



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ECHAHID HAMMA LAKHDAR –EL-OUED

FACULTE DE LA TECHNOLOGIE

Mémoire de Fin d'Etude

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de:

MASTER ACADEMIQUE

Domaine: Sciences et Technologie

Filière: Génie des procédés

Spécialité: Génie chimique

Présenté par:

Abdelrahmane Bouafia & Ad Bachir

THEME

***Propriétés Catalytiques des Nanomatériaux
LSFN_x***

Soutenu le : 25/06/2016

Devant le Jury de:

M ^r Nouredine Rouahna	Président	MAA	U.EL OUED
M ^r Issam Boudouh	Examineur	MAA	U. EL OUED
M ^r Omar Ben Mya	Encadreur	MCB	U. EL OUED
M ^{elle} Assia Djouadi	Co-Encadreur	Doctorante	U.OUARGLA

2015/2016



DÉDICACES

Je dédie ce succès :

A mes chers parents "Khalifa Et Amel" qui m'ont permis de découvrir cet univers, pour leur soutien sans faille, que je les exprime ma plus profonde gratitude et mon affection.

A toutes mes proches et à ma famille, à mes sœurs : Safa et Nihal à mon chers frères : Nasser El Dine , Nabil et Ali que je les souhaite le succès et le bonheur.

Je tiens de dédier particulièrement ce travail à ma chère et la lumière de ma vie "Imane".

Puisse Allah, le Très Haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie et faire en sorte que jamais je ne vous déçoive.

Abdelrahmane



DÉDICACES

Je dédie ce modeste travail aux êtres humains les plus chers :

Mes chers parents

Mes frères

Mes sœurs

Toute ma famille

Tous mes amis

Et à Tous mes enseignants

BACHIRAD

REMERCIEMENTS

Nous tenons tout d'abord à remercier *Allah* le tout puissant et miséricordieux pour nous avoir donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

C'est pour nous un honneur, un privilège, en même temps un devoir et une dette de reconnaissance méritée de rendre hommage à travers ce manuscrit à notre encadreur *Omar Ben Mya*, Je ne pourrai jamais me oublier votre soutien le long de ma vie.

Je remercie vivement mademoiselle *Assia Djouadi* encadreur adjointe, doctorante à l'université d'Ouargla pour nous a aidé à l'infini et d'avoir accepté d'évaluer cette mémoire. nous la remercie, infiniment.

Nous exprimons une grande gratitude aux membres de jury d'avoir accepté de juger ce travail.

Nous sommes infiniment redevables aux demoiselles *Hafida*, *Djamila*, *Karima* et madame *L.Founas* pour nous aider beaucoup dans le laboratoire pédagogique à l'Université d'EL OUED ainsi qu'à messieurs *Ali Telaiba* et *Sadok Nani* ingénieurs dans le laboratoire de recherche **VTRS** à l'université d'El Oued, d'avoir accepté sans hésiter de nous assurer les produits chimiques et la direction de la partie tournée vers la caractérisation, dont les remerciements chaleureux sont adressés au chef de laboratoire *Professeur Lanez Touhami*.

Mes remerciements pour tous et toutes qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce travail, avec mes grandes excuses et regrets pour ceux et celles qui sont, par inadvertance, omis de moi.

Merci à tous et à toutes

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES ABREVIATIONS

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE.....	01
Références.....	03

CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Cristallochimie de la structure pérovskite.....	04
I.1.1. Structure pérovskite idéale	04
I.1.2. Stabilité de la structure	06
I.1.3. Types des pérovskites.....	07
I.1.4. Aspect stœchiométrique de la structure pérovskite.....	10
I.1.5. Défaut dans la structure pérovskite.....	10
I.2. Les pérovskites catalyseurs.....	11
I.2.1. Effet de la structure des pérovskites sur l'activité catalytique.....	12
I.2.2. Propriétés catalytiques des pérovskites type $A_{1-x}A'_xBO_3$	12
I.2.3. Origine de la variation d'activité par apport à la substitution de strontium.....	13
I.3. Application des pérovskites comme catalyseur pour la production de biodiesel par estérification d'acide gras libre.....	15
I.3.1. Introduction.....	15
I.3.2. LE BIODIESEL.....	16
I.3.3. Esters Méthyliques D'acides Gras	18
I.3.4. Acides gras	18
I.3.5. Production de biodiesel par estérification acide gras libre	20
I.3.6. Estérification catalysée par un acide	22
I.4. Les milieux poreux.....	23
I.4.1. Description générale.....	23

I.4.2. Adsorption/ désorption d'azote.....	24
Références bibliographiques du chapitre I	26

CHAPITRE II : MÉTHODE DE SYNTHÈSE ET DE CARACTÉRISATION

II.1. LES DIFFERENTES METHODES DE SYNTHÈSE DES POUDRES	31
II.1.1.Méthode de synthèse à voie sèche (méthode céramique).....	31
II.1.2. Méthode de synthèse à voie humide (par voie liquide)	33
II.1.3. La comparaison entre ces méthodes.....	37
II.2. Synthèse du Biodiesel en utilisant du montage de chauffage à reflux	37
II.2.1. Explications	37
II.2.2. La réaction d'estérification.....	38
II.2.3. Montage du réaction d'estérification.....	38
II.3. Analyse et caractérisation de EMAG.....	39
II.3.1. Chromatographie en phase gazeuse (CPG).....	39
II.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR).....	42
II.4. Méthodes de caractérisations (LSFN _x).....	43
II.4.1. Diffraction des rayons X - Méthode des poudres	43
II.4.2. Microscopie électronique, à balayage (MEB)/ à transmission (MET)	47
II.4.3. Technique BET (Braunuer- Emmett – Teller).....	51
Références bibliographiques du chapitre II.....	55

CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET CARACTERISATION DES POUDRES La_{1-x}

Sr_xFe_{0.7}Ni_{0.3}O₃ (LSFN_x)

III.1. Introduction.....	57
III.2. Synthèse par voie sol-gel.....	57
III.3. Caractérisation par diffractométrie de rayon x (DRX).....	59
III.3.1. Identification de la structure.....	59
III.3.2. Taille moyenne des cristallites	52
III.4. Caractérisation morphologique par MEB et MET.....	64
III.4.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	64
III.4.2. Microscopie électronique à transmission(MET).....	64
III.5. Mesure de surface spécifique et étude de porosité par la technique BET.....	65

III.5.1. Généralités.....	65
III.5.2. Nomenclature du matériau poreux LSFNx.....	67
III.5.3. Isotherme d'adsorption/ désorption d'azote à la surface du solide LSFNx.....	68
III.6. Conclusion.....	71
Références bibliographiques du chapitre III	72

CHAPITRE IV : LA PRODUCTION DU BIODIESEL PAR ESTERIFICATION D'ACIDE GRAS LIBRE EN UTILISANT LA PEROVSKITE MESOPOREUX (LSFNx)

IV.1. INTRODUCTION	73
IV.2. Procédé de production du biodiesel	74
IV.2.1. Produits et matériels.....	74
IV.2.2. Réaction globale d'estérification d'acide oléique	75
IV.2.3. Le mécanisme général.....	76
IV.2.4. Montage réactionnel.....	77
IV.2.5. Protocole de synthèse du biodiesel au laboratoire.....	78
IV.3. Analyse de biodiesel synthétisé par la chromatographie à phase gazeuse (CPG).....	72
IV.3.1. Le traitement des échantillons avant l'injection.....	83
IV.3.2. L'interprétation d'un chromatogramme.....	84
IV.4. L'interprétation des résultats.....	86
IV.4.1. Comparaison des catalyseurs d'oxyde mixte (LSFNx).....	86
IV.4.2. Comparaison des catalyseurs mixtes oxyde LSFNx contre H ₂ SO ₄	87
IV.4.3. Comparaison des catalyseurs mixtes oxyde LSFNx contre Zéolite.....	88
IV.5. Evolution des spectres d'IR de produit final du biodiesel.....	89
IV.6. Conclusion.....	91
Références bibliographiques du chapitre IV.....	92
CONCLUSION GENERALE & PERSPECTIVES.....	93
ANNEXE	

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

Fig.I.1 : Schéma de compositions à l'étude.....	04
Fig.I. 2 : Deux façons de représenter la structure pérovskite idéale.....	05
Fig .I.3: Directions de déformation privilégiées dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre des ions d'oxygènes.....	06
Fig.I.4: Cellule unité d'une pérovskite, avec l'élément B occupant le centre de l'octaèdre formé par les Oxygènes.....	06
Fig.I.5: (a) De faibles valeurs du facteur de tolérance t fera baisser la symétrie de la structure cristalline. $GdFeO_3$ avec $t=0.81$ et tend $[FeO_6]$ octaèdres et cristalliser dans le système orthorhombique ($r_A = 1.107 \text{ \AA}$ et $r_B = 0.78 \text{ \AA}$). (b) Si t est supérieur à 1 en raison d'un grand A ou un petit ion B puis variantes de forme hexagonale de la structure perovskite. La valeur de t pour $BaNiO_3$ est 1.13 ($r_A = 1.61 \text{ \AA}$ et $r_B = 0.48 \text{ \AA}$).....	07
Fig .I.6: la structure rhomboédrique.....	08
Fig.I.7: Pnma, une cellule de perovskite orthorhombique unité. Sphères bleues représentent la Une cations, sphères jaunes représentent les cations B, avec des sphères rouges représentant des ions d'oxygène.....	09
Fig.I.8 : Types de défaut dans un cristal ordonné AB.....	11
Fig.I.9 : Effet de substitution de Sr sur l'activité catalytique pour l'oxydation de propane à 227°C : (O) $La_{1-x}Sr_xCoO_3$: (●) $Gd_{1-x}Sr_xCoO_3$: (Δ) $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ ($\square$) $La_{1-x}Sr_xMnO_3$	14
Fig.I.10: Equation chimique de la réaction d'estérification d'acide gras libres.....	21
Fig.I.11: Mécanisme de réaction estérification d'acide gras libres.....	21
Fig.I.12 : Classification des pores en fonction de leur taille selon IUPAC.....	23
Fig.1.13 : Représentation schématique de la coupe transversale d'un milieu poreux.....	24
Fig.1.14: Classification des isothermes d'adsorption.....	25

CHAPITRE II

Fig.II.1 : Synthèse de pérovskites par la méthode aux citrates.....	35
Fig.II.2: Schéma du montage de chauffage à reflux.....	38
Fig.II.3: Séparation d'un mélange de deux composés en CPG.....	40
Fig.II.5: Chromatographie en phase gazeuse type GC-2014 (labo VTRS, Univ. El oued)..<	40

Fig.II.6: deux type de temperature du Four (isotherme ou programmée).....	10
Fig.II.7: Colonne En CPG.....	41
Fig. II.8 : Spectrophotomètre infrarouge Shimadzu (labo VTRS, Univ. El oued).....	41
Fig. II.9 : Principe De La Loi De Bragg.....	43
Fig.II.10: Diffractomètre De Type D8 Advance Bruker.....	44
Fig.II.11: Schéma descriptif d'un diffractomètre de poudre en géométrie Debye – Scherrer et diagramme de diffraction d'un capillaire de NAC, obtenu à l'aide d'un tel dispositif.....	45
Fig.II.12: Figure représentant les paramètres cristallographiques ainsi les distances réticulaires.....	45
Fig.II. 13: Schéma représente une raie de diffraction.....	46
Fig.II.14: Schéma de principe du microscope électronique à balayage (MEB).....	46
Fig.II.15: MEB type JEOL, JSM 6360 LV.....	48
Fig.II.16: MET de type Philips CM-200 (Fac. Sciences, Univ. Malaga).....	49
Fig.II.17 : Classification des isothermes d'adsorption.....	51
Fig.II.18 : Formation de la monocouche sur la surface du solide.....	53
Fig.II.19 : Analyseur de surface spécifique et porosité, Micrométries ASAP2020.....	54

CHAPITRE III

Fig.III.1 : Etapes d'élaboration des poudres par la méthode sol-gel.....	58
Fig.III.2 : LSFN _x en phase de sol et poudres après broyage.....	59
Fig.III.3 : Spectres de DRX des échantillons de La _{1-x} Sr _x Fe _{0.7} Ni _{0.3} O ₃ ($x = 0.0-0.4$) calcinés à 700C° pendant 5h.....	59
Fig.III.4 : Spectre de diffraction des rayons X des poudres de LSFN _x , calcinés à 1100°C pendant 1h.....	60
Fig.III.5 : Spectres de perovskite LSFN _x ($x = 0.0, 0.1 \text{ \& } 0.2$).....	61
Fig.III.6 : Positions de raie la plus intense.....	62
Fig.III.7 : Evolution de la taille des cristallites en fonction du taux du dopage.....	62
Fig.III.8 : Images MEB de a) LSFN _{0.0} b) LSFN _{0.1} c) LSFN _{0.2}	64
Fig.III.9 : Images MET de a) LSFN _{0.0} b) LSFN _{0.1} c) LSFN _{0.2}	65
Fig.III.10: (a) Schématisation des différents types de pores, (b) Nomenclature relative à la taille des pores.....	66

Fig.III.11: Schéma représente différentes régions d'isotherme et les phénomènes physiques correspondants.....	68
Fig.III.12: Interprétation d'un isotherme d'adsorption.....	69
Fig.III.13 : Isothermes d'adsorption/désorption de N ₂ sur la surface de a) LSFN _{0,0} b)LSFN _{0,1} c) LSFN _{0,2}	70

CHAPITRE IV

Fig.IV.1: La réaction d'estérification de L'acide oléique (dessinée par le logiciel : ChemDraw Ultra 12.0).....	75
Fig.IV.2: Mécanisme proposé pour l'estérification des acides gras catalysée par des oxydes métalliques de acide de Lewis.....	76
Fig.IV.3: Estérification des acides gras catalysée par un alcool dans un milieu acide.....	76
Fig.IV.4: Schéma du montage de chauffage à reflux de réaction d'estérification.....	77
Fig.IV.5: Réactifs dans un Ballon fond rond 2 cols.....	78
Fig.IV.6: Les échantillons avant avoir placé dans la centrifugeuse.....	79
Fig.IV.7: Les échantillons placés dans la centrifugeuse.....	80
Fig.IV.8 : Les trois phases après la centrifugation.....	80
Fig.IV.9: Etape de lavage du biodiesel (régulation de l'acidité).....	81
Fig.IV.10: Les produits finaux du biodiesel.....	81
Fig.IV.11: Structure 3D d'ester méthylique d'acide oléique ou Biodiesel (dessinée par le logiciel : Chem3D Pro 12.0).....	81
Fig.IV.12: Colonne type DB-5 et Micro-seringue pour passer d'échantillons.....	83
Fig.IV.13: Chromatogramme de l'analyse quantitative du biodiesel par CPG-FID (en utilisant le catalyseur H ₂ SO ₄).....	84
Fig.IV.14: Chromatogramme de l'analyse quantitative du biodiesel par CPG-FID (en utilisant le catalyseur LSFNx=0.0).....	85
Fig. IV.15: Pouvoir catalytique des composés du catalyseur LSFNx.....	86
Fig. IV.16: Pouvoir catalytique des composés du catalyseur LSFNx, divisée en domaines du temps	87
Fig. IV.17: Comparaison Entre Le Pouvoir Catalytique D'acide Sulfurique Et Le Catalyseur LSFN _{0,0}	88
Fig.IV.18: Comparaison entre le pérovskite LSFN _{0,0} et le matériau zéolithe dit ZSM-5.....	89
Fig.IV.19: Spectre TF- IR de biodiesel à partir d'acide oléique libre.....	90

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

<i>Tableau. I.1:</i> Atomistiques Positions Dans Les Pérovskites Cubes	05
<i>Tableau .I.2 :</i> Positions Atomiques Pour Pérovskites Rhomboédriques	08
<i>Tableau. I.3:</i> Atomistiques Positions Dans Les Pérovskites Orthorhombiques.....	09
<i>Tableau.I.4:</i> Propriétés physico-chimiques de biodiesels produits à partir de diverses matières premières.....	16
<i>Tableau.I.5:</i> Evolution de la production de biodiesel dans le monde de 2007 à 2011 en millions de litres.....	17
<i>Tableau.I.6 :</i> Pays Evolution de la consommation de biodiesel dans le monde de 2007 à 2011 en millions de litres.....	18

CHAPITRE II

<i>Tableau.II.1 :</i> Problèmes et causes liés à la méthode céramique.....	32
<i>Tableau.II.2:</i> Etude comparative des différentes méthodes de synthèse.....	37

CHAPITRE III

<i>Tableau.III.1 :</i> Liste des réactifs, puretés et producteur.....	57
<i>Tableau.III.2 :</i> Information des structures de différents composés.....	61
<i>Tableau.III.3 :</i> Tailles moyennes des cristallites des différents composés.....	63
<i>Tableau.III.4:</i> Informations de BET des nanoparticules LSFNx calcinées 700°C.....	67

CHAPITRE IV

<i>Tableau. IV.1 :</i> Liste des réactifs, puretés et producteur.....	74
<i>Tableau.IV.2:</i> BET-Surface spécifique et mesure de la porosité.....	79
<i>Tableau.IV.3:</i> Les paramètres du programme de température du four.....	82
<i>Tableau.IV.4:</i> Conditions chromatographiques utilisées pour l'analyse en CPG-FID sur Colonne DB-5.....	82

LISTE DES ABREVIATIONS

<i>Abréviation</i>	<i>Désignation</i>
LSFN _x	La _{1-x} Sr _x Fe _{0.7} Ni _{0.3} O ₃
NP	Nano Particule
DRX	Diffraction de Rayon X
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MET	Microscopie Electronique à Transmission
FT-IR	Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier
BET	Braunauer – Emmett- Teller
CPG	La Chromatographie en Phase Gazeuse
FID	Détecteur à Ionisation de Flamme
IR	Le Rayonnement Infrarouge
V (Å ³)	Volume de Maille
A, b, c	Dimensions de Maille
θ (°)	Angle de Bragg
S (cm ²)	Surface de L'échantillon
AGL	Les Acides Gras Libres
TG	Triglycérides
EMAG	Les Esters Méthyliques D'acide Gras
C18:1	L'acide Oléique
T(c° ou K)	Temperature en Degre Celsius ou Kelvin

INTRODUCTION

GÉNÉRALE

INTRODUCTION GENERALE

La recherche de nouveaux matériaux dans le domaine de la catalyse appliquée aux procédés industriels est un enjeu économique important. Cette recherche est particulièrement orientée vers la préparation de catalyseurs performants qui doivent répondre à certains critères : stabilité chimique et mécanique à long terme, activité catalytique élevée, facilité de mise en œuvre et coût faible. Cependant, il est difficile de réunir toutes ces exigences dans un seul matériau.

Les propriétés catalytiques des oxydes type pérovskite, ABO_3 , dépendent fondamentalement de la nature des ions A et B et de leur état de valence [1-2]. Généralement, les ions du site A sont catalytiquement inactifs, contrairement à ceux du site B, bien que leurs natures influencent la stabilité de la pérovskite. Néanmoins, le remplacement d'une partie des ions aux sites A ou B par d'autres hétérovalents peut induire des modifications structurales liées à la génération des sites vacants d'oxygène et/ou des changements des états de valence des cations originaux. D'un point de vue catalytique, la présence de ces défauts structuraux pourrait favoriser la sorption chimique des réactifs ou d'autres espèces de l'acte catalytique approprié (transport d'oxygène, transfert d'électron, etc.) [3-4].

Les oxydes pérovskite sont habituellement synthétisés par une variété de méthodes comprenant la réaction à l'état solide, la co-précipitation, le séchage par atomisation, la méthode cryochimique (freeze-drying) et le sol-gel (utilisant en particulier les complexes amorphes de citrate) [5]. Dans le but d'obtenir une surface spécifique élevée avec une bonne homogénéité chimique, la méthode sol-gel a été retenue [4].

Aujourd'hui, le biodiesel par rapport au pétrole est considéré comme un carburant respectueux de l'environnement en raison de faibles émissions de dioxyde de carbone, le carburant biodégradable, indice de cétane élevé, une haute efficacité de combustion, plus faible teneur aromatique et du soufre par rapport au diesel de pétrole, ce qui rend le biodiesel, un carburant compétitif sur le marché [6-7].

Les oxydes pérovskites peuvent être utilisés comme des catalyseurs dans les processus communs de production de biodiesel à partir de matières premières à bas prix utilisent des acides minéraux comme catalyseurs, en raison des quantités élevées de FFAs

INTRODUCTION GENERALE

que ces ressources contiennent, ce qui rend la fabrication de biodiesel à partir de ces matières premières incompatibles avec des catalyseurs alcalins [8]. Ainsi, deux approches différentes sont généralement utilisées. Le premier est un processus en deux étapes, ce qui nécessite un acide initial catalysée estérification de la FFA, suivie d'une transestérification du TG catalysée par une base. En second lieu, un procédé à une seule étape qui utilise uniquement un catalyseur acide qui favorise simultanément l'estérification et des réactions de trans estérification [9]. Il faut dire, cependant, que des inconvénients majeurs tels que la corrosion du réacteur et de la production importante de sous-produits et déchets, y compris les sels formés à la suite de la neutralisation d'un acide minéral, qui doit être éliminé dans l'environnement, sont négatives et pratiquement aspects insurmontables pour le processus de catalyse acide minéral [10].

Pour cela, notre objectif de travail est l'étude des propriétés catalytique des oxydes mixtes type perovskite mésoporeux $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ d'où ($x=0.0, 0.1, 0.2$). Cependant, le défi technologique est d'effectuer un processus de production de biodiesel par estérification d'acide oléique libre en utilisant des catalyseurs solides acides oxydes mixtes. Ces matériaux doivent présenter une forte activité et de la stabilité, une séparation facile des produits et ne devraient pas poser de problèmes de corrosion à l'équipement.

A cette fin, notre mémoire est présenté selon le plan suivant :

Dans le premier chapitre une étude bibliographique de la structure pérovskite, l'activité catalytique de ses oxydes et étude de la réaction de production du biodiesel.

Dans le deuxième chapitre, une étude théorique et bibliographique des différents procédés de synthèse ainsi les techniques de caractérisation utilisées dans ce travail.

Dans le troisième chapitre, nous abordons l'élaboration de pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ (LSFN_x) par la méthode sol-gel (combustion des citrates) et les différentes méthodes de caractérisation structurale, texturale et morphologique.....etc [11].

Le quatrième chapitre est consacré à la production du biodiesel qui ont été caractérisés en utilisant des techniques de chromatographie en phase gazeuse (CPG) et FT-IR .

Références

- [1] S. Ponce, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, Appl. Catal. B 24 (2000) 193.
- [2] M.A. Peña, J.L.G. Fierro, Chem. Rev. 101 (2001) 1981.
- [3] G. Saracco, G. Scibilia, A. Iannibello, G. Baldi, Appl. Catal. B 8 (1996) 229.
- [4] M. Alifanti, J. Kirchnerova, B. Delmon, Appl. Catal. A 245 (2003) 231.
- [5] K.S. Song, H. Xing-Cui, S-D. Kim, S-K. Kang, Catal. Today 47 (1999) 155.
- [6] G. Vicente, Mercedes Martinez, Jose Aracil. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalyst systems. Bioresource Technology 92, 2004, 297–305.
- [7] N.Martini, S. Schell Josef. Plant oils as fuels: present state of science and future developments : proceedings of the symposium held in Potsdam, Germany, Springer (1998).
- [8] E.Lotero,; Y.Liu; D.E. Lopez; K.Suwannakarn; D.A.Bruce; J.G. Goodwin, Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. Ind. Eng. Chem. Res. 2005, 44, 25353–25363.
- [9] S.Zullaikah , C. Lai, C. Vali, S.R., Ju, Y.H., A Two-step acid-catalyzed process for the production of biodiesel from rice bran oil. Bioresour. Technol. 2005, 96, 1889–1896.
- [10] A. Corma, H.Garcia, Lewis acids: From conventional homogeneous to green homogeneous and heterogeneous catalysis. Chem. Ver. 2003, 103, 4307-4365.
- [11] O. Ben Mya, Synthèse et Caractérisation de la pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$, Thèse de doctorat, Université de Biskra, 2015.

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1.Cristallochimie de la structure pérovskite :

I.1.1. Structure pérovskite idéale :

On désigne sous la dénomination pérovskite oxyde un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique ABO_3 . Sa maille contient une seule molécule ABO_3 où A représente un cation de grand rayon avec un nombre de coordination 12 (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K...) et B un cation de rayon plus faible, de charge plus importante avec un nombre de coordination 6 (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...) (*Fig.I.1*). O est l'ion oxygène. La structure pérovskite idéale est décrite par une maille cubique de groupe d'espace $Pm3m$ où les atomes A occupent les sommets du cube, les atomes B le centre et les atomes d'oxygène O les faces (*Fig. I.2*).

Où les cations A sont indiqués au niveau des coins du cube, Et le cation B dans le centre avec des ions d'oxygène dans les positions à faces centrées. Le groupe d'espace pour les pérovskites cubes est $Pm3m$; les postes équivalents des atomes sont détaillés dans le *Tableau I.1* [1].

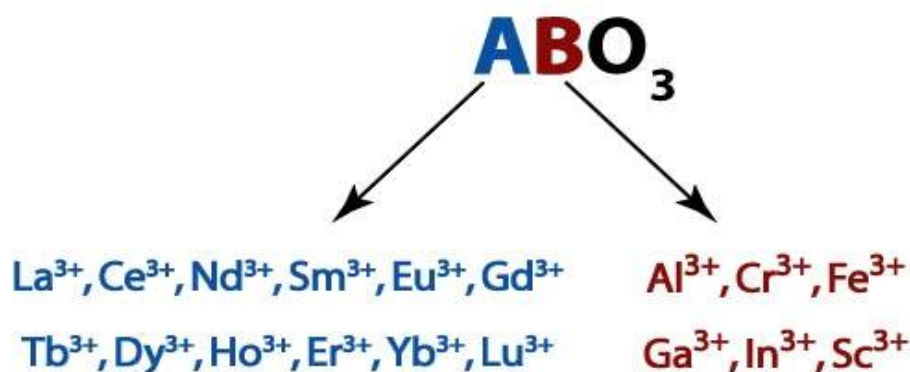


Fig.I. 1 : Schéma de compositions à l'étude.

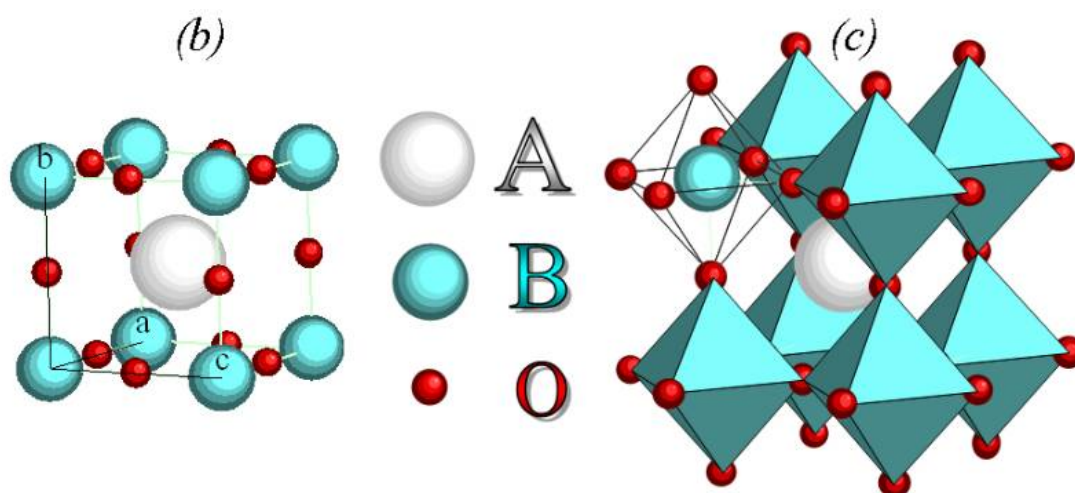


Fig. 1.2 : Deux façons de représenter la structure pérovskite idéale

Tableau I.1: Atomistiques Positions Dans Les Pérovskites Cubes [1].

Site	Lieu	Coordonnées
A cation	(2a)	(0,0,0)
B cation	(2a)	$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$
O anion	(6b)	$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right) \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right) \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$

En fonction des types d'atomes qui occupent les sites A et B, on distingue :

- 1- Les structures ABO dont les sites A et B sont occupés par un seul type d'atome: elles constituent les pérovskites simples : PbTiO_3 , BaMnO_3 , KnbO_3
- 2- Celles dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes : elles constituent les pérovskites complexes : $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$, $\text{PbMg}_{0.33}\text{Nb}_{0.67}\text{O}_3$, $\text{PbCo}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_3$.

