

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République algérienne démocratique et populaire  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
جامعة عين تموشنت بلحاج بوشعيب  
Université –Ain Temouchent- Belhadj Bouchaib  
Faculté des Sciences et de Technologie  
Département de Génie Mécanique



Projet de Fin d'Etudes  
Pour l'obtention du diplôme de Master en :  
Domaine : Sciences et Technologies  
Filière : Génie des procédés  
Spécialité : Génie des procédés des matériaux  
Thème

## **Synthèse et caractérisation du biodiesel à partir des matériaux argileux**

**Présenté Par :**

- 1) Melle YEBBAL Meriem.
- 2) Melle MOUSSI Asma.

**Devant le jury composé de :**

Pr Nehari Driss	Professeur	UAT.B.B (Ain Temouchent)	Président
Dr Belkhadem Fatima	M C B	UAT.B.B (Ain Temouchent )	Examinatrice
Pr Bachir Cherifa	Professeur	UAT.B.B (Ain Temouchent )	Encadrante
Dr Draï Ikram	Enseignante-V	UAT.B.B (Ain Temouchent )	CoEncadrante

*Année Universitaire 2022/2023*

# REMERCIEMENTS

*Ce travail a été effectué au laboratoire de génie des procédés à l'Université BELHADJ BOUCHAIB d'Ain- Temouchent.*

*Nous tenons tout d'abord à remercier dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce travail*

*Premièrement, nous voudrions présenter nos remerciements à notre encadrante **Mme. BACHIR Cherifa**, Professeur à l'Université Belhadj Bouchaib Ain Témouchent. Nous voudrions également lui témoigner notre gratitude pour ses précieux conseils et sa rigueur afin de mener notre travail.*

*Nous exprimons notre parfaite gratitude à **Melle. DRAI Ikram**, Enseignante-Vacataire à l'UAT.B.B, qui nous a accompagné dans notre recherche, nous vous remercions pour votre gentillesse, votre aide précieuse, votre patience et vos précieux conseils.*

*Nous remercions très chaleureusement **Mr Nehari Driss**, Professeur à l'Université Belhadj Bouchaib Ain Témouchent, qui nous a fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.*

*Nos vifs remerciements à **Mme Belkhadem Fatima**, Maître de conférences à l'UAT.B.B, qui nous a fait également l'honneur d'examiner notre travail. Nous adressons nos sincères remerciements à l'équipe de laboratoire de chimie à l'UAT.B.B, pour l'aide précieuse lors de la réalisation de ce travail.*

*Enfin, nous remercions également tous nos familles et amis, qui nous ont toujours encouragés et toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin au cours de la réalisation de ce mémoire.*

# DEDICACES

*A Ma très chère mère*

*Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point te remercier  
Comme il se doit. Ton affection me couvre, ta bienveillance me  
Guide et ta présence à mes cotes a toujours été ma source de force  
Pour affronter les différents obstacles.*

*A Mon très cher père*

*Tu as été toujours à mes cotes pour me soutenir et m'encourager  
Que ce travail traduit ma gratitude et mon affection.*

*A La mémoire de ma chère grand-mère*

*A Ma très chère et jolie sœur Amina et mon petit mignon frère Mohammed*

*A tous les membres de la famille et mes amis Puisse dieu vous Donne sante,  
Bonheur, courage et surtout réussite*

**MERIEM**

# DEDICACES

*C'est avec profonde gratitude et sincères mots,  
que nous dédions ce modeste travail de fin d'étude à  
nos chers parents, qui ont sacrifiée leur vie pour  
notre réussite et nous ont éclairé le chemin par  
leurs conseils judicieux.*

*Nous espérons qu'un jour  
nous pourrons leurs rendre un peu de ce qu'ils ont  
fait pour nous, que dieu leur prête bonheur et longue vie.*

*Nous dédions aussi ce travail à la mémoire de mon cher grand père*

*Mes frères et sœurs, ma famille, mes amis,  
tous mes professeurs qui nous ont enseigner  
et a tous ceux qui nous sont chers*

**ASMA**

## Résumé

Cette étude rend dans le cadre de la production du biodiesel, synthétisé par transestérification de l'huile d'olive algérienne, en présence de catalyseur homogène (acide) et hétérogène (argile illite). Dans ce contexte, nous avons mis en œuvre l'application de plusieurs techniques à savoir : la spectroscopie IRTF et la DRX, faisant appel aux caractérisations physicochimiques des biodiesels formés.

L'argile utilisée présente majoritairement le minéral illitique associée à des impuretés tel que le quartz.

Les résultats de la spectroscopie IRTF des esters ont prouvés que les deux biodiesels sont identiques et présentent les mêmes groupements structuraux. Les propriétés physicochimiques des deux biodiesels, quant à eux, se situent bien dans les normes internationales. En outre, le rendement du biodiesel synthétisé par l'argile est supérieur à celui synthétisé par l'acide. Enfin, l'utilisation des argiles comme des catalyseurs hétérogènes pour la synthèse du biodiesel est beaucoup meilleure que les acides, étant donné leur abondance naturelle dans le sol algérien.

**Mots clés :** Biodiesel, transestérification, catalyseur hétérogène, catalyseur homogène, huile d'olive, illite.

## Abstract:

This study focuses on the production of biodiesel, synthesized by transesterification of olive oil as vegetable oil, using homogeneous (acid) and heterogeneous (illite clay) catalysts.

Firstly, the clay has been characterised by XRD and IRTF techniques. Furthermore, the structural properties of the synthesized biodiesels were investigated by FTIR spectroscopy as well as by physicochemical characterization.

The results obtained by XRD show that the clay contains mainly illite minerals and impurities such as quartz. Results from FT-IR characterization proved that both biodiesels exhibit the same structural groups. Moreover, the physicochemical properties of both biodiesels are in agreement with the international norms. In addition, the yield of clay-synthesized biodiesel is higher than that of that of acid-synthesized biodiesel.

Finally, the use of clays as heterogeneous catalysts for biodiesel synthesis is much better than acids, as natural and low-cost material.

**Key words:** Biodiesel, transesterification, heterogeneous catalyst, homogenous catalyst, olive oil, illite.

## ملخص:

تتعلق هذه الدراسة بإنتاج وقود الديزل الحيوي ، المُصنَّع عن طريق الأسترة التبادلية لزيت الزيتون الجزائري ، في وجود محفز متجانس (حامض) وغير متجانس (طين إيليت). في هذا السياق ، قمنا بتطبيق عدة تقنيات ، وهي: مطيافية IRTF و XRD ، باستخدام الخصائص الفيزيائية والكيميائية للديزل الحيوي المتكون.

ينكون طين (إيليت) المستخدم بشكل أساسي من المعدن اللامع المرتبط بالشوائب مثل: الكوارتز.

أثبتت نتائج التحليل الطيفي FTIR للإسترات أن الديزل الحيويين متطابقان ويمثلان نفس المجموعات الهيكلية. وفي الوقت نفسه ، فإن الخواص الفيزيائية والكيميائية للنوعين من الديزل الحيوي تتوافق مع المعايير الدولية. بالإضافة إلى ذلك ، فإن محصول وقود الديزل الحيوي المُصنَّع بواسطة الطين يكون أعلى من الناتج الذي يتم تصنيعه بواسطة الحمض.

أخيرًا ، يعد استخدام الطين كمحفزات غير متجانسة لتصنيع وقود الديزل الحيوي أفضل بكثير من الأحماض ، نظرًا لوفرته الطبيعية في التربة الجزائرية.

**الكلمات المفتاحية:** وقود الديزل الحيوي ، أسترة تبادلية ، محفز غير متجانس ، محفز متجانس ، زيت زيتون ، إيليت.

# Sommaire

REMERCIEMENT

DEDICACES

RESUME

ABSTRACT

ملخص

LISTES DE ABREVIATIONS

LISTES DE FIGURES

LISTES DE TABLEAUX

## Table des matières

Introduction générale..... 1

### *Chapitre 1:*

### *Notions et généralités*

<b>Introduction</b> .....	4
<b>I.1. Biodiesel</b> .....	5
I.1.1. Définition .....	5
I.1.2. Matières premières utilisées dans la production du biodiesel .....	5
I.1.3.1 <i>Viscosité</i> .....	6
I.1.3.2 Le <i>pouvoir calorifique</i> .....	6
I.1.3.3 L'oxydation .....	6
I.1.3.4 Pouvoir lubrifiant .....	7
I.1.3.5 Le point trouble et le point d'écoulement .....	7
I.1.4 Les méthodes de synthèse du biodiesel .....	7
I.1.4.1 La transestérification .....	8
I.1.4.1.1 Définition .....	8
I.1.4.1.2 Réaction de transestérification .....	9
I.1.4.1.3 L'intérêt de la réaction de transestérification .....	9

## Sommaire

---

I.1.4.1.4 Les types des catalyseurs utilisés dans la transestérification .....	10
I.1.4.1.4.1 Catalyse enzymatique .....	10
I.1.4.1.4.2 La catalyse homogène .....	10
a. Les catalyseurs basiques .....	10
b. Les catalyseurs acides .....	11
I.1.4.1.4.3 Catalyse hétérogène .....	11
a. Catalyse hétérogène acide : .....	12
b. Catalyse hétérogène basique : .....	12
I.1.4.1.5 Paramètres affectant la transestérification .....	13
I.1.4.1.5.1 Nature d'alcool .....	13
I.1.4.1.5.2 Effet du temps .....	13
I.1.4.1.5.3 Effet de la température .....	13
I.1.4.1.5.4 Effet de la vitesse d'agitation : .....	14
I.1.4.1.5.5 Type de catalyseur : .....	14
I.1.5 Mécanisme de transestérification : .....	14
I.1.6 Applications de biodiesel : .....	15
I.1.6.1 Routier : .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
I.1.6.2 Hors route : .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
I.1.6.3 Fixe: .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
<b>I.2. Les huiles végétales .....</b>	<b>15</b>
I.2.1 Définition .....	17
I.2.2 La composition des huiles végétales .....	17
I.2.3 Caractéristiques des huiles végétales .....	18
I.2.3.1 Les caractéristiques chimiques .....	18
I.2.3.2 Caractéristiques physiques .....	19
I.2.4 L'huile d'olive : .....	20
I.2.5 Les différentes applications des huiles végétales : .....	20
<b>I.3. Généralité sur les argiles .....</b>	<b>22</b>
I.3.1 Définition: .....	22
I.3.2 Classification des argiles: .....	24
I.3.2.1 Minéraux 7A° de type 1/1: .....	24
I.3.2.2 Minéraux 10A° de type 2/1: .....	25
I.3.2.3 Minéraux 14A° de type 2/1/1 : .....	25
I.3.3 Propriétés des Argiles : .....	25

I.3.3.3 Capacité d'échange cationique :.....	25
I.3.3.4 Capacité de gonflement .....	25
I.3.4 L'illite .....	26
I.3.4.1 Généralité sur l'illite :.....	26
I.3.4.2 Applications de l'illite : .....	27
<b>Référence bibliographique : .....</b>	<b>27</b>

## ***Chapitre 2 :***

### ***Matériels et méthodes***

<b>Introduction .....</b>	<b>34</b>
<b>II.1.1 Méthodes de caractérisation .....</b>	<b>34</b>
II.1.1.1 Spectroscopie Infra rouge à Transformée de Fourier.....	34
II.1.1.2 <i>Diffraction de rayons X</i> .....	34
II.1.2 Les produits de base utilisés .....	35
II.1.2.1 L'huile d'olive .....	35
II.1.2.2 L'argile (illite).....	35
II.1.3 Synthèse de biodiesel.....	36
II.1.4 Caractérisations physico-chimique d'huile d'olive et biodiesel [3] .....	38
II.1.4.1 Le rendement.....	38
II.1.4.2 Indice de réfraction.....	38
II.1.4.3 Indice d'acide .....	39
II.1.4.4 Indice de saponification.....	40
II.1.4.5 La masse volumique.....	42
II.1.4.6 La densité .....	42
II.1.4.7 L'indice d'ester.....	42
<b>Référence bibliographique : .....</b>	<b>43</b>

## ***Chapitre 3 :***

### ***Résultats et discussion***

<b>III.1. Caractérisations des matériaux de départ utilisés .....</b>	<b>45</b>
III.1.1 Catalyseur .....	45
III.1.1.1 Caractérisation par FT-IR r .....	45
III.1.1.1.1 Caractérisation par DRX.....	46

## *Sommaire*

---

III.1.2 Huile d'Olive .....	47
III. 1.2.1 Caractérisation d'huile par FT-IR .....	47
III.1.3 Caractérisations des biodiesels synthétisés.....	48
.1.3.1 Caractérisation par spectroscopie FT-IR .....	48
<b>III.2.Caractérisations physicochimiques de l'huile d'olive et des Biodiesels .....</b>	<b>50</b>
<b>Référence bibliographie : .....</b>	<b>52</b>
<b>conclusion générale.....</b>	<b>54</b>

## Liste des abréviations

PT	Le point de trouble
PE	Le point d'écoulement
IC	L'indice de cétane
STO	L'oxyde d'étain sulfaté
WZA	Tungstaté zirconium-alumine
SZA	Zirconium-alumine sulfaté
IC	L'indice de cétane
ID	L'indice diode
IS	L'indice saponification
IO	L'indice d'octane
PM	La masse molaire
FT-IR	Le spectre infrarouge
DRX	Diffraction des rayons x
FAME	Fatty acids monoalkyl esters

## Liste des Figures

Figure I.1 : Structure du biodiesel .....	5
Figure I.2 :Méthodes de production de biodiesel.....	8
Figure I.3 : Transestérification d'un triglycéride_.....	9
Figure I.4 :Mécanisme de transesterification .....	15
Figure I.5 :structure générale des huiles végétales .....	17
Figure I.6 : Structure générale des argiles.....	23
Figure I.7 : Eléments structuraux de base des argiles lamellaires (tétraèdre, octaèdre, couches tétraédrique et octaédrique) .....	24
Figure I.8 : Argile gonflante_.....	26
Figure I.9 : Structure de l'illite .....	27
Figure II.1: L'huile d'olive .....	35
Figure II.2 : Argile (illite) .....	36
FigureII.3 : Montage a reflux de transesterification.....	37
Figure II.4 : Décantation et lavage du biodiesel .....	38
Figure II.5 : Un refractomètre .....	39
Figure II.6 : Montage de dosage d'indice d'acide.....	40
FigureII.7 : Dosage d'indice de saponification .....	41
FigureIII.1 : Spectre IR de l'argile .....	46
FigureIII.2 : Diffractogramme d'argile Brute .....	47
FigureIII.3 : Spectre FT-IR de l'Huile d'Olive.....	48
Figure III.4 : Spectre IR des biodiesels et l'Huile d'Olive : (a) spectre des deux biodiesels ; (b) spectre comparative entre l'Huile d'Olive et les Biodiesels. ....	49

## **Liste des tableaux**

Tableau I.1 : Rendement des huiles employées pour la fabrication de biodiesel .	6
Tableau I.2 : regroupe quelques catalyseurs homogènes utilisés pour laproduction du biodiesel .....	11
Tableau III.1: Propriétés physico-chimiques de l'huile d'olive et ses esters.....	50

# Introduction générale

## *Introduction générale*

---

En raison de la croissance démographique rapide et du développement industriel, la consommation mondiale d'énergie augmente, ce qui entraîne une augmentation du prix du pétrole brut. Les énergies conventionnelles comme : le charbon, gaz naturel, les carburants dérivés du pétrole seront épuisés dans un proche avenir, et les émissions de gaz à effet de serre causées par l'utilisation des combustibles fossiles deviennent de plus en plus importantes. La production de biodiesel peut être réduite en utilisant des huiles non combustibles, des graisses animales, de l'huile de poisson et de l'huile de friture usée comme matières premières.

