il y avait encore de l'éthanol dans notre produit final.
- La bande très intense à 1735 cm⁻¹ correspond à la vibration d'élongation de la fonction carbonyle de l'ester qui confirme la fonction principale de notre produit ; EEHV.
- Les bandes à 1237cm⁻¹ et à 1158 cm⁻¹ confirment notre fonction d'ester qui correspond au groupement C-O.
- La bande à 2800-3000 cm-1 correspond à la vibration d'élongation C-H d'une double liaison C=C indiquant la présence des insaturations des différents acides gras qui se sont convertis en esters éthyliques d'acides gras.
- Les bandes situées à 724-854 cm⁻¹ confirment aussi la présence des insaturations présente dans l'huile de ricin

Les propriétés de l'huile du ricin, leur biodiesel et le diesel fossile sont récapitulées dans le tableau.V.2.

Tableau.V.2. propriétés de l'huile du ricin, leur biodiesel et le diesel fossile

Caractéristiques	Huile de ricin	biodiesel	Diesel standards
			ASTD,DINEN
Densité (15°C,KgL ⁻¹)	0.96	0.87	86-90
Viscosité (Cst)	20°C: 96	15	1.9-6
	40°C: 24.5		3.5-5

point Flash (°C)	314	155	>130, >120
Point d'écoulement (°C)	-18(±3)	-15	-15
Indice de Cétane	-	49	49-50
Teneur en eau (%)	0.6	0.03	<0.03, <0.05
Indice d'Acide (mg KOH g⁻¹)	0.014	Nd	<0.8, <0.5

V.2.1. La densité :

La masse volumique peut varier selon le gazole entre : 0.811 kg/L et 0.857 kg/L. La masse volumique des biodiesels est légèrement plus élevée que celle des gazoles. Pour un gazole routier il faut que la densité soit comprise entre 0.820 kg/L et 0.860 kg/L.

Or, la densité de l'huile de ricin est de 0.96 kg/L. Une des raisons de la transestérification est la chute de densité, la densité des esters de ricin étant de 0.870 kg /L.



Figure.V.4. Le biodiesel obtenu

V.2.2. La viscosité : L'intérêt principal de l'utilisation d'esters par rapport à leur huile est la réduction de la viscosité de cela, parce que la haute viscosité d'huile végétale mène aux problèmes de pomper et des caractéristiques de vaporisateur quand utilisé dans la combustion des moteurs.

En effet, la viscosité diminue de l'ordre d'un facteur de 7 à 10 ; ce qui est considéré comme un atout primordial, avec l'huile de ricin on n'a pas atteint la valeur cherchée parce que sa viscosité de départ est très grande.

V.2.3. L'indice de cétane :

Cette caractéristique est particulièrement importante pour le gazoil où le carburant doit "s'auto enflammer" sous l'effet de la compression de l'air enfermé dans le cylindre. L'échelle de cet indice commence par la valeur du méthylnaphtalène qui a une forte résistance à l'inflammation et la valeur 100 est donnée par le cétane qui s'enflamme facilement.

Par rapport à l'huile, on voit que la transestérification améliore nettement l'indice de cétane. (Klopfenstein, 1985 ; Krisnangkura, 1986). Le résultat obtenu est très satisfaisante et elle est proche aux normes standards.

V.2.3. Le point flash

Le point éclair de l'ester obtenu est plus élevé que celui du gazole. Cela en fait des carburants moins dangereux à manipuler que le gazole.

Il est clair que les propriétés physiques changent énormément quand on passe l'huile à son ester correspondant. On se rapproche par la suite des propriétés du gazole.

V.3. Comparaison énergétique

On a fait une expérience pour comparer la valeur énergétique de gazole fossile et le biodiesel. On a brûlé un objet par les deux carburants.

On observe que le Diesel pur à droite possède une flamme plus grande que le Diesel mélanger avec du biodiesel à 10%. Avec le diesel pur, les 60°C sont atteints plus vite qu'avec le mélange diesel-biodiesel (10%) mais l'écart n'est pas important : moins d'une minute. On observe également que le Diesel rejette plus de déchet lors de sa combustion (résidus noirs sur la canette) contrairement au mélange de gauche.



Figure V.5. Comparaison énergétique entre le diesel fossile et le biodiesel

On conclut de cette expérience que le Diesel pur est le carburant qui libère le plus d'énergie lors de sa combustion, mais l'écart d'énergie libérée est assez faible entre les deux combustibles, Donc le biodiesel à presque la même valeur énergétique que le diesel. Ecologiquement le mélange est mieux par rapport au diesel pur.

V.3. L'utilisation du biodiesel :

Tous engins équipés d'un moteur au diesel peuvent utiliser le biodiesel. Ainsi le biodiesel peut être utilisé dans le domaine agricole, industriel et celui du transport. Le biodiesel peut également être utilisé comme substitut de l'huile de chauffage. Des exemples d'utilisateurs au Québec au niveau du transport sont le Société de Transport de Montréal et la Société de Transport de Trois-Rivières.

En 1891, Rudolf Diesel procède à des essais sur ses moteurs avec de l'huile végétale. Il était convaincu que l'huile végétale possède un fort potentiel, au même titre que le pétrole et le charbon, à cause du fait de sa viabilité technique et de son intérêt environnemental, le biocarburant s'est avéré être une solution facile à mettre en œuvre.

Le premier modèle de Rudolf Diesel a été présenté pour la première fois le 10 août 1893 à l'Allemagne. En souvenir de cet événement, du fait cette dernière date a été déclaré « Journée internationale du biodiesel L'entreprise française OTTO, présente, lors de l'exposition

universelle à Paris, un moteur fonctionnant à l'huile d'arachide pour répondre à une demande du gouvernement français.

« L'usage des huiles végétales comme carburant automobile est aujourd'hui insignifiant. Mais à l'avenir, ces huiles pourraient devenir aussi importantes que le pétrole ou le charbon aujourd'hui » Rudolf DIESEL, en 1912.

Ce doit être le postulat de départ, tel qu'il l'était pour Rudolf Diesel, les biocarburants ne sont pas de simples additifs pour écologiser les carburants pétroliers, mais ils peuvent les remplacer qualitativement.

Labeckas et Slavinkas (2009) ont testé l'effet du préchauffage de l'huile de colza et de ses mélanges avec du gazole, de l'éthanol ou avec des proportions de colza variant entre 90% et 97,5%. Ils ont constaté des améliorations du couple, de la consommation spécifique et du rendement par rapport à l'huile brut. En 2010, Godiganur et al ont testé un ester méthylique à base l'huile de poisson et ses mélanges sur un moteur à injection directe. Ils ont constaté une diminution de l'efficacité thermique et une augmentation de consommation avec l'augmentation de pourcentage de biodiesel. Un avantage écologique important est acquit avec le biodiesel c'est la réduction d'émissions de suies, des HC et de CO par rapport à celles du gazole, mais augmente malheureusement l'émission de NOx. En effet, en théorie, la plante, durant sa croissance, consomme par photosynthèse la quantité de dioxyde de carbone qui sera dégagée lors la combustion du carburant. D'autres chercheurs se sont intéressés à la production des biodiesels par la transestérification de ces huiles afin d'éviter ces problèmes ainsi que les problèmes d'injection.

Des études (Winfried, 2008; Coronado, 2008 ; Bousbaa, 2013) ressort que le biodiesel produits par la transestérification donne de bons résultats tant au niveau des performances du moteur que des émissions polluants.

Les mélanges de biodiesel–diesel fossile sont identifiés par l'abréviation « Bxx », où « xx » indique le pourcentage de biodiesel dans le mélange. Bien qu'il puisse être employé à l'état pur, Le biodiesel peut être utilisé seul dans les moteurs (B100) ou mélangé avec du pétrodiesel (B30, B20, B10, B7, etc.

Par exemple, un carburant B30 contient 30 % de biodiesel et 70 % de pétrodiesel alors qu'un carburant B100 correspond au biodiesel pur. Les mélanges les plus commercialisés dont les plus fréquents sont le B2, B5, B20 et B100 (Brodeur, 2008)

Soit les normes ASTM D6751 en Amérique du Nord ou EN 14214 en Europe) le biodiesel doit être équivalent au petrodiesel en dépit de sa complexité et la diversité chimique du biodiesel (mélange d'esters) avant d'être commercialisé.

Il existe des programmes pour les producteurs et distributeurs de biodiesel par exemple le BQ-9000 en Amérique du Nord afin d'assurer la qualité de produit dans tous la chaîne de production pratiques d'entreposage, d'échantillonnage, d'évaluation, demélange, de distribution et de gestion du biodiesel) et donc, jusqu'à ce qu'il soit rendu dans le réservoir du consommateur (Brodeur, 2008).