Dans la symétrie **Pm3m** les pérovskites sont non polaires. Les structures polaires correspondent à des symétries plus basses, leurs mailles présentent alors de légères déformations de type quadratique, orthorhombique où rhomboédrique dues à une très faible modification des paramètres de la maille cubique (dans certains cas la maille peut être distordue mais non polaire ex.: **CaSnO₃**).

Ces distorsions correspondent à une déformation des octaèdres d'oxygène (avec décentrage de l'ion **B**) qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin. Ces directions sont schématisées sur la **Fig.1.3**:

- les 3 axes d'ordre 4 (A4) dans la phase quadratique.
- les 6 axes d'ordre 2 (A2) dans la phase orthorhombique.
- les 4 axes d'ordre 3 (A3) dans la phase rhomboédrique.

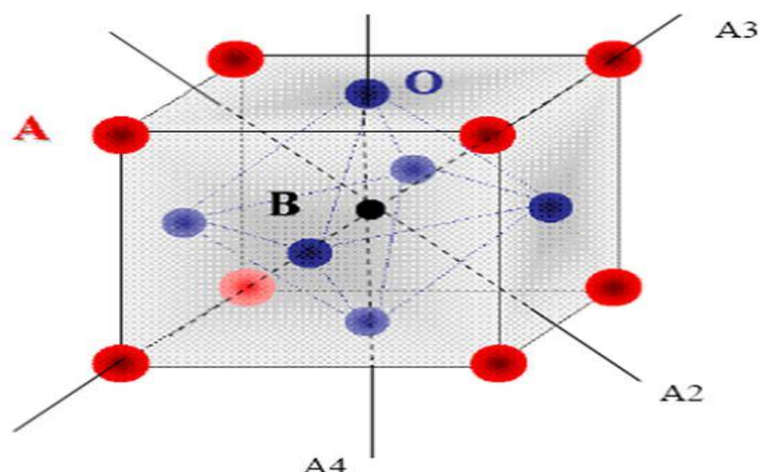


Fig .I.3: Directions de déformation privilégiées dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre des ions d'oxygènes [1]

Ces déplacements des ions B sont dus à une modification importante des forces de liaison interatomiques, en particulier une augmentation du caractère covalent des liaisons B-O.

Le tassement de la charpente d'octaèdres d'oxygène apparaît lorsque la taille des ions A ne permet pas le remplissage de tout l'espace libre correspondant au site cubo-octaédrique. La distance A-O est alors rendue la plus faible possible par pivotement de l'octaèdre autour de son centre de gravité et par déplacement de ce dernier par rapport à l'ion A[1].

I.1.2. Stabilité de la structure :

Toutes ces distorsions peuvent être prévues en considérant le paramètre de Goldschmidt [2] où *facteur de tolérance* t qui permet de définir la stabilité de la structure pérovskite.

$$t = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2}d_{B-O}} = \frac{(r_A + r_0)}{\sqrt{2}(r_B + r_0)} \quad (1)$$

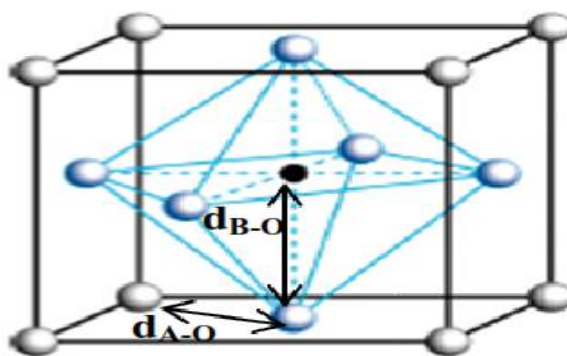


Fig I.4: Cellule unité d'une pérovskite, avec l'élément B occupant le centre de. l'octaèdre formé par les Oxygènes.

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

r_A , r_B et r_O correspondent aux rayons ioniques des éléments des sites A, B et de l'oxygène ; cette relation n'étant valable que si la stœchiométrie en oxygène est respectée.

Pour une pérovskite idéale, $t = 1.0$,

Cependant, la structure pérovskite existe si : $0.75 < t \leq 1$.

La stabilité de la structure dépend aussi de polarisabilité des ions du réseau ainsi que de la nature des liaisons (la pérovskite type covalente est moins stable que la pérovskite type ionique).

Dès que l'on s'éloigne de cette valeur, la maille subit les distorsions suivantes :

- ✓ $t > 1$: distorsion hexagonale (ex : BaTiO_3 , NaNbO_3)
- ✓ $0.95 < t < 1$: structure cubique (ex : BaZrO_3)
- ✓ $0.9 < t < 0.95$: distorsion rhomboédrique (ex : RbTaO_3 , KNbO_3)
- ✓ $0.8 < t < 0.9$: distorsion orthorhombique (ex : PbTiO_3 , GdFeO_3 , LaMnO_3)

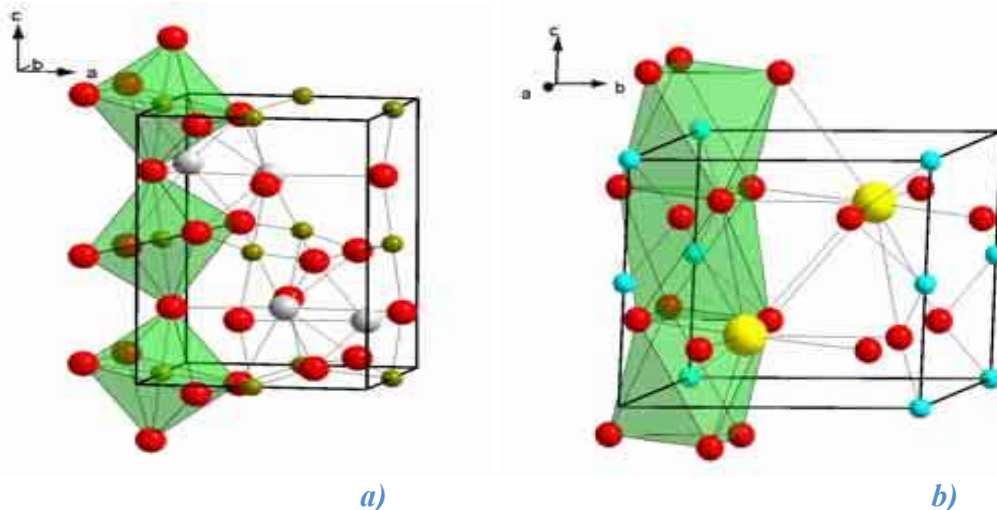


Fig.1.5 *a)* De faibles valeurs du facteur de tolérance t fera baisser la symétrie de la structure cristalline. GdFeO_3 avec $t=0.81$ et tend $[\text{FeO}_6]$ octaédres et cristalliser dans le système orthorhombique ($r_A = 1.107 \text{ \AA}$ et $r_B = 0.78 \text{ \AA}$). *b)* Si t est supérieur à 1 en raison d'un grand A ou un petit ion B puis variantes de forme hexagonale de la structure perovskite. La valeur de t pour BaNiO_3 est 1.13 ($r_A = 1.61 \text{ \AA}$ et $r_B = 0.48 \text{ \AA}$).

I.1.3. Types des Pérovskites:

I.1.3.1. Pérovskite tétragonale:

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale est le probablement BaTiO_3 ferroélectrique à la température ambiante avec $a = 3.994 \text{ \AA}$, $c = 4.038 \text{ \AA}$ et $Z=1$.

Dans ce cas, les octaédres TiO_6 sont légèrement distordu (une liaison Ti-O à $1.86 \text{ \AA}$, quatre à $2.00 \text{ \AA}$ et une plus longue à $2.17 \text{ \AA}$).

Le Baryum est coordonné, par quatre oxygène à $2.80 \text{ \AA}$, quatre à $2.83 \text{ \AA}$ et quatre autre à $2.88 \text{ \AA}$. Dans l'iso type PbTiO_3 , les polyèdres TiO_6 sont plus tordus que dans BaTiO_3 ,

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

cela peut être lié à la puissance plus grande de la polarisation et le rayon ionique du Pb (II), ceci a été souvent discuté dans les systèmes contenant ce cation [3].

I.1.3.2. Pérovskite rhomboédrique:

En plusieurs matériaux, la maille cubique peut avoir une petite déformation à la symétrie rhomboédrique. Si cette déformation n'élargit pas la maille unitaire, il est possible de l'indexer à la maille unitaire contenant une ou deux formules unitaire respectivement avec les angles rhomboédriques $\alpha \sim 90^\circ$ ou $\alpha \sim 60^\circ$. Cependant, les anions sont généralement déplacés comme l'exige la maille de plus grande unité avec $\alpha \sim 60^\circ$. Les exemples des pérovskites rhomboédriques sont LaAlO_3 , LaNiO_3 et LaCoO_3 .

LaCoO_3 a la structure rhomboédrique à la température ambiante, mais à températures élevées, il subit deux transitions de phase intéressantes[4] se transformant à une autre phase rhomboédrique (R3c à R3), où le cobalt trivalent est ordonné de telle manière à avoir une alternance des plans (111) avec haut-spin et bas-spin des ions Co (III). Au-dessus de 937°C . une deuxième transition se produit, dans laquelle le groupe d'espace R3 est maintenu mais l'angle change abruptement de 60.4 à 60.0° .

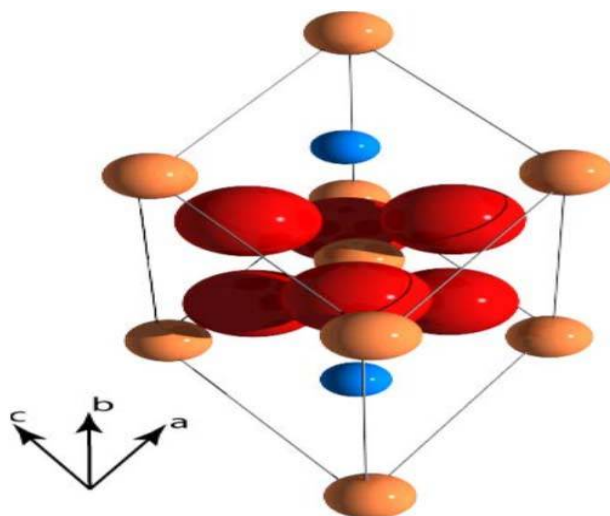


Fig.I.6: La Structure Rhomboédrique

Tableau I.2: Positions Atomiques Pour Pérovskites Rhomboédriques [5].

Site	Lieu	Coordonnées
A cation	(6a)	$\left(0,0,\frac{1}{4}\right)$
B cation	(6b)	$(0,0,0)$
O anion	(18e)	$\left(x,0,\frac{1}{4}\right)$

n.b. les coordonnées ci-dessus sont basées sur des axes hexagonaux.

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1.3.3. Pérovskite Orthorhombique :

La structure GdFeO_3 est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est P_3 et les paramètres de mailles sont:

$a = 5.346 \text{ \AA}$, $b = 5.616 \text{ \AA}$ et $c = 7.666 \text{ \AA}$ avec $Z = 4$. Ces paramètres sont liés au pseudo maille cubique a' par : $a \sim b \sim \sqrt{2}a'$ et $c \sim 2a'$ [6].

Dans cette structure les octaèdres de FeO_6 sont distordus et inclinés. En outre le polyèdre GdO_{12} est sévèrement distordu, montrant des coordinations $(8+4)$.

D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique-distordue sont NaUO_3 , NaMgF_3 , LaYbO_3 et un grand nombre de composés de lanthanide de type LnCrO_3 , LnGaO_3 , LnFeO_3 , LnMnO_3 , LnRhO_3 [7] , ...etc

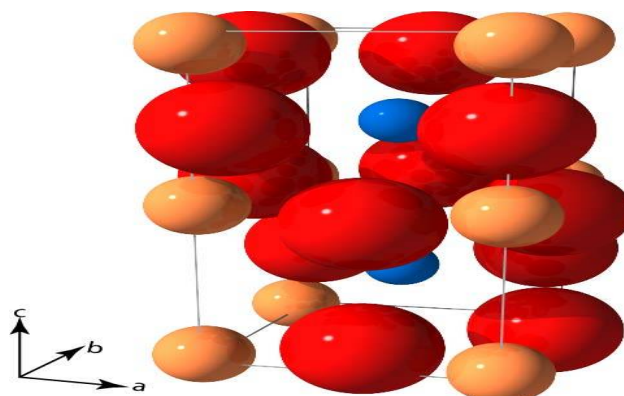


Fig.I.7: Pnma, une cellule de perovskite orthorhombique unitaire. Sphères bleues représentent la Une cations, sphères jaunes représentent les cations B, avec des sphères rouges représentant des ions d'oxygène.

Tableau.I.3: Atomistiques Positions Dans Les Pérovskites Orthorhombiques[1]

Site	Lieu	Coordonnées
A cation	(4c)	$\pm \left[\left(u, v, \frac{1}{4} \right) \left(\frac{1}{2} - u, v + \frac{1}{2}, \frac{1}{4} \right) \right]$
B cation	(4b)	$\left(\frac{1}{2}, 0, 0 \right) \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \right) \left(0, 0, \frac{1}{2} \right) \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right)$
O(1) anion	(4c)	$\pm \left[\left(m, n, \frac{1}{4} \right) \left(\frac{1}{2} - m, n + \frac{1}{2}, \frac{1}{4} \right) \right]$
O(2) anion	(8d)	$\pm \left[\left(x, y, z \right) \left(\frac{1}{2} - x, y + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z \right) \left(-x, -y, z + \frac{1}{2} \right) \left(x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, -z \right) \right]$

u, v, m, n sont dépend de la structure particulière considérée.

I.1.3.4. Pérovskite monoclinique et triclinique :

Les mailles unitaires (BiMnO_3 , BiScO_3) monocliniques ou (AgCuF_3 et CsPbI_3 , PbSnO_3 , BiCrO_3 , etc.), tricliniques ont été rapportées dans plusieurs cas. Cependant, dans beaucoup de cas, ces mailles se sont avérées être des pseudos mailles d'une vraie maille multiple. Par exemple ; les phases de-type GdFeO_3 ont été fréquemment classées sur les bases d'une pseudo maille monoclinique avec $a \sim b \sim a'$ et $\beta \sim 90^\circ$.

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1.3.5. Polymorphisme :

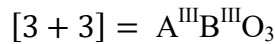
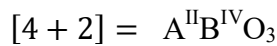
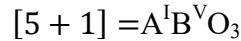
Comme indiqué précédemment, un grand nombre de matériaux type pérovskite présentent plusieurs modifications polymorphes. Certaines d'entre elles sont très importantes par rapport à ces propriétés physiques et à leurs applications. Par exemple, dans BaTiO_3 et KNbO_3 on observe les transformations suivantes avec l'augmentation des températures :

Rhomboédrique $\leftrightarrow$ orthorhombique $\leftrightarrow$ tétragonale $\leftrightarrow$ cubique

Ces changements de phase sont réversibles et toutes ces formes polymorphes possèdent une maille unitaire pseudo cubique avec $a' \sim 4 \text{ \AA}$. Il convient de noter que les trois formes sont ferroélectriques à plus basse température.

I.1.4. Aspects stœchiométriques de la structure pérovskite:

Pour les systèmes simples d'oxyde ABO_3 , la classification suivante peut être faite, sur la base des valences cationiques :



Seuls ces trois types couvrent une gamme étendue des composés. Cependant, un grand nombre d'autres possibilités se présentent quand nous considérons des structures de cation mixte de type : $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{BO}_3$, $\text{AB}_{1-x}\text{B}'_x\text{O}_3$, $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_3$, $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_9$,etc.

D'autre part, beaucoup de stœchiométries possibles autres que ABO_3 peuvent être imaginées, une fois que des défauts sont présentés.

I.1.5. Défauts dans la structure pérovskite:

Les défauts en matériaux pérovskites peuvent résulter de l'insuffisance de cation dans les sites de A où de B aussi bien que de l'insuffisance et/ou excès de l'oxygène.

Avant de détailler ce point, un aperçu général sur les défauts ponctuels dans les cristaux sera nécessaire[8].

I.1.5.1. Description des défauts dans les cristaux :

En cristallographie, les défauts ponctuels sont des défauts dans l'organisation des cristaux qui ne concernent que des nœuds isolés.

I.1.5.1.1. Défauts ponctuels :

Dans le cas simple d'un cristal ordonné AB on peut décrire plusieurs types de défauts qui sont montrés sur la figure ci-dessous, (*Fig. I.8*):

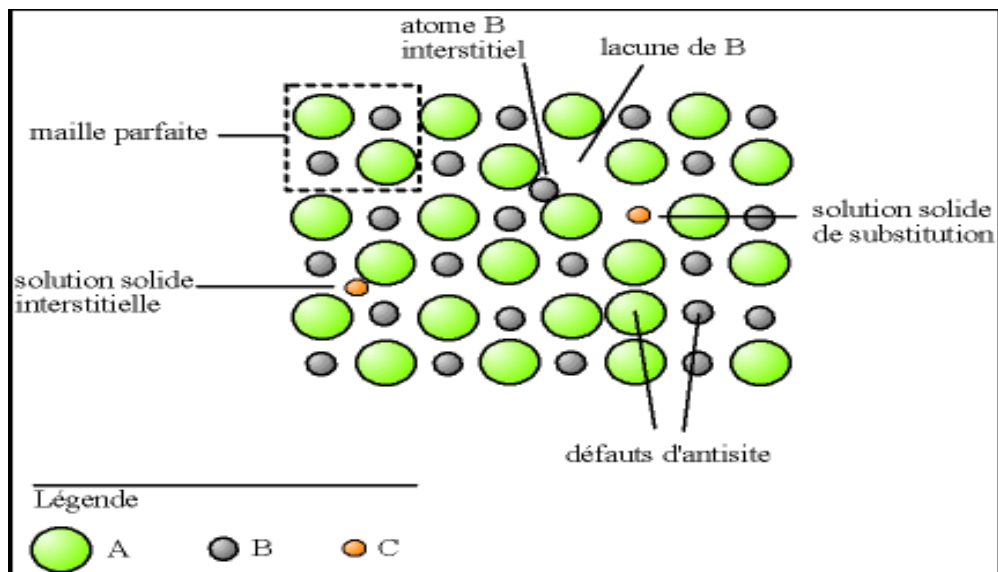


Fig.I.8 : Types de défaut dans un cristal ordonné AB

- **Lacune** : une lacune (vacancy) ; c'est l'absence d'un atome. Par exemple, une lacune cationique a donc une charge négative dans le cristal.
- **Interstitiel** : La présence d'un atome étranger entre les atomes du réseau se nomme solution solide interstitielle.
- **Substitution** : La présence d'un atome étranger à la place d'un atome du réseau se nomme solution solide de substitution.
- **Défaut de charge électrique** : Un site du cristal présente une charge négative (électron libre) ou plus positive (trou d'électron) que les autres sites du même type.
- **Défauts d'anti site** : Si le cristal est un cristal ordonné, c'est-à-dire formé de plusieurs types d'atomes avec une alternance chimique stricte ; alors il peut y avoir des défauts d'anti site, c'est-à-dire des atomes qui se trouvent bien à un nœud du réseau mais qui rompent la régularité chimique.

I.2. Les Pérovskites catalyseurs :

Une des principales applications des oxydes pérovskites est la catalyse hétérogène. Dans ce qui suit un bref historique et aspect scientifique de ce type de catalyseurs.

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.2.1. Effet de la structure des pérovskites sur l'activité catalytique

I.2.1.1. Type de catalyse hétérogène des pérovskites

Voorhoeve et coll [9,10] ont proposé deux corrélations différentes:

- La catalyse surfaciale a lieu quand la surface extérieure des catalyseurs fournit les orbitales atomiques de symétrie et de l'énergie appropriée pour l'adsorption des réactifs et les réactions intermoléculaires impliquées.
- La catalyse interfaciale dans laquelle le catalyseur participe comme réactif qui est consommé et régénéré dans un cycle continu. Ceci procède de préférence à températures relativement élevées, selon la combinaison du cycle réduction-oxydation des catalyseurs.

On estime que la distinction entre la catalyse surfaciale et interfaciale est fortement liée à la facilité de la migration des ions oxydes des pérovskites. Si les ions oxydes sont suffisamment mobiles, ceux de la surface ont une chance de participer à la catalyse, comme l'explique bien par le modèle proposé par Morooka et coll [11], ceci provoque alors la catalyse interfaciale. Si les ions oxydes ne sont pas mobiles, le mécanisme surfaciel dominerait. Une telle considération suggère l'importance d'une structure de défaut dans la catalyse des pérovskites.

Voorhoeve et coll [9,10] ont suggéré que l'oxydation du CO aux températures en dessous de 350°C sur des pérovskites des métaux de la transition 3d soit un exemple de catalyse surfaciale, tandis que la réduction de NO avec CO et H₂ sur ces oxydes est un exemple de catalyse interfaciale. D'un point de vue des espèces d'oxygène participant à la catalyse, l'oxygène adsorbé et l'oxygène du réseau semblent être fournis respectivement pour la catalyse surfaciale et interfaciale. En effet, on a signalé que, dans l'oxydation du méthane sur La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ a faiblement collé l'oxygène adsorbé à de plus basses températures, alors que l'oxygène de réseau devenait actif à températures élevées [12].

I.2.2. Propriétés catalytiques des pérovskites -Type A_{1-x}A'_xBO₃ :

Comme décrit précédemment, la substitution partielle des cations A par les cations A' ayant une valence différente dans ABO₃, induit plusieurs état électroniques et des défauts ioniques dans la partie de pérovskite qui affecte naturellement les propriétés catalytiques.

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

La [figure.I.9](#) montre l'activité catalytique des pérovskites à base de Co, Fe et Mn pour l'oxydation complète du propane en fonction de la substitution (x) de Sr^{2+} pour La^{3+} ou Gd^{3+} [13]. Dans tous les cas, l'activité change de manière significative avec x pour les pérovskites à base de Co et de Fe et montre un maximum d'activité autour de $x = 0.1-0.2$ tandis qu'avec la pérovskite à base de Mn un maximum modeste à $x = 0.6$ est atteint. La valeur optimale de x, qui donne l'activité la plus élevée dans chaque système, dépend du réactif à oxyder. Dans $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, par exemple, la valeur de l'optimum x est 0.2 pour l'oxydation de propane [14], 0.4 pour l'oxydation de n-butane [15] et 0.1-0.6 pour l'oxydation du CO [14]. Beaucoup de chercheurs [16, 12-17, 19,15,13] confirment, que les pérovskites à base de Co et Fe tendent à être optimisées à de plus petites valeurs de x (0.1-0.4) que les pérovskites à base de Mn (0.6- 0.8) On a signalé que la valeur de l'optimum x pour $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ dépend de la température de calcination utilisée dans la préparation [20].

I.2.3. Origine de la variation d'activité par rapport à la substitution par Strontium :

Les variations de l'activité d'oxydation des pérovskites de Co et Fe avec la substitution de Sr ont été expliquées sur la base de la réactivité de l'oxygène du réseau $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ par réduction d'impulsion avec CO [14, 26,21] et H_2 [15,22]. Les pérovskites Co ont une sorte d'oxygène excessif désorbé en-dessous de 800°C. Les expériences de réduction d'impulsion ont prouvé qu'un oxygène est préférentiellement éliminé pendant les étapes initiales de la réduction [15,22], de ce fait l'évidence soutenant l'idée de la catalyse interfaciale. L'activité catalytique dépendant de x est évidemment liée à la participation de l'oxygène α dans la catalyse. On a proposé deux explications pour les variations d'activité:

- La première suppose que, à mesure que x augmente, la quantité de l'oxygène actif (α) augmente tandis que sa réactivité spécifique diminue. L'activité catalytique comme déterminée en équilibrant ces deux facteurs devient maximale par la suite à une valeur intermédiaire de x [15,22].
- Dans la deuxième explication, la prétention est faite qu'une augmentation de x provoque une augmentation de la réductibilité (ou de la puissance d'oxydation) mais avec une diminution de la capacité de la réoxydation. On atteindrait ainsi une activité maximum à une certaine valeur de x pour laquelle le cycle redox procède le plus aisément [14,26,21].

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

En raison de la mobilité d'ion oxyde, une troisième explication serait également possible. Une augmentation de la mobilité d'ion oxyde avec l'augmentation de x facilite l'approvisionnement en oxygène du volume aux sites catalytiques extérieurs. Ainsi, la disponibilité croissante de l'oxygène, couplée à diminuer la réactivité spécifique de l'oxygène provoque l'activité maximum à une certaine valeur de x .

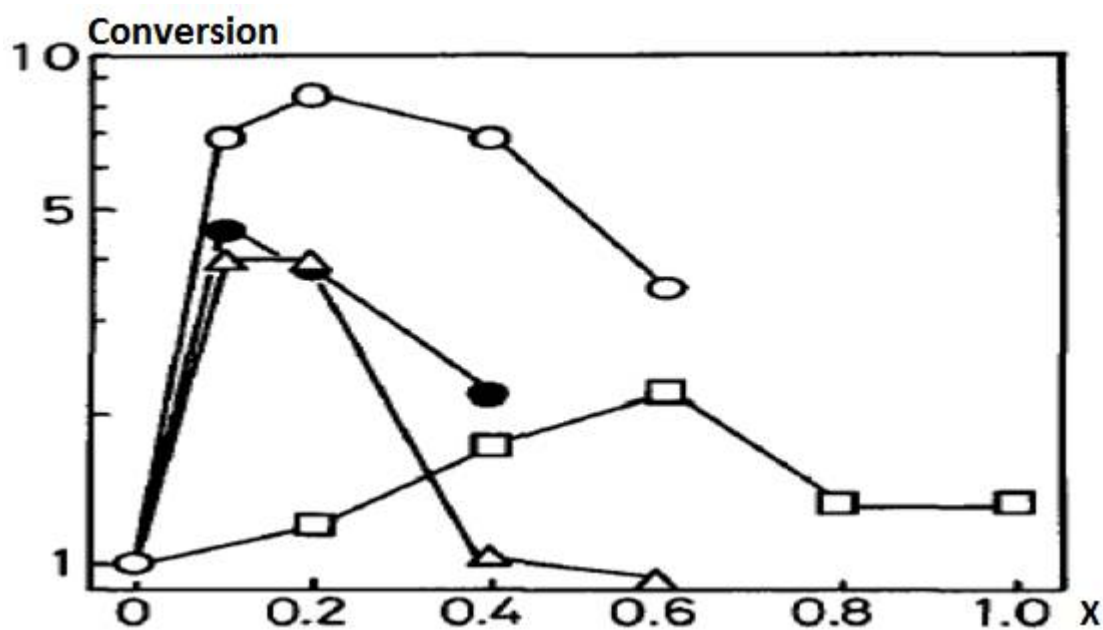


Fig.I.9 : Effet de substitution de Sr sur l'activité catalytique pour l'oxydation de propane à 227°C: (O) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$: (●) $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$: (Δ) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ (□) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

L'activité est normalisée à celle de l'oxyde non substitué ($x = 0$) de chaque série [13]. Dans le contraste marqué, les pérovskites à base de Mn catalysent presque toujours les réactions superfaciales [23, 27,24]. Ceci indique que les pérovskites à base de Mn ont peu des sites vacants d'ion oxyde pour l'oxygène de mobilisation de réseau. L'oxygène est activé (adsorbé) aux emplacements catalytiques extérieurs à participer à la catalyse. L'activité catalytique de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ change ainsi pendant que la quantité de l'oxygène adsorbé change. On note que la désorption de l'oxygène à hautes températures, qui reflète la propriété en volume des pérovskites à base de Mn, n'affecte pas l'activité [25,27]. L'activité d'oxydation change également parallèlement à la réductibilité et l'activité isotopique d' O_2 équilibre de la surface du catalyseur [27]. L'augmentation modeste de l'activité catalytique avec la substitution des sites-A a été attribuée comme le résultat d'augmentation d'un ou plusieurs de ce qui suit: sites vacants d'ion d'oxyde [23], ions de coordinences insaturés de Mn [27], où ions quadrivalents de Mn [25] sur la surface du catalyseur.

I.3. Application des pérovskites comme catalyseur pour la production de biodiesel par estérification d'acide gras libre :

I.3.1. Introduction:

Le biodiesel est un substitut approprié pour le diesel dérivé du pétrole. Il est biodégradable, presque sulfurless et un carburant renouvelable, mais pas encore produite par des voies respectueuses de l'environnement. Ce carburant de remplacement consiste en esters méthyliques ou éthyliques, soit à la suite de la transestérification des triglycérides (TG) ou à une estérification des acides gras libres (AGL) [28]. carburant biodiesel est devenu plus attrayant en raison de ses avantages pour l'environnement, en raison du fait que les plantes et les huiles végétales et de graisses animales sont des sources renouvelables de biomasse [29]. À l'heure actuelle, la majeure partie du biodiesel monte de transestérification des ressources comestibles tels que des graisses animales, des huiles végétales, et même des huiles de cuisson usagées, dans des conditions de catalyse alcaline [30-32]. Cependant, la forte consommation de catalyseurs [31], la formation de savons, et les faibles rendements, font biodiesel actuellement plus cher que le carburant dérivé du pétrole [33].