Au cours des dernières années, le biodiesel a attiré l'attention internationale en tant que source de carburant alternatif. Grâce à des caractéristiques telles que : sa grande biodégradabilité, sa non-toxicité, ses faibles émissions de monoxyde de carbone, de particules et d'hydrocarbures imbrûlés.

Jusqu'à présent, ce carburant alternatif a été produit avec succès par transestérification d'huiles végétales et de graisses animales à l'aide de catalyseurs homogènes et hétérogènes. Cependant, l'utilisation de catalyseurs homogènes conduit à la production de savon. En outre, dans le processus homogène, le catalyseur est consommé, ce qui diminue l'efficacité catalytique.

Dans ce contexte, le travail de ce mémoire porte sur la synthèse et la caractérisation de biodiesel, utilisant un produit naturel moins coûteux (argile) comme catalyseur hétérogène. L'originalité de notre travail est la synthèse de biodiesel suivant deux différents catalyseurs. La première consiste à former un biodiesel par transestérification homogène, utilisant huile d'olive et éthanol comme réactifs et l'acide sulfurique comme catalyseur, la deuxième synthèse est réalisée dans les mêmes conditions de travail, exploitant l'argile (illite) comme catalyseur hétérogène pour une étude comparative.

Ce mémoire s'articule autour de trois chapitres résumés comme suit :

- ✚ Le premier chapitre est l'ensemble des notions et généralités sur : le biodiesel, les huiles végétales, et les argiles spécialement l'illite.
- ✚ Le deuxième chapitre présente la partie pratique, il rassemble la méthode de synthèse de biodiesel, les différentes techniques de caractérisations appliquées (DRX et spectroscopie IRTF) et les propriétés physicochimiques des produits obtenus.

## *Introduction générale*

---

✚ Le troisième chapitre présente les résultats finaux et leurs discussions.

Nous achevons ce rapport en présentant une conclusion générale dans laquelle nous précisons les principaux résultats de notre étude.

*Chapitre 1 :*  
*Notions et*  
*généralités*

**Introduction**

Les biocarburants sont des biocombustibles couvrant l'ensemble des carburants et combustibles solides liquides ou gazeux produits par la biomasse et destinés à la valorisation énergétique dans le chauffage et le transport. Les biocarburants sont majoritairement utilisés sous forme d'additifs ou de compléments aux carburants fossiles [1]. Il existe trois générations de biocarburant :

- **Les biocarburants de la première génération** : ils regroupent deux grands types de produits selon le mode de production utilisé à savoir la filière de biodiesel et celle des alcools dont le plus connu est l'éthanol [1].
- **Les biocarburants de la deuxième génération** : ils sont obtenus à partir de biomasse sans concurrence avec l'utilisation alimentaire paille de céréales, miscanthus, bois et résidus forestières et cultures dédiées [2].
- **Les biocarburants de la troisième génération** : les biocarburants à partir de micro algues nommées algocarburants sont souvent présentés comme les biocarburants de la troisième génération [2]. Il s'agit du méthane produit à partir de la digestion anaérobie des algues, du biodiesel dérivé de l'huile des micros algues ainsi que la production d'hydrogène par photobiologie.
- De nos jours l'avantage le plus essentiel des biocarburants est la réduction des gaz à effet de serre qui est actuellement la préoccupation majeure de toute l'humanité. La production des biocarburants doit également augmenter le défi des espaces agricoles exploitées pour produire un carburant durable et bon marché. [3]

## I.1. Biodiesel

### I.1.1. Définition

Le biodiesel également appelé bio gazole "biogazol" en France, est une forme de carburant biologique car il est produit en partie ou en totalité grâce à des composants renouvelables comprenant entre 5 % et 100 % de ces produits biologiques renouvelables et moins polluants dans leur composition [4]. Il peut être utilisé seul dans les moteurs ou être mélangés avec du Petro-diesel à différentes concentrations. Ce carburant est produit à partir d'huile végétale ou de graisse animale transformé par un procédé chimique appelé la transestérification. Il consiste à faire réagir de l'huile avec l'alcool (méthanol ou éthanol) et d'un catalyseur homogène ou hétérogène (hydroxyde de sodium ou potassium, argiles, zéolite), dans le but d'obtenir des esters métalliques ou éthyliques (biodiesel) et un sous produit la glycérine. [5]. Sa structure chimique est présentée dans la figure 1.1

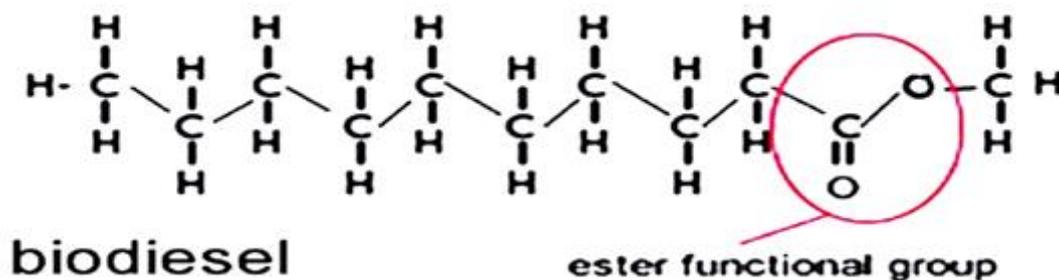


Figure I.1.1 : Structure du biodiesel [6]

### I.1.2. Matières premières utilisées dans la production du biodiesel

La production de biodiesel par les huiles végétales a été étudiée d'une manière profonde et large sachant que plusieurs spécialistes ont rapporté la fabrication de biodiesel à partir de différentes matières premières. [7]

Le tableau suivant présente de nombreuses matières premières végétales utilisées dans la production de biodiesel et leurs rendements [8]

Huiles	Rendement
<b>Huiles végétales non comestibles</b>	
Huile de Neem	50% et plus de graines
Huile de jojoba	40 à 50% des graines
Huile de jatropha	1 litre de biodiesel / 5 kg de graines
Lhuile de Mahua	20 à 200 kg de graines par arbre dont 30 à 50%
<b>Huiles végétales comestibles</b>	
Huiles de palme	4.800 litres / hectare
Huile de colza	900 à 1.600 litres /hectare
Huile de Tournesol	500 à 1.100 litres / hectare
Huile de soja	450 litres / hectare
<b>Autre huiles</b>	
Plantes oléagineuse non comestibles(Pissenlit russe,Crambe,Guayule)	Fort rendement dont le teneur en huile peut atteindre 40 à 50%

**Tableau I.1 :** Rendement des huiles employées pour la fabrication de biodiesel

### **I.1.3. Les propriétés du biodiesel**

Les propriétés physico-chimiques du biodiesel sont : le point de trouble PT, le point d'écoulement PE, le point éclair, l'indice d'acide, la teneur en cendres sulfatées, la viscosité cinématique, l'indice de cétane (IC), les résidus de carbone, le glycérol libre et le glycérol total, la corrosion à la lame de cuivre, la stabilité à l'oxydation, et la masse volumique. [8]

#### **I.1.3.1 Viscosité**

La viscosité est le paramètre le plus essentiel de tout carburant car il indique la capacité d'un matériau à s'écouler [4]. Une viscosité cinématique plus élevée provoquerait des problèmes tels que: les dépôts dans le moteur. Alors la transestérification permet une diminution de la viscosité de l'huile à des valeurs généralement comprise entre 4 et 6 nm<sup>2</sup>/s. [8]

#### **I.1.3.2 Le pouvoir calorifique**

Le pouvoir calorifique est un paramètre qui montre si un biodiesel est adapté à brûler dans le moteur diesel. En utilisant des lipides extraits de micro algues hétérotrophes, en présence de

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans le méthanol. On obtient le biodiesel avec un pouvoir calorifique d'une valeur de 41 MJ/kg. Cette dernière se trouve dans la gamme du carburant diesel. [7]

### **I.1.3.3 L'oxydation**

L'oxydation du biodiesel pourrait apparaître lorsque les FAME (fatty acids monoalkyl esters) sont en contact avec l'oxygène et sont transformés en hydrogénéperoxydes, aldéhydes, acides et autres composés oxygénés, ce qui pourrait créer des dépôts dans les moteurs. L'oxydation du biodiesel croît en fonction du degré d'insaturation. [8]

### **I.1.3.4 Pouvoir lubrifiant**

La lubricité de carburant est indiquée par la capacité à diminuer la friction et les surfaces solides en mouvement relatif. La lubricité du diesel est influencée par sa viscosité, sa teneur en eau, son acidité et ses composés soufrés. Même avec les additifs, le frottement mesuré du diesel (0,238 et 0,210) est supérieur à celui du biodiesel (0,114 et 0,117) pour les températures 25 et 60 °C. [7]

### **I.1.3.5 Le point trouble et le point d'écoulement**

Les caractéristiques d'écoulement à froid sont des paramètres essentiels pendant la fabrication de biodiesel pour les pays nordiques comme la Canada sont déterminées par le point trouble et le point d'écoulement. L'abaissement de la température mène à la formation des cristaux visibles (diamètre < 0,5µm) dans le biodiesel à une limite de température nommée point trouble. La définition du point d'écoulement est la température dans laquelle le biodiesel ne coule plus. Souvent, les points de trouble et d'écoulement augmentent en fonction du rapport volumique de biodiesel dans le carburant Petro-diesel. [8]

## **I.1.4 Les méthodes de synthèse du biodiesel**

De multiples études ont été actualisées afin de fabriquer des dérivés des huiles végétales ayant des performances et caractéristiques adjacentes de celle du diesel.

Il s'agit de quatre différentes techniques de modification pour la production du biodiesel (dérivé des huiles végétales) : [9]

- La dilution
- La pyrolyse
- La microémulsion

- La transestérification
- L'estérification

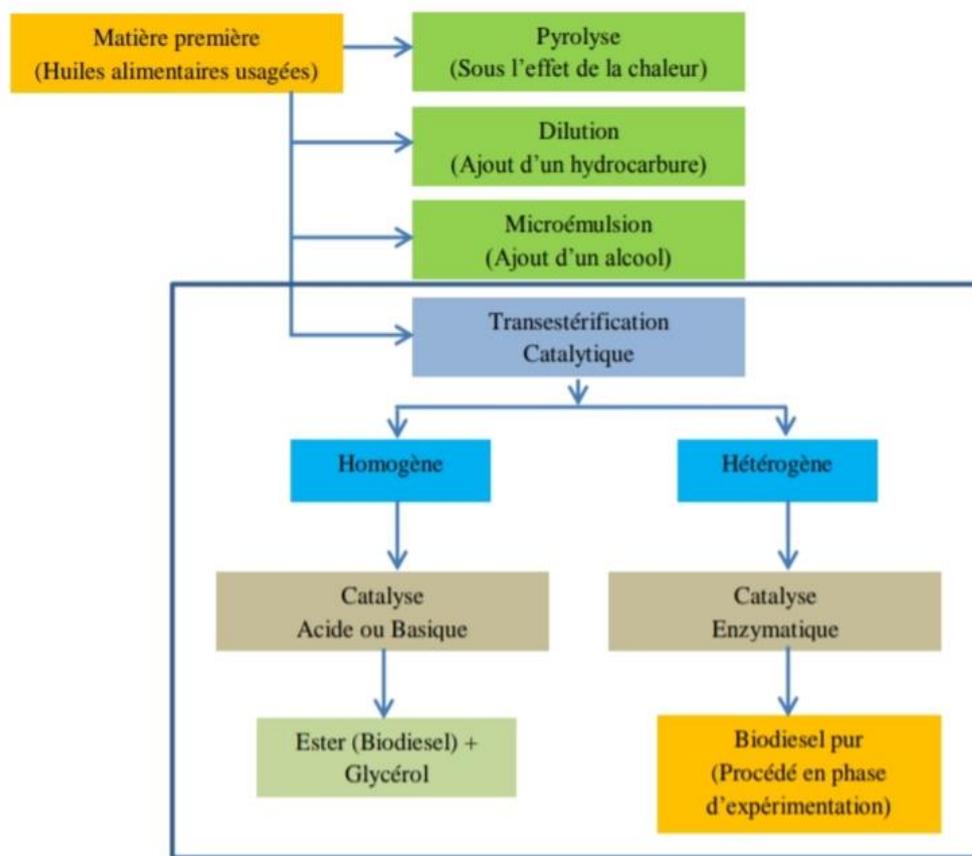


Figure I.1.2 : Méthodes de production de biodiesel

### I.1.4.1 La transestérification

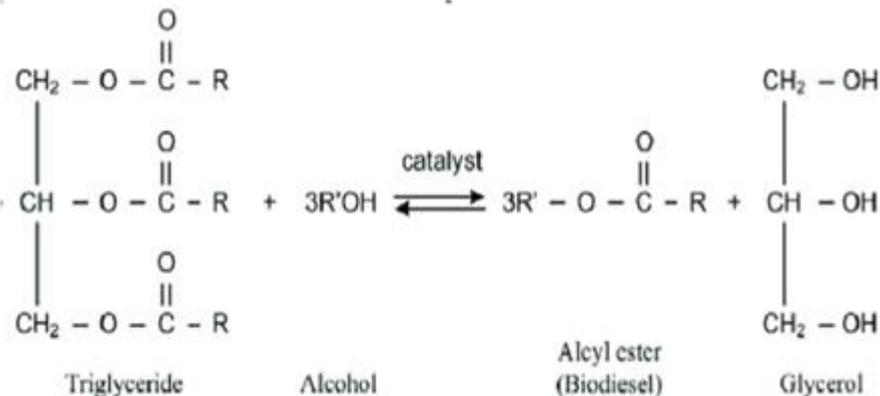
#### I.1.4.1.1 Définition

La transestérification est l'une des techniques importantes pour la production de la biodiversité. Il s'agit d'un procédé dans lequel les huiles végétales, les graisses animales ou les huiles à base de micro algues sont mélangées à froid à un alcool, généralement éthanol ou méthanol en présence d'un catalyseur soit hydroxyde de sodium ou de potassium. La transformation des graisses ou des huiles en esters métalliques ou éthyliques favorise la diminution de la masse moléculaire à un tiers de celle de l'huile, d'abaisser la viscosité d'un facteur huit, d'affaiblir la densité et d'élever la volatilité. Les caractéristiques physiques des esters métalliques et éthyliques obtenus pendant la réaction de transestérification sont adjacentes à celle du diesel [10].