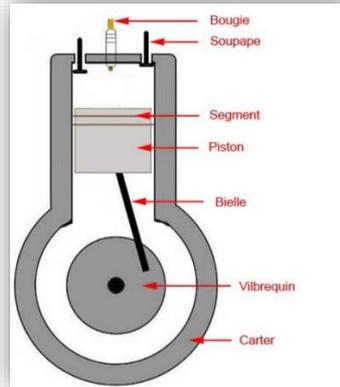
Le biodiesel peut être utilisé sans être mélangé au gazole (B100), mais cette utilisation nécessite l'emploi de joints particuliers dans les moteurs. En pratique, le biodiesel est mélangé à des taux allant de 5 % à 30 % (B5 et B30) qui ne nécessitent pas de modification des moteurs.

➤ Fonctionnement du moteur

Les moteurs concernés à ce type de carburant c'est les moteurs à allumage par compression ,leur fonctionnement se base sur l'aptitude du carburant à se volatiliser en quelques millisecondes quand il est injecté dans un milieu comburant porté à des pressions de l'ordre de 20 à 50 bars et à des températures de 500 à 700°C.

Pour les carburants de la biomasse, on cherchera donc, à utiliser des produits dont les propriétés de volatilité se rapprochent de celles des fossiles les plus volatiles. La connaissance de la nature chimique et les propriétés physiques des molécules de biocarburants sont à prendre en compte lorsque l'on désire utiliser un moteur à allumage par compression sans lui faire de modifications techniques.

Nous allons prendre l'exemple d'un moteur de type 4 temps diesel composé de quatre cylindres.

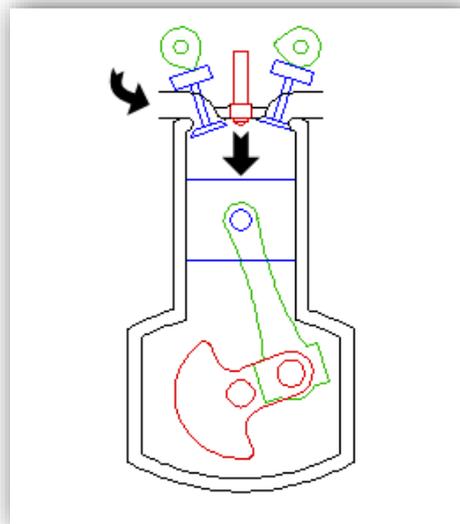


FigureV.6. moteur à allumage par compression

Le cycle du fonctionnement d'un moteur se traduit par un cycle composé de quatre étapes :

1^{ère} étape : l'admission

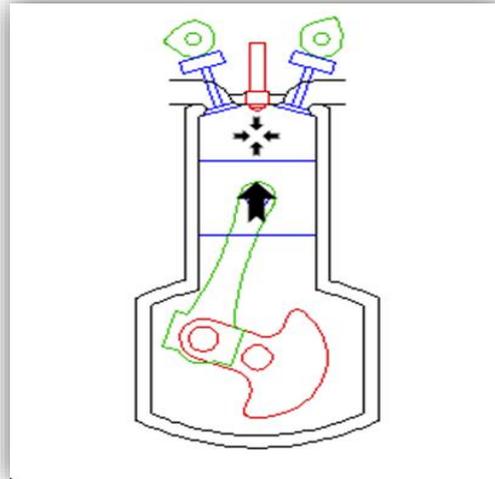
C'est la première étape du cycle, le piston descend ce qui fait diminuer la pression dans le cylindre, un mélange air/ carburant rentre dans le cylindre, les soupapes d'injection sont ouvertes et les soupapes d'échappement sont fermées.



FigureV.7. L'admission

2^{ème} étape : La compression

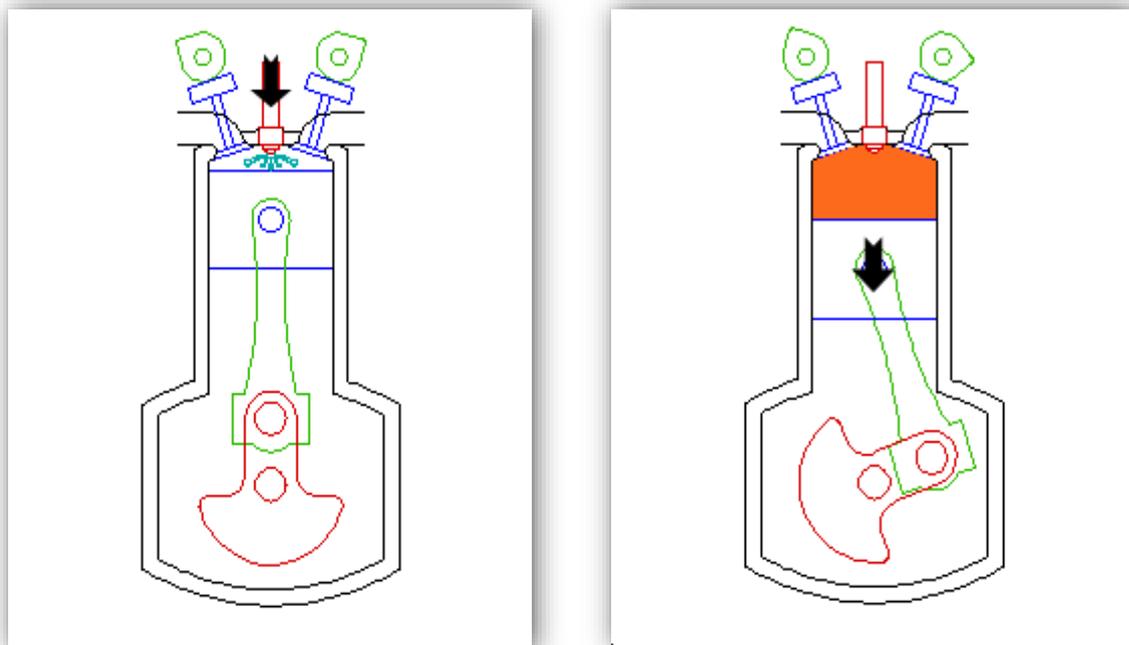
C'est l'étape où le piston remonte grâce à l'inertie quand toutes les soupapes sont fermées, ainsi le mélange air/carburant est comprimé donc fait augmenter sa température.



FigureV.8. la compression

3^{ème} étape : la réaction

Au sommet de la course de compression la bougie enflamme le mélange, le combustible brûle ce qui fait redescendre le piston.



FigureV.9. la réaction

4^{ème} étape : l'échappement

Au bas de la course la soupape d'échappement est ouverte, la course ascendante du piston va évacuer les produits (gaz d'échappement) de la réaction hors du cylindre.

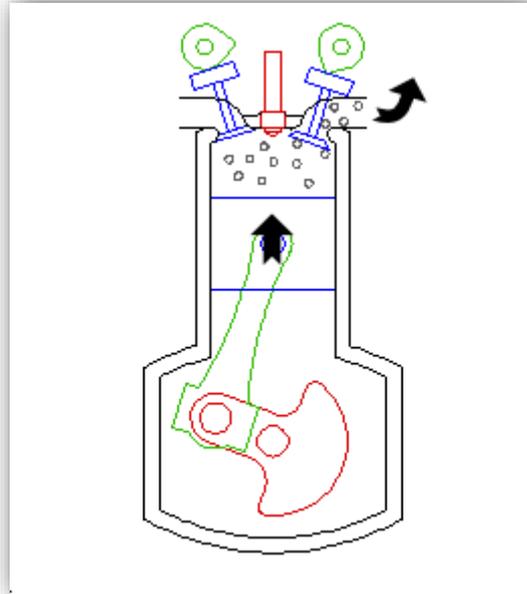


Figure V.10. l'échappement

Les esters éthyliques obtenus avec les huiles végétales sont de bons substituts des fiouls et gazoles grâce à leurs propriétés similaires au gazole. Par conséquent, ils peuvent être utilisés dans tous les moteurs diesel, sans modifications sans lui faire nuit. Au contraire, le biodiesel est un excellent solvant et son utilisation pour des teneurs plus élevées, par exemple à l'état pure permet de nettoyer les impuretés accumulées dans les canalisations d'essence, les pompes et les réservoirs de carburant. Ces impuretés enlevées se retrouveront dans le filtre à carburant.

Lors des concentrations élevées, il est nécessaire remplacer le filtre à carburant, on d'observer que le filtre se remplit plus rapidement d'impuretés. Il s'agit d'un avantage de nettoyage plutôt que d'un inconvénient. Pour éviter ce remplacement par l'utilisation du diesel mélangé au biodiesel avec une plus faible teneur.

Tableau V.3. : Avantages et contraintes liées à l'utilisation de Biodiesel dans les moteurs

AVANTAGES	CONTRAINTES
Mélanges à faible teneur (<10% de Biodiesel dans le gasoil)	
Pas de modification des moteurs Indice de cétane amélioré Réduction des émissions de polluants	
10 % < teneur de Biodiesel < 50 %	
Pas de modification des moteurs Indice de cétane amélioré Réduction des émissions de polluants	
50 % < teneur de Biodiesel < 100 %	
Pas de modification des moteurs Indice de cétane amélioré Réduction des émissions de polluants	Vulnérabilité des matériaux à vérifier (réservoirs, tuyaux, joints,...)