Les processus communs de production de biodiesel à partir de matières premières à bas prix utilisent des acides minéraux comme catalyseurs, en raison des grandes quantités d'AGL que ces ressources contiennent, ce qui rend la fabrication de biodiesel à partir de ces matières premières sont incompatibles avec des catalyseurs alcalins [34]. Ainsi, deux approches différentes sont normalement utilisés. Le premier est un processus en deux étapes, ce qui nécessite un acide initiale catalysée estérification de la AGL, suivie d'une transestérification des TG catalysée par une base. En second lieu, un procédé en une seule étape qui utilise uniquement un catalyseur acide qui favorise à la fois l'estérification et simultanément les réactions de transestérification [35]. Il faut dire, cependant, que des inconvénients majeurs tels que corrosion du réacteur et la génération importante de sous-produits et des déchets, y compris les sels formés à la suite de la neutralisation de l'acide minéral, qui doivent être éliminés dans l'environnement, sont négatifs et pratiquement insurmontable aspects du processus de catalyse acide minéral [36].

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.3.2. LE BIODIESEL:

I.3.2.1. Concepts de base:

Le biodiesel est un biocombustible biodégradable et une alternative écologique au diesel [37]. Le biodiesel est produit par transformation d'huiles d'origine végétale, animale ou usée en esters alkylés. Il permet de réduire les émissions de CO₂ atmosphérique, puisque théoriquement la matière végétale utilisée pour produire du biodiesel, consomme (par photosynthèse) du CO₂ durant sa croissance. Par ailleurs, l'utilisation du biodiesel dans les moteurs peut réduire également les émissions de dioxyde d'azote (NO₂) [38].

La qualité de biodiesel (*Tableau.I.4*) dépend de la matière première et du procédé de production utilisés. Par conséquent, un des principaux défis lors de la production de biodiesel consiste à améliorer ses caractéristiques physico-chimiques, à diminuer sa viscosité et son point de trouble et à augmenter son indice de cétane. Par exemple, la viscosité du biodiesel produit à partir de matières premières telles que les huiles de colza, de soja, de tournesol et d'olive entre autres, varie de 2.83 à 5.12 cSt [39], tandis que la viscosité du pétrodiesel est d'environ 3.0 cSt [40]. Le pouvoir calorifique du pétrodiesel, compris entre 42.5 et 45 MJ/kg, est supérieur à celui du biodiesel [41, 42], qui varie entre 35 et 42 MJ/kg [43, 39].

Tableau.I.4 : Propriétés physico-chimiques de biodiesels produits à partir de diverses matières premières.

Source	Masse volumique (g/L)	Viscosité (cSt) (40°C)	Pouvoir calorifique (MJ/kg)	Point éclair (°C)	Point de trouble (°C)	Point d'écoulement (°C)	Références
Huile de palme	880	5.7	34	164	13	—	[43]
Huile de soja	885	4.1	40	69	-2	-3	[44]
Huile de colza	882	4.5	37	170	-4	-12	[44]
Huile de tournesol	860	4.6	34	183	1	—	[43]
Huile de microalgues <i>Chlorella protothecoides</i>	864	5.2	41	115	-12	-11	[45]

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.3.2.2. La consommation mondiale et les politiques de production du biodiesel:

La demande énergétique mondiale est grande et croît annuellement [46]. La majeure partie de l'énergie consommée au niveau mondial provient du pétrole et de ses dérivés.. Si la consommation de pétrole restait stable, il était prévu que ce dernier disparaisse vers 2054 [46]. Néanmoins, la demande mondiale en énergie pourrait augmenter de 35 % entre 2005 et 2030 [47].

la production mondiale a plus que doublé entre 2007 et 2011, de près de 11 milliards de litres à plus de 23 milliards de litres.

L'UE27 produit quasiment la moitié de la production de biodiesel dans le monde, mais cette part tend à diminuer entre 2007 et 2011, de 59% à 46% (6,5 milliards de litres à près de 11 milliards de litres).

La part des Etats-Unis dans la production mondiale de biodiesel est demeurée stable autour de 13% entre 2007 et 2011, mais a subi une chute sévère en 2009 et 2010 (moins de 5% de la production mondiale). Quant au Brésil, il produisait moins de biodiesel en 2007 que l'Argentine (2,9% contre 4,2% de la production mondiale), mais il a rattrapé son retard et devance légèrement l'Argentine dans la production mondiale en 2011 (10,5% contre 10,1%). La production de biodiesel du Brésil a été multipliée par 7,7 sur la période, celle de l'Argentine a été multipliée par 5. [48, 49]., la production mondiale de biodiesel était de 14 millions de tonnes [50] soit une hausse de 600 % par rapport à 2008 (*Tableau.1.5*).

Tableau.1.5: Evolution de la production de biodiesel dans le monde de 2007 à 2011 en millions de litres

	2007	2008	2009	2010	2011
Canada	97,46	140,79	253,30	314,84	332,19
UE27	6492,05	8063,56	9567,55	9919,63	10845,98
Etats-Unis	1497,06	2370,72	1649,03	953,04	2961,06
Argentine	459,09	1400,00	1150,00	2178,00	2375,84
Brésil	319,98	952,63	1293,40	2405,01	2469,95
Monde	10950,28	15819,17	17179,09	19825,72	23578,57

Source : OCDE(Organisation de Coopération et de Développement Economiques)

La part de la consommation des Etats-Unis a peu varié entre 2007 et 2011 autour de 10,5%, mais la part de la consommation de la production de biodiesel aux Etats-Unis est

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

seulement de 78% en 2011, ce qui rend les Etats-Unis excédentaires en matière énergétique en biodiesel vis-à-vis de l'extérieur.

Quant au Brésil, sa consommation de biodiesel a fortement augmenté de 3,2% à 11,2% de la consommation mondiale sur la période étudiée. Le Brésil est demeuré autosuffisant sur la période, son taux de couverture étant constamment égal à 100% (*Tableau.I.6*)..

Tableau.I.6 : Pays Evolution de la consommation de biodiesel dans le monde de 2007 à 2011 en millions de litres.

	2007	2008	2009	2010	2011
Canada	97,461	140,7923	187,67051	278,94167	367,76719
UE27	6874,9999	9199,76611	11296,51675	11910,42062	13000,39137
Etats-Unis	1056	1196,8	862,4	668,8	2323,2
Argentine	0	0	209,749	532,21111	540,45562
Brésil	319,97558	952,63127	1293,40447	2405,0132	2469,94855
Monde	10004,41324	13788,31778	16442,54514	18710,76145	22080,57745

Source : OCDE(Organisation de Coopération et de Développement Economiques)

I.3.3. Esters Méthyliques D'acides Gras:

Ester méthylique d'acide gras (EMAG) sont un type d'ester d'acide gras qui sont dérivés d'acides gras par estérification avec du méthanol. Les molécules dans le biodiesel sont principalement des jeux, habituellement obtenus à partir d'huiles végétales par transestérification. Ils sont utilisés pour produire des détergents et le biodiesel. [51] Les jeux sont généralement produits par une réaction alcali-catalysée entre les graisses et le méthanol en présence d'une base telle que l'hydroxyde de sodium ou le méthylate de sodium [52] .

I.3.3.1. Nature chimique des esters d'acides gras d'huiles végétales:

Les esters d'acide gras d'huiles végétales sont obtenus à partir de la réaction entre un alcool et les acides gras provenant des huiles végétales. On parle des EMAG d'huiles végétales, qui sont l'objet de ce rapport, lorsque l'alcool réactionnel est le méthanol.

I.3.4. Acides gras:

I.3.4.1. Définition:

En **Chimie**, un acide gras est un acide carboxylique à chaîne aliphatique. Les acides gras naturels possèdent une chaîne carbonée de 4 à 36 atomes de carbone (rarement au-delà de 28) et typiquement en nombre pair, car la biosynthèse des acides gras, catalysée par l'acide

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

gras synthase, procède en ajoutant de façon itérative des groupes de deux atomes de carbone à l'acétyl-CoA. Par extension, le terme est parfois utilisé pour désigner tous les acides carboxyliques à chaîne hydrocarbonée non-cyclique. On parle d'acides gras à longue chaîne pour une longueur de 14 à 24 atomes de carbone et à très longue chaîne s'il y a plus de 24 atomes de carbone. Les acides gras sont présents dans les graisses animales et les graisses végétales, les huiles végétales ou les cires, sous forme d'esters [53].

I.3.4.2. Classification des acides gras:

Les acides gras sont classés en trois groupes essentiels selon leur structure chimique:

a) Les acides gras saturés:

Une série continue d'acides gras de nombre de carbone pair (4 à plus de 30) a été isolée des lipides source animale végétal et microbienne.

Pour les plantes supérieures et les animaux, les acides gras les plus communs ont de 14 à 20 carbones avec nette prédominance de ceux à 16 ou 18 carbones.

Les acides gras dont le nombre de carbones est supérieur à 24 sont trouvés dans le lait des mammifères et bien sûr dans le beurre.

Les acides dont le nombre de carbones est supérieure à 24 sont essentiellement des composants des cires protectrices synthétisées par des plantes, des bactéries et des insectes. Les acides gras les plus courants sont : [53]

Acide palmitique : C16 : $\text{O}, \text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{14} \text{COOH}$

Acide stéarique : C18: $\text{O}, \text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{16} \text{COOH}$

Acide arachidique: C20: $\text{O}, \text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{18} \text{COOH}$

b) Les acides gras insaturés:

Ils présentent plus de la moitié des acides gras des plantes et des animaux, ils possèdent :

Une double liaison : acides monoéniques ou monoinsaturés. [53]

Acide palmitoléique C16 : 1, $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2$

Acide oléique C18 : 1, $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$

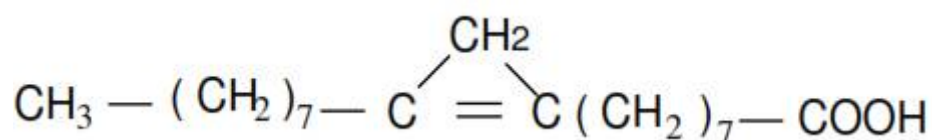
Ou plusieurs doubles liaisons : ils sont polyéniques ou polyinsaturés

Acide linoléique C18 : 2, $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$

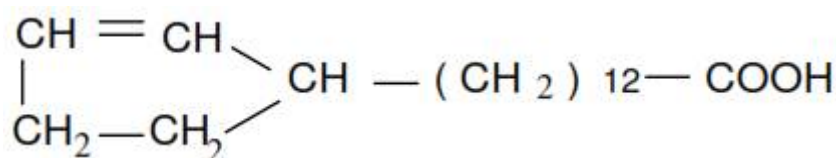
Acide linoléinique C18: 3, $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$

c) Les acides gras cycliques:

Sont rarement rencontrés, ils consistent : [53]



Acide sterculiques : (Octyle-2- cyclopropén1yl1) 8 octanoïque)



Acide chaulmoogrique : (Cyclopentén2yl1) 13 tridécanoïque)

I.3.5. Production de biodiesel par estérification acide gras libre:

Il existe un intérêt croissant pour le biodiesel (ester méthylique d'acide gras ou EMAG) en raison de la similitude de leurs propriétés par rapport à ceux des carburants diesel [54]. Cependant, le coût du biodiesel de production ne sont pas économiquement compétitive avec du carburant à base de pétrole en fonction du coût relativement élevé des matières premières de lipides, qui sont habituellement comestibles de qualité préfinis huiles. Avec des charges lipidiques à faible coût contenant grande quantité d'acides gras libres (AGL), la production de biodiesel classique par transestérification avec de l'alcool en utilisant un catalyseur de base ne soit pas approprié. Un processus en deux étapes est alors proposé [55-56]. La première étape du processus consiste à réduire la teneur en AGL dans l'huile végétale par estérification avec du méthanol et de catalyseur acide. La deuxième étape est transestérification processus de fi cation, dans laquelle des triglycérides (TG) partie de l'huile réagit avec un catalyseur de méthanol et une base pour former l'ester et le glycérol. Le catalyseur acide est généralement l'acide sulfurique [57,58] tandis que le catalyseur de base est généralement le sodium ou l'hydroxyde de potassium [59]. Produit de la réaction est séparé en deux phases par gravité. La partie EMAG est ensuite purifiée par un procédé de lavage à l'eau pour répondre aux normes de carburant biodiesel.

La réaction d'estérification comprend la réaction d'un acide gras avec un alcool en présence d'un catalyseur acide. Les catalyseurs homogènes, généralement acides forts minéraux, présents excellents rendements de réaction, mais ils peuvent causer des problèmes de corrosion des équipements. Ainsi, le défi technologique pour le développement d'un processus de production de biodiesel par estérification d'acides gras est le développement de catalyseurs acides hétérogènes. Ces matériaux doivent présenter une forte activité et de la

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

stabilité, une séparation facile des produits et ne devraient pas poser de problèmes de corrosion à l'équipement. Ces propriétés pourraient les caractériser en tant que matériaux respectueux de l'environnement (Kirumaki et al., 2006 [60]).

I.3.5.1. Réaction d'estérification pour production de biodiesel:

L'estérification est une réaction réversible entre des acides carboxyliques et des alcools en présence d'un catalyseur acide fort, conduisant à la formation d'eau et d'au moins un produit ester (Fig.I.10). Le mécanisme d'estérification catalysée homogène est établi depuis longtemps; un acide carboxylique protoné est attaqué nucléophilement par une molécule d'alcool de la phase brute qui donne un ester et d'eau.

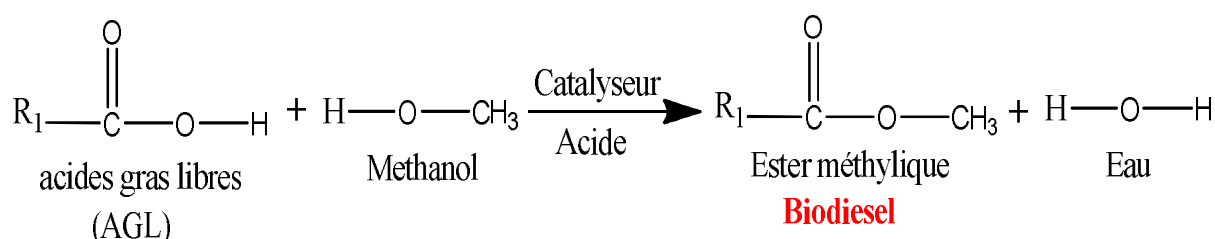


Fig.I.10: Equation chimique de la réaction d'estérification d'acide gras libres

- Mécanisme de réaction Estérification:

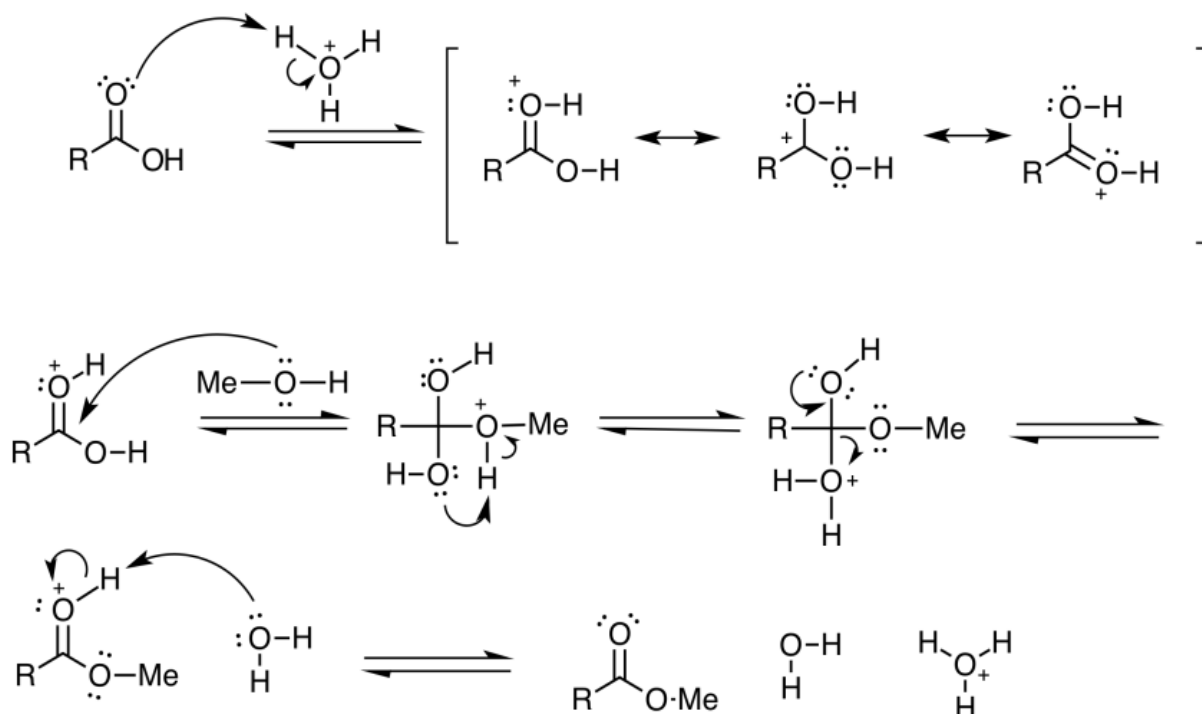


Fig.I.11: Mécanisme de réaction estérification d'acide gras libres

I.3.6. Estérification catalysée par un acide:

I.3.6.1. La catalyse homogène:

Liquides simples catalyseurs acides de Brönsted, tels que l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, l'acide chlorhydrique, et d'autres, sont des catalyseurs efficaces pour l'estérification directe. Dans les procédés industriels, l'acide sulfurique se trouve être le catalyseur de choix pour la synthèse organique pour une réaction d'estérification. Par exemple, à 240 ° C et 70 bar, en utilisant 1,7 poids.% H₂SO₄, activité catalytique remarquablement élevée (conversion de l'acide 90% à moins de 15 min) a été obtenu [61]. Dans ces conditions difficiles; Cependant, les réactions secondaires telles que l'alcool déshydratation pourraient également être observés.

En fait, les liquides catalyseurs de type acide de Lewis, à savoir, BF₃, TiCl₄, HfCl₄.2THF, Sc(OTf)₃, et d'autres, sont capables d'estérifier de manière efficace l'acide carboxylique, et plus avantageux que les acides de Brönsted étant donné que les réactions secondaires parallèles indésirables-à-dire, l'alcool la déshydratation peut être supprimée [62-63]. L'eau produite à partir de chaque estérification directe ou une réaction secondaire (par exemple, l'alcool déshydratation) a été rapporté pour avoir un effet négatif sur la vitesse de réaction en raison des limitations thermodynamiques et en abaissant le rendement du catalyseur en liant fortement aux espèces actives (H⁺) dans la solution, donnant lieu à des acides plus faibles.

I.3.6.2. La catalyse hétérogène :

Plusieurs études ont contribué à l'utilisation d'acides solides en tant que catalyseurs hétérogènes pour l'estérification de l'acide carboxylique avec l'alcool. De nos jours, l'estérification des acides gras avec de l'alcool a commercialement été effectuée en utilisant des catalyseurs liquides, tels que l'acide sulfurique, l'acide fluorhydrique et l'acide paratoluènesulfonique (APTS), mais ceux-ci sont toxiques, corrosifs et souvent difficiles à retirer de la solution réactionnelle. Ainsi, il est vivement souhaitable d'utiliser des catalyseurs acides solides, car l'utilisation d'acides solides élimine les inconvénients liés à (liquides) des acides homogènes. De nombreux catalyseurs hétérogènes ont été rapportés dans la littérature pour être actif dans une estérification [64,65-66].

Les réactions d'estérification peut être catalysée avec des catalyseurs ayant une résistance à l'acide support; par conséquent, les résines échangeuses d'ions tels que

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Amberlyst-15 et Nafion® (ayant une densité élevée en acide de force d'acide moyenne) sont promis d'être des catalyseurs actifs pour l'estérification [67,68]. Bien que, Amberlyst-15 et Nafion® contiennent des sites très acides, dans la réaction d'acides carboxyliques avec de longues chaînes de fragments hydrocarbonés, ils montrent moins d'activité en raison des limitations de diffusion. L'activité du catalyseur dépend fortement de l'accessibilité des sites d'acide tel que déterminé par le degré de gonflement du matériau. L'effet d'adsorption doit être pris en compte pour cette réaction, étant donné que plus de 95% des protons sont des microsphères à l'intérieur et ne sont accessibles qu'à des espèces chimiques qui sont capables de diffuser dans la matrice de polymère [69]. Par ailleurs, le principal inconvénient associé à l'utilisation d'un catalyseur à base de résine organique est que les résines échangeuses de cations acide sulfonique ne sont pas stables à des températures supérieures à 140 ° C, l'inhibition de l'implication de ces catalyseurs dans une réaction qui nécessite des températures de réaction élevées. Pour ce type d'application, des catalyseurs inorganiques sont plus souhaitables.

I.4. Les milieux poreux :

I.4.1. Description générale :

Les milieux poreux sont des matrices solides possédant des espaces vides interconnectés ou non à travers lesquels un fluide peut s'écouler. Les cavités, canaux ou interstices qui constituent ces milieux sont appelés pores et sont par définition plus profonds que larges. L'accessibilité d'un fluide au milieu poreux va dépendre de la taille des pores qui peut être classée, d'après les recommandations prévues par l'IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), en trois catégories [70] (**Fig .I.12**)

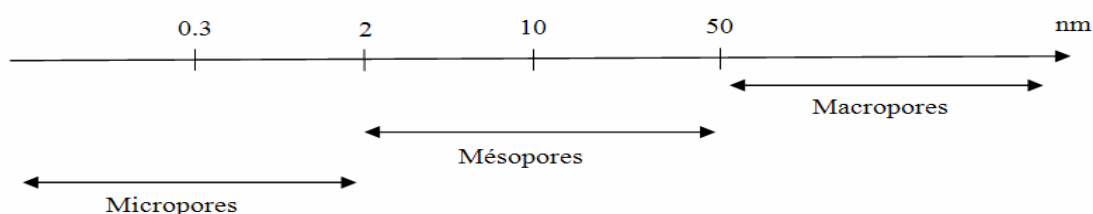


Fig .I.12 : Classification des pores en fonction de leur taille selon IUPAC.

A l'intérieur d'un solide, plusieurs types de pores, se différenciant par leur capacité à accueillir un fluide, peuvent coexister (**Fig. 1.13**) : parmi eux, les pores fermés (*a*), isolés de leurs voisins et les pores ouverts (*b*, *c*, *d*), qui communiquent avec la surface externe des

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

grains. L'observation des milieux poreux montre aussi que les pores se distinguent par leur forme qui peut être (pour ne citer que quelques exemples) cylindrique (*b*, *d*), sphérique, en fente ou en bouteille (*c*).

La description d'un milieu poreux peut s'avérer relativement complexe car il existe généralement, au sein de la même structure, une distribution de la taille et de la forme des pores, qui peuvent eux-mêmes être interconnectés ou non.

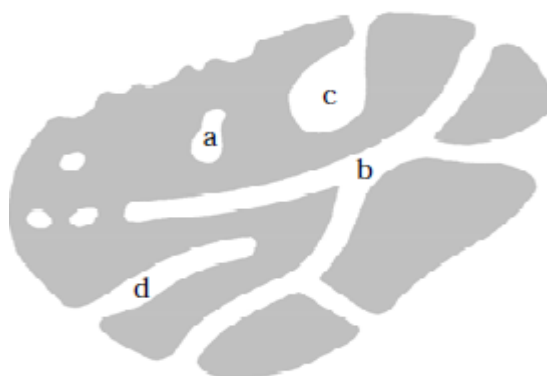


Fig.1.13 : Représentation schématique de la coupe transversale d'un milieu poreux [72]

La découverte de nouveaux matériaux poreux, au moyen du contrôle de leurs propriétés et de l'élaboration des techniques permettant leur caractérisation, n'a fait qu'accroître leurs applications dans des domaines variés [73, 74, 75, 76]. En effet, dans le domaine industriel, les milieux poreux peuvent être utilisés dans les procédés d'adsorption pour le piégeage de molécules, de séparation où ils agissent comme des tamis moléculaires (dépollution des eaux, séparation de gaz dans les gisements), ou encore dans les procédés de catalyse (craquage de molécules en pétrochimie).

Les matériaux poreux tiennent également une place importante dans le domaine médical et pharmaceutique où ils permettent l'encapsulation de principes actifs et la restitution ciblée de médicaments.

Pour qu'un milieu poreux soit attractif, la taille de ses pores doit pouvoir être modulée ou encore présentée une certaine homogénéité selon l'utilisation voulue, ce qui explique que la plupart des matériaux poreux soient généralement obtenus par voie de synthèse chimique.

I.4.2. Adsorption-désorption d'azote:

La caractérisation des paramètres texturaux repose généralement sur les techniques d'adsorption de gaz. L'adsorption est un phénomène de surface qui correspond à la fixation de molécules (adsorbats) sur la surface d'un solide (adsorbant ou substrat). Deux mécanismes d'adsorption existent : la physisorption qui est un phénomène exothermique et réversible,

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

caractérisé par des forces faibles de type Van der Waals et la chimisorption, qui est un processus irréversible impliquant la formation d'une liaison chimique covalente [71].

La texture des milieux poreux est identifiée par adsorption-désorption physique du diazote à sa température de liquéfaction (77K) à la surface du solide, préalablement dégazé (afin d'éliminer toutes traces d'eau et de CO₂). L'expérience conduit à l'obtention d'isothermes d'adsorption dont l'allure va dépendre de l'adsorbat, de l'adsorbant et des interactions entre le gaz et la surface du solide.

D'après les recommandations IUPAC [77], six types d'isotherme permettent de caractériser la porosité du milieu étudié (*Fig.1.14*).

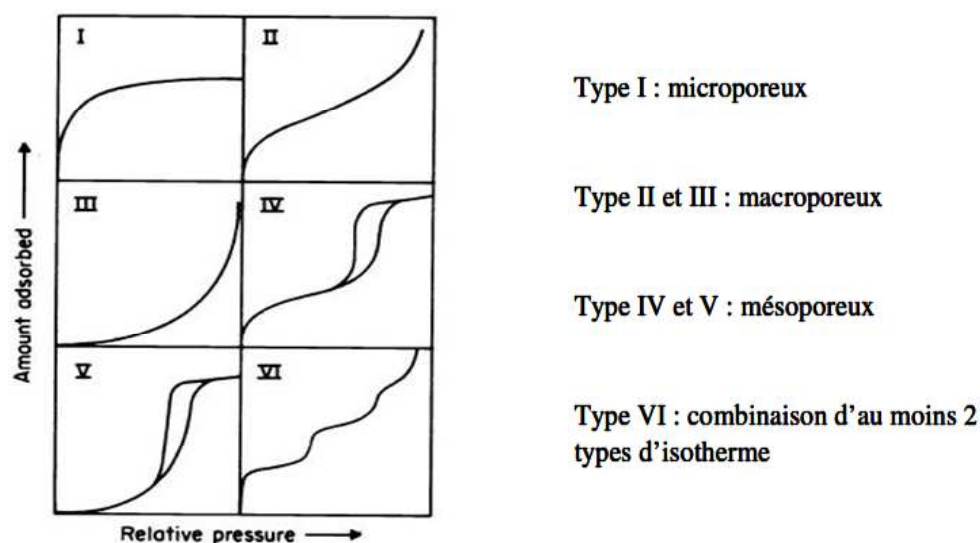


Fig.1.14: Classification des isothermes d'adsorption

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Références bibliographiques du chapitre I

- [1] W. G. Wycko. Ralph , Crystal structures, volume 2: Inorganic Compounds RX_n , R_nMX_2 , R_nMX_3 . John Wiley & Sons, 2nd edition, 1964.
- [2] Abdelhedi Aydi, Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule $MSnO_3-NaNbO_3$ ($M = Ba, Ca$), thèse doctorat, université de Limoges-France, (2005).
- [3] V.M. Goldschmidt, *matemot Naturuid, Klass*, N°2 (1926)
- [4] E.J.Baran , P.J.Aymonino, *An.Asoc.Quim.Argent.* 56 (1968) 11.
- [5] C. J. Howard, B. J. Kennedy, and B. C. Chakoumakos. Neutron powder diffraction study of rhombohedral rare-earth aluminates and the rhombohedral to cubic phase transition. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 12(4):349–365, 2000.
- [6] P.M.Raccah ,J.B.Goodenough, *Phys.Rev.* 155 (1967) 932.
- [7] S. Geller , E.A. Wood, *Acta Crystallogr.* 9 (1956) 563.
- [8] O. Mdller, R. Roy, *the Major Ternary Structural Families*, Springer, New York, (1974).
- [9] R.J.H. Voorhoeve, J.P. Remeika , L.E. Trimble, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 272 (1976) 3.
- [10] R.J.H. Voorhoeve, *Advance Materials in Catalysis*, Academic Press, New York(1977) 129. 35
- [11] Y. Moro-oka , W. Ueda. *Shokubai(Catalyst)* 25 (1983) 271.
- [12] H. Arai, T. Yamada. K. Eguchi , T. Seiyama. *Appl. Catal.* 26 (1986) 265.
- [13] T. Mizuno and M. Misono, *Shokubai (Catalyst)* 31 (1989)241.
- [14] T. Nakamura, M. Misono, Y. Yoneda, *J. Catal* 83(1983)151.
- [15] Y. Teraoka, S. Furukawa, N. Yamazoe , T. Seiyama, 85 (1985) 1529.
- [16] D.W-Johnson, P.K. Gallagher, F. Schrey, W.W-Rhodes. *Am. Ceram. Sot. Bull.* 55 (1976)520.
- [17] K.S. Chan, J.Ma, S.Jaenicke, G.K.Chuah, *Appl.Catal.A*, 107(1994) 201.
- [18] K. Tabata, I. Matsumoto, S. Kohiki. *J. Mat. Sci.* 22 (1987) 1882.
- [19] T. Nitadori, M. Muramatsu , M. Misono, *Bull. Chem. SOC. Jpn.* 61 (1988) 3831
- [20] K. Tabata, I. Matsumoto, S. Kohiki , M. Misono, *J. Mat. Sci.* 22 (1987) 4031.
- [21] T. Nakamura, M. Misono , Y. Yoneda. *Chem. Lett.* 81 (1981) 1589.
- [22] T. Seiyama, N. Yamazoe , K. Eguchi. *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.* 24 (1985) 19.
- [23] Y.Z-Steenwinkel, J.Beckers, A.Bliek, *Appl.Cataly A* 235(2002)79.
- [24] H.M. Zhang, Y. Teraoka , N. Yamazoe, *J. Surf. Sci. Sot. Jpn.* 8 (1987) 23.