La transestérification est catalysée soit par des bases ou par des acides au moyen de sa versatile. On peut appliquer la technique de transestérification dans différents secteurs comme: la production du biodiesel ou PET à l'industrie de polymères, la fabrication des agents tensioactifs ou d'additifs alimentaires dans l'industrie des peintures et pour l'industrie pharmaceutique elle est utilisée afin de synthétiser les intermédiaires. [11]

#### I.1.4.1.2 Réaction de transestérification

La transestérification est une réaction chimique catalytique entre des esters gras d'huile et un alcool (méthanol, éthanol, propanol, butanol) pour former un mélange d'esters de cet alcool (biodiesel) et du glycérol (glycérine). Les esters gras sont constitués de triglycérides. La figure 1.3 représente l'équation de la réaction de transestérification d'un triglycéride avec alcool.



**Figure I.3 :** Transestérification d'un triglycéride [12]

#### I.1.4.1.3 L'intérêt de la réaction de transestérification :

Lorsqu'une huile se décompose thermiquement en absence d'oxygène, un mélange d'esters et glycérol seront formé.

Le but de certaines études est l'application des esters produit comme carburant diesel.

L'étude mène dans un temps pareil à : [11]

- ➔ L'élimination globale de la glycérine.
- ➔ À l'industrie chimique la glycérine est trop demandée.
- ➔ l'abaissement du point éclair de l'huile.
- ➔ La réduction du point d'ébullition d'huile.

**I.1.4.1.4 Les types des catalyseurs utilisés dans la transestérification****I.1.4.1.4.1 Catalyse enzymatique**

La transestérification catalysée par une enzyme à attirer l'attention des spécialistes à cause des problèmes de traitement en aval apportés par la transestérification chimique. Les enzymes sont sélectives et biodégradables par leur résistance contre l'eau ce qui favorise l'augmentation du rendement de la réaction catalytique en baissant la formation des sous-produits [13]. Les réactions catalysées par des enzymes sont faiblement intense en énergie, ne provoquent pas des réactions secondaires et ne présentent pas une menace pour l'environnement [14]. Par conséquent, on trouve des complications qui risquent d'appliquer le procédé de transestérification à l'industrie comme: la durée de la réaction est très longue entre 4 et 16h afin d'admettre un taux de conversion de 95 %. En plus, les catalyseurs enzymatiques ont une activité variable et peuvent être inhibés par la réaction, ce qui diminue leur utilisation. [13]

**I.1.4.1.4.2 La catalyse homogène**

Actuellement, la catalyse homogène est la méthode la plus appliquée pour la fabrication du biodiesel [14]. La transestérification réalisée par une catalyse homogène repose à mettre en contact l'alcool et l'huile avec un catalyseur dilué dans la même phase que celle de l'alcool. [11]. La catalyse homogène se divise en deux catégories une basique et autre acide. Les catalyseurs acides ne sont pas beaucoup utilisés à cause de leur faible réactivité et leur grand danger de corrosion des équipements industriels. [14]

Des exemples sur les différents catalyseurs homogènes employés :

***a. Les catalyseurs basiques***

Les catalyseurs homogènes basiques sont des liquides alcalins tels que les hydroxydes alcalins à base de métal, à savoir l'hydroxyde de sodium ou de potassium, les oxydes alcalins à base de métal, tels que les oxydes de sodium et de potassium et les carbonates.

Les catalyseurs basiques sont très actifs en transestérification (Endalew et al 2011) [15]. Les hydroxydes métalliques sont fréquemment utilisés comme catalyseurs en raison de prix plus bas, mais ils ont généralement une activité inférieure à celle des alkoxydes. Il a été signalé que le taux de réaction catalysée de base est 4000 plus rapide que celui d'un de réaction catalysé par l'acide (lima et al 2016). [16]

Les composés suivants : **CH<sub>3</sub>OK**, **NaOH**, **KOH** et **CH<sub>3</sub>ONa** sont les catalyseurs homogènes les plus couramment utilisés. **CH<sub>3</sub>OK** et **CH<sub>3</sub>ONa** affichent de meilleurs résultats que les autres catalyseurs. [17]

**b. Les catalyseurs acides**

Les catalyseurs homogènes acides les plus couramment utilisés sont l'acide phosphorique, l'acide chlorhydrique, sulfonique et sulfurique [13]

Le tableau 1.2 regroupe quelques catalyseurs homogènes utilisés pour la production du biodiesel :

Les huiles végétales	Catalyseurs	Les paramètres de réactions :	Rendement %	Références
Huile de son de riz	NaOH	6 :1 M/2wt. % 60°C / 2h	71	Wakli et al. ,2016 [18]
Huile de tournesol	KOH	6 :1 M/ 1wt. % 60°C / 3h	75	Dueso et al. ,2018 [19]
Huile de graines d'Elaeagnusangustifolia	Méthoxyle de potassium	9 :1 M*/1wt. % 60°C / 1h	85	Kamran et al. ,2020 [20]

**Tableau I.2 :** regroupe quelques catalyseurs homogènes utilisés pour la production du biodiesel

**I.1.4.1.4.3 Catalyse hétérogène**

La catalyse hétérogène est connue par le phénomène de surface. Le catalyseur souvent solide et les réactifs liquides, ou gaz ne présentent pas la même phase. Lors du procédé de transestérification on trouve trois phases celle d'alcool, l'huile végétale et autres pour le catalyseur solide.

La catalyse hétérogène porte un grand avantage à cause de son pouvoir à transestérifier les huiles sans la production du savon [14]. L'évolution des techniques de fabrication du biodiesel à faible coût exige que les catalyseurs hétérogènes employés soient sélectifs [11] De nombreux catalyseurs acides à l'état solide ont été employés dans le processus de transestérification par exemple : (les zéolithes, l'alumine dopée par des cations. Ces catalyseurs possèdent la possibilité d'être recyclé à nouveau et réemployer en gardant leurs propriétés, et leur bonne séparation du produit final en diminuant le prix des traitements [14]

Il existe deux types de catalyse hétérogène :

### *a. Catalyse hétérogène acide*

Les catalyseurs hétérogènes acides ont l'avantage de résister contre l'acidité c'est-à-dire l'acidité de l'huile n'a aucun effet sur ce type de catalyseur, ils ont un pourcentage faible d'être corrodé par rapport aux acides minéraux et ils se reconstituent facilement.

Les catalyseurs acides les plus employés pour fabriquer du biodiesel sont : les zéolithes, les oxyde **SnO<sub>2</sub>** et **ZrO<sub>2</sub>**, hétéropoly-acides et résines échangeuse d'ions. [21]. Un catalyseur acide solide de zircone sulfaté a été étudié pour la réaction de transestérification de l'huile de soja et estérification simultanée de l'acide oléique avec du méthanol et de l'éthanol dans un réacteur à haute pression par Garcia et al en 2008. [22]

-En 2004 Furuta et al ont étudié les catalyseurs super acides solides tels que l'oxyde d'étain sulfaté (**STO**), tungstaté zircone-alumine (**WZA**) et zirconium-alumine sulfaté (**SZA**) pour la transestérification de l'huile de soja avec le méthanol à 300°C avec 4,0 g de catalyseur dont le rapport molaire méthanol-huile est de 40 :1 [23]

-Zéolite bêta modifié avec La (La/zéolitebêta) avait été testé comme catalyseur d'acide solide par Karmee et Chadha en 2005 utilisaient du h $\beta$ -zéolite, catalyseurs de montmorillonite K-10 et **ZnO** pour la transestérification d'huile de pongammie brute Pinnata avec un rapport molaire de 1:10 d'huile/méthanol, catalyseur de 0,575 g dans 5 g d'huile à 120°C. [24]

### *b. Catalyse hétérogène basique*

Les catalyseurs hétérogènes basiques sont des espèces chimiques qui ne solubilisent pas dans l'alcool tel que: les hydrotalcites, les zéolithes basiques [4]. Afin de réaliser le procédé de transestérification de nombreux catalyseurs hétérogènes basiques sont exploités à l'industrie de fabrication du biodiesel qui sont différenciés à partir de leur importance. On distingue : les métaux alcalins sur support poreux, des oxydes métalliques mixtes, des sels, et des zéolithes. [21]

- Liu et al. (2008) ont étudié la transestérification de l'huile de soja en biodiesel utilisant le **CaO** comme catalyseur solide. La surface spécifique du catalyseur était de 0,56 m<sup>2</sup>/g. La réaction a été réalisée en utilisant un rapport molaire de 12:1 teneur en méthanol dans l'huile, 8 % de catalyseur à 65 °C et 95 % de biodiesel, la réaction a été effectuée pendant 3 h. [25]

-Sarin et al.(2008) Ont également signalé l'utilisation de coquillages et de coquilles d'oeuf comme catalyseur pour la production de biodiesel provenant de divers aliments pour animaux tels que jatropha, ricin, tournesol, soja, colza, coton, maïs, huiles de noix de coco, etc. [26]

**I.1.4.1.5 Paramètres affectant la transestérification**

La transestérification est une réaction qui augmente la volatilité des lipides et diminue la viscosité et le poids moléculaire.

Il existe plusieurs facteurs qui influencent la réaction tels que : [27]

**I.1.4.1.5.1 Nature d'alcool**

Les alcools les plus employés pendant le processus de transesterification sont l'éthanol, le propanol, le butanol, l'isopropanol, et le méthanol [14]. En 1996 Cokhan a réalisé le procédé de transesterification de l'huile de soja avec divers alcools, ainsi que l'extraction de l'huile résiduelle avec ses alcools. Il a prouvé que le rendement était plus supérieur pour le propanol, le butanol et l'éthanol par rapport au rendement du méthanol. [28] Réellement, il existe l'effet de la longueur de chaîne carbonée. [29]

**I.1.4.1.5.2 Effet du temps**

L'augmentation de la durée de réaction à des conséquences positives sur la densité du biodiesel formé [11]. En 1984 les recherches réalisées par Freedman et ses collaborateurs ont montré que le taux de conversion en esters d'acides gras augmente en fonction du temps de la réaction. Au début la réaction se déroule lentement en raison de la dispersion de l'alcool dans l'huile et du mélange. Après un moment la réaction se déroule très rapide. [30]

**I.1.4.1.5.3 Effet de la température**

Lors de la réaction de transestérification le rendement du biodiesel est affecté par la température. Effectivement l'abaissement de la durée, la croissance de la vitesse et la réduction de la viscosité de l'huile au cours de la réaction ne sont réalisables que par une grande température [9]. En catalyse acide, la réaction est plus lente c'est pour cela qu'une température plus haute est demandée fréquemment pour élever le rendement en esters. Dans le cas d'une catalyse basique les réactions de transestérification sont généralement réalisées à une température proche de celle de l'ébullition de l'alcool. [21]

**I.1.4.1.5.4 Effet de la vitesse d'agitation**

Sarin et al, en 2009 La qualité du biodiesel est due à la bonne agitation. Plus l'agitation est appliquée plus la densité est élevée [27]. En 2011 Ehimen et al ont remarqué une réduction de la densité d'une valeur de 0,90 à une valeur de 0,88, suite à l'absence d'une agitation. [32]

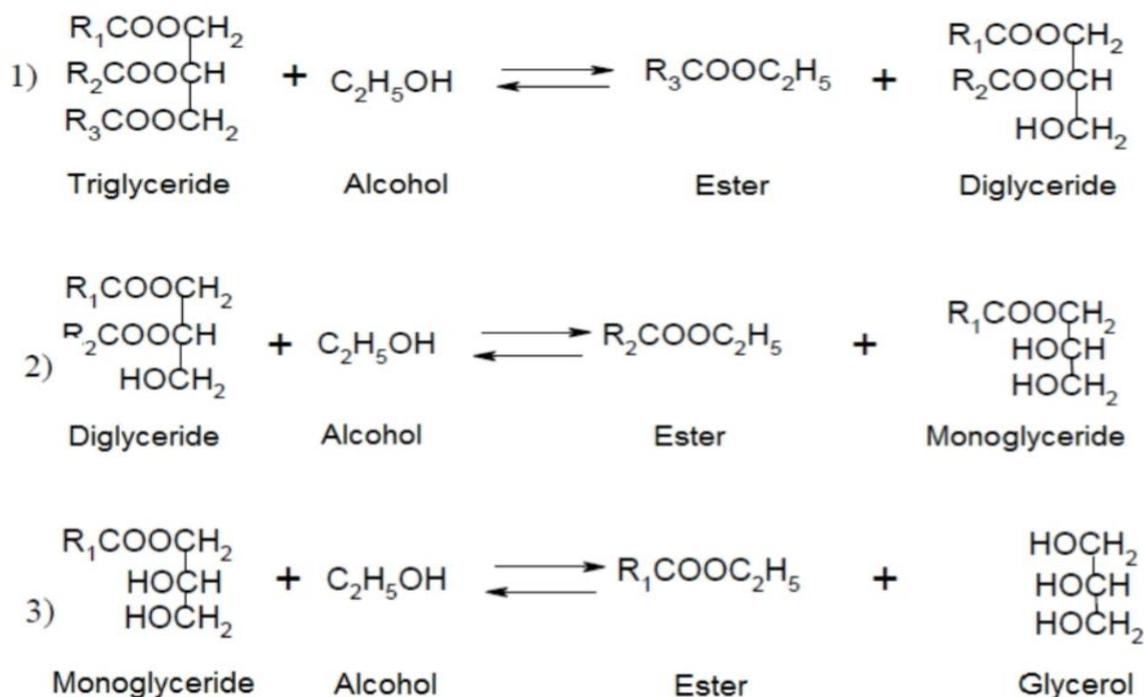
#### **I.1.4.1.5.5 Type de catalyseur**

La réaction de transestification se déroule plus rapidement dans le cas de la catalyse basique comparé à la catalyse acide. Ainsi, les réactions sont complètes utilisant un catalyseur basique et dure une heure, pour la catalyse acide le procédé de transesterification prend un temps de 3 à 48 heures. Pourtant une grande température suffit pour activer la vitesse de la réaction si on fait réagir un catalyseur type acide. [21]

#### **I.1.5 Mécanisme de transestérification**

La réaction est décrite en trois étapes (**Figure 1.4**) : le transfert de masse est responsable de la première étape (rapide), la cinétique est responsable de la seconde étape (rapide) et la chimie de masse est responsable de la dernière étape (lente). Deux phases non miscibles (huile et alcool) sont mises en contact dans la première étape. Par conséquent, l'agitation joue un rôle très important pour le transfert des triglycérides de l'huile végétale vers l'alcool. Les produits intermédiaires (di et monoglycérides) agissent comme des agents émulsifiants, facilitent le transfert de masse et laissent la place à une étape cinétiquement contrôlée, où la formation des produits et l'augmentation de la teneur en eau sont favorisées par l'augmentation de la température.