Le tableau résume les contraintes d'utilisation des Biodiesels en fonction de leur taux de mélange dans le gasoil. Le Biodiesel entraîne une réduction de polluants et de particules à l'échappement en comparaison avec le gasoil.

Les moteurs à allumage par compression présentent des traits caractéristiques qu'il est nécessaire de prendre en compte ; le délai d'inflammation et la qualité de la combustion. Ils sont étroitement liés aux caractéristiques physico-chimiques du biocarburant que l'on souhaite utilisé. Les biocarburants actuels et en mesure d'être utilisés dans le moteurs à allumage par compression montre de bons résultats comparés au fonctionnement au gasoil sans faire de modifications de moteur (Vaitilingom, 2013)

V.4. Le cycle de vie de biodiesel :

Un équilibre doit s'installer entre les systèmes de production en particulier pour la consommation d'énergie et la production de gaz à effet de serre, deux directives européenne imposent la conformité des biocarburants aux exigences du développement durable. Seuls les biocarburants répondant aux **critères de durabilité**, en premier lieu les critères quantitatifs sont les critères liés aux émissions de GES : les biocarburants doivent permettre une baisse d'au moins 35% de ces émissions par rapport aux carburants fossiles de référence. Elle devra être d'au moins 50% en 2017 et de 60% en 2018. Alors que les critères qualitatifs sont les critères

liés aux terres ces dernière riches en biodiversité et de terres présentant un important stock de carbone ou de tourbière ne doivent pas cultiver de matière première de biocarburant.

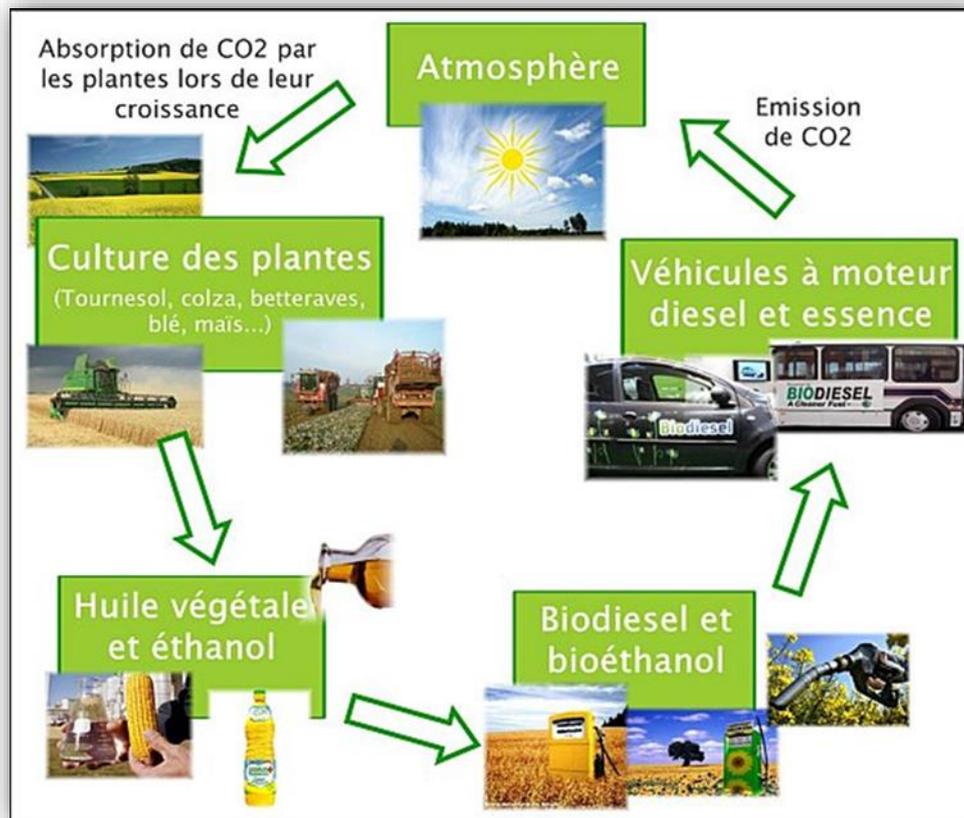


Figure.V.11. Cycle de biodiesel

Pour établir l'analyse de cycle de vie d'un biocarburant, il faut prendre les critères suivants en considération :

- l'espèce végétale utilisée,
- la région de production et la région de consommation (transport),
- le mode de production agricole,
- le mode de production industrielle.

Les études des bilans de biodiesel avancées affichent des bilans environnementaux avec des gains d'émissions de gaz à effet de serre autour de 80-90 % par rapport aux références fossiles. Ainsi, au moment même où de nombreuses recherches sont réalisées afin de développer et de perfectionner les biocarburants, l'analyse du Cycle de Vie (ACV) apparaît comme une méthode clef pour appréhender les impacts environnementaux du biocarburant étudié. Ce type d'analyse permet d'évaluer les impacts sur l'environnement d'un produit, procédé ou service et ceci en

considérant toutes les étapes de son cycle de vie. Cette analyse est donc utile pour déterminer le potentiel environnemental de ces nouveaux carburants.

Les émissions de CO₂ résultant de la combustion représentent environ 80% des GES anthropiques. Afin de réduire les émissions de CO₂, le biogaz constituera la meilleure alternative, car le biogaz produit de la biomasse utilise le CO₂ au stade de la photosynthèse, d'où une réduction du CO₂ dans l'atmosphère.

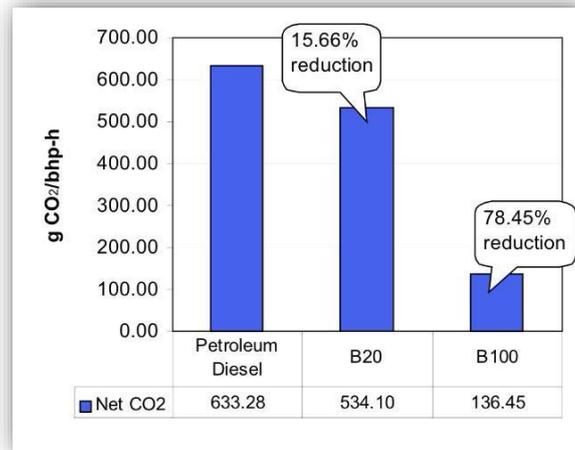


Figure.V. 12. Libération de CO₂ par le pétrole diesel, B20 et le B100

Le tableau. V.4. nous montre les émissions de CO₂ de diesel, biodiesel et au milieu se trouve un carburant contenant 20% de biodiesel, nous remarquons que le Diesel émet 78,45% de plus de CO₂ que le biodiesel.

Tableau. V.4. Comparaison entre l'essence, diesel et le biodiesel

	PRODUCTION	COMBUSTION	TOTAL
ESSENCE	11,35	100,11	111,46
DIESEL	8,60	87,59	96,19
BIODIESEL	0,01	68,38	68,39

Les bilans sont largement positifs et les émissions de gaz à effet de serre sont réduites par rapport aux carburants pétroliers classiques. Le gain exigé par rapport à la référence fossile est de plus de 60 % pour les nouvelles unités qui entreront en opération après le 1^{er} janvier 2021.

CONCLUSION GENERALE

Actuellement, les préoccupations internationales se dirigent vers le réchauffement climatique, de la pollution en tout genre (hydrique, atmosphérique et des sols), et l'économie des énergies. Pour préserver l'environnement, il faut contribuer au développement durable par une voie de production « verte ». Une nouvelle stratégie de procédés durables est la recherche de plusieurs sortes d'énergies propres et renouvelables ; solaire, éolienne, géothermique, électrique, biologique ; l'éthanol, qui donne des esters éthyliques huiles végétales (EEHV), d'où l'objectif principal de cette thèse consistait à élaborer des catalyseurs solides à base naturelle (montmorillonite modifiée) afin de réaliser la synthèse de biodiesel par transestérification de l'huile de ricin par l'éthanol dans des conditions aussi douces que celles utilisées en catalyse homogène.

Au cours de ce travail de thèse, nous nous sommes fixé plusieurs objectifs, à savoir :

L'huile de ricin utilisée a été distillée et caractérisée par différentes techniques : densimétrie, viscosimétrie, UV-VIS, FTIR, et CPG couplée à la masse. Les résultats obtenus ont montré que l'huile de ricin composée majoritairement de l'acide ricinoléique ce qui lui affecte une uniformité. Les acides oléiques et linoléiques sont les deux autres composés significatifs, bien que, présents en moindres quantités, les autres composés, très minoritaires, sont les acides palmitique et stéarique. La composante en proportion élevée d'oxyacides gras qui la distingue de toutes les autres huiles végétales, et lui donne des propriétés physiques et chimiques remarquables. Une masse volumique de $0,96 \text{ g.cm}^{-3}$ et une viscosité de $24.5 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ à 40°C sont trouvées.