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- [25] T. Nitadori, T. Ichiki , M. Misono, Bull. Chem. Soc. Jpn. 61 (1988) 621.
- [26] T. Nakamura, M. Misono , Y. Yoneda, Bull. Chem. Soc. Jpn. 55 (1982) 394.
- [27] T. Nitadori, S. Kurihara , M. Misono, J. Catal. 98 (1986) 221.
- [28] F.Maa , M.A.Hannab, Biodiesel Production-A Review. Bioresour. Technol. **1999**, 70, 1-15.
- [29] S.Zheng ; M.Kates ; Dubé, M.A.; Mclean, D.D. Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil. Biomass Bioener. **2006**, 30, 267–272.
- [30] A.B. Chhetri ; K.C. Watts ; M.R. Islam , Waste Cooking Oil as an Alternate Feedstock for Biodiesel Production. Energies **2008**, 1, 3-18; DOI: 10.3390/en1010003.
- [31] H.J.Kima ; B.S.Kang ; M.J.Kim; Y.M.Park ; D.K.Kim; J.S.Lee; K.Y.Lee Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. Catal. Today **2004**, 93–95, 315– 320.
- [32] M.J.Haas ; M.S.Karen; W.N.Marmer ; T.A.Foglia In situ alkaline transesterification: an effective method for the production of fatty acid esters from vegetable oils. J. Am. Oil Chem. Soc. **2004**, 81, 83–89.
- [33] M.J. Haas, Improving the economics of biodiesel production through the use of low value lipids as feedstocks: vegetable oil soapstock. Fuel Process Technol. **2005**, 86, 1087–1096.
- [34] E.Lotero; Y.Liu; D.E.Lopez ; K.Suwannakarn ; D.A.Bruce ; J.G.Goodwin, Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. Ind. Eng. Chem. Res. **2005**, 44, 25353–25363.
- [35] S.Zullaikah, , C.C.Lai , S.R.Vali, , Y.H.Ju , A Two-step acid-catalyzed process for the production of biodiesel from rice bran oil. Bioresour. Technol. **2005**, 96, 1889–1896.
- [36] A.Corma ; H.Garcia, Lewis acids: From conventional homogeneous to green homogeneous and heterogeneous catalysis. Chem. Ver. **2003**, 103, 4307-4365.
- [37] J.Nikiema, M.Heitz, (2008). Biodiesel. I. Characteristics, assets and limitations - A synthesis, Canadian Journal of Civil Engineering, volume 35, n° 1, p. 95-106.
- [38] P. K.Sahoo, L.M.Das , M.K.G.Babu , S.N.Naik , (2007). Biodiesel development from high acid value pongamia seed oil and performance evaluation in a CI engine. Fuel, volume 86, n° 3, p. 448-454.
- [39] A.Demirbas, (2008). Relationships derived from physical properties of vegetable oil and biodiesel fuels. Fuel, volume 87, n° 8-9, p. 1743-1748.
- [40] R.G.Pereira, C.D.Oliveira, J.L.Oliveira, P.C.P.Oliveira, C.E.Fellows, O.E.Piam-ba, , (2007). Exhaust emissions and electric energy generation in a stationary engine using blends of diesel and soybean biodiesel. Renewable Energy, volume 32, n° 14, p. 2453-2460.

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- [41] D.H. Qi, H.Chen, L.M.Geng , Y.Z.Bian, X.C.Ren , (2010). Performance and combustion characteristics of biodiesel-diesel-methanol blend fuelled engine. Applied Energy, volume 87, n° 5, p. 1679-1686.
- [42] M.G. Kulkarni, A.K. Dalai, N.N. Bakhshi , (2007). Transesterification of canola oil in mixed methanol/ethanol system and use of esters as lubricity additive. Bio- resource Technology, volume 98, n° 1, p. 2027-2033.
- [43] A. Srivastava, R. Prasad, (2000). Triglycerides-based diesel fuels. Renewable & Sustainable Energy Reviews, volume 4, n° 2, p. 111-133.
- [44] A.S. Ramadhas, S. Jayaraj, C. Muraleedharan, (2005). Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. Fuel, volume 84, n° 4, p. 335-340
- [45] X. Miao, Q. Wu, (2006). Biodiesel production from heterotrophic microalgal oil. Bioresource Technology, volume 97, n° 6, p. 841-846.
- [46] Nationmaster . (2009). Oil Consumption. Million tonnes (most recent) by country. Energy Statistic . http://www.nationmaster.com/graph/ene_oil_con-energy-oilconsumption. [page consultée le 6 mai 2011].
- [47] Exxonmobil (2010). Annual report 2010, Taking on the world's toughest energy challenges Exxon mobil. <http://corporate.exxonmobil.com/search?search=Taking%20on%20the%20world%20s%20toughest%20energy%20challenges%20> [page consultée le 5 mai 2012].
- [48] Eur-Lex. (2009). Directive 2009/28/CE du parlement européen et du conseil du 23 avril 2009 relative à la promotion de l'utilisation de l'énergie produite à partir de sources renouvelables et modifiantes puis abrogeant les directives 2001/77/CE et 2003/30/CE. Official Journal of the European Union . www.eur-lex.europa.eu/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009_140:0016:0062:fr:PDF [page consultée le 6 mai 2011]
- [49] Nextfuel. (2006). Argentina's congress , Loi 26.093 . Regimen de regulacion y promocion para la producción y uso sustentable de biocombustibles . Nextfuel, Portal news and information on renewable energy . www.biodiesel.com.ar/legislacion-sobre-biodiesel [page consultée le 5 mai 2011].
- [50] Biodiesel Magazine, 2010. Biodiesel Magazine - Global Biodiesel Production and Market Report [WWW Document]. Biodiesel Mag.URL <http://www.biodieselmagazine.com/articles/4447/global-biodieselproduction-and-market-report> [page consultée le 7 mai 2011]

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- [51] Anneken, J. David; Both, Sabine; Christoph, Ralf; Fieg, Georg; Steinberner, Udo; Westfechtel, Alfred (2006). "Fatty Acids". Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH. [doi:10.1002/14356007.a10_245.pub2](https://doi.org/10.1002/14356007.a10_245.pub2)
- [52] Vyas, Amish P.; Verma, Jaswant L.; Subrahmanyam, N. "A review on FAME production processes" Fuel (2009), Volume Date2010, 89(1), 1-9. [doi:10.1016/j.fuel.2009.08.014](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.08.014)
- [53] J. P. Helme, Revue Française des corps gras ,The essential fatty acids, the importance of the long chain polyunsaturated fatty acids of the n-6 and n-3 families, Paris, Mars 1986
- [54] AS .Ramadhas, S .Jayaraj, C. Muraleedharan ,Use of vegetable oils as I.C. engine fuel—a review. Renewable Energy 2004;29:727–42.
- [55] PE. Dick Talley Biodiesel. Biosource Fuels Inc.; 2004. Available online: /<http://www.rendermagazine.com>S (February 20, 2004).
- [56] Shashikant VG, Raheman H. Process optimization for biodiesel production from mahua (Madhuca indica) oil using response surface methodology. Bioresource Technology 2006;97:379–84.
- [57] S. Zheng, M. Kates, MA. Dube, DD. McLean Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil. Biomass and Bioenergy 2006;30:267–72.
- [58] M. Di Serio, R. Tesser, M. Dimiccoli, F. Cammarota, M. Nastasi, E. Santacesaria Synthesis of biodiesel via homogeneous Lewis acid catalyst. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 2005;239(1–2):111–5.
- [59] G. Vicente, M. Martinez, J. Aracil Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. Bioresource Technology 2004;92:297–305.
- [60] S.R.Kirumakki, N.Nagaraju , K.V.R. Chary, 2006. Esterification of alcohols with acetic acid over zeolites Hb, HY and HZSM-5. Appl. Catal. A 299, 185–192.
- [61] A.K.Khan, "Research into biodiesel kinetics & catalyst development" (2002), University of Queensland: Brisbane.
- [62] H.E.Hoydonckx, D.E. De Vos, S.A. Chavan, and P.A. Jacobs, "Esterification and transesterification of renewable chemicals" Top. Catal. 27 (2004) 83.
- [63] M. Di Serio , R.Tesser, M. Dimiccoli, F. Cammarota, M. Nastasi, and E. Santacesaria, "Synthesis of biodiesel via homogeneous Lewis acid catalyst" J. Mol.Catal. A. 239 (2005) 111.
- [64] E. Lotero, Y.J. Liu, D.E. Lopez, K. Suwannakarn, D.A. Bruce, and J.G.Goodwin, Jr, "Synthesis of biodiesel via acid catalysis" Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005) 5353.

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- [65] Y.J. Liu, E. Lotero, and J.G. Goodwin, Jr., "A comparison of the esterification of acetic acid with methanol using heterogeneous versus homogeneous acid catalysis" *J. Catal.* 242 (2006) 278.
- [66] D.E. Lopez, K. Suwannakarn, J.G. Goodwin, Jr., and D.A. Bruce, "Kinetics of Acid Esterification and Triacetin Transesterification on Tungstated Zirconia" Submitted to *Ind. Eng. Res.* (2006).
- [67] X. Chen, Z. Xu, and T. Okuhara, "Liquid phase esterification of acrylic acid with 1-butanol catalyzed by solid acid catalysts" *Appl. Catal. A.* 180 (1999) 261.
- [68] A.Heidekum, M.A. Harmer, and W.F. Hoelderich, "Addition of carboxylic acids to cyclic olefins catalyzed by strong acidic ion-exchange resins" *J. Catal.* 181 (1999) 217.
- [69] Z.Y. Zhang, K. Hidajat, and A.K. Ray, "Determination of adsorption and kinetic parameters for methyl tert-butyl ether synthesis from tert-butyl alcohol and methanol" *J. Catal.* 200 (2001) 209.
- [70] R.J.H. Voorhoeve, J.P. Remeika, L.E. Trimble, *Ann. New York Acad. Sci.*, 272 (1976).
- [71] D.H. Everett, *IUPAC Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry, Pure Appl. Chem.*, 31(1972)577-638.
- [72] J. Rouquérol, D. Avnir, C.W.Fairbridge, D.H.Everett, J.H.Haynes, N.Pernicone, J.D.F.Ramsay, K.S.W. Sing, Unger K.K, *Recommendations for the Characterization of Porous Solids, Pure Appl. Chem.*, 66(1994)1739-1758
- [73] A. Taguchi, F. Schüth, *Ordered Mesoporous Materials in Catalysis, Micropor. Mesopor. Mater.* **2005**, 1-45
- [74] P. Kumar, V.V. Gulianti, *Periodic Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid Materials: Applications in Membrane Separations and Adsorption, Micropor. Mesopor. Mater.* 132(2010)1-14
- [75] S. Wang, *Ordered Mesoporous Materials for Drug Delivery, Micropor. Mesopor. Mater.* 17(2009)1-9
- [76] M.W.Ackley, S.U.Rege, H.Saxena, *Application of Natural Zeolites in the Purification and Separation of Gases, Micropor. Mesopor. Mater.* 61(2003) 25-42.
- [77] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska, *Reporting Physisorption Data for Gas/Solids Systems with special reference to the determination of surface area and porosity, Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 603-619.

CHAPITRE II:
MÉTHODE DE
SYNTHÈSE ET DE
CARACTÉRISATION

CHAPITRE II: MÉTHODE DE SYNTHÈSE ET DE CARACTÉRISATION

II.1. LES DIFFERENTES METHODES DE SYNTHÈSE DES POUDRES :

Les différentes techniques d'élaboration des poudres peuvent être classées en deux catégories :

- Méthode de synthèse à voie sèche (méthode céramique).
- Méthode de synthèse à voie humide.

II.1.1. Méthode de synthèse à voie sèche (méthode céramique):

C'est le mode de préparation le plus classique, très utilisé dans l'industrie. Il consiste à faire un mélange de plusieurs oxydes solides à une température inférieure à leurs températures de fusion respectives de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide. Une telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides, puis se poursuit par diffusion des réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle. L'élévation de la température accélère ce processus de diffusion à travers le solide. Cette diffusion est souvent l'étape limitant. En dépit d'une utilisation très répandue, cette méthode simple présente cependant plusieurs inconvénients [1] :

- faible vitesse des réactions à l'état solide, cette vitesse dépend du cycle thermique utilisé (vitesse de chauffage et temps de recuit)
- mise en jeu de hautes températures qui nécessitent l'apport de grandes quantités d'énergie
- inhomogénéité de la composition du produit final obtenu, la composition moyenne étant différente de la composition souhaitée.

a) Matières premières :

Elles sont constituées d'oxydes, de carbonates, de nitrates, etc. une poudre idéale peut être décrite comme étant formée de grains de petite taille (de l'ordre de 1 μm), de forme régulière, avec une répartition de taille très étroite. La pureté ainsi que celle d'éventuels ajouts sont contrôlés. Le problème principal concernant les matières premières de base, qui sont sous forme de poudre, est la difficulté d'évaluer les paramètres fondamentaux traduisant la réactivité du matériau vis-à-vis des autres avec lesquels il est amené à réagir, l'histoire thermique du matériau joue un rôle très important [2] .

CHAPITRE II: MÉTHODE DE SYNTHÈSE ET DE CARACTÉRISATION

b) Mélange, broyage :

Le but de cette étape est d'obtenir une répartition uniforme des précurseurs les poudres d'oxydes de carbonates et d'hydroxydes précurseurs sont pesée et mélangées en quantités stœchiométriques ce mélange peut se faire par exemple avec un « tourne jarre » : le flacon contenant le mélange tourne plusieurs heures sur des cylindres avec éventuellement des billes dans le flacon. Cette opération est en générale associée a un broyage, en particulier si les granulométries des précurseurs sont très différentes.

c) Calcination :

Dans ce but, les matériaux sont soumis à un cycle thermique, éventuellement sous atmosphère contrôlée, au cours duquel ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir et former la phase recherchée. Au cours de cette réaction il y a dégagement de dioxyde de carbone ou de dioxyde d'oxygène et éventuellement d'un peu de vapeur d'eau.

d) Rebroyage :

Après le traitement thermique, la poudre est rebroyée afin de réduire la taille des grains, de l'homogénéiser et augmenter sa réactivité. La poudre est alors soumise à un traitement thermique à haute température, afin d'obtenir les phases recherchées [2]. Un certain nombre de problèmes liés à cette technique peuvent survenir, ils sont énumérés dans le *Tableau.II. 1* [3].

Tableau.II.1 : Problèmes et causes liés à la méthode céramique

Problèmes possibles	Causes
Défauts d'homogénéité	Mélange mal préparé, particules de trop grande taille, mauvaise diffusion.
Tailles de grains trop élevée	Apparition d'une phase liquide (température trop élevée), cristallisation des grains avec grossissement.
Nombreuses phases parasites (impuretés)	Défaut de précision des pesées, réaction incomplète (maintien en température trop basse).
Mauvaise distribution des constituants	Mauvaise homogénéité du mélange, broyage inefficace.
Impuretés extrinsèques	Pollution par broyeur ou la nacelle, four pollué par des oxydes volatils (Pb, Bi, Li) ou réaction avec l'humidité atmosphérique.

CHAPITRE II: MÉTHODE DE SYNTHÈSE ET DE CARACTÉRISATION

II.1.2. Méthode de synthèse à voie humide (par voie liquide) :

II.1.2.1. Méthode Sol-Gel:

Le mot sol-gel est composé de « Sol » qui veut dire une suspension de particules colloïdales dans un liquide ; les particules ont typiquement un diamètre de 1 à 100 nm le mot « Gel » signifie un solide semi-rigide où le solvant est retenu prisonnier dans le réseau du matériau solide qui peut être colloïdal (sol concentré) ou un polymère. Les méthodes sol-gel sont des méthodes qui ont connu un grand essor ces dernières années. Elles consistent à favoriser une structuration spatiale contrôlée de façon à favoriser les réactions postérieures qui conduisent aux oxydes désirés.

Cette étape conduit à la formation d'un gel d'un précurseur de l'oxyde à préparer. Pour la voie aux hydroxy-acides (dite des nitrates), on part d'une solution contenant à la fois des nitrates des cations désirés et des hydroxy-acides organiques comme les acides citriques, maliques, ascorbique, lactiques ou glycoliques. La méthode pour obtenir le précurseur amorphe consiste à concentrer (par chauffage à 80°C environ) cette solution jusqu'à l'obtention d'un liquide visqueux. En continuant à chauffer, une réaction spontanée et brutale se produit conduisant à la formation du précurseur amorphe. Ce dernier est traité entre 500 et 850°C.

La méthode sol-gel présente de nombreux avantages qui sont en fait liés au rôle du précurseur organique intermédiaire possédant plusieurs fonctions [4]:

- Il permet une meilleure homogénéité du dépôt pendant la phase d'évaporation, avec dégagement de HNO_3 .
- Il permet une formation plus aisée des oxydes mixtes par dégradation de la molécule organique à basse température.
- Il permet la formation de cristallites beaucoup plus petites du fait d'une durée de pyrolyse moins longue et d'une température plus basse.

- La synthèse par voie liquide (Sol-Gel) se fait par deux méthodes principales :

- a) Méthode Sol-Gel citrate
- b) Méthode Sol-Gel pechini

CHAPITRE II: MÉTHODE DE SYNTHÈSE ET DE CARACTÉRISATION

a. Synthèse Sol-Gel citrate :

Ces oxydes ont été préparés à partir de la méthode sol-gel dite « aux citrates ». Les précurseurs nitrates de chaque métal (La, Fe, Mn) sont préalablement dissous dans un minimum d'eau. Ces solutions sont ensuite mélangées avec l'acide citrique tel que $n_{\text{acide citrique}} = n_{\text{La}^{3+}} + n_{\text{B}}$ (B=Co, Fe, Mn).

Après homogénéisation du mélange sous agitation, la solution finale est mise à l'évaporateur rotatif dans un bain dont la température est comprise entre 50 et 70°C et à une vitesse de 30 tr/min. Le gel obtenu après évaporation sous vide du solvant est séché à l'étuve pendant plusieurs heures à une température supérieure à 60°C. Avant d'être calcinée, les nitrates présents dans la poudre obtenue sont décomposés dans un four à moufle (température inférieure à 250°C), cette réaction étant très exothermique. La poudre est ensuite calcinée sous air au cours d'une montée de température jusqu'à 600°C (700°C pour les pérovskites $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$) (*Fig. II.1*) [5].

CHAPITRE II: MÉTHODE DE SYNTHÈSE ET DE CARACTÉRISATION

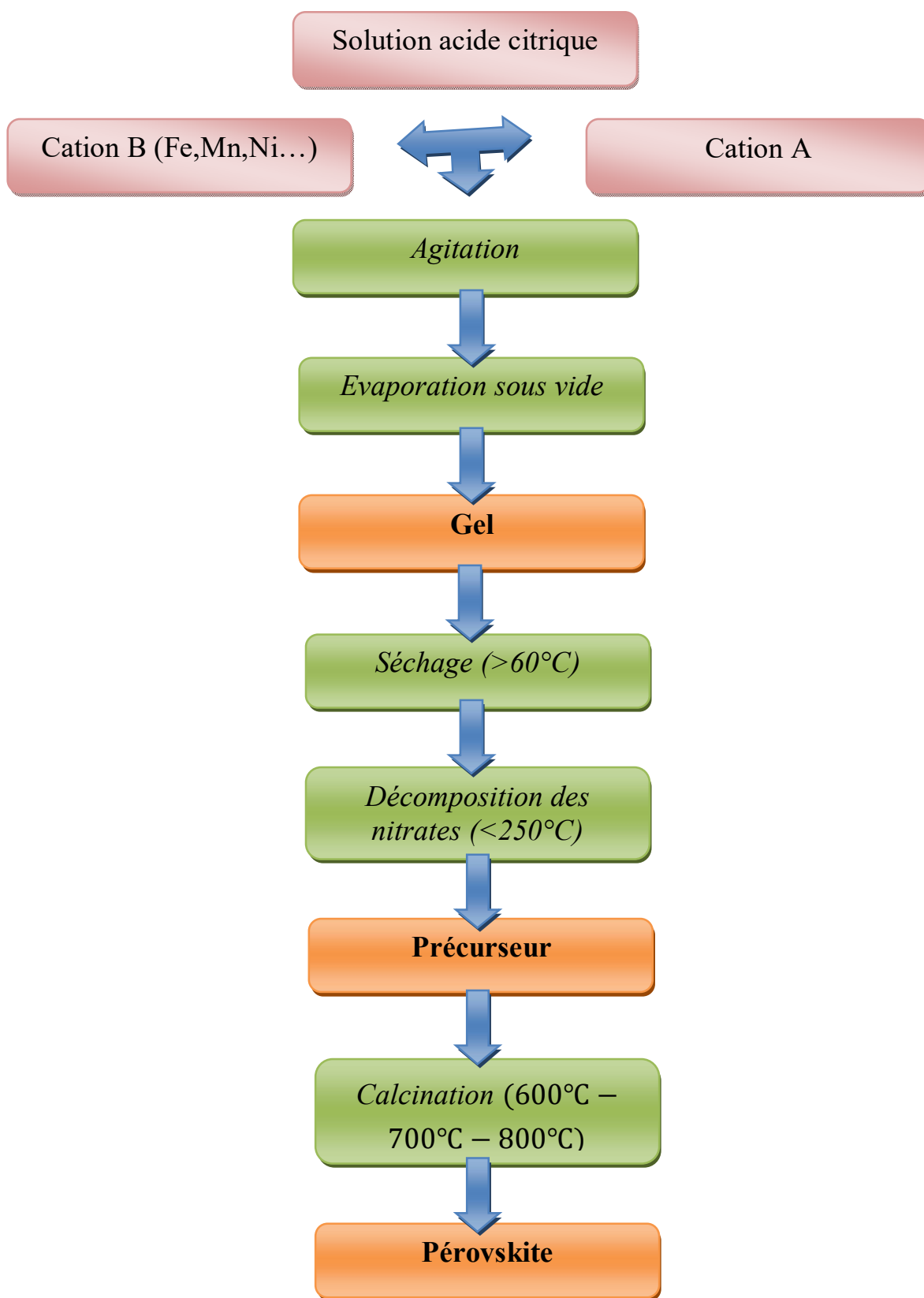


Fig. II.1 : Synthèse de pérovskites par la méthode aux citrates.

CHAPITRE II: MÉTHODE DE SYNTHÈSE ET DE CARACTÉRISATION

b. Synthèse Sol-Gel pechini:

Divers oxydes ont été préparés à partir de la méthode sol-gel dite de Pechini. Cette méthode permet une meilleure homogénéisation des métaux, mais surtout une inclusion plus aisée de métaux générateurs de défauts. Elle est utilisée pour l'insertion du manganèse et du zinc en site B, ainsi que pour celle du strontium en site A.

Les précurseurs nitrates de chaque métal sont préalablement dissous dans un minimum d'eau. Ces solutions sont ensuite mélangées avec l'acide citrique avec $n_{\text{acide citrique}} = \sum n_{\text{métaux}}$. Après homogénéisation du mélange sous agitation, la solution finale est mise à l'évaporateur rotatif afin d'obtenir une solution homogène. Un volume d'éthylène glycol (EG) correspondant à $n_{\text{EG}} = 2 \cdot n_{\text{acide citrique}}$ est ensuite ajouté et la solution est évaporée sous vide. Le gel obtenu est séché à l'étuve. Avant de calciner la poudre obtenue, les nitrates présents sont décomposés dans un four à moufle à une température inférieure à 250°C, cette réaction étant très exothermique. La poudre est ensuite calcinée sous air au cours d'une montée de température jusqu'à 600°C (700°C pour les pérovskites $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$) [5].

II.1.2.2. La co-précipitation:

Parmi les nombreuses méthodes de chimie douce possibles : (décomposition des précurseurs, micro émulsion, sol-gel.....), la co-précipitation peut conduire à l'obtention de plus grandes quantités de poudre et à des tailles de grains nanométriques [6].

Afin d'obtenir par chimie douce des poudres de tailles de grains contrôlées, de stœchiométrie déterminée et exemptes d'impuretés, deux étapes sont nécessaires. La première consiste à réaliser la précipitation de la poudre : c'est la partie chimie douce proprement dite. Elle permet soit l'obtention directe de l'oxyde mixte attendu, soit l'obtention de précurseurs composés des oxydes ou des hydroxydes des métaux entrant dans la composition de l'oxyde mixte attendu. La deuxième étape est, quant à elle, constituée d'un ou plusieurs traitements thermiques. Elle est nécessaire afin d'éliminer les résidus de synthèse adsorbés à la surface des grains et afin d'obtenir le composé voulu.

Afin de maîtriser la morphologie, la taille et la distribution de tailles des particules à l'issue de la co-précipitation, il est nécessaire de maîtriser les vitesses des quatre étapes cinétiques intervenant lors de la co-précipitation d'un solide. Ces étapes sont :

- La génération d'un précurseur apte à se condenser.
- La naissance de germes par condensation.

CHAPITRE II: MÉTHODE DE SYNTHÈSE ET DE CARACTÉRISATION

- La croissance de germes par condensation également.
- Le vieillissement des particules.

Gouverner la cinétique de ces étapes peut se faire en contrôlant les paramètres : pH, concentration, température.

II.1.3. La comparaison entre ces méthodes :

Les méthodes présentées permettent d'obtenir des poudres de pérovskite avec des surfaces spécifiques, des températures de calcination et des puretés convenant à une utilisation en catalyse. Le tableau 4 reprend les principaux avantages et inconvénients de chaque méthode [5].

Tableau.II.2: Etude comparative des différentes méthodes de synthèse

Méthode	Avantages	Inconvénients
voie sèche	Surface élevées. Structure à basse T	Contamination. Stabilité thermique.
Sol-Gel	Flexible, dispersion homogène technologie mature	Solvant. Résidus carbonés
Co précipitation	Forte surfaces. Faible contamination C. stabilité thermique.	Solvants. Méthode dépendant de la pérovskite

Toutes ces méthodes donnent des résultats variables suivant la composition de la pérovskite préparée, et nécessitent une optimisation des paramètres de fabrication. Les moyens et le temps de séchage ainsi que les paramètres de calcination constituent aussi des facteurs importants.

II.2. Synthèse du Biodiesel en utilisant du montage de chauffage à reflux:

II.2.1.Explifications:

Un chauffage à reflux accélère une réaction, car la température est un facteur cinétique, ce qui signifie que plus elle augmente, plus la vitesse de réaction augmente (pour la plupart des réactions).