Les esters formés ont une longue chaîne de carbone et ne se mélangent pas facilement avec le glycérol. En raison de sa grande viscosité, le glycérol se sépare et forme une phase brune au fond. Par contre, le biodiesel se trouve dans la partie supérieure. [33]



**Figure I.4 :** Mécanisme de transesterification

Le mécanisme de transestérification utilisant un catalyseur basique est le suivant : Il commence par une attaque nucléophile du carbonyle (du triglycéride) par l'anion alcoolate pour former un carbanion intermédiaire. Ensuite, la phase d'élimination implique le départ du nucléofuge pendant la rotation du doublet d'oxygène. Dès l'apparition d'une fonction alcoolate du glycérol, l'alcoolate est régénéré. L'alcoxyde qui est formé avec du NaOH, KOH et K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ou d'autres catalyseurs similaires est souvent appelé espèce catalytique. Comme les monoglycérides sont des intermédiaires plus stables que les diglycérides, la troisième réaction semble être l'étape déterminante de la réaction. [34].

### I.1.6 Applications de biodiesel

Le biodiesel pure ou mélangé, peut théoriquement être utilisé comme carburant diesel dans les moteurs diesel modernes. Les mélanges de biodiesel jusqu'à 5 % n'apportent pas de problème de moteur et sont normalement commercialisés dans de nombreux pays européens. La garantie du véhicule pour de nombreux constructeurs automobiles est conforme à un mélange allant jusqu'à 30 % de Biodiesel et 70 % de diesel. [35]

Le biodiesel est principalement employé dans différents secteurs tels: [36]

**1.6.1 Routier**

- ⇒Parcs de véhicules.
- ⇒Camions lourds.
- ⇒Autobus scolaires.
- ⇒Autobus de transport commun.

**1.6.2 Hors route**

- ⇒Matériel agricole.
- ⇒Matériel de construction.
- ⇒Matériel d'exploitation Forestière.
- ⇒Locomotives.
- ⇒Navires.
- ⇒Matériel d'exploitation minière.

**1.6.3 Fixe**

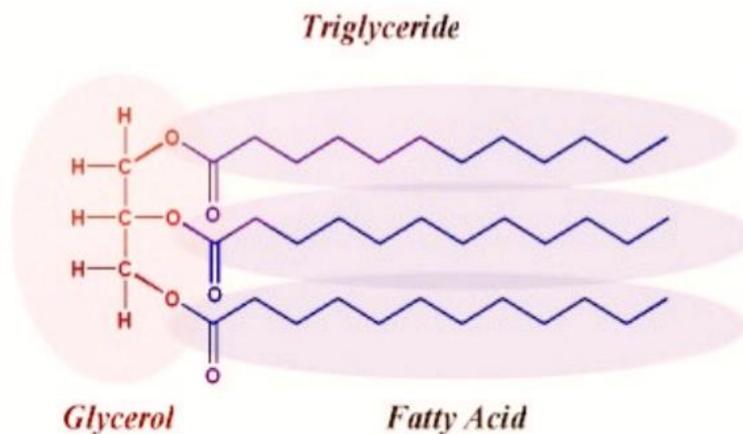
- ⇒Génératrices (groupes électrogènes).
- ⇒Appareils de chauffage.

## I.2. Les huiles végétales

La production du biodiesel par le procédé de transesterification nécessite la présence d'huile végétale.

### I.2.1 Définition

L'huile végétale est un corps gras à la texture huileuse, elle est issue des principales plantes oléagineuses (colza tournesol). Elle peut être extraite de graines, de fleurs ou de fruits secs telles : huile de noix, huile d'olive, huile de palme, huile de pépins de raisin, Huile d'Archide, huile de noisette, huile de graines de tournesol. Contenant des vitamines et des acides gras. Les huiles végétales possèdent des propriétés protectrices, régénératrices, nutritives et adoucissantes. Elles peuvent servir de carburant comme : l'huile de colza ou de combustible comme : lampe à l'huile. Elles sont classées selon leur composition en acides gras, en vitamines, en composés mineurs, leur mode de fabrication leurs propriétés physico-chimiques, leurs usages et leur intérêt nutritionnel [37, 38]



**Figure I.5 :** structure générale des huiles végétales [33]

### I.2.2 La composition des huiles végétales

Les huiles végétales et les corps gras d'origine animale appartiennent à la classe des lipides. Ils sont constitués essentiellement de triglycérides et des composants mineurs. [39]

**➤ Les triglycérides**

Les triglycérides présentent 95 % de la composition des huiles végétales. Il existe des triesters de glycérol et des acides gras. Ces acides gras peuvent être : saturés, monoinsaturés et polyinsaturés. Selon leur origine végétale et le type d'acide gras, elles sont plus ou moins riches en acides gras saturés, monoinsaturés ou polyinsaturés. De plus, la répartition entre les différents acides gras donne à l'huile des propriétés physiques et intrinsèques différentes.

- Plus l'huile est riche en acides gras polyinsaturés ou monoinsaturés plus elle sera fluide.
- Plus l'huile est riche en acides gras saturés plus elle est concrète, plus sa texture est semblable à celle du beurre. [28]

**➤ Les autres constituants insaponifiables**

Ces composants présentent une proportion de 1 % à 5 %, cette fraction ne sera pas saponifiée lors de la production de savon. Ainsi elle sera retrouvée intégralement dans le savon, sans dégradation ou transformation et gardera toutes ses caractéristiques primaires. Les constituants insaponifiables peuvent être de différentes natures comme: des vitamines E (tocophérol), des polyphénols (anti-oxydants), des phytostérols (anti-inflammatoire), des minéraux, des acides amines et des oligoéléments (zinc, cuivre). [28]

**I.2.3 Caractéristiques des huiles végétales**

Les propriétés physico-chimiques les plus essentielles des huiles végétales utilisées pour la production du biodiesel sont : l'indice de cétane "IC", l'indice diode "ID", l'indice de saponification, l'indice d'acide, l'indice de peroxyde, la viscosité, le pouvoir calorifique, la masse volumique, la volatilité, le point d'éclair "PE", et l'indice d'octane "IO". [40]

**I.2.3.1 Les caractéristiques chimiques****I.2.3.1.1 Indice d'acide**

C'est un paramètre qui indique l'altération et la quantité en acide gras libre d'une huile. Habituellement, la proportion en acides gras libres d'une particule grasse est présentée par l'acidité. L'indice d'acide est défini par le nombre de potasses nécessaires en milligrammes afin de neutraliser un gramme d'acidité d'un corps gras. Certaines recherches montrent que l'acidité des huiles a un effet positif sur le délai d'inflammation. Plus l'acidité de l'huile est

importante, plus son délai ton vers celui du gazole. Donc, il ne faut pas négliger le problème de corrosion qui provoque les acides. [8]

### **I.2.3.1.2 Indice de Saponification**

L'indice de saponification est défini par la quantité en milligrammes de potasse indispensable afin de saponifier [8] les acides gras associés dans un gramme d'une matière grasse. Alors l'indice de saponification détermine la masse molaire PM des acides gras inclus dans l'huile indirectement. [11]

➤ Pour l'huile neutre:

$$PM = 1000 \times 56 \times 3 / IS$$

➤ Pour une huile acide:

$$PM = 1000 \times (1 - IA / IS) \times 56 \times 3$$

### **I.2.3.1.3 Indice d'iode**

Est une grandeur qui exprime le taux d'insaturation d'une huile. Plus la valeur de l'indice d'iode est grande, plus notre l'huile utilisée est insaturée. Généralement l'indice diode sert à arranger les huiles végétales en 4 grandes catégories. [40]

### **I.2.3.1.4 Indice de peroxyde**

Est le paramètre qui permet de déterminer le taux d'oxydation d'une huile. On remarque que lorsque le degré d'insaturation de l'huile croît, le taux d'oxydation augmente aussi. [8]

## **I.2.3.2 Caractéristiques physiques**

### **I.2.3.2.1 Masse volumique**

La masse volumique d'une huile ou densité présente le rapport de la masse de l'huile par son volume. Elle s'exprime en gramme par millilitre. [41]

La masse volumique du gazole est inférieur à celle des huiles végétales. En revanche l'effet sera moindre sur le comportement du brûleur ou moteur [8]. Sa mesure est importante à titre indicatif sur le plan commercial, afin de se représenter en poids un volume d'huile transportée en vrac. [41]

**I.2.3.1.2 La viscosité**

La viscosité des huiles végétales carburant est plus grande que celle du gazoil. La majorité des huiles végétales ont une viscosité cinématique entre 30 et 40 c St à 40°C. Cette viscosité importante provoque un obstacle pour l'injection du carburant dans le moteur. D'une part elle donne lieu à une mauvaise vaporisation et atomisation du carburant par les injecteurs, et d'autre part elle diminue le taux d'injection sur les têtes d'injection des pompes, des filtres et des injecteurs [42]. Une viscosité élevée des huiles végétales est accordée à leur grande masse molaire. Donc un abaissement de la viscosité des huiles végétales est essentiel avant l'injection. [8]

**I.2.3.1.3 Le point éclair**

Le point éclair est un paramètre qui indique que les vapeurs débarrassées par notre espèce sont inflammable à partir de certaines températures. [40]

**I.2.3.1.4 Le pouvoir calorifique inférieure (PCI)**

Le pouvoir calorifique inférieur est identifié par la quantité d'énergie dégagée en présence d'oxygène dès une combustion. [40]

**I.2.4 L'huile d'olive**

L'huile d'olive est la graisse liquide, ou huile naturelle, produite en pressant des olives entières. Les proportions en acides gras varient en fonction de mode de pressage de l'huile et sa qualité. On trouve 75 % d'Oméga 9, 15 % d'acides gras saturé, 9 % d'oméga 6 et 1 % d'oméga 3. L'huile d'olive est riche en antioxydants spécialement en vitamine E, carotène, poly phénol [39]. Le meilleur choix des huiles pour la friture, la cuisson et même en assaisonnement est l'huile d'olive, car elle supporte une chaleur de 210 °C pour les huiles d'olives non vierges et 180 °C pour les huiles d'olives vierges.

**I.2.5 Les différentes applications des huiles végétales**

Les huiles végétales sont des corps gras représentés dans divers secteurs d'applications. Pour la majorité des personnes, les huiles végétales sont avant tout des matières premières de l'alimentation quotidienne [43], par exemple : la préparation ou l'assaisonnement des plats, l'huile de d'olive, est la plus connus et utilisées, Pour la cosmétique elles est employées afin de produire les savons, les détergents par exemple. Dans le secteur pharmaceutique elle va

service de base aux masques, au crème, aux produits de beauté. Et enfin la production des biocarburants et d'électricité dans le domaine d'énergie. [38].

L'huile d'olive a été choisi dans cette étude car elle possède de multiples avantages tels que : sa teneur élevée en acides gras monoinsaturés, facile à produire et utiliser, riche en antioxydants et en vitamines E, K. C'est une source de graisses saines, de plus l'ALGERIE est le grand producteur de cette huile.