Dans le cadre de notre étude sur la valorisation de la bentonite (montmorillonite sodée) qui est de nature microporeuse, et abondamment utilisée dans plusieurs applications telle que la catalyse. L'argile provenant du gisement de Roussel (Maghnia-Algérie) a subi un traitement chimique par purification. De cette dernière résulte une évolution de la surface spécifique de $42 \text{ m}^2/\text{g}$ jusqu'à $95 \text{ m}^2/\text{g}$. A partir de cette dernière, deux gammes de matériaux basiques, ont été mises en œuvre. Le premier système est composé de métaux simples (MMT-Al et MMT-Fe) alors que le deuxième système est obtenu par l'imprégnation de plusieurs métaux (MMT-Al-Ni et MMT-Al-Co). Tous ces catalyseurs ont été caractérisés par différentes techniques de

caractérisation (FTIR-ATG-ATD, DRX et BET) afin de valider leur préparation, caractériser leur structure, texture et composition. Les résultats de l'EDX ont montré l'augmentation de taux des métaux dans les échantillons modifiés et cela est expliqué par la substitution des éléments (Si, Al et Na) qui a abouti à la diminution de leur pourcentage au cours de la modification par l'apparition des oxydes et des hydroxydes de métaux (FeO_2 , Al_2O_3 , NiO et CoO) ce qui confirme l'imprégnation de ces métaux dans le réseau cristallin des catalyseurs.

A travers les autres analyses telles que la DRX, on constate très bien l'évolution de la distance basale des matériaux à travers l'intercalation des métaux en commençant par le matériau de départ Na-MMT ($d_{001} = 12 \text{ \AA}$) vers le système simple (Fe-MMT ; $d_{001} = 16.6 \text{ \AA}$, Al-MMT ; $d_{001} = 17 \text{ \AA}$) jusqu'au système composé (MMT-Al-Co-; $d_{001} = 19.2 \text{ \AA}$, MMT-Al-Ni; $d_{001} = 18.5 \text{ \AA}$). Ce qui nous laisse conclure que le système bimétallique améliore nettement l'espace interfoliaire.

La surface spécifique est une caractéristique importante à prendre dans les catalyseurs solides.

La volumétrie par adsorption de l'azote (BET N_2 et BJH) a montré que les catalyseurs ont augmenté de surface par le processus d'intercalation qui peuvent aller jusqu'au $135 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le MMT-Al et $195 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le MMT-Fe. La distribution des pores obtenue par le modèle de BJH et reportée, montre que la majorité des pores ont une taille inférieure à 100 \AA , cela indique que ces matériaux contiennent en grande partie de mésopores.

Des surfaces spécifiques très satisfaisante BET sont atteintes avec le système bimétallique $205 \text{ m}^2/\text{g}$ avec le MMT-Al-Co et $153 \text{ m}^2/\text{g}$ avec MMT-Al-Ni. La distribution de pores de ces solides résulte de l'existence de macro et mésopores en plus des structures microporeuses importantes.

la production d'esters via cette réaction est une opération complexe, ce qui est nécessaire de maîtriser ces paramètres qui peuvent l'influencer et pour comprendre les phénomènes physico-chimiques de cette réaction. Cette étude nous a permis de dégager un jeu de paramètres expérimentaux favorables pour obtenir un bon rendement :

- un rapport molaire éthanol/huile de 1/15
- une quantité de catalyseur (MMT-Fe) de 7.5 % par rapport à la masse d'huile initiale
- une température de 250°C
- un temps de 3h 30min pour un rendement maximal
- une pression atmosphérique

L'intérêt majeur recherché dans la catalyse hétérogène est la réutilisation des catalyseurs. Un rendement très intéressant est atteint après trois cycles d'utilisation pour un rendement de (98 %, 93.45 %, 91 %) respectivement, cette diminution provient d'un empoisonnement des catalyseurs par les réactifs et les produits de réaction.

Le processus de pilarisation est obtenu par la formation de piliers d'oxyde et d'hydroxyde métalliques entre les feuilles d'argile, il est le résultat de l'intercalation de Fe, Al, AL-Ni et Al-Co au Na-MMT. La réactivité de MMT-Fe (95%°) est meilleure par rapport à l'aluminium (92%). Par contre, L'introduction du deuxième métal améliore nettement les propriétés catalytiques de l'Al-MMT, un rendement plus élevé a été obtenu avec l'Al-Co-MMT (98.5%) supérieur au (NaOH) et cela lié à une plus grande surface spécifique de ce solide ainsi que la plus grande activité du cobalt par rapport aux autres métaux dans le milieu basique.

Dans ces conditions, l'étude cinétique nous a montré que la réaction est considérée du premier ordre dans un excès d'alcool. Après avoir déterminé les constantes cinétiques, l'énergie d'activation de la réaction a été évaluée à 4.15 kJ.mol^{-1} .

Dans la catalyse basique, les deux premières étapes sont très rapides, et sont suivies par la dernière étape qui est beaucoup plus lente que les deux premières étapes (la formation du glycérol à partir de la monoglycéride). Nous avons pu envisager une compétition d'adsorption sur les sites catalytiques entre les deux alcools (éthanol et le glycérol), ce qui ralentit la vitesse de cette dernière étape.

Les propriétés physicochimiques du biodiesel sont très proches du diesel fossile utilisé dans les moteurs diesel. Un bon indice de cétane a été obtenu avec un point d'écoulement sécurisé. La viscosité ne répond pas vraiment aux normes, mais elle a pu la réduire vraiment par rapport à la viscosité de départ de l'huile de ricin qui est très importante. Nous pouvons conclure de la présente étude qu'il est possible de produire un biodiesel à partir d'huile de ricin et en utilisant des argiles comme catalyseurs hétérogènes.

En utilisant le biodiesel et en réduisant la dépendance des transports au pétrole, leur utilisation renforce l'indépendance énergétique, elle permet de diminuer les émissions de gaz à effet de serre liées au transport qui peuvent être responsables de plusieurs dégâts (les hydrocarbures aromatiques polycycliques et leurs composés nitrés ont été identifiés comme causes possibles de cancer. L'utilisation du biodiesel permet de diminuer ces hydrocarbures de 50 à 75% comparé au diesel conventionnel.

Le maintien d'une activité agricole ou forestière et le maintien d'activité industrielle est favorisé par ce biocarburant alternatif. Le biodiesel peut être mélangé directement à l'essence ou au gazoil, sans adaptation du réseau de distribution ni des véhicules.

L'issue de ce travail, la mise au point d'un procédé catalytique durable, plus performant, donc plus économe en atomes et énergie et respectueux de l'environnement, parce qu'il est biodégradable. Il se dégrade environ quatre fois plus vite que le diesel conventionnel. Le biodiesel pur se dégrade d'au moins 85 % dans l'eau sur une période d'environ 1 mois.

Ce travail nous enthousiasme à continuer et pousser dans le même axe afin d'élucider certaines éventuelles idées abstraites et qui respectent la nature et l'environnement. Les années à venir nous laissent optimistes pour des résultats encourageants afin d'améliorer nettement l'usage du biodiesel pour sauvegarder notre milieu et les moteurs de véhicules en évitant les échappements nocifs. Ce sujet reste d'une importance et actualité majeures le long des prochaines décennies, ce qui lui confère un grand intérêt et une grande attention.

Bibliographie

ADECA, (2009). La présentation de l'Association pour le Développement des Carburants Agricoles, le site :www.biocarburant.com

Alves.C.T, C. T. Alves, A.S. de Oliverira, S.A.V. Carneiro, R.C.D. Santos, S.A.B. Vieira de Melo, H.M.C. Andrade, F.C. Marques, E.A. Torres, (2012). Transesterification of waste frying oils using $ZnAl_2O_4$ as heterogeneous catalyst. *Procedia Engineering*, 42:1928-1945.

Agarwal, A.K., (2007). Biofuels (Alcohols and Biodiesel) Applications as Fuels for Internal Combustion Engines, *Progress in Energy and Combustion Science*, 33(3):233-271

Association Française, (2010), pour l'Etude du Sol - www.afes.fr.

Bancquart, S., Pouilloux, Y., Barrault, J., (2002). Modélisation cinétique de la transestérification du glycérol en présence de catalyseurs de sélectivité variable, *Oléagineux, Corps Gras, Lipides. Fondamental*, Volume 9, Numéro 2, 163-8.

Barnwal, B.K., et Sharma, M.P., (2005). Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol.9, issue 4, 363-378.

Benoît, G., (2008). Intérêts et limites des biocarburants de première génération, *J. Soc. Biol.* 3, p161-165

Bergaya F., B.K.G. Theng and G. Lagaly, (2006). Handbook of clay science, *Developments in Clay Science*, Vol.1, Elsevier, 1224 p.

Bergaya, F., (1978). Organisation de molécules polaires adsorbées par la montmorillonite. Thèse Doctorat d'Etat, Université d'Orléans, 118 p

Berend, I., cases, J. M., François, M., Uriot, J.P., Michot, L., Masion, A., Thomas, F., (1995). *Clays and Clay Minerals*, 43(3), 324-336.