Le reflux empêche la perte de réactif ou de produit par vaporisation. Dans le vase à réaction (souvent un ballon ou un erlenmeyer), du fait de l'augmentation de la température certaines espèces chimiques se vaporisent. Ces espèces chimiques montent alors dans le réfrigérant à boules. De l'eau froide s'écoule en permanence dans ce réfrigérant, au contact des parois les gaz refroidissent et se liquéfient sous formes de gouttelettes sur les parois du réfrigérant et finissent par retomber dans le vase à réaction. Pour éviter les pertes de matières,

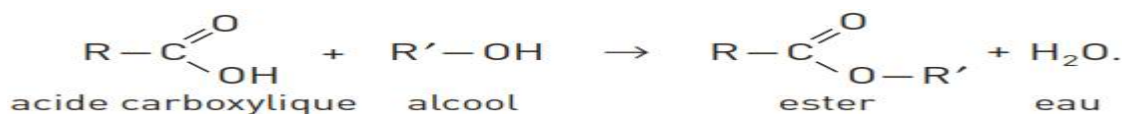
CHAPITRE II: MÉTHODE DE SYNTHÈSE ET DE CARACTÉRISATION

on pourrait tout simplement fermer le vase à réaction, mais dans ce cas on ne pourrait pas travailler à pression constante et il y aurait un risque de surpression[6].

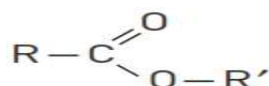
II.2.2.La réaction d'estérification:

L'estérification est une réaction de chimie organique au cours de laquelle un groupe fonctionnel ester -COOR est obtenu par condensation d'un groupe acide carboxylique -COOH et d'un groupe alcool -OH [7].

- L'équation générale de la réaction associée à cette transformation chimique s'écrit :



- Un ester a pour formule générale :



- La réaction est très lente dans les conditions habituelles (nécessité de chauffer, de catalyser).
- La réaction est limitée. Il reste toujours de l'acide et de l'alcool dans le mélange final.

II.2.3.Montage du réaction d'estérification:

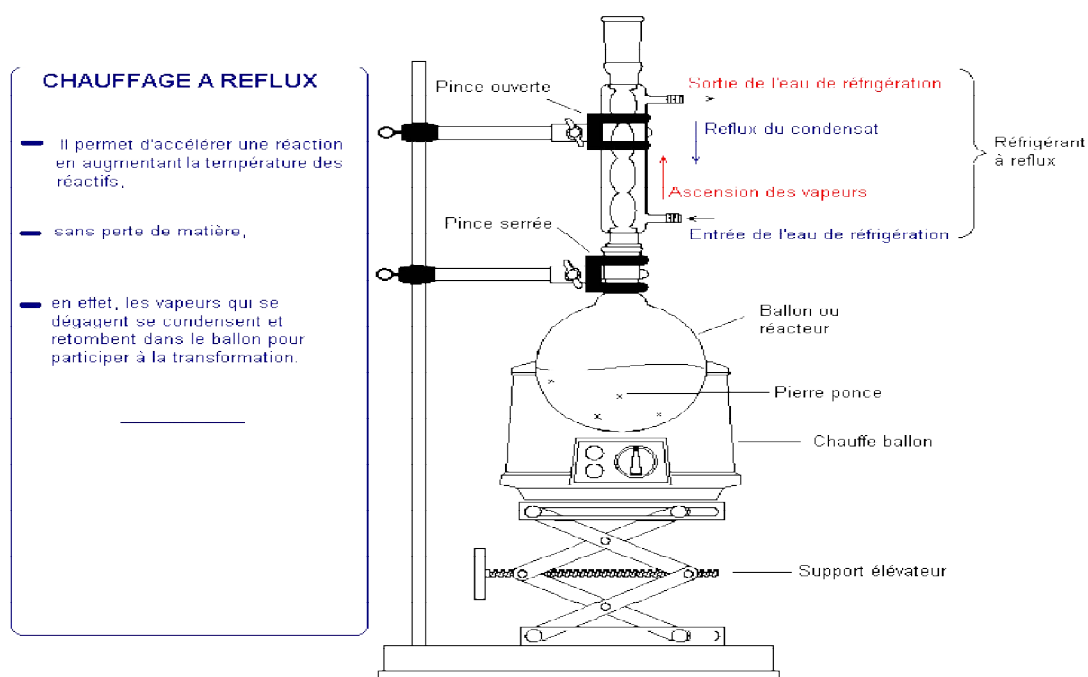


Fig.II.2: Schéma du montage de chauffage à reflux

CHAPITRE II: MÉTHODE DE SYNTHÈSE ET DE CARACTÉRISATION

Parfois le ballon est remplacé par un erlenmeyer, on chauffe alors le système par bain marie. Si une agitation est nécessaire, on utilise une plaque chauffante agitante et on chauffe au bain marie. Le schéma représente le cas le plus généralement rencontré [6].

II.3. Analyse et caractérisation de EMAG:

II.3.1. Chromatographie en phase gazeuse (CPG)[8]:

II.3.1.1. Définition:

La chromatographie en phase gazeuse est rapidement devenue l'une des meilleures méthodes analytiques dans le domaine scientifique, autant en recherche que dans le domaine industriel (industrie pharmaceutique, agriculture, environnement, etc.) Cette technique fut découverte en 1952 par James et Martin et a fait des progrès vertigineux, particulièrement grâce à la découverte des détecteurs ultrasensibles. Le seuil de détection de la chromatographie en phase gazeuse, de l'ordre des parties par billions, n'a pas encore été égalé. C'est également le seul type de chromatographie qui utilise un gaz comme phase mobile, ce qui nécessite un appareil spécial, appelé communément le **chromatographe à gaz**.

Dépendant de la phase stationnaire, il est possible d'exploiter les phénomènes d'adsorption ou de partition en chromatographie en phase gazeuse.

II.3.1.2. Principe de la chromatographie en phase gazeuse:

Le principe de la séparation chromatographique est illustré sur le schéma suivant. Le mélange de composés est introduit à l'aide d'une seringue de façon à ce qu'il entre dans la colonne sous forme vapeur. La phase mobile est un gaz chimiquement inerte, appelé gaz vecteur. Celui-ci entraîne avec lui le mélange de composés à travers la colonne qui contient une phase stationnaire. Les composés du mélange traversent la colonne à des vitesses différentes. Lorsqu'ils arrivent à la sortie de la colonne, ils sont détectés par un détecteur qui transmet un signal électrique à un enregistreur. Les résultats apparaissent sur le chromatogramme sous forme de pics.

CHAPITRE II: MÉTHODE DE SYNTHÈSE ET DE CARACTÉRISATION

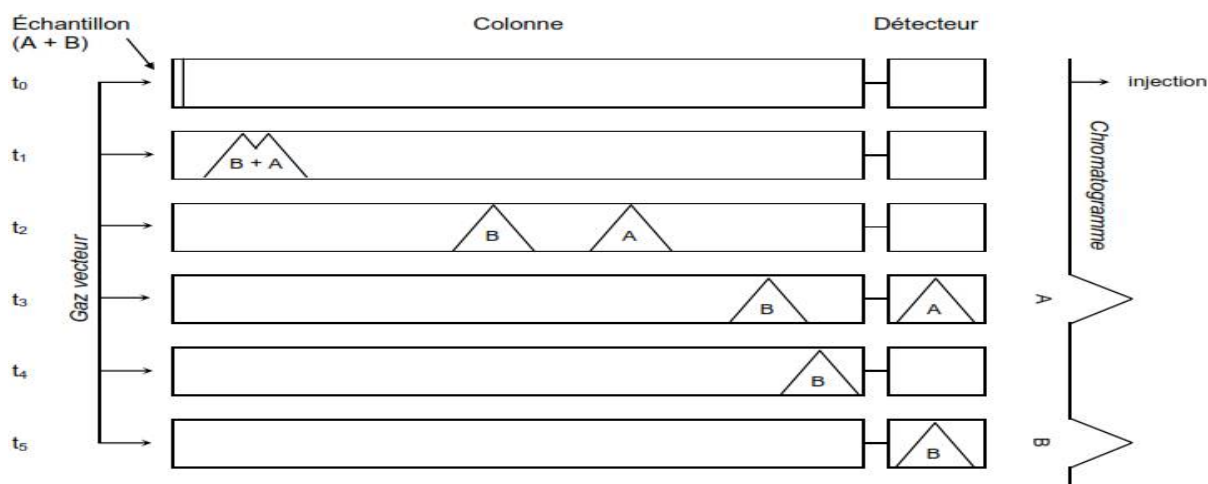


Fig.II.3: Séparation d'un mélange de deux composés en CPG

II.3.1.3.Appareillage et matériaux:

Quel que soit le chromatographe à gaz, on retrouve toujours les principales composantes suivantes :

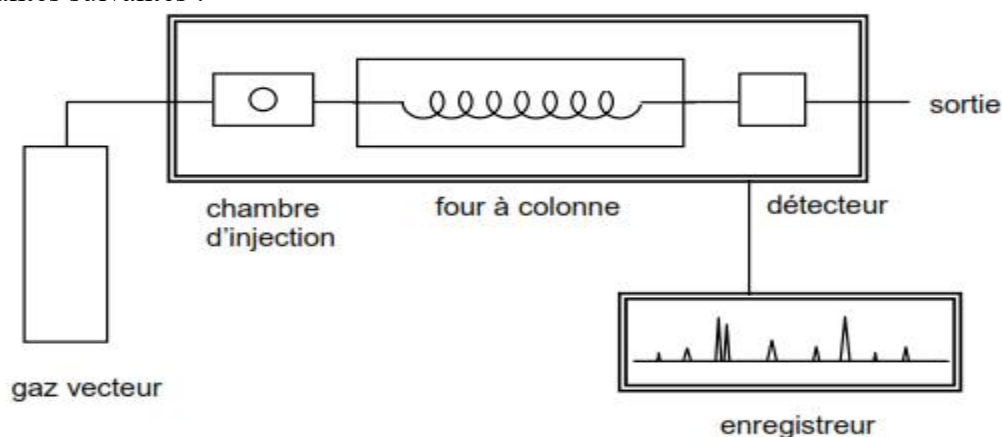


Fig.II.4: Les Principales Composantes en CPG



Fig.II.5: Chromatographie en phase gazeuse type GC-2014 (labo VTRS, Univ. El oued)

CHAPITRE II: MÉTHODE DE SYNTHÈSE ET DE CARACTÉRISATION

- Phase mobile:

La phase mobile entraînant les composés dans la colonne est un gaz de préférence chimiquement inerte. Les principaux sont l'hélium, l'argon, l'azote et le dioxyde de carbone. Ils sont livrés dans des bonbonnes surmontées d'un régulateur de pression.

- Chambre d'injection

La chambre d'injection est un compartiment placé entre la bonbonne du gaz vecteur et le four principal contenant la colonne. Elle est munie d'éléments pouvant chauffer le compartiment à des températures très élevées.

L'injection des échantillons se fait à l'aide d'une seringue graduée en microlitres qui est introduite dans la chambre à travers une rondelle en caoutchouc.

- Four principal:

Le four principal est un compartiment, placé entre la chambre d'injection et le détecteur, qui contient la colonne chromatographique. Il est muni d'éléments chauffants pouvant contrôler la température du four avec une très grande précision. Des contrôles permettent également de travailler à température programmée pour la séparation de mélanges de composés ayant des capacités de rétention très différentes sur la phase stationnaire.

Exemples de graphique :

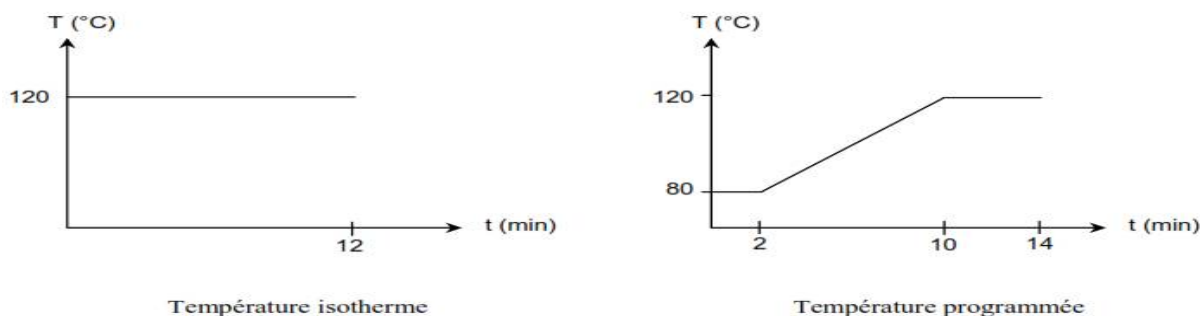


Fig.II.6: Deux Type De Température Du Four (Isotherme Ou Programmée)

- Colonnes:

Les colonnes sont des tubes de 4 à 6 mm de diamètre, en acier inoxydable, en cuivre ou en verre. Leur longueur varie habituellement de 1 à 4 mètres. Elles sont repliées en U ou en hélice pour en diminuer l'encombrement dans la four.



Fig.II.7: Colonne en CPG

CHAPITRE II: MÉTHODE DE SYNTHÈSE ET DE CARACTÉRISATION

- Détecteurs:

Le détecteur du chromatographe à gaz est situé dans un compartiment immédiatement à la sortie de la colonne. Comme la chambre d'injection, la chambre à détection peut être chauffée à des températures très élevées. Son rôle est de détecter les composés à la sortie de la colonne et de transmettre l'information sous forme d'un signal électrique à l'enregistreur. Comme les pulsions électriques sont très faibles, un amplificateur est branché au détecteur pour multiplier ou diviser l'intensité des signaux d'un certain facteur, généralement des multiples de 10 (bouton RANGE ou ATTENUATOR sur le chromatographe).

II.3.2.Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR):

II.3.2.1.Principe de la spectroscopie IR :

Quand on irradie une substance avec un faisceau infrarouge large bande, cette substance transmet un faisceau dont l'intensité est généralement plus faible que l'intensité du faisceau incident. Cette diminution d'intensité traduit le fait que la substance absorbe certaines fréquences infrarouges caractéristiques de sa composition moléculaire. Le graphe qui représente l'intensité transmise en fonction de la fréquence (exprimée en cm^{-1}) constitue le spectre d'absorption infrarouge caractéristique de la substance étudiée.

Donc, la spectroscopie infrarouge est une méthode d'identification basée sur l'absorption ou la réflexion, par l'échantillon, des radiations électromagnétiques. Cette technique peut donner des renseignements sur des particularités des structures puisque la fréquence de vibration cation-oxygène dépend de la masse du cation, de la forme de la liaison cation-oxygène et du paramètre de maille.

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes:

- **Qualitative:**

Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé.

- **Quantitatives :**

L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupement chimique responsable de l'absorption [9] . (*Fig.II.8*)

CHAPITRE II: MÉTHODE DE SYNTHÈSE ET DE CARACTÉRISATION

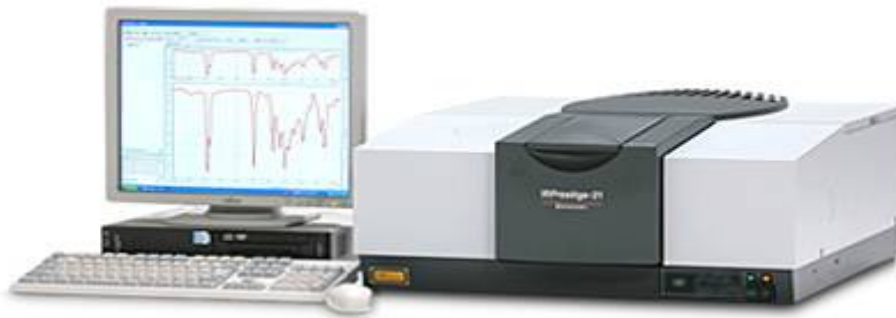


Fig. II.8 : Spectrophotomètre infrarouge Shimadzu (labo VTRS, Univ. El oued)

II.4. Méthodes de caractérisations (LSFN_x) :

II.4.1. Diffraction des rayons X - Méthode des poudres:

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans un solide. Cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visible. Si le nombre de mailles constituant les cristallites est faible, les raies de diffraction apparaîtront larges. Cette propriété permet dans certains cas de déterminer la taille des cristallites.

II.4.1.1. Principe de la méthode:

La diffraction des rayons X est une méthode très puissante pour l'investigation des solides cristallins. A l'aide de cette technique on peut obtenir des informations structurales (symétrie cristalline, paramètres de maille, distribution des atomes au sein de la maille élémentaire), texturales (dimension des cristallites, tensions internes du réseau) et de composition (qualitatives et quantitatives, en comparant la position et l'intensité des raies de diffraction obtenues).

Pour un échantillon sous forme de poudre on considère un nombre très grand de cristallites ayant des orientations aléatoires. La condition de diffraction est remplie si certaines cristallites ont une orientation telle que le faisceau incident de rayon X illumine un jeu de plans (hkl) sous un angle d'incidence θ satisfaisant l'équation de Bragg (*Fig. II.9*).

$$2 \cdot d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = \lambda \quad (1)$$

Où

d_{hkl} est la distance entre deux plans atomiques {hkl} consécutifs.

θ_{hkl} est l'angle de Bragg.

λ est longueur d'onde du faisceau incident.

CHAPITRE II: MÉTHODE DE SYNTHÈSE ET DE CARACTÉRISATION

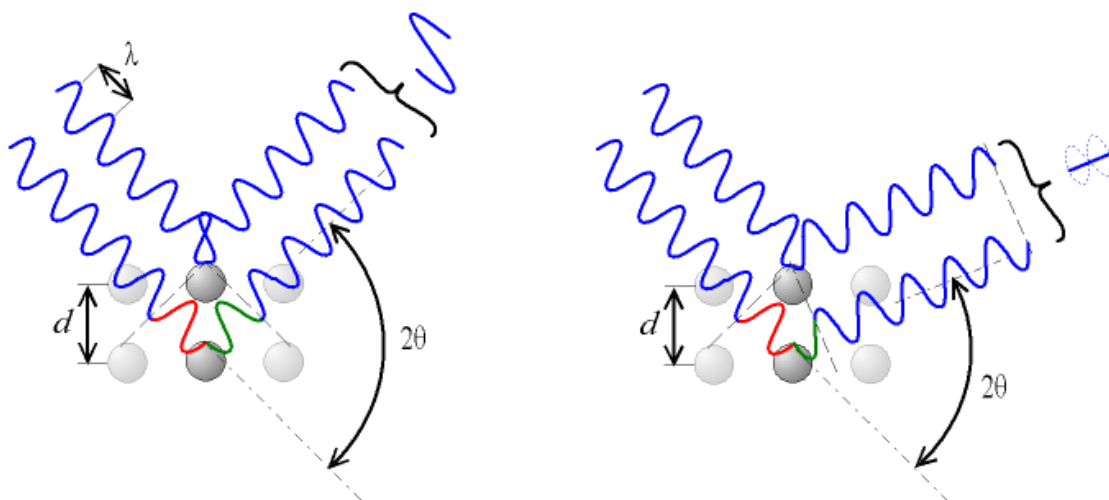


Fig. II.9 : Principe de la loi de Bragg

Du point de vue instrumental, on peut distinguer plusieurs montages [10] en géométrie Bragg-Brentano. L'avantage de ce dernier par rapport aux autres est que l'enregistrement est effectué à l'aide d'un goniomètre mobile muni d'un détecteur au lieu d'un film photosensible.

II.4.1.2. Appareil utilisé :

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé un diffractomètre de type **D8 Advance Bruker AXS**, de l'université de Biskra et au CNRSM (Bordj Cedria, Tunisie) (*Fig.II.10*) et schéma descriptif d'un diffractomètre (*Fig.II.11*) . Le faisceau incident des rayons X provient d'une anticathode en cuivre utilisant les rayonnements $K\alpha_1$ ($\lambda_1=1.54056 \text{ \AA}$) et $K\alpha_2$ ($\lambda_2=1.54439 \text{ \AA}$) , elle est alimentée par un générateur stabilisé fonctionnant sous une tension de 40KV avec une intensité de 40mA. Le diffractomètre est muni de fentes de divergence et d'anti-diffusion programmables et d'un monochromateur arrière en graphite qui permet d'éliminer la contribution de la fluorescence et du rayonnement K_β .

CHAPITRE II: MÉTHODE DE SYNTHÈSE ET DE CARACTÉRISATION

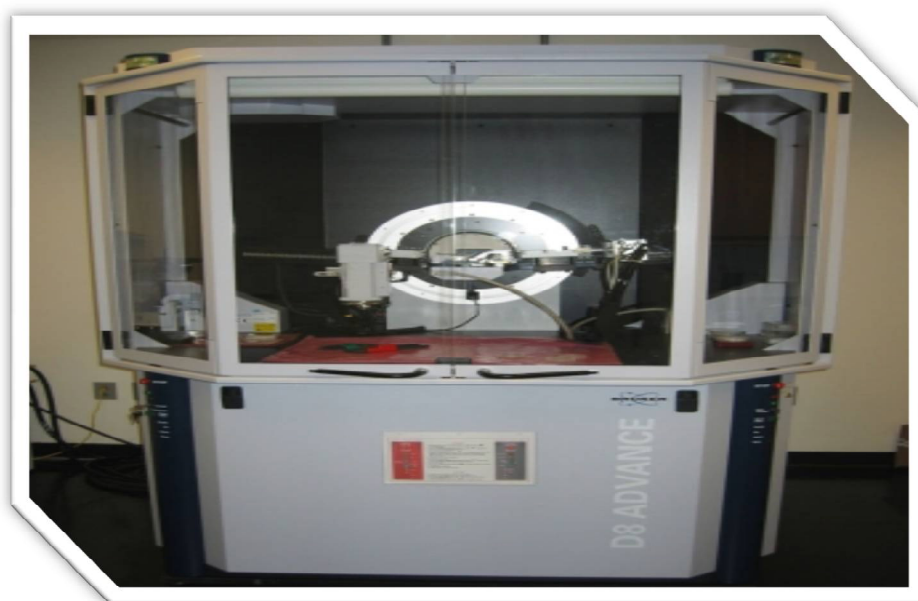


Fig.II.10: diffractomètre de type D8 Advance Bruker

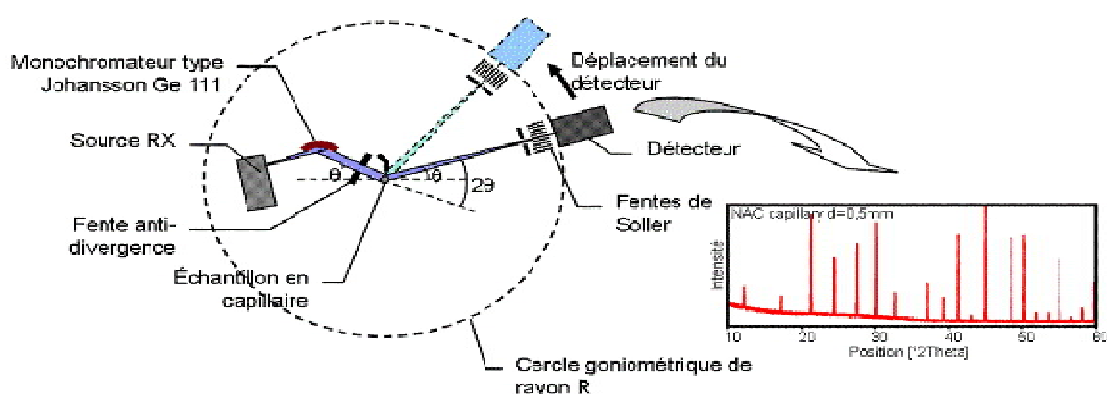


Fig.II.11: Schéma descriptif d'un diffractomètre de poudre en géométrie Debye – Scherrer et diagramme de diffraction d'un capillaire de NAC, obtenu à l'aide d'un tel dispositif.

II.4.1.3. Paramètres des mailles cristallines :

On désigne par les paramètres de maille, l'ensemble des valeurs a , b et c et α , β et γ dont les paramètres des différents systèmes cristallographiques ainsi que les distances réticulaires sont représentés dans le tableau ci-dessous :

CHAPITRE II: MÉTHODE DE SYNTHÈSE ET DE CARACTÉRISATION

Cubique : $a=b=c$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Quadratique : $a=b \neq c$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2 \frac{a^2}{c^2}}}$$

Orthorhombique : $a \neq b \neq c$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

Hexagonal, Trigonal : $a=b \neq c$; $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}}}$$

Réseau rhomboédrique : $a=b=c$; $\alpha=\beta=\gamma$

$$d_{hkl} = \frac{a \sqrt{1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha}}{\sin \alpha \sqrt{h^2 + k^2 + l^2 + 2(kl + lh + hk) \frac{\cos \alpha (\cos \alpha - 1)}{\sin^2 \alpha}}}$$

Monoclinique : $a \neq b \neq c$; $\alpha=\gamma=90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - 2 \frac{hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}}}$$

Triclinique : $a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma$

$$d_{hkl} = \left[\begin{array}{c|c|c|c} 1 & \cos \gamma & \cos \beta & \\ \cos \gamma & 1 & \cos \alpha & \\ \cos \beta & \cos \alpha & 1 & \\ \hline \frac{h}{a} & \frac{h}{a} \cos \gamma & \frac{h}{a} \cos \beta & \\ \frac{k}{b} & \frac{k}{b} & \frac{k}{b} \cos \alpha & \\ \frac{l}{c} & \frac{l}{c} \cos \alpha & \frac{l}{c} & \end{array} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Fig.II.12: Figure représentant les paramètres cristallographiques ainsi les distances réticulaires [11]

II.4.1.4. Calcul de la taille moyenne des cristallites:

La méthode de Scherrer permet d'estimer la taille moyenne des cristallites dans le domaine 2 - 100 nm, considérant que les cristallites en une forme sphérique. Dans de nombreux cas, cette méthode approchée est suffisante pour caractériser les pérovskites. De plus, elle est simple et rapide à mettre en œuvre .

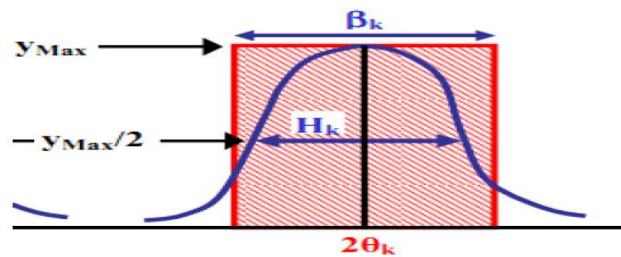


Fig.II.13: Schéma représente une raie de diffraction

CHAPITRE II: MÉTHODE DE SYNTHÈSE ET DE CARACTÉRISATION

La formule de **Scherrer** s'écrit [12]:

$$D_{hkl} = \frac{0.9 \lambda}{H_k \cos \theta} \quad (2)$$

D_{hkl} : Taille des cristallites en (nm).

H_k : largeur de mi-hauteur ou FWHM (Full Width at Half Maximum) en (radian)

λ : Longueur d'onde du rayonnement en Å° (1.54 Å°)

θ : Angle de Bragg en (°).

II.4.1.5. Affinement de structure:

Après avoir enregistré le diagramme de diffraction X, on procède comme suit :

- On compare les valeurs observées aux valeurs classées du fichier ASTM ou publiées dans les articles en commençant d'abord par les d_{hkl} correspondantes aux intensités les plus élevées.
- Indexation du diagramme de diffraction qui consiste à définir les plans auxquels correspond chaque réflexion, on obtient ainsi une liste des valeurs observées d_{hkl} associées à leurs intensités.
- Affinement des paramètres de maille et du décalage d'origine par la méthode des moindres carrées en utilisant le programme CELREF [13], qui se trouve dans le CD NEXUS.
- Affinement du profil total en utilisant la méthode de Rietveld.

II.4.2. Microscopie électronique, à balayage (MEB)/ à transmission (MET) :

II.4.2.1. MEB:

II.4.2.1.1. Principe :

Un MEB va permettre d'observer la topographie de surface d'échantillons massifs en balayant cette surface à l'aide d'une sonde (ici un faisceau électronique) et en analysant les informations obtenues. Il permet de visualiser les échantillons en 3 dimensions.

Il donne des informations sur les relations entre les différentes structures du tissu. On peut également obtenir une image de composition du matériel étudié. Il permet l'observation

CHAPITRE II: MÉTHODE DE SYNTHÈSE ET DE CARACTÉRISATION

d'objet macro et microscopique. Le détail minimum obtenu dépend de la taille de la sonde. La taille de cette sonde est conditionnée par les aberrations optiques du microscope.

Ce n'est pas proprement dit un microscope conventionnel dans le sens optique du terme:

Il n'y a pas formation d'une image par une lentille objective (comme cela est le cas en microscopie optique et en microscopie électronique en transmission).