## I.3. Généralité sur les argiles

### I.3.1 Définition

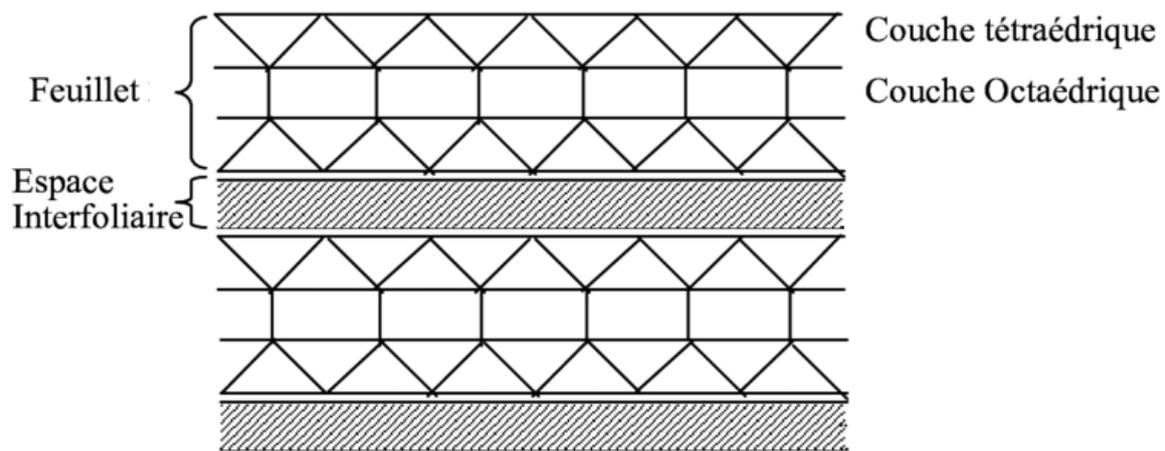
Le mot argile appelé "Argila" pour latin ou "Argilos" dérivé de "Argos" qui signifie blanc à la graisse. [44] Les argiles ont été formées par le procédé d'érosion à la surface ou près de la surface de terre. Le vent, la pluie, le gel fissurent les roches et façonnent les paysages qui nous entourent. [45] Ce matériau a servi dans plusieurs domaines tels que: la construction, dans l'industrie pharmaceutique pour la production des médicaments et les produits de beauté, l'industrie agricole afin de diluer les pesticides et à l'industrie céramique pour la fabrication des porcelaines. [46]

Dans les dernières décades, avec l'évolution des équipements modernes de simulation physique et minéralogie et d'analyse, que l'on a pu pleinement appréhender la nature nanoscopie des minéraux argileux et comprendre l'origine de leurs multiples propriétés. [45]

L'argile se définit par des grains dont la dimension est inférieure à 2 micromètres. Principalement, les dépôts argileux géologiques sont composés de minéraux phyllosilicates. L'argile peut apparaître sous différentes formes de couleurs allant du blanc au gris terne ou du brun au rouge-orange profond selon la teneur du sol. [47]

Leur structure est identifiable par l'étude des rayons X, elle se caractérise par la superposition de feuillets composés de couches tétraédriques ou octaédriques. Dans l'espace entre les feuillets, nommés espace interfoliaire se place différents cations  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ . Il est généralement issu de l'altération par l'eau et autres silicates. [46]

Les divers minéraux argileux sont constitués par un empilement des feuillets généralement nommés des phyllosilicates. Ces derniers, sont composés par deux couches une octaédrique notée (O ou Oc) et autres tétraédriques notée (T ou Te) [46], entre les 2 couches on trouve un espace appelé espace interfoliaire (**Figure 1.5**).



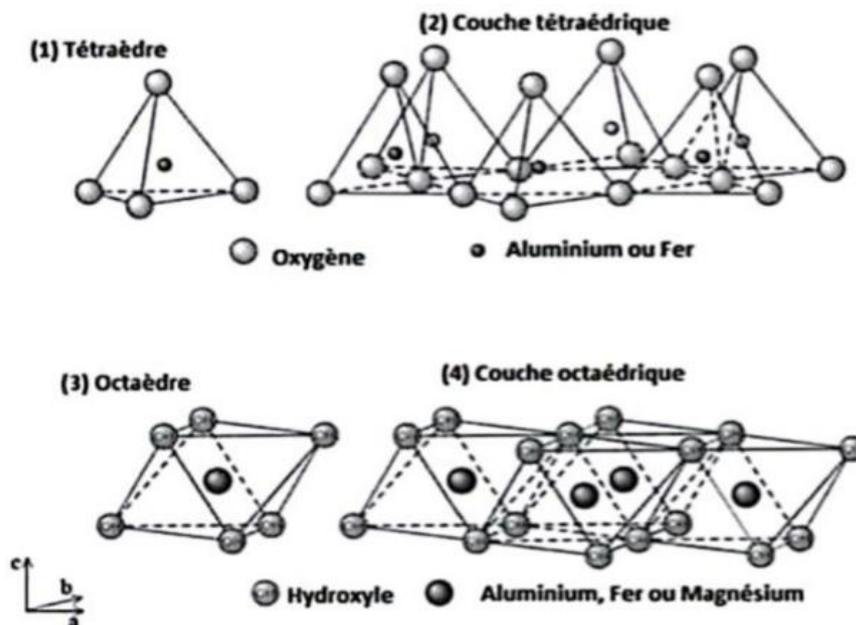
**Figure I.6 :** Structure générale des argiles

➤ **La couche Tétraédrique :** Le principal atome dominant dans la feuille tétraédrique se trouve sous forme de cation  $\text{Si}^{4+}$ . Le bloc de base de la feuille tétraédrique est une unité d'atome de Si entourée de quatre atomes d'oxygène connus sous le nom de silice tétraèdre. La feuille tétraédrique est formée par le partage de trois oxygènes de chaque tétraèdre avec trois tétraèdres les plus proches (**Figure 1.6**).

Ces atomes d'oxygène sont connus comme l'oxygène basal qui relie des paires de tous les tétraèdres ensemble (plus ou moins) dans un plan alors que le quatrième atome d'oxygène reste libre et forme la liaison avec d'autres éléments polyédriques appelés oxygène apical. Les oxygènes apicaux sont tous dans un plan distinct et fournissent un lien entre les deux tétraèdres et la feuille octaédrique. Comme un seul O apical est présent par tétraèdre, chaque tétraèdre partage un coin avec un octaèdre dans la feuille octaédrique. [47] L'épaisseur de la couche tétraédrique est  $4,6 \text{ \AA}$ . [46]

➤ **La couche octaédrique :** Les principaux atomes dominants dans les feuilles d'octaèdre sont  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$  entourés de six atomes d'oxygène ou groupe hydroxyle donnent lieu à huit blocs de construction côtés connus sous le nom d'octaèdre. Depuis, la feuille octaédrique est présente sous deux formes : la feuille dioctaédrique ou trioctaédrique. [47] L'épaisseur de cette couche octaédrique est de  $5,05 \text{ \AA}$  (**Figure 1.6**). [46]

Lorsque l'aluminium a trois valences positives présentes dans la feuille octaédrique, seulement les deux tiers des sites sont remplis de sorte que les charges seront équilibrées, ce qui entraîne la formation de feuille dioctaédrique. En présence de magnésium ayant deux valences de charge positives, les trois positions sont remplies pour équilibrer la charge qui entraîne la formation de feuille trioctaédrique. [47]



**Figure I.7:** Eléments structuraux de base des argiles lamellaires (tétraèdre, octaèdre, couches tétraédrique et octaédrique). [46]

### I.3.2 Classification des argiles

La classification des phyllosilicates repose sur un ensemble de critères regroupant le nombre de couches mises en commun dans le feuillet élémentaire, le mode d'empilement et le type de feuillets [46]

**I.3.2.1 Minéraux 7A° de type 1/1**

Ils sont constitués de feuillets comprenant une couche tétraédrique, accolée à une couche octaédrique, son épaisseur est d'environ 7A° c'est le cas de la Kaolinite. [46]

**I.3.2.2 Minéraux 10A° de type 2/1**

Cette structure contient trois couches : deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique, elle est variable en fonction du contenu de l'espace interfoliaire. L'exemple le plus connu est la montmorillonite [46]. L'illite appartient également à cette famille.

**I.3.2.3 Minéraux 14A° de type 2/1/1**

Cette famille est caractérisée par un feuillet à 4 couches (Te, Oc, Te, Oc) composé en plus des trois couches de la série 2/1 par une couche octaédrique qui s'insère dans l'espace interfoliaire, c'est le cas des Chlorites. [46]

**I.3.3 Propriétés des Argiles**

Les minéraux argileux possèdent de nombreuses propriétés telles :

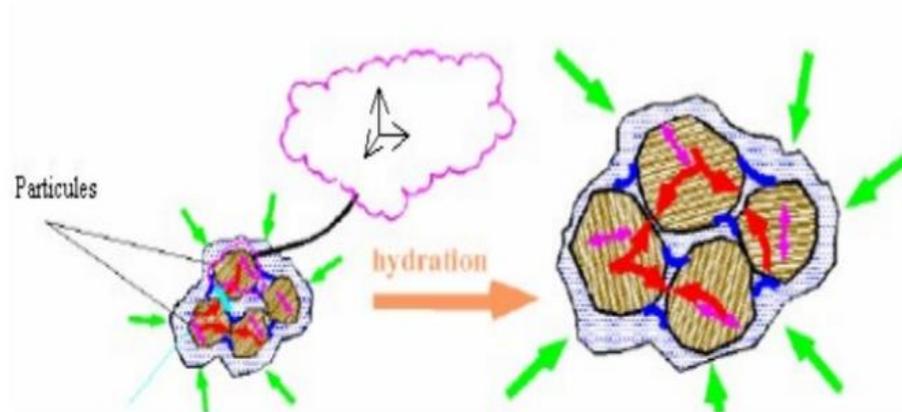
**I.3.3.3 Capacité d'échange cationique**

Des excès de charges négatives résultants des substitutions dans les couches octaédriques et tétraédriques. Dans le cas de la montmorillonite le remplacement en couche octaédrique d'un  $Al^{3+}$ , par un cation divalent, crée un déficit de charges positives au niveau de celle-ci. Le déficit de charges positives ou l'excès de charges négatives est compensé par des cations alcalins et alcalino-terreux ( $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , ...etc.) situés dans l'espace inter foliaire assurant ainsi l'équilibre électrique du système. En présence d'une solution ces cations sont facilement déplacés, d'où le nom de cations échangeables. Ainsi on définit la capacité d'échange cationique (C.E.C), exprimée en milliéquivalent par gramme, correspondant au nombre de cations échangeables par gramme de minéral argileux. La CEC de l'illite oscille généralement entre 20 et 30 meq/100g. [46]

**I.3.3.4 Capacité de gonflement**

Certaines argiles ont le pouvoir d'augmenter leurs espaces interfoliaire. Ce phénomène est nommé le gonflement, le taux d'hydratation et le taux de gonflement change d'un groupe d'argiles à un autre. La majorité des phyllosilicates ont la capacité de gonflement

appartiennent à la famille des smectites. L'eau est incorporée d'une manière réversible dans les conditions normales [46]. L'illite est un minéral argileux non gonflant.

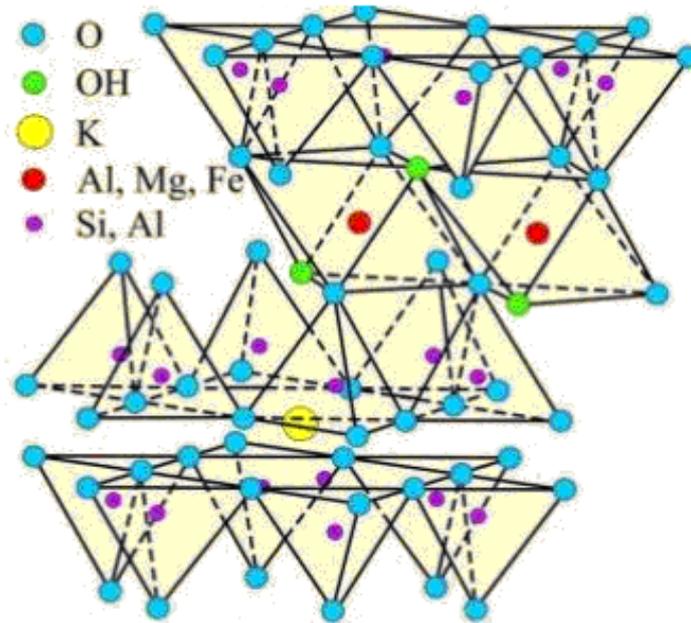


**Figure I.8 :** Argile gonflante [48]

### I.3.4 L'illite

#### I.3.4.1 Généralité sur l'illite

Les illites sont des phyllosilicates de famille 2/1 de type mica non gonflant. L'aluminium de la couche octaédrique de l'illite est partiellement substitué par les ions  $Mg^{2+}$  ou  $Fe^{2+}$ . Le déficit de charge créé par cette substitution, souvent important, est compensé par les ions  $K^+$  Figure 1.8. La présence du potassium, cation anhydre, dans l'espace interfoliaire assure une rigidité de la liaison entre les feuillets ce qui empêche le gonflement de ces minéraux en présence de l'eau. Ces ions potassium sont difficilement échangeables ce qui est à l'origine d'une faible capacité d'échange cationique CEC généralement autour de 20-30 meq/100g. [47]



**Figure I.9 :** Structure de l'illite [41]

### I.3.4.2 Applications de l'illite

L'illite possède d'excellentes propriétés physiques et chimiques telles que l'abrasivité, la fluidité, l'absorption et la résistance à la chaleur, et est largement utilisé dans les engrais chimiques, le caoutchouc et les plastiques, les cosmétiques, la protection de l'environnement, le conditionnement des sols, la céramique, les tamis moléculaires, la construction, la fabrication du papier, la médecine, l'alimentation et d'autres domaines. [49]

#### *Tamis moléculaire*

Dans l'industrie, l'illite est principalement utilisée comme adsorbant, catalyseur et échangeur d'ions. De plus, l'illite a également des applications dans la conversion de l'énergie solaire et la photochimie. [49]

#### *Industrie de la construction*

Le minerai d'illite est riche en aluminium, ce qui augmente la ténacité du produit ; il est également riche en potassium, ce qui réduit la température à laquelle il est calciné lors de la préparation des matériaux en porcelaine, réduisant ainsi la consommation d'énergie. Les briques cuites avec de l'illite ont un meilleur effet d'isolation thermique et un prix inférieur. [49]

***Médecine***

Les protéines, l'ADN, etc. peuvent être adsorbés par l'illite, de sorte que l'illite peut être utilisée comme support de gènes dans le traitement clinique. L'illite peut être combinée avec des protéines pour former des complexes dans l'organisme, puis les protéines seront libérées dans l'environnement approprié, de manière à atteindre l'objectif de traitement des maladies. [49]

***Matériaux ignifuges***

Illite a une bonne inertie chimique, une isolation électrique, une isolation thermique et d'autres propriétés, et peut être utilisé dans la production de câbles en caoutchouc ignifuges, de textiles ignifuges et de câbles d'alimentation ignifuges. [49]

***Boue de forage pétrolier***

Les particules d'illite sont petites, de sorte qu'elles ont une bonne capacité de flottaison, une bonne résistance à la chaleur et à l'usure, et peuvent être utilisées dans le processus de forage de puits. [49]