Berna, H., (2009). Transestérification des huiles végétales par l'éthanol en conditions douces par catalyses hétérogènes acide et basique. Thèse de Doctorat Université Claude Bernard – Lyon 216p.

Bineesh, K.V., Kim, D.K., Kim, M., Selvaraj, M., and Park, D.W., (2011). Design, synthesis and characterization of vanadia-doped iron-oxide pillared montmorillonite clay for the selective catalytic oxidation of H_2S , *Journal of Dalton Transactions*, Issue 15,

Biodiesel Basics, America's Advanced Biofuel, *biodiesel.org*. 2012.

Boek, E.S., Sprik, M., (2003). Ab Initio Molecular Dynamics Study of the Hydration of a Sodium Smectite Clay. *Clay Journal of Physical Chemistry B*, 107, 3251–3256.

Bordes, P., (2007). Nano-biocomposites : étude de systèmes structurés à base de polyhydroxyalcanoates et montmorillonites. Thèse de doctorat, 244 p.

- Boucheta, A.**, (2017). Absorption de composés organiques par la houille et la bentonite , Thèse de Doctorat, 112p.
- Bouna, L.,**Rhouta, B., Amjoud, M., Jada, A., Maury, F., Daoudi, F., and Senocq, F.,(2010). Correlation between electrokinetic mobility and the adsorption of ionic dyes from Moroccan Stevensite. *Applied Clay Science*, 48(3), 527–530.
- Bouna, L.**, (2012). Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO₂ en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux. Thèse de doctorat de l'université de Toulouse.
- Bougdah, N.**, (2007). Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite. Mémoire de Magister, Université de Skikda.
- Bouras, O.**, (2003). Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. Thèse de Doctorat .155p
- Bouras, O.**, Khalaf, H., Berrezeg, A. & Ghribi, D. (1998). Synthèse, caractérisation et application d'une montmorillonite pontée à base de polycations de titane et tensioactif, *J. Alg. Chem. Soc. (JSAC)*, 8, 57-66.
- Bouras, O.,**Chami, T., Houari, M., Khalaf, H., Bollinger, J. C. & Baudu, M., (2002). Removal of sulfacid brilliant pink from an aqueous stream by adsorption onto surfactant modied Ti-pillared montmorillonite, *Environ. Technol.*, 23, 405-411.
- Bouras, O.**, Houari, M. & Khalaf, H. (2001). Using of surfactant modified Fe-pillared bentonite for the removal of pentachlorophenol from aqueous stream, *Environ. Technol.*, 22, 69-74.
- Bousbaa, H.,** [Lapuerta, M.](#), [Khatir, N.](#), [Liazid, A.](#), (2017). Caractérisation de la production de biodiesel à partir de déchets graisseux de sardine. *Communication Science & technology* vol 18. p. 31-35.
- Bousbaa, H.**, (2013). Performances et émissions d'un moteur à combustion interne alimenté par un biocarburant, Thèse de doctorat, 2013, ENP d'Oran
- Brindley, G. W.**, Bish, D. L., Wan, H. M., (1979). Compositions, structures, and properties of nickel-containing minerals in the kerolite-pimelite series. *American Mineralogist*, (64), 615-625.
- Brito, A.**, Borges, M.E., Garín, M., Hernández, A. (2009). Biodiesel production from waste oil using Mg-Al layered doublehydroxalcite catalysts. *Energy & Fuels*, Vol.23, pp. 2952-2958.
- Brunauer S,** Emmett P H and Teller E. 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* 60:309-19.
- Butterfield, R.**, (1969). Kinetic rate constants determined by digital computer , *Journal of the American Oil Chemists Society*, 46, (9), 429 – 431.
- Caillère, S.**, Hénin, S., Rautureau, M. (1982 a). Structure et propriétés physicochimique Minéralogiedes argiles, 2éme Edition, Masson, 184p.
- Canakci, M.**, Gerpen, J. V., (1999). Biodiesel Production via Acid Catalysis. *J. of American Society of Agricultural Engineers (ASAE)*; 42: 1203-1210.

- Carretero, M.I.**, (2002). Clay minerals and their beneficial effects upon human health. *Applied Clay Science*, 21, 155-163.
- Carriazo, J.**, Guélou, E., Brault, J., (2005). Catalytic wet peroxide oxidation of phenol by pillared clays containing Al-Ce-Fe. *Journal of Water Reserch*, 39, 3891-3899.
- Carriazo J. G**, Marti´nez L. M, Odriozola J.A, Moreno S, Molina R.,(2007). Centeno M. A. Gold supported on Fe, Ce, and Al pillared bentonites for CO oxidation reaction. *Appl. Catal., B* 72 : 157–165.
- Castillo, D. H.L.**, Grange, P., (1993). Preparation and catalytic activity of titanium pillared montmorillonite. *Applied Catalysis A*.103:23-34.
- Caudo,S.**, Senti, G., Genovese,C., Perathoner,S., (2007). Copper- and iron-pillared clay catalyst for the WHPCO of model and real wastewater streams from olive oil milling production. *Applied Catalyst B: Enviromental*, 70 p 437-446.
- Chatterjee, A.**, Iwasaki, T., Ebina, T., Miyamoto, A., (1999). A DFT study on clay–cation–water interaction in montmorillonite and beidellite. *ComputationalMaterials Science*, 14, 119–124.
- Chitra, P.**, Venkatachalam, P., Sampathrajan, A., (2005). Optimization of experimental conditions for biodiesel production from alkali-catalyzed transesterification of jatropa curcus oil, *Energy for sustainable development*, 9(3):13-18
- Choi, Y. S.** et Cho, J. H., (1996). Color removal dyes from wastewater using vermiculite, *Environ. Technol.*, 17, 1169-1180.
- Chou Chang, F.R.**, Skipper, N. T.,Sposito, G.,(1995). Computer Simulation of Interlayer Molecular Structure in SodiumMontmorillonite Hydrates”, *Langmuir*, 11 (7), pp 2734–2741.
- Christie, W.W.**, (2003). Lipid analysis. Isolation, separation, identification and structural analysis of lipids. *Bridgwater: The Oily Press*.
- Clark, W. M.**, Medeiros, N.J., Boyd, D.J., Snell, J.R., (2013). Biodiesel transesterification kinetics monitored by pH measurement, *Bioresource Technology*, pp 1-4.
- Coronado, C.R.**, João Andrade de Carvalho, Jr., José Luz, S., (2008). Biodiesel CO2 emissions: A comparison with the main fuels in the Brazilian market, *Vol. 90 (2)*, pp.204
- Cristina Da Cruz**, 1re générale - enseignement de spécialité. Constitution et transformation de la matière, Dossier 5 utilisation de la spectroscopie I.R.
- Darnoko D.** and Cheryan M., 2000. Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor. *Journal of the American OilChemists' Society* ; 77(12), 1263-1267.
- Définitions lexicographiques**, ([http:// www. cnrtl. fr/ lexicographie/ carburant](http://www.cnrtl.fr/lexicographie/carburant)) et étymologiques ([http:// www. cnrtl. fr/ etymologie/ carburant](http://www.cnrtl.fr/etymologie/carburant)) de « carburant » du CNRTL.
- Demirbas, A.**, (2005). *Progress in Energy and Combustion Science*, 31: p. 466-487

Demirbas, A., (2009). *Energy Conversion and Management*, 50 : p. 14-34.

Demirbas, A., (2008). *Biodiesel ; A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines*, Engineering & Materials Science, Springer-Verlag (London), 140 pages.

De Oliveira, J.S.; Leite, P.M.; De Souza, L.B.; Mello, V.M.; Silva, E.C.; Rubim, J.C.; Meneghetti, S.M.P.; Suarez, P.A.Z.(2009). Characteristics and composition of *Jatropha gossypifolia* and *Jatropha curcas* L. oils and application for biodiesel production. *Biomass Bioenergy* , 33, 449–453.

Di Serio, M., Cozzolino, M., Tesser, R. & Patrono, P., (2006). Vanadyl phosphate catalysts in biodiesel production , *Applied Catalysis A General* ; 320:1-7

Dossin, T.F., Reyniers, M.F., Berger, R.J., Bryan, M., (2006). Simulation of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification for fine-chemical and biodiesel industrial production, *Applied Catalysis B Environmental* 67(1):136-148.

Dorado, M.P., Ballesteros E., Mittelbach M. and López F.J., 2004. Kinetic Parameters Affecting the Alkali-Catalyzed Transesterification Process of Used Olive Oil. *Energy & Fuels* ; 18(5), 1457-1462.

Douard, F., (2012). Du biodiesel à partir de viscères de poissons, *Bioenergie international*, le magazine de bioenergie et la biomasse.

Endo, T., Mortland, M. M., (1980). *Clay and clay Miner*, 28, 105.

Farfan-Torres, E.M., Sham, E., Grange, P., (1992). Pillared clays: Preparation and characterization of zirconium pillared montmorillonite. *Catalysis Today* 15:515-526.