Ici, l'image est formée de façon séquentielle en balayant la surface de l'échantillon par un faisceau d'électrons et en recueillant

- Soit les électrons secondaires
- Soit les électrons rétrodiffusés [14]

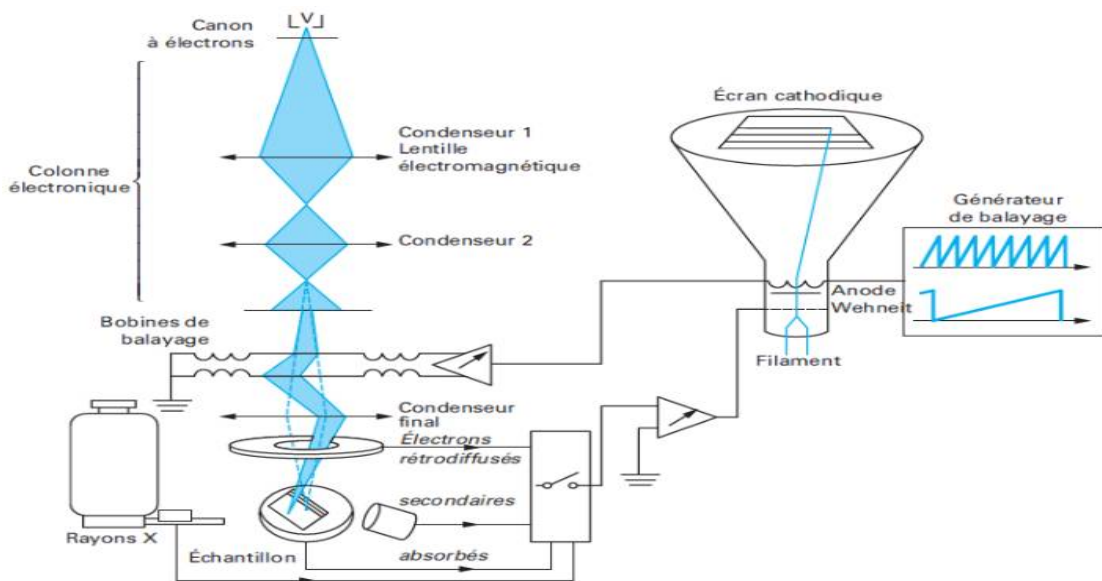


Fig.II.14: Schéma de principe du microscope électronique à balayage (MEB)

II.4.2.1.2. Appareillage :

Microscope électronique à balayage utilisé dans ce travail est de type **JEOL, JSM 6360 LV** au niveau du laboratoire de chimie du gaz naturel (USTHB)(*Fig.II.15*) qui a comme caractéristique :

- Agrandissement: 5 à 300000X.
- Résolution: 3,00 nm.

CHAPITRE II: MÉTHODE DE SYNTHÈSE ET DE CARACTÉRISATION

- Tension d'accélération: 0 à 30 kilovolts.
- Affichage numérique.
- Basse pression neutralise la charge sur, les matériaux non-conducteurs et non couchés.
- Il est un instrument entièrement numérique qui peut voir des spécimens par imagerie électronique secondaire (SEI), l'imagerie électronique à rétrodiffusion (BEI), sous vide poussé, ou à faible vide.
- Les images numériques produites par cet instrument sont facilement assemblées en plaques et ont détaillé les fichiers d'information contenant tous les paramètres opérationnels associés aux fichiers image.



Fig.II.15: MEB type JEOL, JSM 6360 LV

II.4.2.2. MET:

II.4.2.2.1. Principe:

Son principe peut être compris à partir de celui d'un microscope photonique classique : une gerbe d'électrons est condensée sur une partie d'échantillon (de l'ordre de quelques nanomètres au dixième de millimètre). Une lentille magnétique permet de former une image de l'objet avec les électrons qui interagissent fortement avec la matière traversée. L'échantillon est très mince : de 10 à 100 nm. Les électrons sont repris par un jeu de lentilles formant une image agrandie de l'objet. L'amélioration des performances par rapport à un

CHAPITRE II: MÉTHODE DE SYNTHÈSE ET DE CARACTÉRISATION

microscope optique tient à la très faible longueur de l'onde associée à l'électron accéléré : elle est de l'ordre de 1 pico mètre (10^{-12} m) contre 500 à 800 nanomètres (environ 10^{-6} m) pour les photons de la lumière visible. Un autre type de microscope électronique en transmission, le STEM (Scanning transmission electron microscope) permet de focaliser sur l'échantillon une petite sonde (de l'ordre d'une fraction de nanomètre) qui explore l'échantillon point par point. On y associe souvent un analyseur chimique (par pertes d'énergie des électrons ou rayons X).

Un faisceau d'électrons, extraits d'un filament par chauffage (ou effet de champ) et accélérés par une forte tension (de l'ordre de 50.000 à 3.000.000 V) au niveau du canon, est focalisé par des champs magnétiques de l'ordre du tesla. Les électrons du faisceau peuvent être traités soit comme des particules, soit comme des ondes. La physique de la formation de l'image est alors analogue à celle de l'optique photonique, et c'est en première approximation, avec l'outil simple qu'est l'optique géométrique que l'on peut étudier la formation de l'image en microscopie électronique à transmission.

Selon la théorie d'**Abbe** [15], la résolution maximum qu'il est possible d'obtenir avec un microscope optique dépend de la longueur d'onde des photons et de l'ouverture numérique du système optique. La limite de résolution transverse d d'un microscope, c'est-à-dire la plus petite distance en dessous de laquelle deux points voisins ne seront plus distingués, peut être exprimée à l'aide de la longueur d'onde d'illumination λ , de l'indice de réfraction n en sortie d'objectif, et du demi angle du cône de lumière maximum accessible α .

$$d = \frac{0.61\lambda}{n \sin \alpha} = \frac{0.61\lambda}{NA} \quad (3)$$

où $NA = n \sin \alpha$ appelé ouverture numérique de l'objectif.

II.4.2.2.2. Appareillage :

Le microscope utilisé dans ce travail est de type **Philips CM-200** (Fac. Sciences, Univ. Malaga) (*Fig.II.16*), qui a les caractéristiques suivantes :

- Tension d'accélération = 200 kV
- La stabilité de l'objectif = 1 ppm
- Coefficient d'aberration sphérique (Cs) = 0,5 mm
- Coefficient d'aberration chromatique (Cc) = 1,0 mm

CHAPITRE II: MÉTHODE DE SYNTHÈSE ET DE CARACTÉRISATION

- Résolution de point = 0,1 nm
- Résolution de ligne = 0,14 nm
- TEM Plage de grossissement: 25 x - 1.6 Mx
- HREM Plage de grossissement: 4,4 kx - 1.6 Mx
- Longueur de diffraction du caméra: 50 mm - 5500 mm
- Programmes de lentilles zoom et MEHR
- GE élément de lumière spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDS), 143 résolutions eV
- Traitement d'image complet et les capacités d'analyse

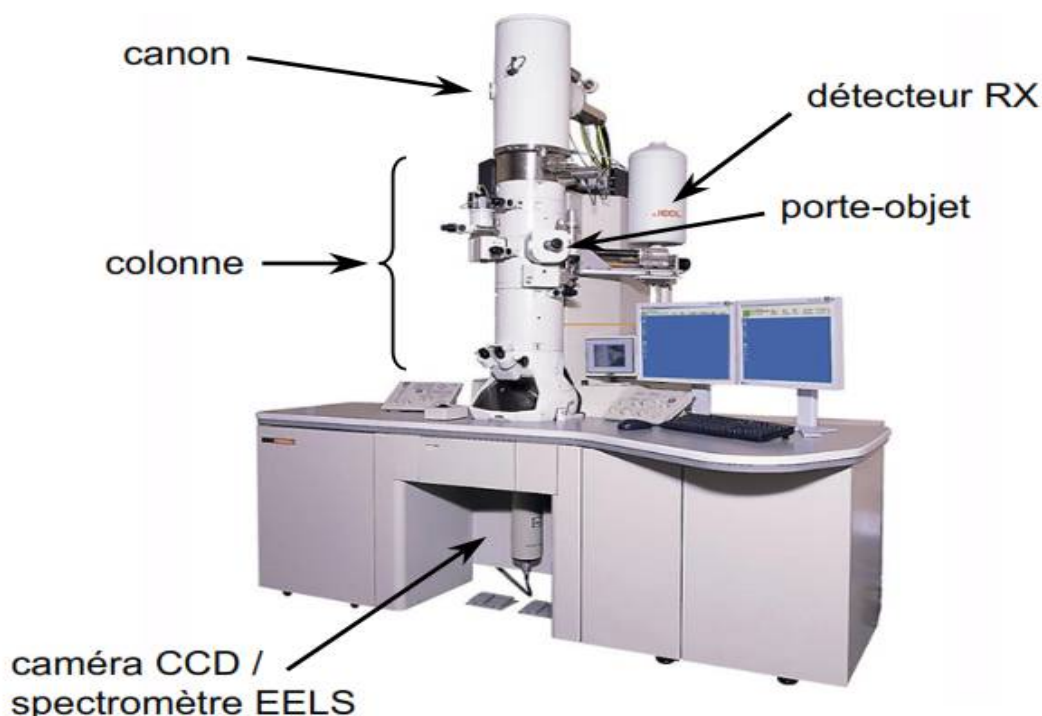


Fig.II.16: MET de type Philips CM-200 (Fac. Sciences, Univ. Malaga) [16]

II.4.3. Technique BET (Braunuer- Emmett – Teller):

II.4.3.1. Principe :

La caractérisation des paramètres texturaux repose généralement sur les techniques d'adsorption de gaz (BET par exemple).

L'adsorption est un phénomène de surface qui correspond à la fixation de molécules (adsorbats) sur la surface d'un solide (adsorbant ou substrat). Deux mécanismes d'adsorption

CHAPITRE II: MÉTHODE DE SYNTHÈSE ET DE CARACTÉRISATION

existent : la physisorption qui est un phénomène exothermique et réversible, caractérisé par des forces faibles de type Van der Waals et la chimisorption, qui est un processus irréversible impliquant la formation d'une liaison chimique covalente [17].

La texture des milieux poreux est identifiée par adsorption-désorption physique du diazote à sa température de liquéfaction (77K) à la surface du solide, préalablement dégazé (afin d'éliminer toutes traces d'eau et de CO₂). L'expérience conduit à l'obtention d'isothermes d'adsorption dont l'allure va dépendre de l'adsorbat, de l'adsorbant et des interactions entre le gaz et la surface du solide.

D'après les recommandations IUPAC [18], six types d'isotherme permettent de caractériser la porosité du milieu étudié (*Fig. II.17*).

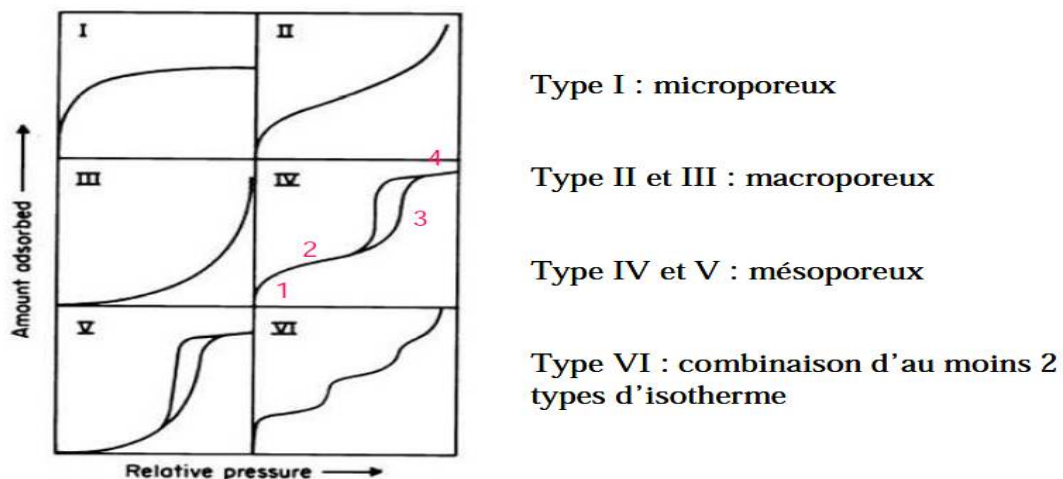


Fig.II.17 : Classification des isothermes d'adsorption

L'interprétation des isothermes d'adsorption physique se limite ici aux isothermes de type I, rencontrées lors de ce travail. Le traitement des isothermes d'adsorption-désorption de diazote donne accès à certains paramètres, dont la surface spécifique qui définit la surface totale par unité de masse accessible aux atomes et aux molécules. Elle est représentative de la capacité moléculaire, c'est-à-dire du nombre de molécules d'adsorbat nécessaires pour recouvrir la surface de l'adsorbant d'une monocouche (*Fig .II.18*).

CHAPITRE II: MÉTHODE DE SYNTHÈSE ET DE CARACTÉRISATION

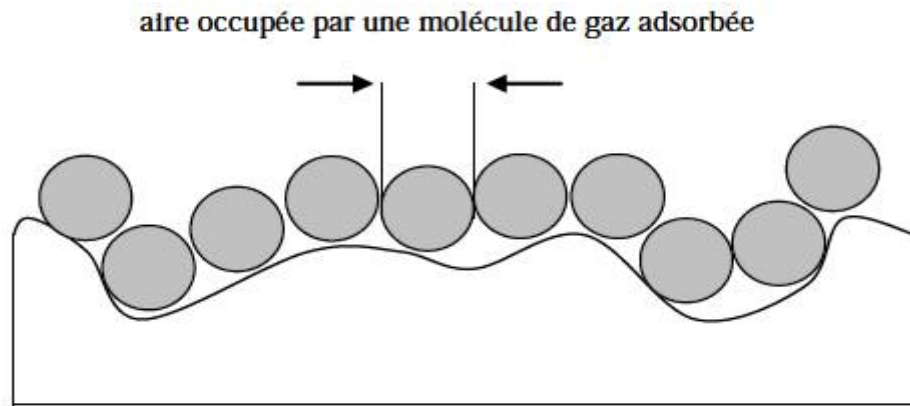


Fig.II.18 : Formation de la monocouche sur la surface du solide

La valeur de la surface spécifique se déduit facilement, connaissant l'aire occupée par une molécule de diazote ($16,2\text{\AA}^2$ à 77K) et le volume de la monocouche :

$$S_{BET} = \frac{V_m}{V_{mol}} N a \sigma \quad (4)$$

V_m : Volume de la monocouche

V_{mol} : Volume molaire du gaz

$N a$: Nombre d'Avogadro

σ : aire occupée par une molécule d'adsorbat

Le volume de la monocouche est, quant à lui, déterminé à partir de l'équation BET (Brunauer, Emmett et Teller) [19] :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P}{V_m C P_0} \quad (5)$$

Avec :

V : volume adsorbé à la pression P

V_m : volume de la monocouche

P_0 : pression de vapeur saturante de l'adsorbat

C : constante

CHAPITRE II: MÉTHODE DE SYNTHÈSE ET DE CARACTÉRISATION

La méthode BET apporte une correction aux isothermes de Langmuir en tenant compte de l'adsorption multicouche mais elle possède tout de même quelques limites. D'une part, le modèle suppose qu'il n'y a pas d'interactions entre molécules adsorbées pour une même couche et que la surface du solide est homogène, c'est-à-dire que les sites d'adsorption sont équivalents. D'autre part, l'équation BET (1.2) n'est valable que dans un certain domaine de pression (typiquement pour des pressions relatives $P/P_0 \leq 0.3$ avant la condensation capillaire).

Néanmoins, la méthode BET reste sans conteste la plus utilisée pour déterminer la valeur de la surface spécifique.

II.4.3.2. Appareillage :

L'appareil BET utilisé dans ce travail est un Analyseur de surface spécifique et porosité, **Micrométriec ASAP 2020** (Fac. Sciences, univ. Malaga)(*Fig. II. 19*).

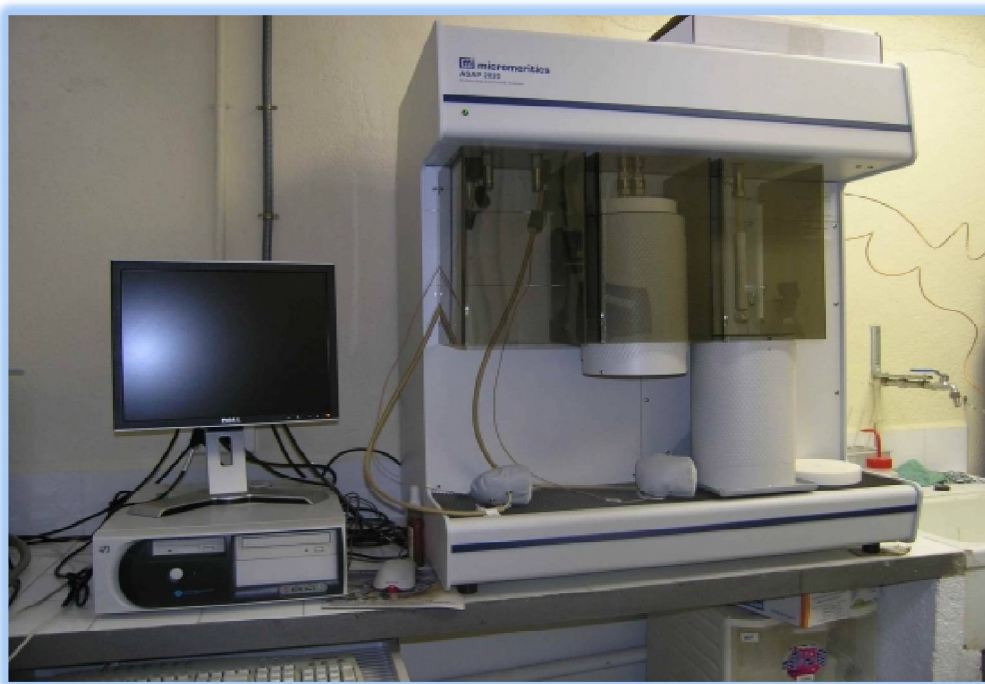


Fig.II.19 : Analyseur de surface spécifique et porosité, Micrométriec ASAP2020

CHAPITRE II: MÉTHODE DE SYNTHÈSE ET DE CARACTÉRISATION

Références bibliographiques du chapitre II

- [1] L. Smart et E. Moore, Introduction à la Chimie du Solide, Masson Paris (1997)
- [2] Abdelhadiaydi, Elaboration et caractérisation diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule $\text{MSnO}_3\text{-NaNbO}_3$ ($\text{M}=\text{Ba}, \text{Ca}$), thèse doctorat, Bordeaux1. 2005
- [3] H. Mostaghaci, R.J. Brook, Kinetics of Hot-Pressing of BaTiO_3 Ceramics, Br. Ceram. Trans. J , 84, (1985) , p203.
- [4] B.V. Tilak, R.S.Y. Srinivasan, « Comprehensive treatise of Electrochemistry », Ed Plenum press New York (1982).
- [5] P. Miquel « Réduction catalytique de NO_x par les hydrocarbures sur les catalyseurs à base de pérovskite », Université de Lille 1. (2009).
- [6] Wikipedia , Chauffage à reflux https://fr.wikipedia.org/wiki/Chauffage_%C3%A0_reflux [page consultée le 22 mars 2016].
- [7] Wikipedia , Estérification <https://fr.wikipedia.org/wiki/Est%C3%A9rification#M.C3.A9canisme> [page consultée le 22 mars 2016].
- [8] Cours d'analyses physico-chimique des denrées alimentaires II, GPÉE, 1^{ère} année. Préparé par Pr. R. SALGHI, ENSA Agadir. <http://elearn.univ-ouargla.dz/2013-2014/courses/222/document/chimichromato.pdf?cidReq=222> [page consultée le 22 mars 2016].
- [9] R. Kamel, Synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques du $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$ ($\text{M} = \text{Sr}$ et Ce), Thèse de doctorat es-Sciences en physique, 2008, Université Mouloud Maamri, Tizi-Ouzou
- [10] J. P. Eberhart, Structural and Chemical Analysis of Materials, John Wiley and Sons, (1991).
- [11] P. Gravereau, Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres, Institut de chimie de la matière condensée, université de Toulouse, version1 (2012).
- [12] Q. Borg, E. Blekkan, et al., Topics in Catalysis 2007. 45: (1), 39-43.
- [13] G. Cizeron. Le frittage sous son aspect physico-chimique. L'industrie céramique, vol611, No 10, (1968) , p 713-729.
- [14] B. Fernandez, N. Quellard, cours : « La microscopie électronique Le Microscope Electronique à Balayage (scanning microscope) », unité de pathologie ultra structurale et expérimentale du CHU de Poitiers, France, Page 4 et 9

CHAPITRE II: MÉTHODE DE SYNTHÈSE ET DE CARACTÉRISATION

- [15] E. Abbe, « Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung », *Archiv für mikroskopische Anatomie*, vol. 9, 1873, p. 413-468.
- [16] B. Williams Danid and C. Barry Carter "Transmission Electron Microscopy :A text booksfor materails science" Plenum Press.New yYork and London 1996 .
- [17] D.H.Everett, IUPAC Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry, *Pure Appl. Chem.* 31 (1972) 577-638.
- [18] K.S.W. Sing, D.H.Everett, R.A.W. Haul, L.Moscou, R.A.Pierotti, J.Rouquérol, T.Siemieniewska, Reporting Physisorption Data for Gas/Solids Systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure Appl. Chem.* 57(1985)603-619 .
- [19] S.Brunauer, P.H.Emmett, E.Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am.Chem. Soc.*, 60(1938)309-319 .

CHAPITRE IV :
SYNTHÈSE ET
CARACTÉRISATION
DES POUDRES
 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$
(LSFN_x)

CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POUDRES $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ (LSFN_x)

III.1. Introduction :

Le procédé sol-gel, correspondant à l'abréviation « solution-gélification », s'apparente à celui qu'utilisent les chimistes pour fabriquer un matériau polymère. Plus précisément, un réseau macromoléculaire d'oxyde sera créé lors de l'hydrolyse et de la condensation de précurseurs moléculaires. L'intérêt porté aux gels est non seulement associé à leurs propriétés physico-chimiques, mais aussi et surtout aux importantes possibilités qu'offre l'état colloïdal dans le domaine de l'élaboration des matériaux.

Dans ce travail nous avons utilisé la méthode sol-gel pour élaborer les poudres du matériau $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$, dite brièvement LSFN_x.

Ces poudres sont caractérisées en utilisant DRX, MEB, MET, BET.

III.2. Synthèse par voie Sol-gel [1]:

Les nitrates de lanthane, strontium, Fer et nickel sont soumis ensemble avec 4 moles d'acide citrique comme agent complexant, une quantité d'eau distillée est ajoutée en excès puis, sous agitation, le mélange est chauffé sous 120 °C jusqu'à l'obtention d'un gel, après séchage dans un étuve sous 120 °C pendant une nuit et après le broyage, on obtient des poudres.

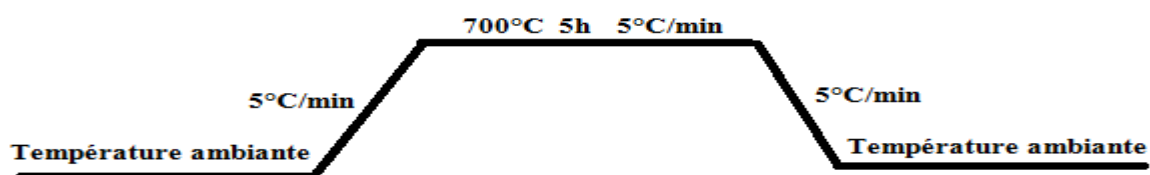
A fin d'obtenir nos poudres finales, on fait calciner ces poudres sous différentes températures pendant 5 heures. Les précurseurs utilisés dans la synthèse ainsi leurs puretés et producteurs sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Tableau.III.1 : Liste des réactifs, puretés et producteur

Précurseur	Pureté	Producteur
$\text{La}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}$	puri. p.a $\geq 99.0 \%$	SIGMA- ALDRICH
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	puri. p.a $\geq 99.0 \%$	SIGMA- ALDRICH
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$	puri. p.a $\geq 98.0 \%$	SIGMA- ALDRICH
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	puri. p.a. $\geq 98.5 \%$	SIGMA- ALDRICH
$\text{HOC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2$	$\geq 99.5 \%$	SIGMA- ALDRICH

Les poudres de la phase obtenues sont calcinées dans un four à 700°C pendant 5 h selon la cinétique suivante :

CHAPITRE III : SYNTHESE ET CARACTERISATION DES POUDRES $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ (LSFN_x)



L'organigramme suivant présente les différentes étapes d'élaboration de notre matériau (*Fig.III.1*) :

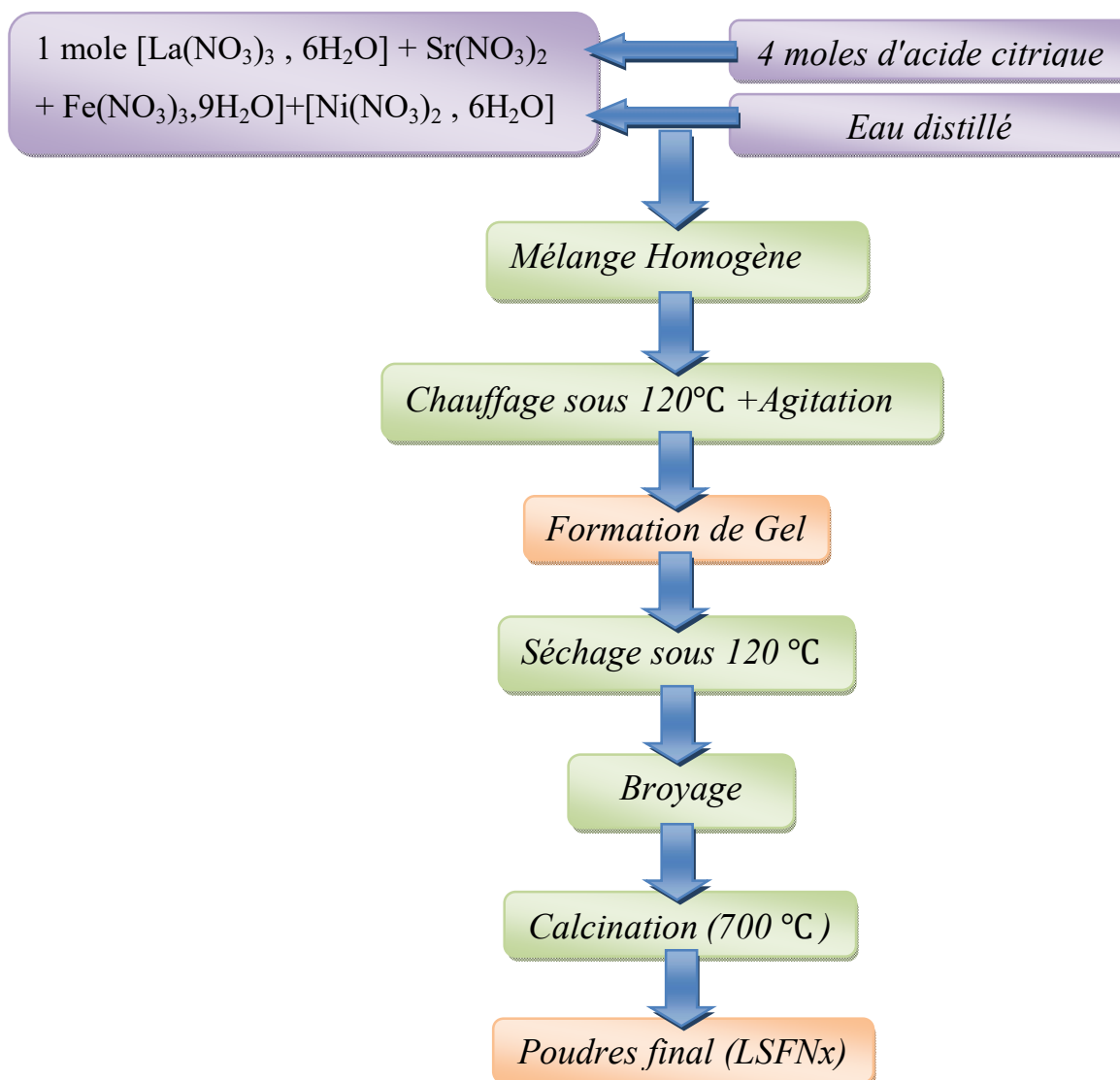


Fig.III.1 : Etapes d'élaboration des poudres par la méthode sol-gel

CHAPITRE III : SYNTHESE ET CARACTERISATION DES POUDRES $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ (LSFN_x)



Fig.III.2 : LSFN_x en phase de sol et poudres après broyage

III.3. Caractérisation par diffractométrie de rayon X (DRX) :

III.3.1. Identification de la structure :

Les spectres de diffraction de rayon X ont été obtenus par une radiation de $\text{CuK}\alpha$ ($1.54 \text{ \AA}$) d'un diffractomètre de type D8 Advance- Bruker, l'analyse des spectres de diffraction a été faite à l'aide d'un logiciel X'Pert Highscore qui nous permet de calculer la taille moyenne des cristallites ainsi que les informations de structure, le balayage est dans la gamme : $2\theta = 00-70^\circ$ d'où le pas est $0.02^\circ/\text{min}$.