**Référence bibliographie**

- [1] Shay, E.G. (1993) Diesel Fuel from Vegetable Oils: Status and Opportunities. *Biomass and Bioenergy*, 4, 227-242.
- [2] Stéphane DEMILLY, Projet de rapport (biocarburants pour un développement raisonne et encadre des biocarburants), OTTAWA (CANNADA), 5 JUILLET 2014
- [3] A. Demirbas, *biofuels : Securing the Planet's Future Energy Needs*, springer, 2009
- [4] <https://www.ornikar.com/code/cours/ecologie/carburant/biodiesel>
- [6] Aurelie BOYER, Design de nouveaux synthons derives de l'acide oleique : application a la synthese de polyurethanes, Thèse de doctorat, Université de BORDEAUX 1, 2010
- [7] CHAMOUMI, Mostafa, FAUCHEUX, Nathalie, JONES, J. Peter, et al. Optimisation de la production du biodiesel à partir d'huiles de microalgues et d'huiles usées. 2013. Thèse de doctorat.
- [8] Fitta FOUZI, GHEDIER AMAR Fatma, memoire « synthèse de biodiesel par Transestérification des huiles de fritures usées(HFU) », Université KASDI MERBAH OUARGLA, 2016/2017.
- [9] mémoire « Élaboration de catalyseurs hétérogènes à base de latérite et de potassium pour la production du biodiesel », Institut international d'ingénierie Ouagadougou 01-BURKINA FASO, 2017/2018
- [10] F. Ma, M.A. Hanna, Biodiesel production: a review, *Bioresource Technology*, , 1999, 70, p 1-15.
- [11] SAIB Djamel, NOUARI Ali, memoire « la production de biodiesel à partir des huiles végétales », Centre Universitaire El-Wancharissi De TISSEMSILT, 2018/2019
- [12] AKTAŞ, Ezgi, DEMIR, Özlem, et DENİZ, U. Ç. A. R. BIODIESEL PRODUCTION METHODS. *International Journal of Energy and Smart Grid*, 2020, vol. 5, no 1-2, p. 1-10.
- [13] Karim KHIARI, thèse de doctorat « Contribution à l'étude des propriétés thermo-physiques des biocarburants de seconde génération et leur influence sur le comportement des

moteurs », École des Mines de Nantes sous le sceau de l'Université Bretagne Loire, 2013/2017

[14] ALLOUNE Rhiad, Thèse de doctorat Contribution a la mise au point d'un combustible innovant a base de culture locale alimentaire pour les moteurs a combustion interne, Université MAHMED BOUGARA-BOUMERDES, 2016-2017.

[15] ENDALEW, Abebe K., KIROS, Yohannes, et ZANZI, Rolando. Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils. *Biomass and bioenergy*, 2011, vol. 35, no 9, p. 3787-3809.

[16] De Lima, A. L., Ronconi, C. M., and Mota, C. J. A. Heterogeneous basic catalysts for biodiesel production. *Catal. 2016. Sci. Technol.* 6, 2877–2891.

[17] BRAHMA, Sujata, NATH, Biswajit, BASUMATARY, Bidangshri, et al. Biodiesel production from mixed oils: A sustainable approach towards industrial biofuel production. *Chemical Engineering Journal Advances*, 2022, p. 100284

[18] WAKIL, M. A., KALAM, Md Abul, MASJUKI, H. H., et al. Rice bran: A prospective resource for biodiesel production in Bangladesh. *International Journal of Green Energy*, 2016, vol. 13, no 5, p. 497-504.

[19] DUESO, Cristina, MUÑOZ, Mariano, MORENO, Francisco, et al. Performance and emissions of a diesel engine using sunflower biodiesel with a renewable antioxidant additive from bio-oil. *Fuel*, 2018, vol. 234, p. 276-285.

[20] KAMRAN, Ehsan, MASHHADI, Hamid, MOHAMMADI, Ahmad, et al. Biodiesel production from *Elaeagnus angustifolia*. L seed as a novel waste feedstock using potassium hydroxide catalyst. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 2020, vol. 25, p. 101578.

[21] TEDJINI Fatma, GUERRICHA Meriem, MOUSSAOUI Maroua), mémoire ( Production le biodiesel a partir d huile de jatropha et d huile de soja), Université Echahid Hamma Lakdhar ELOUED, 2019-2020

[22] GARCIA, Camila Martins, TEIXEIRA, Sergio, MARCINIUK, Letícia Ledo, et al. Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zirconia. *Bioresource technology*, 2008, vol. 99, no 14, p. 6608-6613.

- [23] FURUTA, Satoshi, MATSUHASHI, Hiromi, et ARATA, Kazushi. Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure. *Catalysis communications*, 2004, vol. 5, no 12, p. 721-723.
- [24] KARMEE, Sanjib Kumar et CHADHA, Anju. Preparation of biodiesel from crude oil of *Pongamia pinnata*. *Bioresource technology*, 2005, vol. 96, no 13, p. 1425-1429.
- [25] LIU, Xuejun, HE, Huayang, WANG, Yujun, et al. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. *Fuel*, 2008, vol. 87, no 2, p. 216-221.
- [26] SARIN, Rakesh, SHARMA, Meeta, DOHHEN, K. C., et al. Tree borne oil seeds: Potential biodiesel resources in India. In : 19th World Petroleum Congress. OnePetro, 2008.
- [27] BENDIAF Hadjer, mémoire (Développement d'un système de production du biodiesel à partir d huiles utilisées), Université ABOU BEKR BELKAID TLEMCEM, 2017-2018
- [28] KILDIRAN, Gökhan, YÜCEL, Sevil Özgül, et TÜRKAY, Selma. In-situ alcoholysis of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1996, vol. 73, no 2, p. 225-228.
- [29] HAMAD Berna, Thèse de doctorat Transesterification des huiles végétales par l'éthanol en conditions douces par catalyses hétérogènes acide basique, Université CLAUDE BERNARD- Lyon1(Lyon), 2009.
- [30] FREEDMAN, B. E. H. P., PRYDE, E. H., et MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 1984, vol. 61, p. 1638-1643.
- [32] EHIMEN, E. A., SUN, Z. F., CARRINGTON, C. G., et al. Anaerobic digestion of microalgae residues resulting from the biodiesel production process. *Applied Energy*, 2011, vol. 88, no 10, p. 3454-3463.
- [33] Atahualpa Moura Mendes, memoire (Production of biodiesel from corn oil and ethanol by homogeneous alkali catalyzed transesterification), Royal institute of technology (KTH) Stockholm (SWEDEN), April 2011.
- [34] BEN CHEIKH Fatma Zohra, Mémoire (Contribution a la synthèse d'un biodiesel), Université Kasdi Merbah OUARGLA, 2016-2017

[35] H. Scragg Alan, biofuels Production, application and development, CAB International 2009.

[36] <https://ressources-naturelles.canada.ca/efficacite-energetique/efficacite-energetique/transports-carburants-remplacement/carburants-remplacement/biocarburants/biodiesel/3510>

[37] Myriam DESROCHES, Thèse (Fonctionnalisation d huiles vegetales et de leurs dérivés pour la formulation de nouveaux revêtements polyurethanes agro-ressources), Ecole nationale supérieur de chimie MONTPELLIER

[38] LECERF, J.-M. Les huiles végétales: particularités et utilités: Vegetable oils: Particularities and usefulness. Médecine des maladies Métaboliques, 2011, vol. 5, no 3, p. 257-262.

[39] Aurelie BOYER, Thèse (Design de nouveaux synthons dérivés de l'acide oléique : application a la synthèse de polyuréthanes), Université de BORDEAUX 1,10 décembre 2010

[40] MESBAHI Dalila, mémoire « La Transestérification hétérogène de l'huile de tournesol sous alumine : Production du biodiesel EEHV », Université ABOU BAKR BELKAID de TLEMCEM, 2012

[41] ABDELOUAHED Somia, BOULGHITI Halima, mémoire (Préparation du biodiesel a partir d'une huile végétale on utilisant un catalyseur hétérogène), Université D'ADRAR, juin 2016.

[42] BLIN, Joël, MOURAS, Sylvie, SIDIBE, Sayon, et al. Guide technique pour l'utilisation d'huile végétale carburant dans les moteurs Diesel stationnaires. 2014

[43] <https://www.compagnie-des-sens.fr/huiles-vegetales/>

[44] BELAMRI Ines, HIOUL Sara, mémoire (Synthèse de molécule pharmaceutique par catalyse hétérogène en présence de la montmorillonite traitée), Université Mohammed Seddik Ben yahia-JIJEL, Juillet 2019.

[45] NOGUERA, Claudine. Les argiles: des nanomatériaux modernes, au passé millénaire. Matériaux & Techniques, 2010, vol. 98, no 2, p. 98-101.

[46] S.Caillre, S.Henin, M.Rautureau, Minéralogie des Argiles, I. Structure et Propriétés Physico-chimiques, 2ème Edition, Masson, (1982) qui est 48 dans votre liste

[47] KUMARI, Neeraj et MOHAN, Chandra. Basics of clay minerals and their characteristic properties. Clay Clay Miner, 2021, vol. 24, p. 1-29.

[48] BENDOU Samira, mémoire (Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture), Université MHAMED BOUGARA–BOUMERDES, 2009

[49] <https://www.alpapowder.com/fr/118507/>

***Chapitre 2 :***  
***Matériels et***  
***méthodes***

## Introduction

Le biodiesel est un biocarburant formé à partir des matières grasses comme : les huiles usées, les huiles végétales et les graisses animales.

Dans ce chapitre nous allons présenter les étapes de formation du biodiesel via la transestérification à partir de l'huile d'olive utilisant l'acide sulfurique comme catalyseur homogène et l'argile comme catalyseur hétérogène. Ensuite, nous entamerons les différentes méthodes expérimentales appliquées afin de caractériser les produits obtenus.

### II.1.1 Méthodes de caractérisation

#### II.1.1.1 Spectroscopie Infra rouge à Transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) est une technique de mesure qui utilise l'interaction de la lumière IR avec les vibrations moléculaires et permet l'acquisition de spectres infrarouges. Le spectre IR est calculé en utilisant la transformée de fourrier [1]. Cette méthode fournit des informations sur les molécules d'eau et les groupements fonctionnels des différents matériaux organiques et inorganiques. L'appareil utilisé est de type BRUKER dans l'intervalle de nombre d'onde [500-4000 cm<sup>-1</sup>]

#### II.1.1.2 Diffraction de rayons X

La diffraction de rayons X (DRX) est une technique d'analyse fondamentale pour l'étude des matériaux cristallins. Elle a été utilisée pour étudier qualitativement la cristallinité des matériaux, les minéraux ainsi la détermination de l'écartement des feuillets pour le cas des argiles [2].

L'application la plus importante en diffractométrie X est l'identification des phases cristallines présentes dans un échantillon et sa structure cristalline. La DRX utilise un faisceau de rayons X qui, rencontrant un cristal, est renvoyé dans des directions spécifiques déterminées par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta) \quad \text{Equation (2.1)}$$

Avec :

**n** : ordre de réflexion

$\lambda$  : Longueur d'onde du rayon X.

$d_{hkl}$  : distance interréticulaire, h,k,l sont les indices de Miller

$\theta$  : Demi-angle de diffraction

L'argile utilisée a été analysée par un diffractomètre de type Bruker AXS D8 en utilisant une anticathode en Cuivre ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ). Ces solides ont été balayés de  $2\theta=2^\circ$ -- $70^\circ$  avec un pas de  $0,02^\circ$  et avec un temps de comptage de 4 s par pas.

## II.1.2 Les produits de base utilisés

### II.1.2.1 L'huile d'olive

L'huile d'olive, utilisée comme produit de départ (produit de base) pour la formation du biodiesel, a été produite et transportée de la wilaya de "TIZI- OUZO".



**Figure II.1** : L'huile d'olive

### II.1.2.2 L'argile (illite)

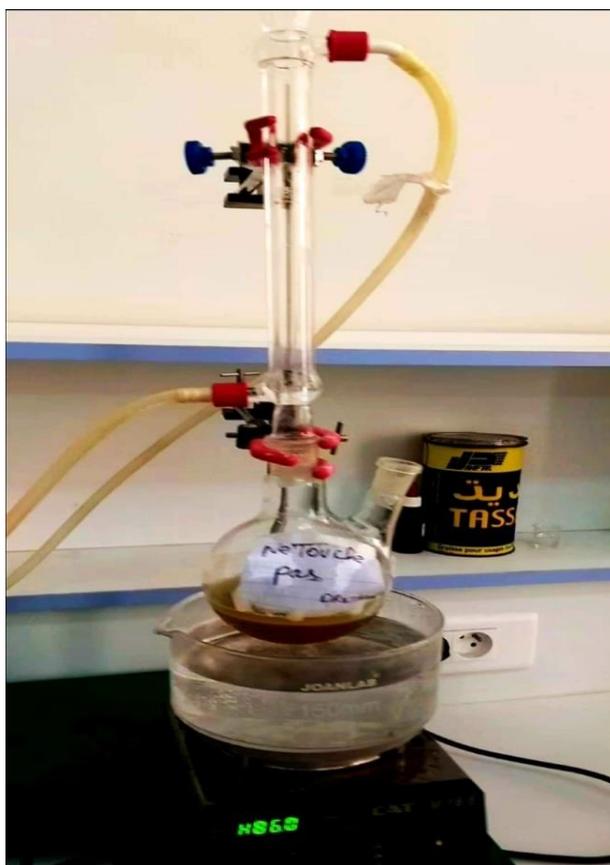
L'argile "illite" employée comme un catalyseur hétérogène a été ramenée de la wilaya d'ADRAR.



**Figure II.2 :** Argile (illite)

### **II.1.3 Synthèse de biodiesel**

La technique employée dans notre travail est : la transestérification. Dans un ballon de 250 ml muni d'un réfrigérant comme il est indiqué sur la **figure II.3**, on introduit 100 g de l'huile d'olive et le mélange catalyseur-45,4 ml d'éthanol : acide sulfurique pour le mélange homogène et l'argile pour le mélange hétérogène. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation magnétique en chauffant à 60 °C pendant 75 min.



**Figure II.3:** Montage a reflux de transesterification

Dans le cas de la catalyse hétérogène, le mélange réactionnel hétérogène est filtré. Ensuite les mélanges réactionnels obtenus sont introduits dans une ampoule à décanter pendant 24 h. Dans l'ampoule à décanter le biodiesel se trouve en haut et le glycérol en bas (**Figure II.4**).

Après décantation, le biodiesel est lavé à l'eau distillée lentement et doucement pendant 24 h.