Fazal, M.A., Hassib, A., Masiuki, H.H., (2011). Biodiesel étude de faisabilité: Une évaluation de la compatibilité des matériaux; la performance; émission et la durabilité du moteur. *Avis aux énergies renouvelables et l'énergie durable.* , 15, 1314-1324

Freedman, B., Pryde, E. H., et Mounts., T. L., (1984). Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils, *Journal of the American Oil Chemists Society* volume 61, p1638–1643

Freedman, B., Butterfield, R.O. and Pryde, E.H., (1986). Transesterification Kinetics of Soybean Oil, *64*:1375–1380

Fripiat, J. J., Chaussion, J. et Jelli, A. (1971), *Chimie physique des phénomènes de surfaces*. Application aux oxydes et aux silicates, Ed Masson et Cie.

Fripiat, J. J., Servais A. et Leonard, A., (1962), Etude de l'adsorption des amines par la montmorillonite, *Bull. Soc. Chim. France*, 617-644.

Fukuda, H., Kondo, A., Noda H, (2001). Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 92(5): 405-416

Futura-Sciences, <https://www.futura-sciences.com/planete/definitions/energie-renouvelable-biocarburant-premiere-generation-6683>

Futura-Sciences, <http://www.futura>

Sciences.com/magazines/environnement/infos/dico/d/energie-renouvelable-biocarburant-deuxieme-generation-6685/

Gao, H., Zhao, B.Z., (2014). Fe-Ni-Al pillared montmorillonite as a heterogeneous catalyst for the Catalytic Wet Peroxide Oxidation degradation of Orange Acid II: Preparation condition and properties study. *Microporous and Mesoporous Materials* 196, 208-215

Gonzalez, F., Pesquera, C., Benito, I., Herrero, E., Poncelet, G., Casuscelli, S., (1999). Pillared clays: catalytic evaluation in heavy oil cracking using a microactivity test, *Applied catalysis A*; 181:71-76.

Guo, F., Peng, Z.G., Dai, J.Y., Xiu, Z.L. (2010) Calcined sodium silicate as solid base catalyst for biodiesel production. *Fuel Processing Technology*, Vol. 91, No.33, pp.322-328.

Gavrilescua, M., Chisti, Y., (2005). *Biotechnology Advances*, 23: p. 471-499.

Geolart, F., (1991). these de doctorat, Université de Montpellier, 1991

Giese, R.F., (1973). Orientation de l'hydroxyle dans la pyrophyllite, *Nature Physical Science* 241, 151.

Giese, R. F. et Carel J. Van Oss, (2019). Propriétés colloïdales et de surface des argiles et des minéraux associés, vol 105, 312 Pages

Giroud, J. P., Bottero, A., (1972). Influence des propriétés physico-chimiques des argiles monominérales sur leur comportement mécanique, Université de Grenoble, 105-108 A.

Guillaume, D., (2002). Etude expérimentale du système fer-smectite en solution à 80 et 300°C, Université Henri Poincaré Nancy 1 Faculté des Sciences. U.F.R.S.T.M.P. Ecole Doctorale RP2E Ressources, Produits, Procédés et Environnement, UMR-G2R Géologie et Gestion des Ressources minérales et énergétiques, Nancy, 1 pages

Guiu, G., Gill, A., Montes, M., Grange, P., (1997). Tantalum-pillared montmorillonite : I. Synthesis and physicochemical characterization. *Journal of Catalysis* 168: 450-462.

Gunvachai, K., Hassan, M.G., Shama, G., Hellgardt, K., (2007). A New Solubility Model to Describe Biodiesel Formation Kinetics, *Process Safety and Environmental Protection* 85(5):383-389

Harari, A. et Noël Baffier (2015). Des symétries aux propriétés : 4 – les systèmes Monoclinique et triclinique. *Fondation de la Maison de la chimie*.

Hueckel, T., (2005). Chimie-mécanique des géomatériaux, *Revue Européenne de Génie Civil*, vol. 5-6, 689-711

Isa K. M., Brent H. S., (2006). Conversion of oils and fats using advanced mesoporous heterogeneous catalysts, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Volume 83, Issue 2, pp 79–91.

Israelachvili, J., (1991). Forces intermoléculaires et de surface. London Academic Press, 450 pages.

- Israelachvili, J.**, (2011). Révisions des forces intermoléculaires et de surface, 3^{ème} édition.
- Jolivet, J-P.**, (1994). De la solution à l'oxyde : Condensation des cations en solution aqueuse, chimie de surface des oxydes, Savoirs actuels, Inter. Editions/CNRS, Edition Paris, p 68-111.
- Jitputti, J., Kitiyanan, P., Rangsunvigit, P., Bunyakiat, K., Attanatho, L., et Jenvanitpanjakul, P.**, (2006). Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts". *Chemical Eng. J.*, 116, pp. 61-66
- Karahs, T.**, (1991), Quelques résultats théoriques et expérimentaux de gonflement anisotrope des argiles, *journal physique*, p 717-738.
- Kateb, L.** (2004). Production des époxydes à partir des alcènes en utilisant un support d'argile. Mémoire de magister. Université d'ouargla, 71 pages.
- Karichoff S. W.**, Brown, D. S., et Scott T. A. (1979). Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments, *Water Res.*, 13, 241-250
- Kaufholda, S.**, Dahrmanb, R., Uferc, K., et Meyer, F.M., (2002). *Applied Clay Science* 22, 145-151.
- Key World Energy Statistics**, (2014). Production d'énergie dans le monde http://www.connaissance_des_energies.org/fiche-pedagogique/chiffres-cles-production-d-energie
- Khalaf, H.**, Bouras, O., & Perrichon, V., (1997). Synthesis and characterisation of Alpillared and cationic surfactant modified Algerian bentonite, *Microporous Mater.*, 8, 141-150.
- Khemthong, P.**, Luadthong, C., Nualpaeng, W., Changsuwan, P., (2012). Industrial eggshell wastes as the heterogeneous catalysts for microwave-assisted biodiesel production, *Catalysis Today* 190(1):112–116
- Klopfenstein, W.E.**, (1985). Effect of molecular weights of fatty acid esters on cetane numbers as diesel fuels, *JAOCS*, 1985. **62**(6): p. 1029-1031.
- Krisnangkura, K.** (1986). A simple method for estimation of cetane index of vegetable oil ethyl esters. *J. American Oil Chem. Soc.*, **63**, 552–553.
- Kusdiana, D.**, et Saka S., (2001), Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. *Fuel*, 80, pp. 693-698.
- Labeckas, G.**, Slavinskas, S., (2009). Comparative performance of direct injection diesel engine operating on ethanol, petrol and rapeseed oil blends, *Energy Conversion and Management* 50(3):792-801
- Lebek, J.** et Wardyslaw, W. (1996), Adsorption of some textiles dyes on post vanillin lignin during its precipitation, *Cell. Chem. Technol.*, 30, 213-221.
- Lahav, N.**, Shani U. & Shabtai J., (1978). Cross-linked smectites I. Synthesis and properties of hydroxy-aluminum montmorillonite, *Clays Clay Miner.*, 26, 107-115.
- Latieule, S.**, (2015). Petrobras produit du biodiesel à partir de poisson, le magazine de matière première et de de ingrédients renouvelable .Formule verte.com.

- Lautrin D.**, (1989). Utilisation pratique des paramètres dérivés de l'essai au bleu de méthylène dans les projets, de génie civil, Bull de liaison du Laboratoire de Ponts et Chaussées, Paris, 29–44.
- Lenarda, M., Storaro .L, Pellegrini G , Piovesan L, Ganzerla R.**, (1999). Solid acid catalyst from clays. Part 3: benzene alkylation with ethylene catalyzed by aluminum and aluminum gallium pillared bentonites. *Journal of Molecular Catalysis A :Chemical* 145:237-244.
- Liu X.**, H. Hea, Y. Wang, S. Zhua, and X. Piao, (2008), “Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst”. *Fuel*, 87, pp. 216-221.
- Liu, X.J.**, Piao, X.G., Wang, Y.J., Zhu, S.L., He, H.Y. (2008) Calcium methoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel with methanol. *Fuel*, Vol.87, pp.1076-1082.
- Liu X.J.**, Piao X.L., Wang Y.J. and Zhu S.L., (2008). Liquid-Liquid Equilibrium for Systems of (Fatty Acid Ethyl Esters + Ethanol + Soybean Oil and Fatty Acid Ethyl Esters + Ethanol + Glycerol). *Journal of Chemical and Engineering Data*; 53(2), 359-362.
- López, D.E.**, Goodwin Jr., J.G., Bruce, D.A., (2008). Furuta, S., Esterification and transesterification using modified zirconia catalysts. *Applied Catalysis*, 339:76-83,
- Lotero, E.**, Liu, Y., Lopez, D.E., Goodwin, J.G., Bruce, D.A., Suwannakarn, K., (2005). Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 14, 5353-5363
- Luckham, P.F.**, Rossi, P.F., (1999). Les propriétés colloïdales et rhéologiques de la suspension de bentonite. *Adv. Colloid Interfac. Science*, 82, p 43-99.
- Maa F**, Hannab M.A. Review of Biodiesel production. *Bioresour. Technol* 1999; 70: 1-15
- Madsen, F.T.**, (1998). Clay mineralogical investigation related to nuclear waste disposal, *Clay Miner*, 33:109-129
- Mantin I.**, Glaeser R. (1960). Fixation des ions cobaltihexamine par les montmorillonites acides, *Bull Gr. Fr. Argiles*, 12, 83-88.
- Mcbride, M. B.**, Pinnavaia, J. J. & Mortland, M. M., (1977), Adsorption of aromatic molecules by clays in aqueous suspension, *Adv. Environ. Sci. Technol.*, 8, 145-15.
- Mesbahi, D.**, (2012). La transestérification hétérogène de l'huile de tournesol sous alumine : Production du biodiesel EEHV. Mémoire de Magister, 90 p.
- Mojović, Z.**, Banković, P., Milutinović-Nikolić, A., Nedić, B., Jovanović, D., (2010). Co-aluminosilicate based electrodes, *Appl. Clay Sci*;48: 179–184
- Morel**, (1957). Observations sur la capacité d'échange et les phénomènes d'échange dans les argiles. *Bull Gr. Fr. Argiles*, 12, 3-8.
- Mukamel, S.**, (2000). Multidimensional Femtosecond Correlation Spectroscopies of Electronic and Vibrational Excitations, *Annual Review of Physics and Chemistry*, vol. 51, p. 691