Après calcination sous 700°C pendant 5 h pour chaque échantillon de la pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ d'où ($x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) on a obtenu les spectres suivants :

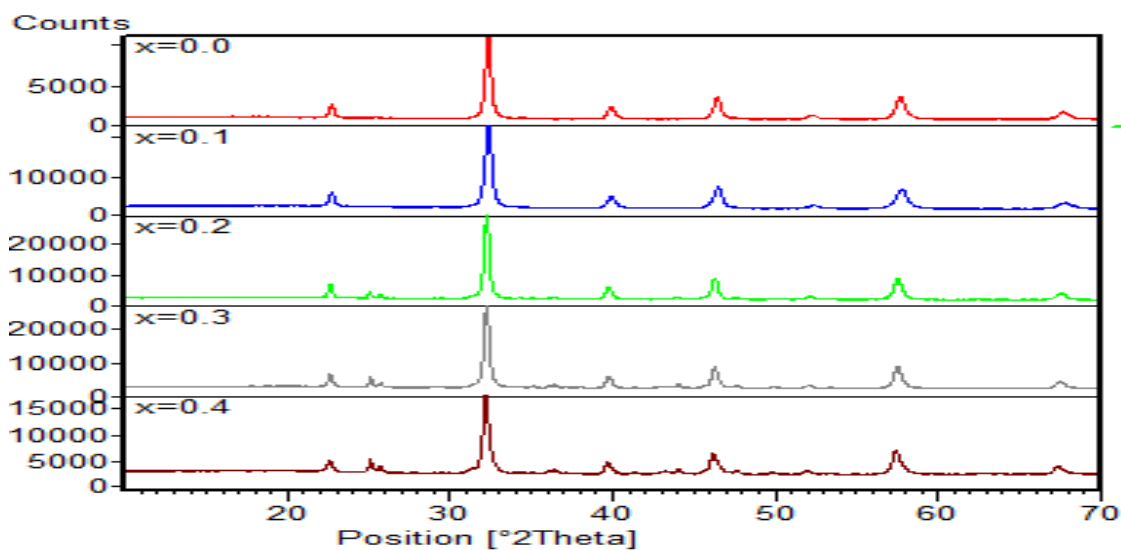


Fig.III.3 : Spectres de DRX des échantillons de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ ($x = 0.0-0.4$) calcinés à 700°C pendant 5h.

CHAPITRE III : SYNTHESE ET CARACTERISATION DES POUDRES $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ (LSFN_x)

Tous les pics correspondent à la pérovskite $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ sont indexés dans la base de la structure cristalline orthorhombique dont le groupe d'espace est le Pbnm qu'on peut observer facilement que la structure reste stable jusqu'à $x = 0.2$ où, on commence à observer l'apparition des pics qui correspondent au composé LaNiO_3 et La_2O_3 [2], qu'on peut l'expliquer par une limite de substitution de Sr^{2+} dans la matrice $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ (LFN).

Pour confirmer ce limite de substitution, les poudres d'oxyde $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ d'où $x=0.0 ; 0.1 ; 0.2 ; 0.3 ; 0.4$ synthétisées par la méthode sol-gel et calcinées sous 700°C pendant 5h, sont pressées sous forme des pastilles, puis ils sont frittés sous 1100°C pendant 1h ; Après broyage, tous les composés ont été caractérisés par un diffractomètre PANalytical Empyrean de haute performance à $\text{K}\alpha_1$, constitué de chargeur automatique et la rotation de porte-échantillon, sur la façon dont le système optique de faisceau incident de cet équipement se compose d'un ensemble de fentes de divergence et anti-divergence qui ont été mis à $1/2^\circ$ et fentes Soller (incident et faisceau diffracté) de $0,04$ rad ont été utilisés. Le système de détection consiste en un détecteur Pixcel dernière génération, avec la longueur active au maximum, situé dans le soutien à la recherche des services centralisés (SCAI), Université de Málaga. Les mesures ont été effectuées à partir de 5 à 80° (2θ) pour 60 min, le tube fonctionne à 45 kV et 40 mA [1].

Les résultats obtenus sont dans la *Fig.III.4*.

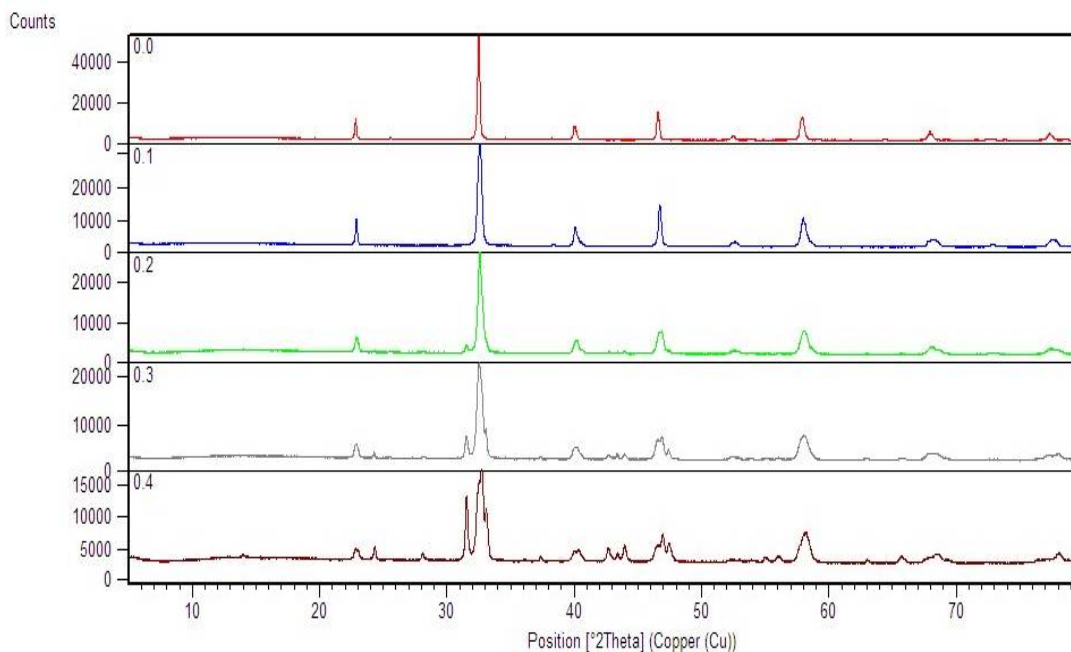


Fig.III.4 : Spectre de diffraction des rayons X des poudres de LSFN_x , calcinés à 1100°C pendant 1h

CHAPITRE III : SYNTHESE ET CARACTERISATION DES POUDRES $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ (LSFN_x)

Les informations structurales du premier composé ($x = 0.0$), une structure orthorhombique avec un groupe d'espace Pbnm d'où : $a = 5.5389 \text{ \AA}$, $b = 5.5162 \text{ \AA}$, $c = 7.8130 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (JCPDS dossier n° :37-1493). (*Tableau.III.2*)

Tableau.III.2 : Information des structures de différents composés

Composé	Structure	Groupe d'espace	Paramètres de maille (Å)			Volume de cellule unitaire (Å ³)
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
$x = 0.0$	Orthorhombic	Pbnm	5.5360	5.5099	7.803	59.5058
$x = 0.1$	Rhomboedric	R-3C	5.529	5.529	13.354	58.9307
$x = 0.2$	Rhomboedric	R-3C	5.5160	5.5160	13.348	58.6222

Alors, après confirmation que c'était 20% de strontium dopé, la limite de substitution, pour ce matériau synthétisé par la méthode sol-gel, on s'intéresse dans ce travail, seulement par les composés ayant une phase pure $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ ($x = 0.0, 0.1 \text{ \& } 0.2$) (*Fig.III.5*)

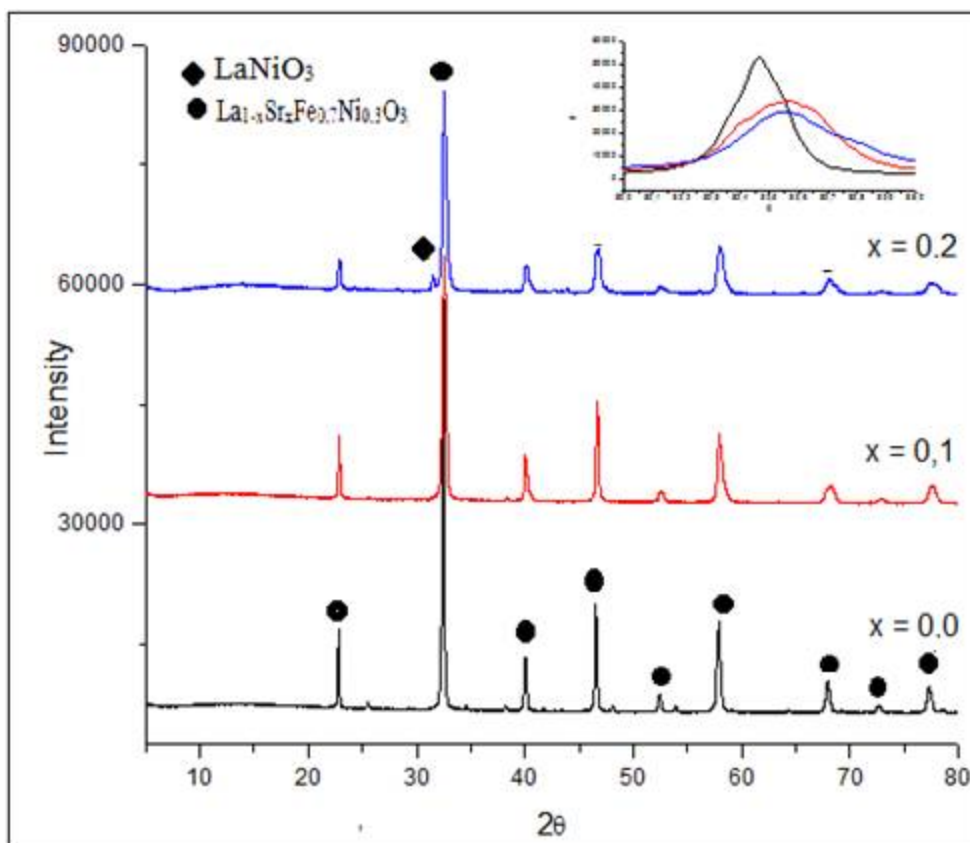


Fig.III.5 : Spectres de perovskite LSFN_x ($x = 0.0, 0.1 \text{ \& } 0.2$)

CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POUDRES $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ (LSFN_x)

III.3.2. Taille moyenne des cristallites :

En suivant la position de raie la plus intense (121) et en appliquant la relation de Scherrer [3]:

$$D = \frac{0.9 \lambda}{H \cos 2\theta} \quad (1)$$

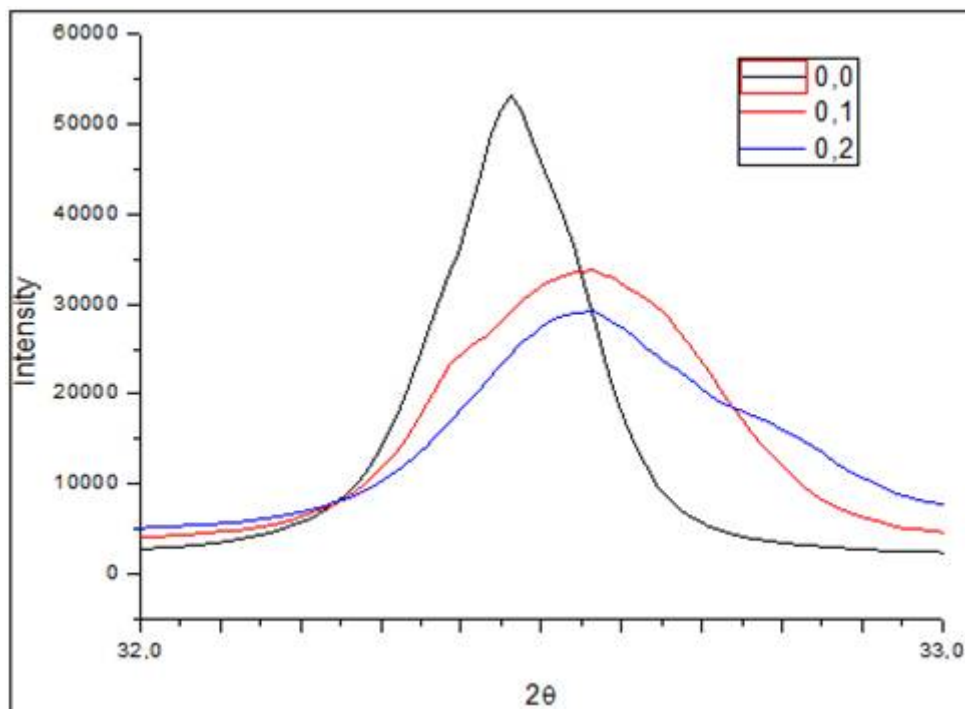
D'où :

D : taille moyenne des cristallites en (nm)

λ : longueur d'onde de la radiation CuK_α (1.54 Å)

H : Largeur à mi-hauteur en (rad).

La figure ci-dessous ([Fig.III.6](#)) montre la position $2\theta(^{\circ})$ de la raie la plus intense (121) :



[Fig.III.6](#) : Positions de raie la plus intense

Les résultats de l'application de la relation de Scherrer sont regroupés dans le [Tableau III.3](#) suivant :

CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POUDRES $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ (LSFN_x)

Tableau.III.3 : Tailles moyennes des cristallites des différents composés

Oxydes	Position de la raie la plus intense 2θ (°)	Largeur à mi-hauteur H (rad)	Taille moyenne des cristallites (nm)
$\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$	32.3964	0.0038	43.31
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$	32.4630	0.0053	31.5
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$	32.3044	0.0053	30.8

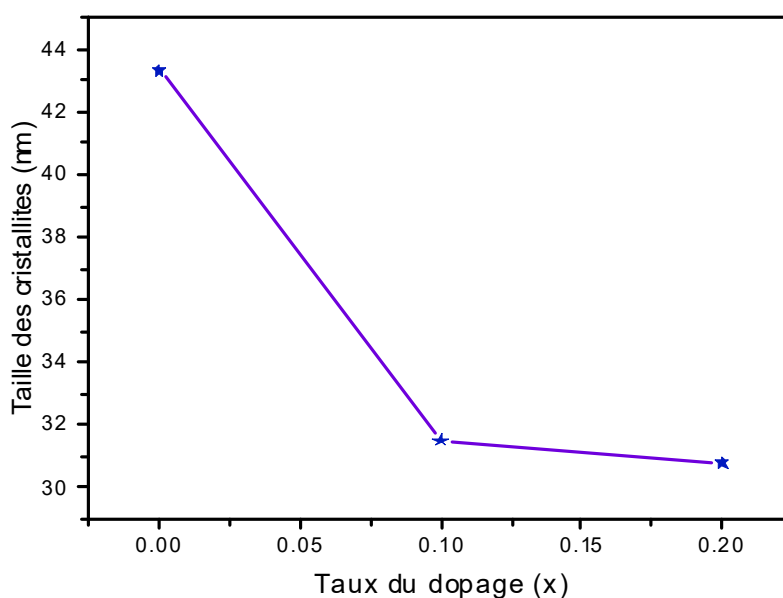


Fig.III.7 : Evolution de la taille des cristallites en fonction du taux du dopage

Le décalage du spectre de diffraction trouve son explication dans la distorsion de la structure sous l'influence de la substitution de La^{3+} (Rayon ionique : 1.03 Å) par le Sr^{2+} (R. i : 1.13 Å). La réduction significative de la taille des cristallites après dopage de 10 % puis 20% par Sr, est due d'un mécanisme de durcissement de la structure.

CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POUDRES $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ (LSFN_x)

III.4. Caractérisation morphologique par MEB et MET :

III.4.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

MEB est utilisé pour obtenir l'information concernant l'agglomération des particules dans la surface et la tailles des pores *Fig.III.8*.

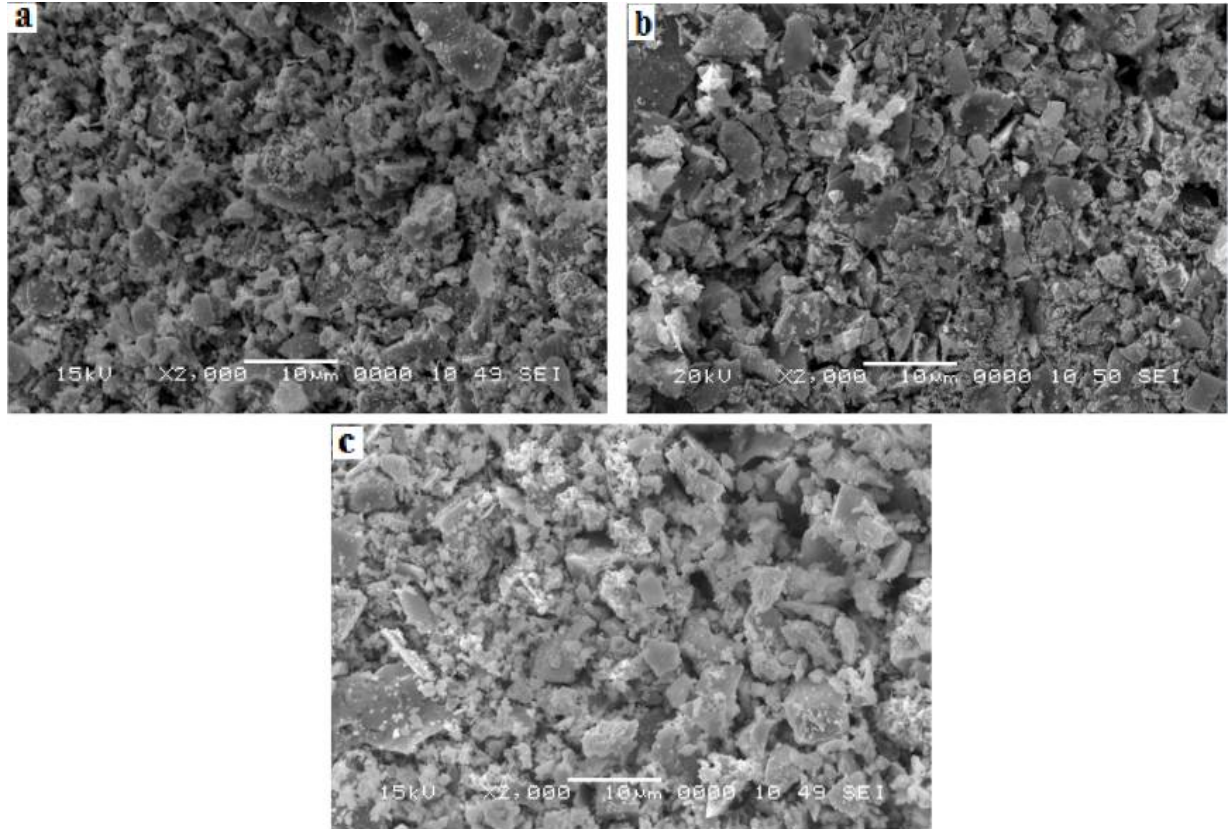


Fig.III.8 : Images MEB de a) $\text{LSFN}_{0.0}$ b) $\text{LSFN}_{0.1}$ c) $\text{LSFN}_{0.2}$

III.4.2. Microscopie électronique à transmission(MET) :

MET est employée pour obtenir l'information directe sur la taille et la structure du produit, (nanocristaux de LSFN_x). La figure ci – après (*Fig.III.9*), présente des images typiques, elle présente pratiquement la mono dispersion des particules avec un intervalle de taille de 30.8-43.31 nm, ce résultat est en accord avec le résultat obtenu à partir de la relation de Scherrer. Image J 1.45s est l'outil logiciel utilisé pour mesurer la taille des particules.

CHAPITRE III : SYNTHESE ET CARACTERISATION DES POUDRES $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ (LSFN_x)

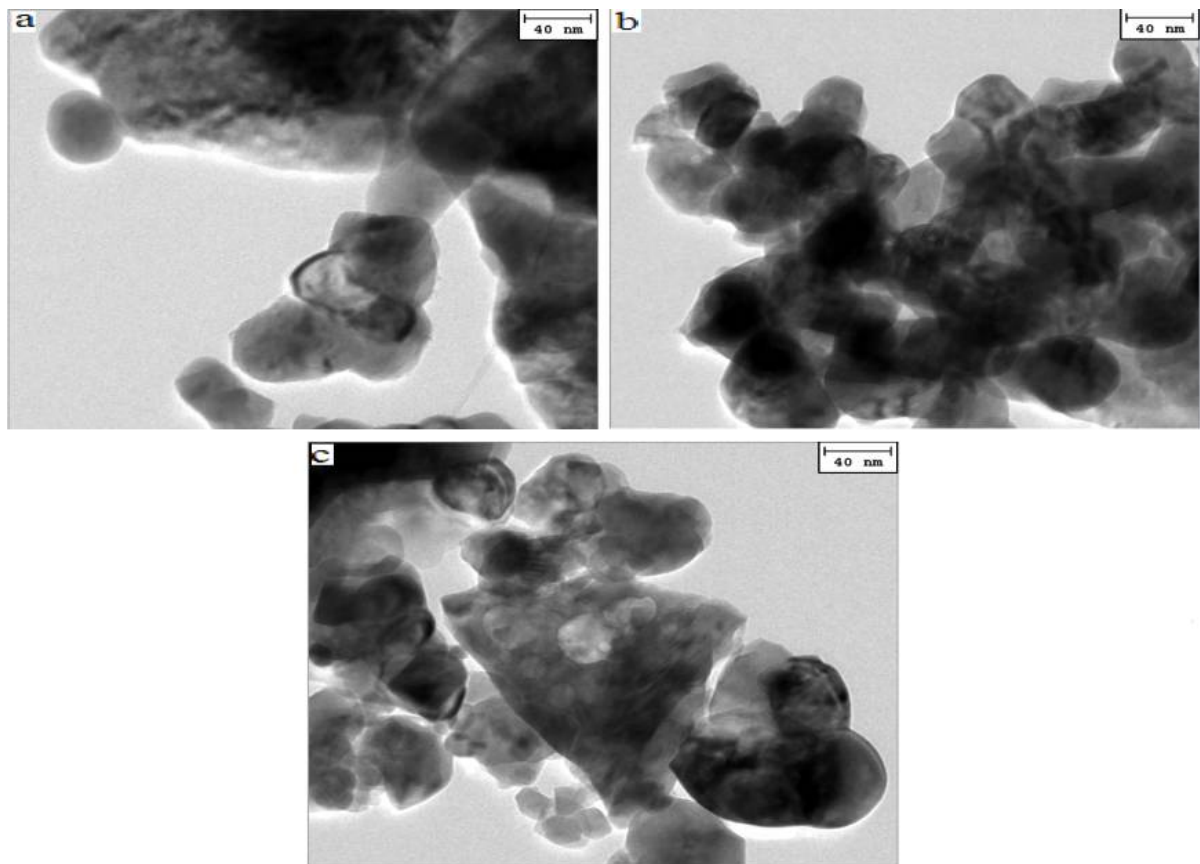


Fig.III.9 : Images MET de a) LSFN_{0.0} b) LSFN_{0.1} c) LSFN_{0.2}

III.5. Mesure de surface spécifique et étude de porosité par la technique BET :

III.5.1. Généralités:

D'une manière générale on parle de matériaux poreux lorsque le taux de porosité est compris entre 20% et 95%. Le taux de porosité est défini par le rapport du volume des pores sur le volume total. On distingue deux catégories de pores représentés sur la [Figure.III.10.a](#): les pores ouverts qui sont connectés à la partie extérieure du matériau et les pores fermés qui sont isolés à l'intérieur du matériau. Les pores pénétrants sont des pores ouverts qui ont la particularité de relier au moins deux faces du matériau poreux.

Les nombreuses applications des matériaux poreux requièrent des tailles de pores qui peuvent varier de l'échelle atomique à l'échelle millimétrique. L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) a recommandé la nomenclature relative à la taille des pores présentée [Figure.III.10.b](#) [4].

CHAPITRE III : SYNTHESE ET CARACTERISATION DES POUDRES $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ (LSFN_x)

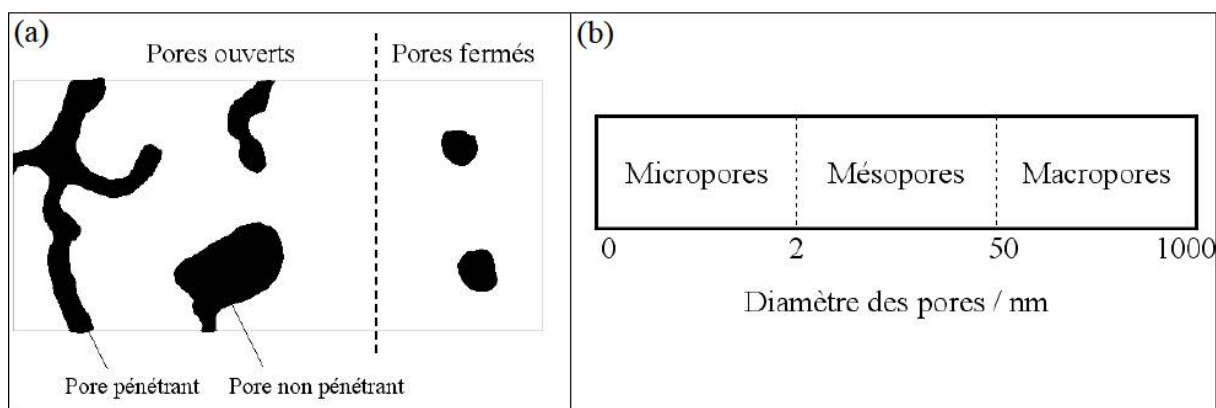


Fig.III.10: (a) Schématisation des différents types de pores, (b) Nomenclature relative à la taille des pores

Les céramiques poreuses offrent des propriétés intéressantes : faible densité, stabilité à haute température, faible conductivité thermique, activité catalytique, résistance à la corrosion et à l'érosion. Certaines de ces propriétés sont évidemment inhérentes aux céramiques denses. Leur fragilité et les difficultés rencontrées pour corréler les propriétés mécaniques et thermiques à la structure poreuse sont deux problèmes majeurs quant à l'utilisation de ces matériaux. De nos jours les céramiques poreuses occupent une place importante dans des applications liées à l'environnement et à l'économie d'énergie.

Les matériaux céramiques poreux interviennent dans de nombreuses applications comme la filtration, les catalyseurs ou supports de catalyseur, les bioréacteurs, les piles à combustibles, les capteurs de gaz, la séparation de gaz, l'isolation thermique et électrique [5].

Des céramiques traditionnelles poreuses sont employées pour la filtration de l'eau depuis 1861 [6]. Dans des champs d'application plus récents, des mousses céramiques présentant une bonne résistance aux chocs thermiques sont utilisées pour filtrer des métaux fondus. Des matériaux poreux (alumine, carbure de silicium) sont également employés pour la filtration des gaz d'échappement dans l'automobile.

L'utilisation des matériaux poreux comme catalyseurs ou supports de catalyseur est possible grâce aux hautes surfaces spécifiques qu'ils développent. Les réactions chimiques interviennent lorsque le gaz est en contact avec les surfaces du matériau (souvent revêtu). L'objectif est donc d'offrir un maximum de surface au passage du gaz afin de traiter des débits importants.

Les bioréacteurs sont utilisés pour produire des réactions chimiques entre un liquide et des organismes ou enzymes piégés dans un matériau poreux. Les céramiques sont utilisées pour leur haute résistance chimique. Des pores de 15 nm à 70 nm de diamètre sont requis pour

CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POUDRES $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ (LSFN_x)

immobiliser des enzymes et des pores de 5 µm à 30 µm pour des microorganismes. Les matériaux présentant une répartition bimodale en taille de pores sont très employés dans ces applications. Ils permettent de fixer via les plus petits pores les microorganismes alors que les pores de plus grandes dimensions favorisent le transport du liquide [7].

La présence de pores dans un matériau céramique entraîne une diminution de sa conductivité thermique. Le matériau s'oppose alors d'avantage au passage de la chaleur, ces propriétés isolantes sont améliorées. Les briques réfractaires représentent une des plus anciennes applications des matériaux céramiques poreux. Elles sont principalement utilisées pour la construction de fours. Les céramiques isolantes interviennent dans des applications très variées. Dès les années 1970 des matériaux fibreux isolants, réutilisables, sont utilisés pour la protection thermique des navettes spatiales américaines lors de l'entrée dans l'atmosphère.

III.5.2. Nomenclature du matériau poreux LSFN_x :

Les surfaces spécifiques et les tailles des pores en fonction du taux du dopage obtenus par la technique BET sont reportées dans le [Tableau.III.4](#).