Enfin, le biodiesel est séché dans l'étuve pendant 20 à 30 min à 75°C.



Figure II.4 : Décantation et lavage du biodiesel

## II.1.4 Caractérisations physico-chimique d'huile d'olive et biodiesel [3]

### II.1.4.1 Le rendement

Le calcul du rendement  $R$  permet de déterminer l'efficacité d'une synthèse organique. C'est le rapport entre la masse de produit récupéré à la fin de l'expérience et la masse de produit théorique. Il est exprimé par la formule suivante :

$$R = \frac{m_{\text{ester}}}{m_{\text{huile}}} \times 100 \quad \text{Equation (2.2)}$$

### II.1.4.2 Indice de réfraction

Pour savoir l'indice de réfraction du biodiesel (huile d'olive), on utilise un réfractomètre (Figure 2.5).

Tout d'abord, on relève le prisme mobile en nettoyant les surfaces des prismes avec l'éthanol éventuellement (on peut essuyer soigneusement les prismes avec du papier filtre). Ensuite on dépose quelques gouttes du liquide (huile, biodiesel) sur le prisme fixe de la manière à couvrir la surface entre les deux traits et enfin on referme le prisme mobile. On note l'indice de réfraction à travers l'optique.



Figure II.5 : Un refractomètre

#### II.1.4.3 Indice d'acide

Mode opératoire : On met dans un bécher 0,5g d'huile d'olive (biodiesel), mélangé avec 1,5ml d'éthanol et quelques gouttes de phénolphaléine. On dose sous agitation le mélange par une solution d'hydroxyde de potassium KOH(0,2 M) jusqu'à ce que la couleur du mélange devienne rose (**Figure 2.6**). L'indice d'acide est calculé par la loi suivante :

$$IA = \frac{Ve \times C_{KOH} \times M}{m}$$

Equation (2.3)

Ve: Le volume equivalent

$M$ : La masse molaire de KOH

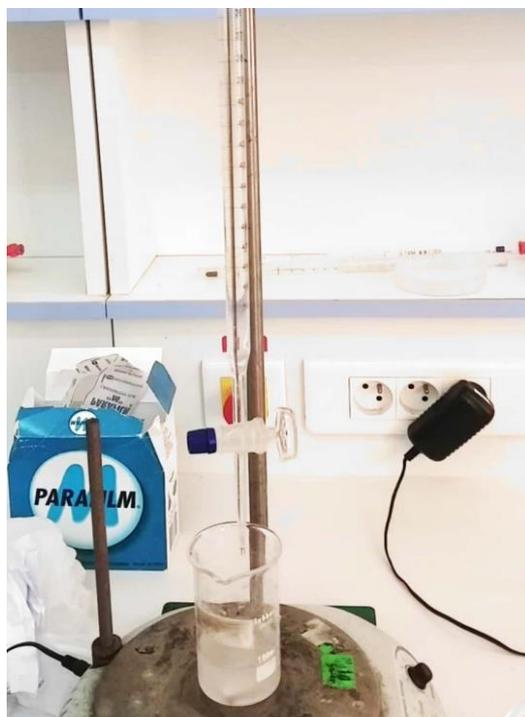
$m$ : la masse de l'huile d'olive



**Figure II.6** : Montage de dosage d'indice d'acide

#### II.1.4.4 *Indice de saponification*

Mode opératoire : Dans un erlenmeyer bien fermé, on mélange 0,5g de biodiesel (huile d'olive) avec 1,5ml d'éthanol et 25 ml de solution d'hydroxyde de potassium KOH (0,2 M). Le mélange est chauffé à une température de 90°C pendant une durée de 30 min. Ensuite on fait le titrage de notre mélange par une solution de HCl (0,1M) en présence de la phénolphthaléine jusqu'à la disparition de la couleur rose (**Figure II.7**).



**Figure II.7 :** Dosage d'indice de saponification

D'autre part, dans les mêmes conditions opératoires on fait le titrage du blanc (1,5g éthanol, 25 ml potasse alcoolique) et on procède au dosage jusqu'au virage à l'incolore en présence de la phénolphtaléine. L'indice de saponification est donné par la loi :

$$IS = \frac{(V_T - V_E) \times C_{HCl} \times M_{KOH}}{m} \quad \text{Equation (2.4)}$$

Tel que :

$V_T$  : Volume de HCl versé pour témoin

$V_e$  : Le volume équivalent

$C$  : La concentration de HCl

**M** : La masse molaire de KOH

**m** : La masse d'huile d'olive

#### II.1.4.5 La masse volumique

Dans une éprouvette graduée, on pèse une quantité de biodiesel (huile d'olive), on note le volume et la masse en même temps. La masse volumique est calculée par la loi suivante :

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \text{Equation (2.5)}$$

#### II.1.4.6 La densité

La densité d'une substance est le rapport de sa masse volumique divisée par la masse volumique du corps de référence à la même température : l'eau dans ce cas. La densité est calculée par la loi ci-dessous :

$$d = \frac{\rho_{\text{Biodiesel}}}{\rho_{\text{eau}}} \quad \text{Equation (2.6)}$$

#### II.1.4.7 L'indice d'ester

L'indice d'ester (IE) est la quantité en milligrammes de KOH nécessaire pour la saponification des glycérides présents dans 1 gramme de matière grasse. IE n'est pas mesurable, il est calculé à partir des 2 indices IS et IA. C'est la différence entre l'indice de saponification et l'indice d'acidité. [4]

-On le détermine par la relation suivante :

$$IE = IS - IA \quad \text{Equation (2.7)}$$

**Référence bibliographie :**

[1] ROUESSAC, F. et ROUESSAC, A. Analyse chimique « Méthodes et techniques instrumentales modernes » Éditions DUNOD. ChapI: Chromatographie, aspects généraux, 2004, p. 7-33.

[2] Moore, D.M. and Reynolds Jr., R.C. (1997) X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. 2 ed., University Press, Oxford, p. 241.

[3] ABDELOUAHED, Somia, BOULGHITI, Halima, KALLOUM, Slimane, et al. Préparation du biodiesel à partir d'une huile végétale en utilisant un catalyseur hétérogène. 2016. Thèse de doctorat. Université Ahmed Draïa-Adrar.

[4] SAIB Djamel, NOUARI Ali. La production de biodiesel à partir des huiles végétales. 2018. Mémoire Master. Centre universitaire EL-WANCHARIS de TISSEMSILT.

***Chapitre 3 :***  
***Résultats et***  
***discussion***

## Introduction

Ce chapitre est consacré à l'interprétation et la discussion des différents résultats obtenus a savoir la caractérisation des produits de départ et des produits synthétisés.

### III.1.Caractérisations des matériaux de départ utilisés

#### III.1.1 Catalyseur

##### III.1.1.1 Caractérisation par FT-IR

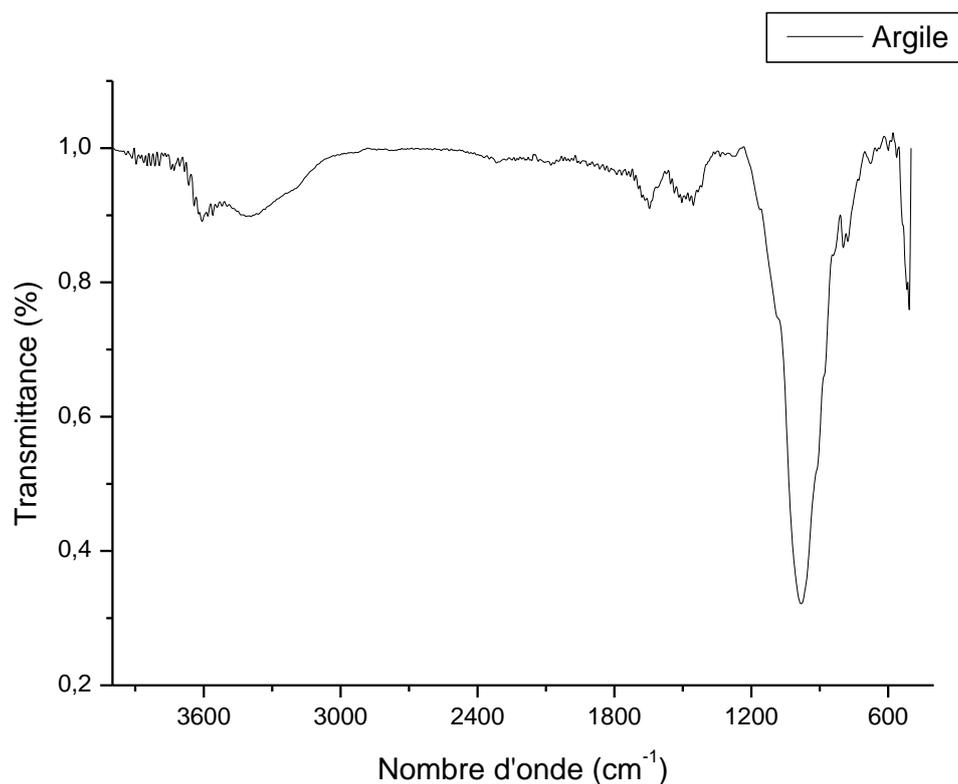
Le spectre FT-IR d'Illite brute représentée sur la **figure 3.1** relève la présence des bandes caractéristiques suivantes :

#### Groupement OH:

- Une bande d'adsorption centrée à  $3582,83\text{ cm}^{-1}$  relative à la vibration des groupements hydroxyles OH de l'eau de constitution [1].
- Une bande d'adsorption située à  $1634,69\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la déformation angulaire des molécules d'eaux adsorbées [1].

#### Liaison Si-O:

- On observe à  $980,69\text{ cm}^{-1}$  une bande très intense attribuée à la vibration de la valence de la liaison Si-O due à la présence du cation trivalent en position octaédrique substituée au silicium et aussi la présence du cation ferrique en site octaédrique, ce qui correspond à la présence d'illite d'après Farmer [2].



**Figure III.1.1** : Spectre IR de l'argile

#### III.1.1.1.1 Caractérisation par DRX

Le diffractogramme du catalyseur utilisé est représenté sur la **figure 3.2**. On remarque que le spectre de l'argile contient des pics situés à  $2\theta=8^\circ$ - $20^\circ$  et  $35^\circ$  et d'autres situés environ à  $2\theta=43^\circ$  et  $61,5^\circ$  caractéristiques des minéraux argileux d'illite et la kaolinite respectivement. Ainsi, on note la présence des impuretés en particulier le quartz, caractérisé par le pic le plus intense dans le diffractogramme à  $2\theta=26^\circ$ .

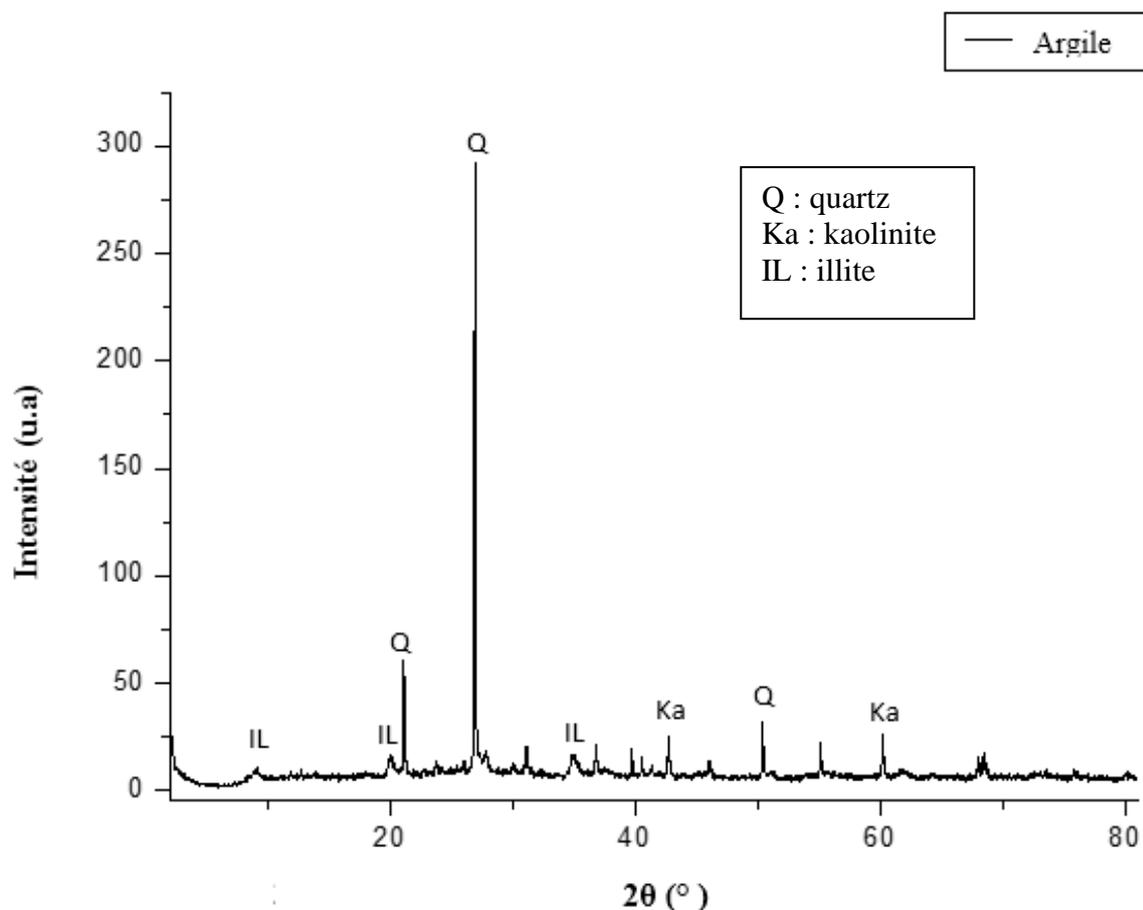
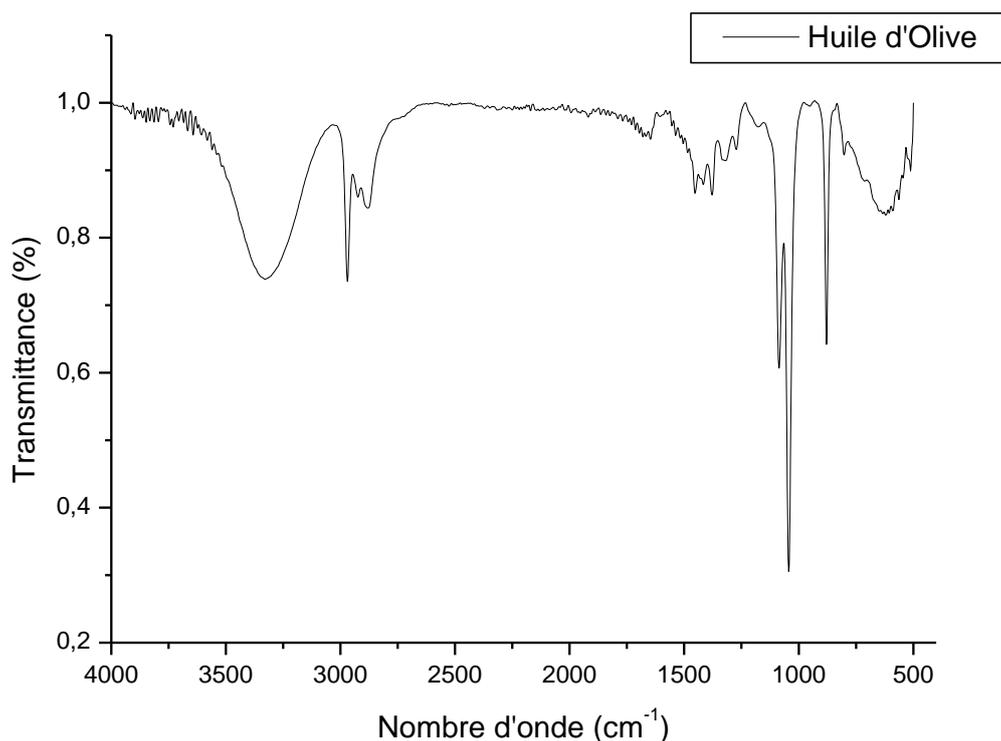