- Norme ASTM D6751-12**, (2003) .Spécification standard pour carburant biodiesel Blend Stock (B100) pour combustibles de distillat moyen, ASTM International, West Conshohocken, PA, DOI: 10.1520/C0033-03, astm.org.
- Occelli, M. L. & Tindwa R. M.**, (1983). Physicochemical properties of montmorillonite interlayered with cationic oxyaluminum pillars, *Clays Clay Miner.*, 31, 22-28.
- OCDE/FAO**, (2015). Perspectives agricoles de l'OCDE et de la FAO, Statistiques agricoles de l'OCDE (base de données), <http://dx.doi.org/10.1787/888933233070>
- Orsini L, Remy JC.**, (1976). Utilisation du chlorure decobalthexammine pour la détermination simultanée de la capacité d'échange et des bases échangeables des sols. *Sci Sol* 4, 269-275Q
- Pagliari, M., Rossi, M.**, 52008). Published by The Royal Society of Chemistry
- Lahodny, S., Khalaf, H.**, (1994), Some considerations of the influence of source clay material and synthesis conditions of the properties of Al-pillared clays, *Appl. Clay Sci.*, 8, 405-415
- Marchetti, J.M., Miguel, V.U., Errazu.**, (2007). Possible methods for biodiesel production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11(6):1300-1311
- Meneghetti, S. M. P., Meneghetti, M. R., Wolf, C. R., Silva, E. C., Lima, G. E. S., Coimbra, A., Soletti, J. I. and Carvalho, H. V.**, (2006), "Ethanolysis of castor and cottonseed oil: A systematic study using classical catalysts. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 83, pp. 819- 822
- McDonnel K.**, 1999, Results of engine and vehicle test ing of semi-refined rapeseed oil, 10th International rapeseed congress, Canberra, Australie, 4 p.
- Meher, L.C. , VidyaSagar,D., Naik, S.N.**, (2006) .Technical aspects of biodiesel production by transesterification , *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10 , p. 248
- Mojovic, Z., Bankovic,P.**, (2010). Co-aluminosilicate based electrodes, *Applied Clay Science* 179-184.
- Mojovich, Z.,Bankovic, P., Milutinovic-Nikolic, A., Dostanic, J.,N.Jovic-Jovicic,Jovanovic, D.**, (2009). Al,Cu-pillared clays as catalysts in environmental protection.*Chemical Engineering Journal* 154; 145-155.
- Montarges, E.P.**, (1998).Removing of organic toxicants from water by Al13-pluronic modified clay Article, *Applied Clay Science* 13(3):165-185.
- Marchetti, J.M., V.U. Miguel, V.U.,A.F. Errazu, A.F.**, (2007).Possible methods for biodiesel production ,*Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(6):1300-1311
- Marjanovic A.V., Stamenkovic O.S., Todorovic Z.B., Lazic M.L. and Veljkovic V.B.**, 2010. Kinetics of the base-catalyzed sunflower oil ethanolysis. *Fuel*; 89(3), 665-671
- Narvaez, P.C., Rincon, S. M. and Sanchez, F.J.**, (2007). Kinetics of palm oil methanolysis, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 84, pp. 971-977.
- Noureddini, H and Zhu D.**, 1997. Kinetics of transesterification of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*; 74(11), 1457-1463.

- Okoye, I.P.**, Obi, C., and Maduakolam, A.I., (2012). The preparation and application of environmentally benign titanium pillared clay catalyst for esterification of ethanol and acetic acid, *American Chemical Science Journal*, 2(2):45-59.
- Pagliari, M.**, Rossi, M., (2008). *The Future of Glycerol: Edition 2*, Published by The Royal Society of Chemistry, 2008.
- Pinnavaia, T.J.**, R.Raythatha, R., Lee, J.G.S., Halloran, L.J., et Hoffman, J.F., (1979). Structure and chemistry of bis(cyclopentadienyl)-ML_n complexes, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 689.
- Pollastro, R.M.**, Güven, H., Low, P. F., Mitchell, J. K., Sposito, G., van Olphen, H., (1992). *Interface argile-eau et ses implications rhéologiques*, Clay Minerals Society, Vol. 4
- Poré, J.**, (1960). *Oléagineux*, 15^{ème} année, (3): p. 165-172
- Plumelle, C.**, (2002). *Géotechnique*, B6 Chapitre 1 CNAM, Paris.
- "Biodiesel Basics - Biodiesel.org". biodiesel.org. 2012.*
- Rachini, A.**, (2007). *Nanocomposites argiles-photopolymères : préparation, caractérisation et applications*. Thèse de doctorat, Université de Haute Alsace, Mulhouse, France, 210 pages.
- Ranganathan S.V.**, Narasimhan, S.L., Muthukumaret, K., (2008). An overview of enzymatic production of biodiesel, *Bioresour. Technol.*, 99 (2008), pp. 3975-3981
- Reinholdt, M.**, (2001). *Synthèse en milieu fluoré et caractérisation de Phyllosilicates de type Montmorillonite. Etude Structurale par Spectroscopies*.
- Rich C. I.**, Shen M. J., (1962). Aluminum fixation in montmorillonite, *SoilSci. Soc. Am. Proc.*, 26, 33-36.
- Romain, R.**, (2011). *Transestérification éthanolique d'huile végétale dans des microréacteurs : transposition du batch au continu*, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 262 pages
- Rondreux, V.**, (2014). *Dr Pétrole et Mr Carbone*, J of Energies.
- Ross, C.S.** and Hendricks, S.B., (1945). Minerals of the Montmorillonite group. *U.S. Geol. Surv, Prof. Pap.*, 205-B, 79p.
- Rubio-Caballero, J.M.**, Santamaría-González, J., Moreno-Tost, R., Jiménez-López, A., Maireles-Torres, P. (2009) Calcium zincate as precursor of active catalysts for biodiesel production under mild conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.91, pp.339-346.
- Shu, H. T.**, Li, D., Scala, A. A. et Yi, Y.M., (1997). Adsorption of small organic pollutants from aqueous streams by aluminosilicate-based microporous materials, *Separ. Purif. Technol.*, 11, 27-36.
- Shu, Q.**, Yang, B., Yuan, H., Qing, S. & Zhu, G. (2007). Synthesis of biodiesel from soybean oil and methanol catalyzed by zeolite beta modified with La³⁺, *Catalysis Communications*, Vol. 8, p.p. 2159-2165

- Sia Partners**, (2015). Perspectives pour les biocarburants de 3ème génération, Energie et Environnement.
- Song, E. S.**, Lim, J. W., Lee, H. S., Lee, Y. W., (2008). Transesterification of RBD palm oil using supercritical methanol”, *J. Supercrit. Fluids*, 44, 356-363.
- Spolaore, P.**, Joannis-Cassan, C., Duran, E., Isambert, A., (2006). *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 101(2): p. 87-96.
- Sprules, F.J.**, price, D., (1950). Production of fatty esters , US patent 2: p. 366-494.
- Srivastava, A.**, (2000). Prasad, R., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4: p.111-133.
- Sridharan, R.**, Mathai, I.M., (1974) .Transesterification Reactions, *J. Sci.. Ind. Res.*, 33: p. 178-187
- Stamenkovic, O. S**, Todorovic Z.B, Lazic M.L, Veljkovic V.B, Skala D.U., (2008). Kinetics of Sunflower Methanolysis at Low Temperatures. *Bioresour. Technol*, 99: 1131-1140.
- Strete, J.**, (1979). *Clay and clay minerals*, 34,658-664.
- Sun, H.**, Hu, K., Lou, H., Zheng, X.M. (2008) Biodiesel production from transesterification of rapeseed oil using KF/Eu₂O₃ as a catalyst, *Energy Fuels*, Vol.22, No.4, pp.2756-2760.
- Suppes, G.J.**, Dasari, M.A., Duskocil, E.J., Mankidy, P.J. and Goff, M.J., (2004). Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. *Applied Catalysis A: General*; 257(2), 213-223.
- Tireli, A.**,Guimaraes, IR., JCS.Terra, JCS., Guerreiro, MC. (2015). Fenton-like processes and adsorption using iron oxide-pillared by with magnetic properties for compound mitigation. *Enviromental science Pollution Research* 22, p 870-881.
- Touret, O.**, (1988). Structure des argiles hydratées thermodynamique de déshydratation et de la copmaction des smectites. Thèse de doctorat. Université de Strasbourg.
- Tshizanga, N.**, Aransiola, E.F., Oyekola, O., (2017). Optimisation of biodiesel production from waste vegetable oil and eggshell ash, *South African Journal of Chemical Engineering*, Volume 23, Pages 145-156
- Vaccari, A.**, (1999). Procédé de préparation d'argiles pontées, *journal of Applied clay science*, 14, 161-198.
- Vaitilingom, G.**, (2013). Utilisation des biocarburants dans les moteurs à allumage par compression , Belém, école de combustion
- Van Harmelen T**, Oonk H (2006) Microalgaebiofixationprocesses: applications et potential contributions to greenhousegas mitigation options. Apeldoorn, TNO BuiltEnvironmentGeosciences
- Vicente, G.**, Coteron, A., Martinez, M., (1998). Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production, *Industrial crops and products*, Vol.8, Pages 29-35.

- Vyas, A.P.**, Subrahmanyam, N., Patel, P.A.(2009) Production of biodiesel through transesterification of Jatropha oil using KNO_3/Al_2O_3 solid catalyst. *Fuel*, Vol.88, No.4, pp. 625-628.
- Wei, X.**, You-Chun Z., Bao-An, S., Xia Shi1, Jun Wang, Shi-Tao Yin, De-Yu Hu, LinHong Jin, Song Yang, (2009). Synthesis of biodiesel from *Jatropha curcas* L. seed oil using artificial zeolites loaded with CH_3COOK as a heterogeneous catalyst . *Natural Science*, 1, pp. 55-62
- Wibulswas, R.**, White, D.A., Rauliu, R., (1999). Adsorption of phenolic compounds from water by surfactant-modified pillared clays .*J. Process Environ Pro*, 77(B2), 88-92.
- Wikipedia:** <http://www.mineraly.sk>, permission details on sk : Wikipedia: Zdroje/mineraly
- Winfried, R.**, Roland, M.P., Alexander, D., Jurgen, L. K., (2008). Usability of food industry waste oils as fuel for diesel engines, *Journal of Environmental Management*, 86:427-434.
- Yahiaoui, F.**, Benrachedi, K., Lahouel, N.,(2012). Contribution à l'étude de la production d'un biocarburant à partir de la boue des stations d'épuration des eaux usées, *Revue des Energies Renouvelables SIENR'12 Ghardaïa* 229 – 232
- Zeng, H.**, Liao, K., Deng, X., Jiang, H., Zhang, F., (2009). Characterization of the lipase immobilized on Mg-Al hydrocalcite for biodiesel, *Process biochemistry*, 44, 791-798.
- Zheng, S.**, Kates, M., Dube, M.A. and McLean, D.D., (2006). Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil, *Biomass & Bioenergy*, 30, 267-272, Jan.2006.
- Zhou W., S. K.** Konar, and D.G.B. Boocock, (2003), "Ethyl esters from the single-phase base-catalyzed ethanolysis of vegetable oils". *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 80, PP. 367-371.
- Zhou W.** and D.G.B. Boocock, (2006). Phase distributions of alcohol, glycerol, and catalyst in the transesterification of soybean oil." *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 83, pp. 1047 -1052
- Zhu, H.**, Wu,Z., Yuanxiong, C., Zhang, P., (2006). Preparation of Biodiesel Catalyzed by Solid Super Base of Calcium Oxide and Its Refining Process, *Chinese Journal of Catalysis*, 27(5):391-396
- Zuo, S.**, Zhou, R., Qi, C., (2011). Synthesis and characterisation of aluminum and Al/REE pillared clays and supported palladium catalyst for oxidation.

المخلص:

الهدف من هذه الأطروحة هو دراسة إنتاج الديزل الحيوي من خلال تحويل زيت الخروع مع محفز طبيعي (الطين). تم تحضير سلسلة من المحفزات المولفة من طين جزائري مع تشريبه بالمعادن الانتقالية. قمنا بإعداد نوعين من المحفزات: الأولى مزجناها بمعدن واحد (Fe, Al) و الثانية باستعمال معدنين مركبين (Al-C, Al, Ni). لمعرفة الخصائص السطحية و المورفولوجية للمحفزات قمنا بالاستعانة بعدة تقنيات للتحليل الكيميائي (SEM : EDS), الأشعة السينية XRD, التحليل بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) بالإضافة إلى قياس المساحة عن طريق (BET). التلقيح بالمعادن أدى إلى زيادة المساحة الفعالة وصولاً إلى 205 م²/غ (MMT-Al-Co) مع وجود ثغرات فعالة. أدت دراسة العوامل المؤثرة على عملية تحويل الزيت إلى ديزل حيوي لاستخراج (كتلة المحفز المناسبة 7,5%, نسبة كحول / زيت : 1/15, درجة الحرارة 250 °) و الوصول إلى معدل إنتاج إستر بنسبة 98%. أدت دراسة حركية التفاعل إلى كونه من الدرجة الأولى. الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للديزل الحيوي تشبه إلى حد كبير الخصائص الموجودة في الديزل المستخرج من البترول.

الكلمات المفتاحية: الطين المحفز, زيت الخروع, الإيثانول, الأستر التبادلية.

Abstract

Bentonite clay from Maghnia (Algeria), very rich in montmorillonite (~ 90 %) purified and intercalated with pillars Al₂O₃, Al₂O₃-NiO and Al₂O₃-CoO, was applied as catalyst for the conversion of a mixture of castor oil-ethanol to biodiesel. For the characterization of the catalysts, several physico-chemical analysis techniques are used (SEM-EDS, XRD and FTIR). The pillared clay with Al₂O₃-CoO (10%) led to 98% ester conversion. The highest yield of biodiesel production was obtained at 1/15 molar ratio of oil/ethanol, a temperature of 250 °C and 7.5 wt% of catalyst. This behaviour was ascribed to a synergetic effect of the largest surface area developed in the clay and the highest catalytic activity of cobalt in basic medium. The catalysts re-usability experiments revealed that the pillared clays were safely re-used three times without losing their original catalytic effectiveness. The kinetics calculations demonstrated that the transesterification of castor oil in an excess of alcohol using the pillared clay as catalyst followed a pseudo first order kinetics. The biodiesel produced exhibited comparable fuel properties as those of classical fossil diesel.

Keywords: bentonite, pillared clays, castor oil, ethanol, transesterification, biodiesel.

Résumé:

Au cours de l'étude présentée, nous nous sommes consacrés à l'étude de la synthèse de biodiesel par la transesterification d'huile de ricin. Une série de catalyseurs inorgano-montmorillonites est préparée par intercalation d'une montmorillonite algérienne par des métaux de transition; deux systèmes sont préparés. Le premier est composé de métaux simple (MMT-Al et MMT-Fe) par contre le deuxième système est obtenu par l'imprégnation de plusieurs métaux (MMT-Al-Ni et MMT-Al-Co). Pour la caractérisation des catalyseurs, nous avons eu recours à un certain nombre de techniques physico-chimiques d'analyses permettant la connaissance de la morphologie, des propriétés de surface et du cœur des solides catalytiques telles que: l'analyse chimique élémentaire par MEB-EDS, la mesure de la surface spécifique des catalyseurs par la méthode BET, la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier. On a obtenus des solides avec une grande surface spécifique (205m²/g de la MMT-Al-Co) avec l'évolution de la distance basale des matériaux à travers l'intercalation des métaux. L'étude des paramètres révèle un rapport molaire H/A =1/15, une masse de catalyseur =7.5% et une température =250°C pour atteindre un rendement de 98% en ester. La plus grande réactivité(98.5%) est atteinte avec le MMT-Al-Co. l'étude cinétique nous avons montré que la réaction est considérée du premier ordre dans un excès d'alcool. Les propriétés physicochimiques du biodiesel sont très proches du diesel fossile utilisé dans les moteurs diesel. Un bon indice de cétane a été obtenu avec un point d'écoulement sécurisé.

Mots clés: bentonite, argile pontée, l'huile de ricin, éthanol, transesterification, biodiesel.

Auteur : Radjaa EL AHMAR Faculté des Sciences Exactes. Université Djillali Liabes – Sidi Bel Abbes – 22000, Algérie.dz. Email : rajaelahmar@gmail.com.