Figure III.1.2 : Diffractogramme d'argile Brute

### III.1.2 Huile d'Olive

#### III.1.2.1 Caractérisation d'huile par FT-IR

Le spectre FT-IR de l'huile d'olive (**figure 3.3**) indique la présence d'une bande large attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons libres O-H située à  $3330,07\text{ cm}^{-1}$ . On remarque aussi que le spectre relève un doublet centré entre  $2970$  et  $2880\text{ cm}^{-1}$  relative aux vibrations (élongation) des liaisons C-H de  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$  respectivement. On outre, une bande très faible caractéristique des vibrations d'élongation à  $1729\text{ cm}^{-1}$  présentant le groupement d'ester carbonyle (C=O). L'huile d'olive montre un doublet très intense centré à  $1043,54\text{ cm}^{-1}$  et  $1085,69\text{ cm}^{-1}$  et une autre bande moins intense à  $1177,58\text{ cm}^{-1}$  qui sont attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons (C-O). Les bandes faibles situées entre  $878$  et  $700\text{ cm}^{-1}$  caractéristique aux vibrations de déformation des liaisons C-C et  $\text{CH}_2$ .



**Figure III.1.3:** Spectre FT-IR de l'huile d'Olive.

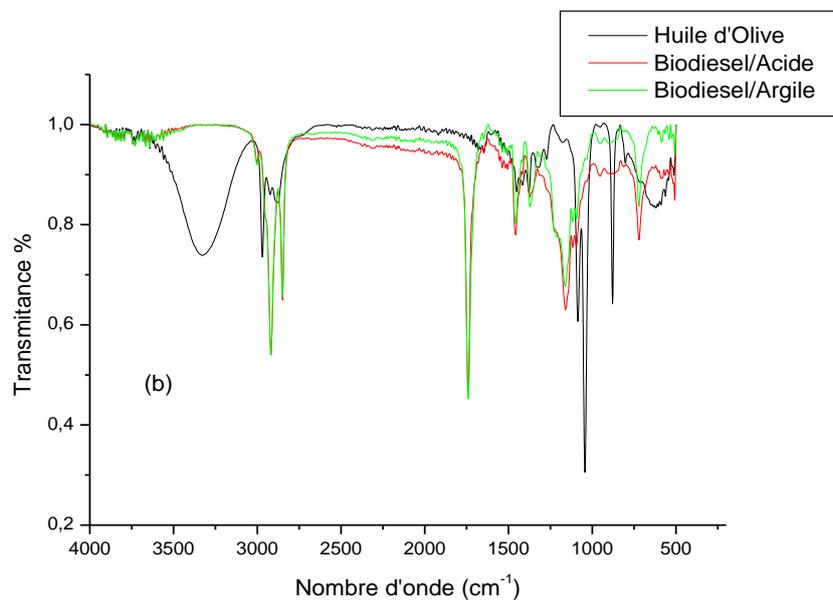
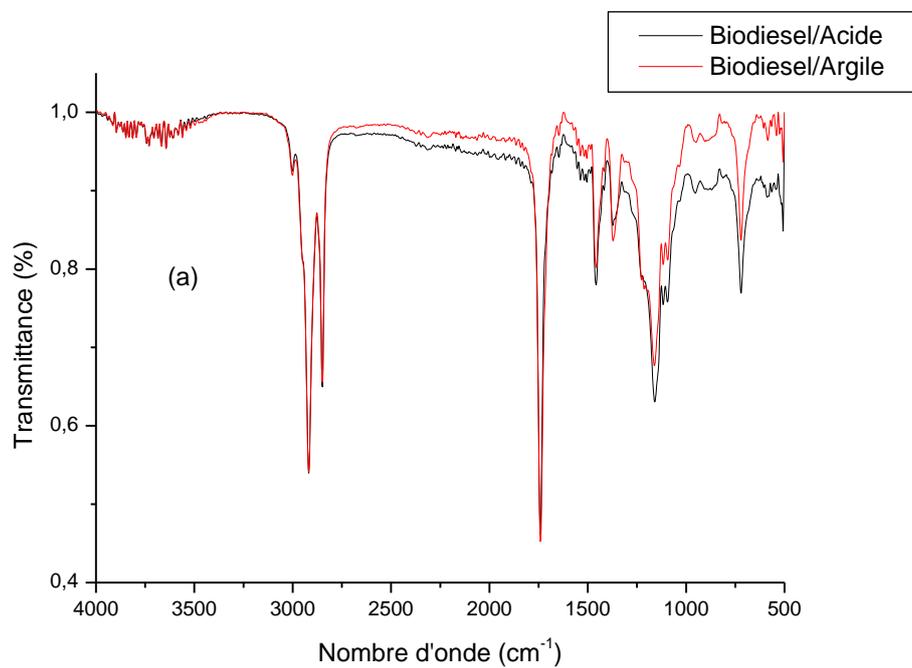
### III.1.3 Caractérisations des biodiesels synthétisés

#### III.1.3.1 Caractérisation par spectroscopie FT-IR

La figure 3.4.a présente les spectres FT-IR des deux échantillons de biodiesel issus de l'huile d'Olive par l'utilisation des deux catalyseurs différents homogène (acide sulfurique) et hétérogène (argile de l'Illite). Les deux spectres des biodiesels sont superposés et relèvent les mêmes bandes caractéristiques. Ces derniers reflètent parfaitement la structure des esters éthyliques de biodiesel obtenu à partir d'une opération de transestérification d'huile végétale.

Les spectres des biodiesels, comparés à celui de l'huile d'olive (figure 3.4.b), montrent la disparition de la bande attribuée aux vibrations des liaisons O-H située à 3330 cm<sup>-1</sup>. Le doublet centré entre 2970 et 2880 cm<sup>-1</sup> s'élargit et est attribué aux vibrations d'élongation des liaisons C-H. On remarque aussi l'apparition d'une nouvelle bande très intense entre 1750 et 1735 cm<sup>-1</sup> attribuable aux esters aliphatiques saturés C=O du biodiesel. Un déplacement de la bande C-O à 1436 cm<sup>-1</sup> et d'autre situé entre 1180 et 1085 cm<sup>-1</sup> correspondant à l'élongation asymétrique des groupes fonctionnels C-O-C est observé après transestérification.

Les spectres de biodiesel relèvent la présence des autres pics associées à l'huile d'Olive, car les biodiesels obtenus dérivent de cette huile et sa conversion n'est pas totale.



**Figure III.1.4:** Spectre IR des biodiesels et l'huile d'Olive : (a) spectre des deux biodiesels ; (b) spectre comparative entre l'huile d'Olive et les Biodiesels.

### III.2. Caractérisations physicochimiques de l'huile d'olive et des Biodiesels

La caractérisation avait pour but de déterminer les paramètres physico-chimiques de l'huile d'olive et les différents biodiesels synthétisés. Les résultats des différents paramètres physico-chimiques sont mentionnés dans le tableau 3.1:

Paramètres	Huile d'olive	Biodiesel (Acide)	Biodiesel (Argile)	Normes
Indice d'acide	0,67	0,45	0,41	$\leq 0,80$
Indice de saponification	186	195	200	185-200
Indice de réfraction	1,473	1,456	1,460	/
Indice d'ester	185,3	194,5	199,6	/
Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	0,91	0,80	0,88	/
Densité	0,91	0,80	0,88	0,86-0,90
Rendement (%)	/	62	66	/

**Tableau III.1:** Propriétés physico-chimiques de l'huile d'olive et ses esters

La fabrication de biodiesel est insuffisante, on doit assurer la qualité du produit préparé en le comparant avec les normes internationales.

On outre, l'indice de saponification est influencé par la masse molaire d'acide gras dans la formule d'huile d'olive. Cette huile possède un indice de saponification de l'ordre de 186 (mg de KOH /g d'huile) et un indice d'acide de 0,67, et une densité égale à 0,91 proche à la densité moyenne 0,916 [3] est nettement plus élevée que celle de biodiesel.

Les résultats de la réaction de transestérification d'huile d'olive qui a été effectuée par deuxdifférent catalyseurs : homogène (acide sulfurique) et hétérogène (argile d'Illite) indiqués

dans le **tableau 3.1** montrent que les caractéristiques des deux produits sont proches entre eux.

L'indice de saponification, l'indice d'acide et la densité des biodiesels produits à partir de l'huile d'olive par catalyseur homogène et hétérogène sont situés bien dans les normes. Ceci montre bien l'efficacité de la réaction de transestérification.

D'après le **tableau 3.1** on remarque que le rendement en biodiesel pour le catalyseur homogène et hétérogène est un peu faible cela est dû à la valeur élevée d'indice d'acide de l'huile d'Olive (0,67), car plus la valeur de cet indice est élevée plus le rendement en biodiesel diminue [4]. D'après les résultats des deux biodiesels, on constate que le meilleur rendement en biodiesel est obtenu pour le catalyseur hétérogène de 66 %. Du fait de la composition chimique d'illite riche en oxydes métalliques, elle représente un bon catalyseur hétérogène naturel pour la réaction de transestérification du biodiesel, qui peut remplacer les autres oxydes métalliques synthétiques ou naturels tels que : l'oxyde de calcium (CaO), l'oxyde de magnésium (MgO) et d'autres oxydes métalliques mixtes [5].

D'après ces résultats on peut dire que le rendement en biodiesel du catalyseur hétérogène 66 % qu'on a obtenu est très proche à celui obtenu par les auteurs des travaux antérieurs cités sur l'étude bibliographique dans le **tableau 1.2**

**Référence bibliographie :**

- [1] QLIHAA, A., DHIMNI, S., MELRHAKA, F., *et al.* Caractérisation physico-chimique d'une argile Marocaine [Physico-chemical characterization of a morrocan clay]. *J. Mater. Environ. Sci*, 2016, vol. 7, no 5, p. 1741-1750.
- [2] KEBLI Fatiha, BENAÏSSA Ahlem, mémoire (Synthèse st caractérisation des composites par polymérisation in-situ de l'aniline chargé d'argile et de cellulose), Centre universitaire BELHADJ BOUCHAÏB D AIN-TEMOUCHENT, 2019.
- [3] Addou, Sarra. Etude des paramètres physico-chimiques et organoleptiques de l'huile d'olives de la variété Siguoise dans la région de Tlemcen. 2017. Mémoire de master. Université de tlemcen.
- [4] Jagadale S. S., Jugulkar L. M. (2012). Various Reaction Parameters and Other Factors Affecting on Production of Chicken Fat Based Biodiesel a review. *International Journal of Modern Engineering Research (IJMER)*, vol 2 pp 407-411. 2017
- [5] ABDELOUAHED, Somia, BOULGHITI, Halima. Préparation du biodiesel à partir d'une huile végétale en utilisant un catalyseur hétérogène. 2016. Thèse de doctorat. Université Ahmed Draïa-Adrar.

# Conclusion générale

## *Conclusion générale*

---

Le présent travail porte sur étude préliminaire comparative de la transestérification d'une huile d'olive algérienne afin de fabriquer le biodiesel en présence de deux différents catalyseurs homogène ( $H_2SO_4$ ) et autre hétérogène argile d'Illite algérienne.

Le catalyseur hétérogène utilisé a été analysé en appliquant la diffraction de rayons X et la spectroscopie IRFT. D'après les résultats obtenus, le catalyseur indique la présence des minéraux argileux majoritairement Illite des impuretés tels que le quartz.

Ensuite, une étude comparative de la transestérification par le catalyseur homogène acide et par catalyseur hétérogène argileux a été établie. Cette étude est suivie par l'analyse de l'huile d'olive et ses biodiesels obtenus aussi bien par la spectroscopie FT-IR et la détermination des paramètres physicochimiques. Il ressort ainsi les résultats suivants :

- Les deux biodiesels obtenus par catalyseur homogène et hétérogène relèvent les mêmes bandes caractéristiques ce qui signifie qu'elles ont la même structure chimique.
- D'après les différents paramètres physicochimiques, les indices de saponification et d'acide et la densité des deux biodiesels formés sont situés bien dans les normes internationales.
- Le rendement du biodiesel synthétisé par l'argile (66%) est supérieur au rendement du biodiesel synthétisé par l'acide sulfurique (62%). Les deux valeurs sont proches à ceux obtenu par la littérature.

Enfin, pour avoir de bons rendements il est préférable d'utiliser des catalyseurs hétérogènes car il offre une meilleure séparation des produits et une excellente purification du glycérol et leur avantage d'être des matériaux abondants, peu coûteuses, non toxiques et respectueuses de l'environnement.