[Tableau.III.4](#): Informations de BET des nanoparticules LSFN_x calcinées 700°C

Composé	Surface spécifique (m ² /g)	Taille des pores (nm)
$x = 0.0$	5.66	25.52
$x = 0.1$	20.67	13.43
$x = 0.2$	7.68	20.66

La taille des pores comprise entre 13.43-25.52 nm montre que le matériau céramique LSFN_x ($x=0.0, 0.1\&0.2$), appartient des matériaux **mésoporeux** (2-50nm), ce résultat peut être facilement vérifié par les images MEB ([Fig.III.10](#)).

L'amélioration notable, dans la valeur de surface spécifique, prouve l'activité catalytique énorme du composé LSFN_{0.1}. La retour à une valeur de surface spécifique inférieure du composé LSFN_x, peut être expliqué par la petite impureté existante.

CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POUDRES $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ (LSFN_x)

III.5.3. Isotherme d'adsorption/ désorption d'azote à la surface du solide LSFN_x :

III.5.3.1. Introduction:

L'adsorption est un phénomène tout à fait général qui se produit chaque fois qu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide ; celui-ci est retenu par les atomes superficiels du solide et se concentre à sa surface.

Le mot adsorption indique qu'il s'agit d'un phénomène de surface et ne doit pas être confondu avec le mot absorption qui indiquerait que le fluide a pénétré dans la masse du solide.

La désorption est la libération des gaz ou vapeurs retenus par adsorption à la surface d'un solide.

III.5.3.2. Adsorption sur un échantillon purement mésoporeux ($d = 2$ à 50 nm):

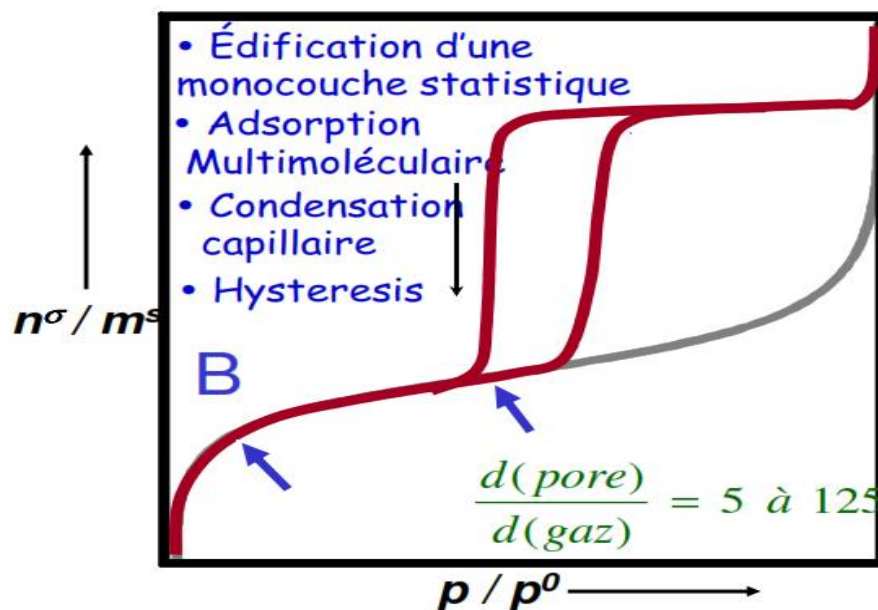


Fig.III.11: Schéma représente différentes régions d'isotherme et les phénomènes physiques correspondants

CHAPITRE III : SYNTHESE ET CARACTERISATION DES POUDRES $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ (LSFN_x)

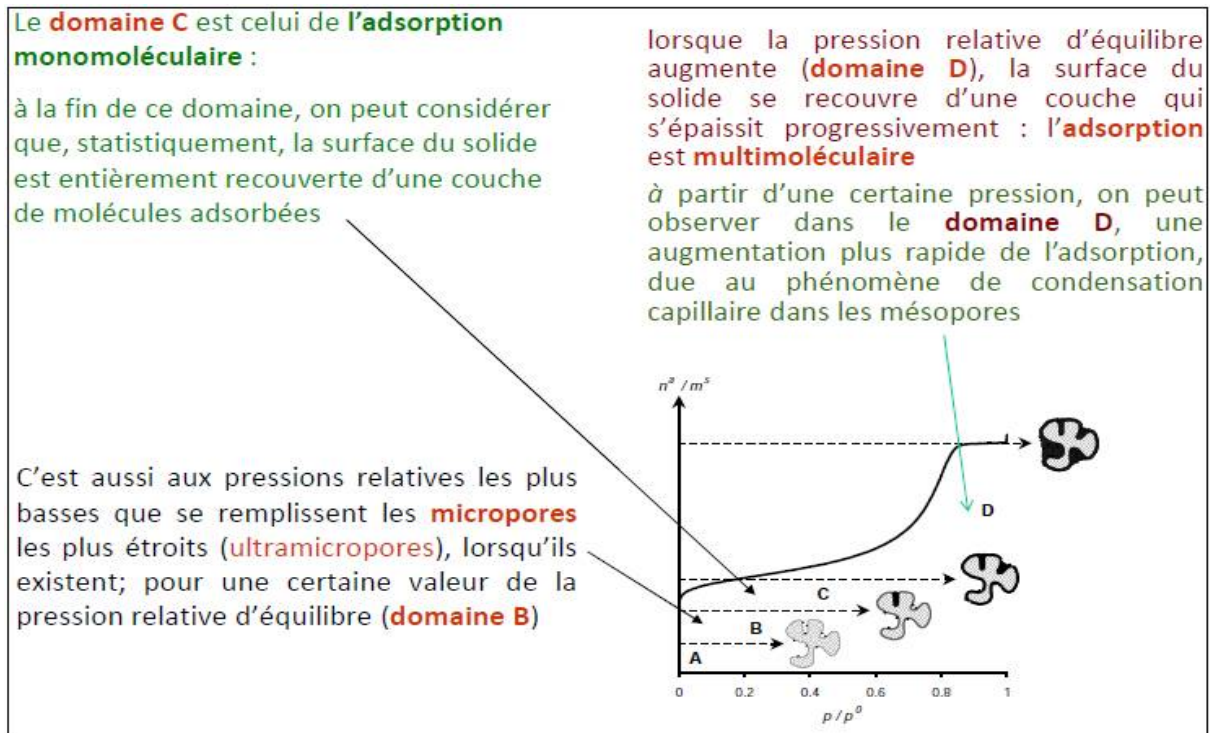


Fig.III.12: Interprétation d'un isotherme d'adsorption

III.5.3.3. Adsorption sur un solide LSFN_x , isothermes d' N_2 à 77K :

La figure ci- dessous (*Fig.III.13*) représente les isothermes d'adsorption d'azote sur la surface du matériau LSFN_x , les figures montrent bien que :

- Tous les composés de ce pérovskite appartiennent des matériaux méso poreux,
- Le composé $\text{LSFN}_{0.1}$, présente le meilleur comportement catalytique vis-à-vis l'adsorption d' N_2 .

CHAPITRE III : SYNTHESE ET CARACTERISATION DES POUDRES $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ (LSFN_x)

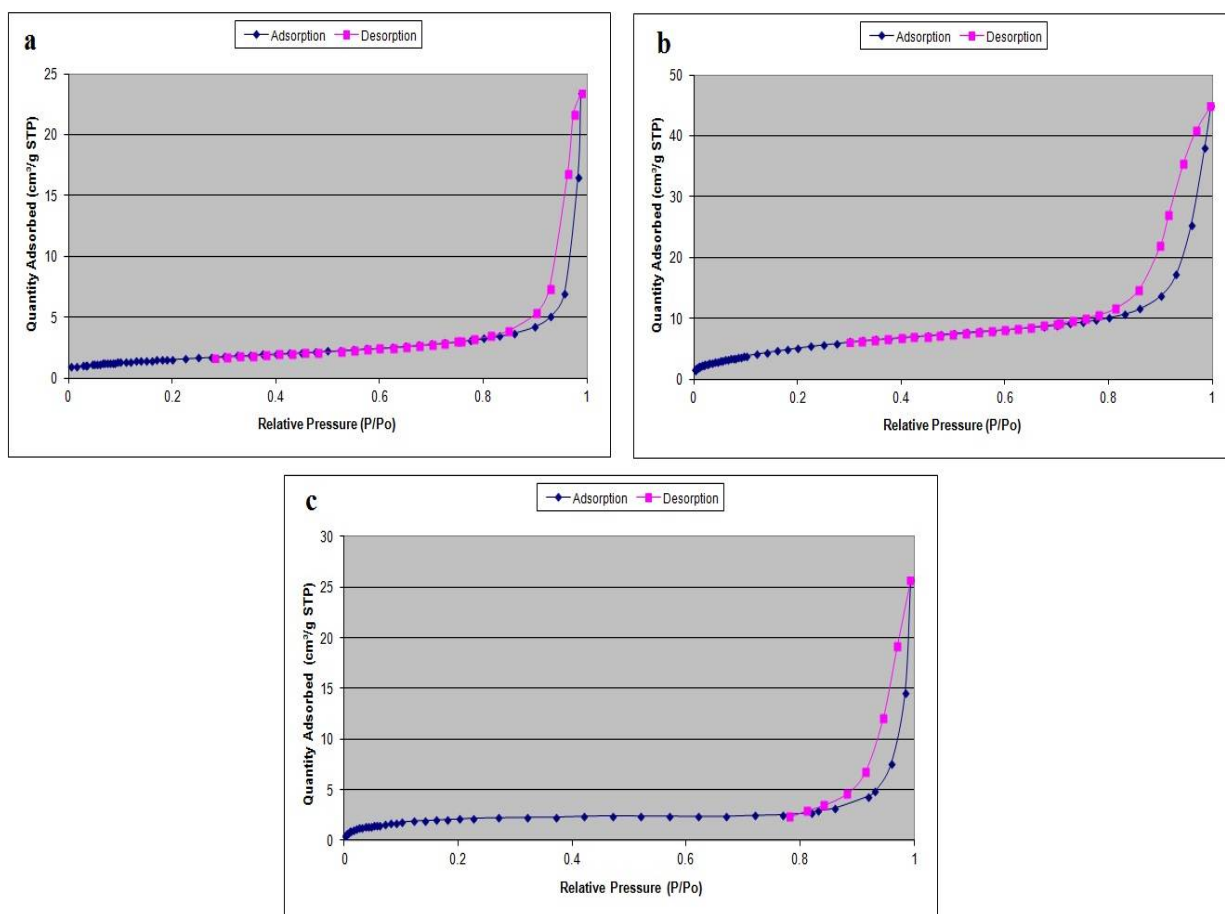


Fig.III.13 : Isothermes d'adsorption/désorption de N₂ sur la surface de a) LSFN_{0.0} b) LSFN_{0.1}
c) LSFN_{0.2}

CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POUDRES $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ (LSFN_x)

III.6. Conclusion :

La méthode sol-gel est une méthode efficace d'élaboration des poudres de pérovskite LSFN_x, d'où la structure pure peut apparaître par la calcination sous 700°C pendant 5 heures, l'apparition de pic parasite correspond à la pérovskite LaNiO_3 , ceci ne disparaît pas malgré l'augmentation de la température de calcination jusqu'à 1100°C, cela peut être défini par la limite de substitution du lanthane par le strontium. La suite des caractérisations s'intéresse aux composés qui présentent une phase pure ($x = 0.0, 0.1$ & 0.2).

La taille moyenne des particules comprise entre 30.8-43.5 nm montre l'effet positif du dopage sur ce paramètre et par suite sur l'activité catalytique et la sélectivité de série des composés, ce résultat est confirmé par les valeurs de la surface spécifique mesurées par technique BET, cependant, une confirmation a été effectuée en étudiant les isothermes d'adsorption d'azote sur les surfaces du solide. Cette étude montre aussi que ce matériau appartient à la famille des matériaux méso poreux (Taille des pores : 13.43-25.45 nm) selon l'IUPAC.

Les images MEB et MET prouvent le résultat obtenu de la taille des particules, ainsi la forme poreuse des matériaux [1].

CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POUDRES $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ (LSFN_x)

Références bibliographiques du chapitre III

- [1] Omar Ben Mya, Synthèse et caractérisation de la pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$, Thèse de doctorat, université de Biskra(2015).
- [2] M. Sania de Lima et al, Applied Catalysis A: General 377 (2010) 181–190
- [3] Esnouf Claude, Méthodes des poudres en DRX, Formation, INSA, Grenoble, 2011
- [4] D.W.Schaefer, Mater. Res. Sc. Bull., 19(1994) 14-17.
- [5] K.Ishizaki , S. Komarneni , M. Nauko, , Porous Materials Process Technology and applications. Kluwer, London, U.K., 1998.
- [6] Y.Shiraki, History of Technology of Ceramics (in Japanese), Gihodo Tokyo 1983, p. 206.
- [7] S.Sakka , Ceram. Japan, 24(1989)601-607

CHAPITRE IV : LA
PRODUCTION DU
BIODIESEL PAR
ESTERIFICATION
D'ACIDE GRAS LIBRE
EN UTILISANT LA
PEROVSKITE
MESOPOREUX
(LSFNX)

CHAPITRE IV : LA PRODUCTION DU BIODIESEL PAR ESTERIFICATION D'ACIDE GRAS LIBRE EN UTILISANT LA PEROVSKITE MESOPOREUX (LSFN_x)

IV.1. INTRODUCTION:

Avec plus de dix années de développement et commerciale en Europe, le biodiesel a prouvé sa valeur en tant que carburant pour les moteurs diesel [1, 2] . Le produit est exempt de soufre et d'aromatiques, et, comme il est obtenu à partir de sources renouvelables, il réduit le cycle de vie des émissions de dioxyde de carbone de près de 70% par rapport au carburant diesel conventionnel.

La réaction d'estérification comprend la réaction d'un acide gras avec un alcool en présence d'un catalyseur acide. Les réactions de catalyse homogène, généralement, les acides forts minéraux, présentent des excellents rendements de réaction, mais ils peuvent causer des problèmes de corrosion des équipements (H₂SO₄ par exemple). Cependant, le défi technologique est d'effectuer un processus de production de biodiesel par estérification d'acides en utilisant des catalyseurs solides acides mixtes. Ces matériaux doivent présenter une forte activité et de la stabilité, une séparation facile des produits et ne devraient pas poser de problèmes de corrosion à l'équipement. Ces propriétés pourraient les caractériser en tant que matériaux respectueux de l'environnement (Kirumaki et al., 2006 [3]).

- Dans notre travail, nous avons deux objectifs:
- ❖ Etude du pouvoir catalytique du catalyseurs LSFN_x en fonction du taux du dopage du strontium (travail propre).
- ❖ Production de biodiesel par une réaction d'estérification d'acide oléique avec le méthanol en présence d'un catalyseur oxyde mixte de type solide pérovskite mésoporeux (LSFN_x) sous forme des poudres synthétisées par procédé sol-gel , il existe trois échantillons de la pérovskite La_{1-x}Sr_xFe_{0.7}Ni_{0.3}O₃ d'où (x = 0.0, 0.1&0.2), Nous allons étudier la conversion de l'acide oléique à l'oléate de méthyle (ester méthylique de l'acide oléique) en présence d'un catalyseur liquide qui est L'acide sulfurique (catalyse homogène) et catalyseur solide mixte, acide de type Lewis (catalyse hétérogène) c'est la pérovskite LSFN_x (x= 0.0, 0.1& 0.2).

Ensuite, et par comparaison en conclure les propriétés catalytiques du nanomatériau LSFN_x (x= 0.0, 0.1& 0.2) .

CHAPITRE IV : LA PRODUCTION DU BIODIESEL PAR ESTERIFICATION D'ACIDE GRAS LIBRE EN UTILISANT LA PEROVSKITE MESOPOREUX (LSFN_x)

IV.2. Procédé de production du biodiesel:

IV.2.1. Produits et matériels:

- 35.15 ml l'acide oléique (C₁₈H₃₄O₂)
- 20 ml méthanol (CH₃OH)
- 1.77 ml l'acide sulfurique (H₂SO₄, 10 Wt%)
- Catalyseur acide oxydes mixtes solide LSFN_x (x= 0.0, 0.1 & 0.2).
- Solution diluée 100 fois du Bicarbonate de sodium (NaHCO₃)
- Agitateur magnétique avec plaque chauffante
- Ampoule à décanter 60 ml
- Cristalliseur 200 ml
- Thermocouple
- Pipettes Pasteur
- Réfrigèrent
- Barreau magnétique
- Ballon fond rond 2 cols large cn29/32 - cap.250ml
- Support pour ballon
- Support
- 4 Pince 3 doigts sur tige
- Pompe submersible
- Bain d'eau avec quantité de glace
- 2 Bécher 10 ml
- bouchon en caoutchouc troué
- Support élévateur.

Tableau.IV.1 : Liste des réactifs, puretés et producteur

Précurseur	Pureté	Producteur
C ₁₈ H ₃₄ O ₂ ; C18: 1	puri.p.a. ≥ 98.0 %	BIOCHEM
CH ₃ OH	puri.p.a. ≥ 98.0 %	BIOCHEM
H ₂ SO ₄	puri.p.a. ≥ 98.0 %	BIOCHEM

CHAPITRE IV : LA PRODUCTION DU BIODIESEL PAR ESTERIFICATION D'ACIDE GRAS LIBRE EN UTILISANT LA PEROVSKITE MESOPOREUX (LSFN_x)

IV.2.2. Réaction globale d'estérification d'acide oléique :

Les réactions ont été effectuées dans un ballon en verre à deux cols de 250 ml équipé d'un condenseur à reflux dans un cristalliseur. Un excès du méthanol a été ajouté au ballon contenant l'acide oléique afin de déplacer l'équilibre vers la formation d'ester avec un rapport molaire de 1:4,5 (Acide oléique : méthanol). Péroovskite mésoporeux (LSFN_x) ($x = 0.0, 0.1 \& 0.2$) (10% en poids, sur la base de la AGL) a été ajouté pour catalyser l'estérification sans qu'elle dépende de la concentration de ce substrat réactionnel. La cristalliseur est placée sur une plaque chauffante environ 70°C avec agitation magnétique environ 450 rpm, la préservation de la stabilité du degré de la température est grâce au thermocouple installé. Le condenseur reliant en petite pompe submersible placée dans un bain d'eau contenant une quantité de glace, Ce système condense la vapeur provenant de la réaction afin de préserver la quantité des réactifs.

On lance la réaction d'estérification et laisser pendant trois heures, plusieurs échantillons sont prélevés à des moments différents (8 échantillons) par une pipette pasteur.

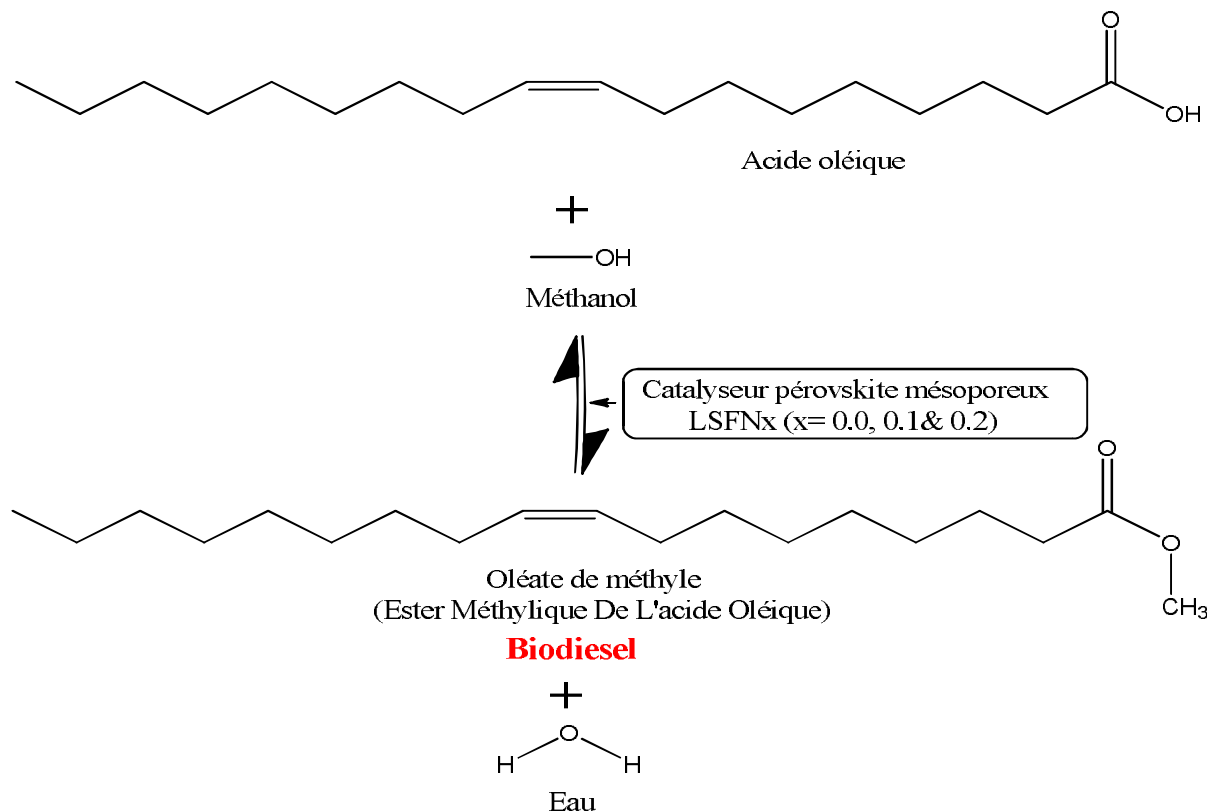


Fig.IV.1: La réaction d'estérification de L'acide oléique (dessinée par le logiciel : ChemDraw Ultra 12.0)

CHAPITRE IV : LA PRODUCTION DU BIODIESEL PAR ESTERIFICATION D'ACIDE GRAS LIBRE EN UTILISANT LA PEROVSKITE MESOPOREUX (LSFN_x)

IV.2.3. Le mécanisme général:

IV.2.3.1. Catalyse hétérogène (acide de Lewis des oxydes métalliques):

Le mode opératoire possible pour la récupération et la réutilisation en plus des rendements élevés donnent à penser que ces catalyseurs sont potentiellement utiles pour la production de biodiesel. Quelques auteurs ont proposé un mécanisme de l'action catalytique tel que décrit à la [Fig.IV.2](#) [4].

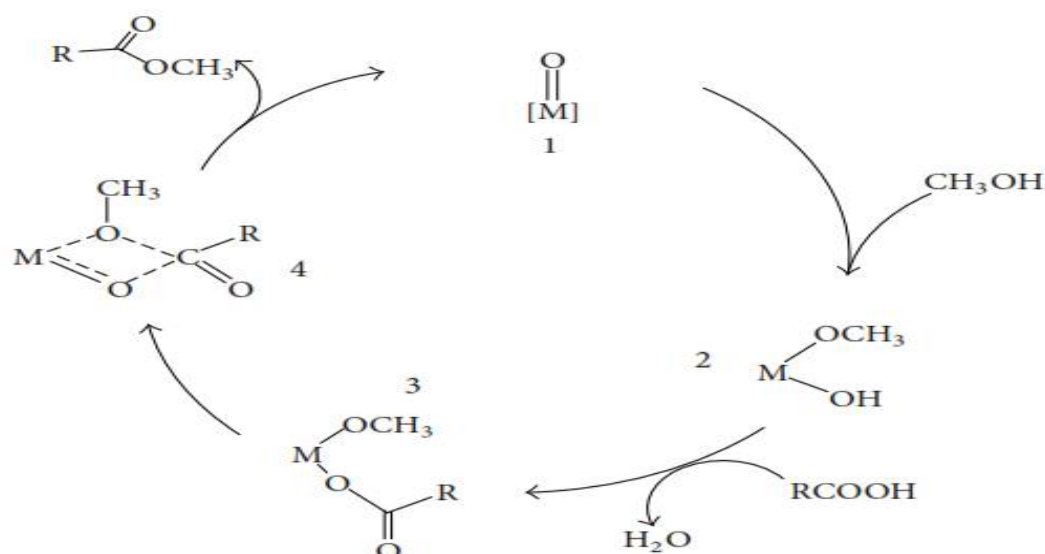


Fig.IV.2: Mécanisme proposé pour l'estérification des acides gras catalysée par des oxydes métalliques de type Lewis [4].

IV.2.3.2. Catalyse homogène (ion oxonium)[5]:

Les acides carboxyliques peuvent être estérifiés par des alcools en présence d'un catalyseur acide approprié comme cela est illustré dans la [Fig.IV.3](#). L'étape initiale consiste en la protonation de l'acide pour donner un ion oxonium (1), qui peut subir une réaction d'échange avec un alcool pour donner le composé intermédiaire (2), ce qui à son tour peut perdre un proton pour devenir un ester (3). Chaque étape du processus est réversible, mais en présence d'un grand excès de l'alcool, le point de la réaction d'équilibre est déplacé de telle sorte que l'estérification se déroule pratiquement à son terme.

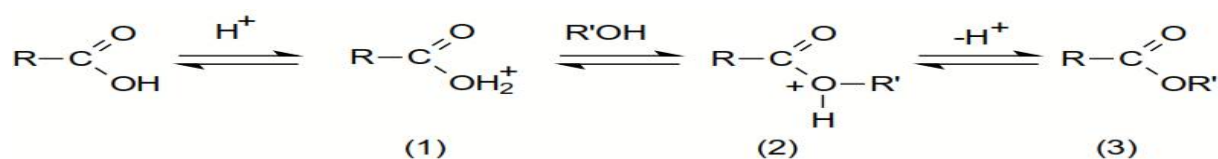


Fig.IV.3: Estérification des acides gras catalysée par un alcool dans un milieu acide [5].

CHAPITRE IV : LA PRODUCTION DU BIODIESEL PAR ESTERIFICATION D'ACIDE GRAS LIBRE EN UTILISANT LA PEROVSKITE MESOPOREUX (LSFN_x)

IV.2.4.Montage réactionnel:

Nous utilisons dans cette réaction un montage de chauffage à reflux (*Fig.IV.4*) à cause de :

- Un chauffage à reflux accélère la réaction, car la température est un facteur cinétique, ce qui signifie que plus elle augmente, plus la vitesse de réaction augmente (pour la plupart des réactions).
- Homogénéiser le chauffage.
- Recondenser les vapeurs s'échappant du milieu réactionnel, pour récupération.



Fig.IV.4: Schéma du montage de chauffage à reflux de réaction d'estérification

CHAPITRE IV : LA PRODUCTION DU BIODIESEL PAR ESTERIFICATION D'ACIDE GRAS LIBRE EN UTILISANT LA PEROVSKITE MESOPOREUX (LSFN_x)

IV.2.5. Protocole de synthèse du biodiesel au laboratoire:

1^{ère} étape: Préparer les réactifs:

- ✓ 35.15 ml l'acide oléique (C₁₈H₃₄O₂)
- ✓ 20 ml méthanol (CH₃OH)
- ✓ 1.77 ml l'acide sulfurique (H₂SO₄, 10 Wt %)
- ✓ Catalyseur acide oxydes mixtes solide LSFN_x (x= 0.0, 0.1 & 0.2).

Dissoudre le catalyseur dans le méthanol et ajouter l'acide oléique (*Fig.IV.5*), toute dans un ballon en verre à deux cols de 250 ml ce qui demande d'agiter le mélange et de le chauffer.



Fig.IV.5: Réactifs dans un Ballon fond rond 2 cols

Essayez dans la réaction quatre catalyseurs :

- En premier lieu, un catalyseur acide sulfurique (catalyse homogène). Puis :
- Essayant des catalyseurs solides, se sont les trois composés de la pérovskite mésoporeux La_{1-x} Sr_x Fe_{0.7} Ni_{0.3} O₃ d'où (x= 0.0, 0.1 & 0.2) (10% en poids, sur la base de la AGL), ces composés ont les propriétés structurales et du porosité favorisant (*Tableau.IV.2*).

CHAPITRE IV : LA PRODUCTION DU BIODIESEL PAR ESTERIFICATION D'ACIDE GRAS LIBRE EN UTILISANT LA PEROVSKITE MESOPOREUX (LSFN_x)

Tableau.IV.2: Surface spécifique (BET) et taille des pores [6]

Oxydes	Structure	Surface spécifique (m ² /g) (BET)	Taille des pores (nm)
LaFe _{0.7} Ni _{0.3} O ₃	Orthorhombic	5.66	25.52
La _{0.9} Sr _{0.1} Fe _{0.7} Ni _{0.3} O ₃	Rhomboedric	20.67	13.43
La _{0.8} Sr _{0.2} Fe _{0.7} Ni _{0.3} O ₃	Rhomboedric	7.68	20.66

2^{ème} étape: L'extraction des échantillons et séparation:

- On extrait les échantillons par pipette pasteur, une pipette est insérée dans le col secondaire fermé par bouchon en caoutchouc troué.
- Retirant 8 échantillons en différents temps (0:10:30 ; 30:30:180 minutes) , les échantillons sont placés temporairement dans les tubes (*Fig.IV.6*) et puis séparés par centrifugeuse.

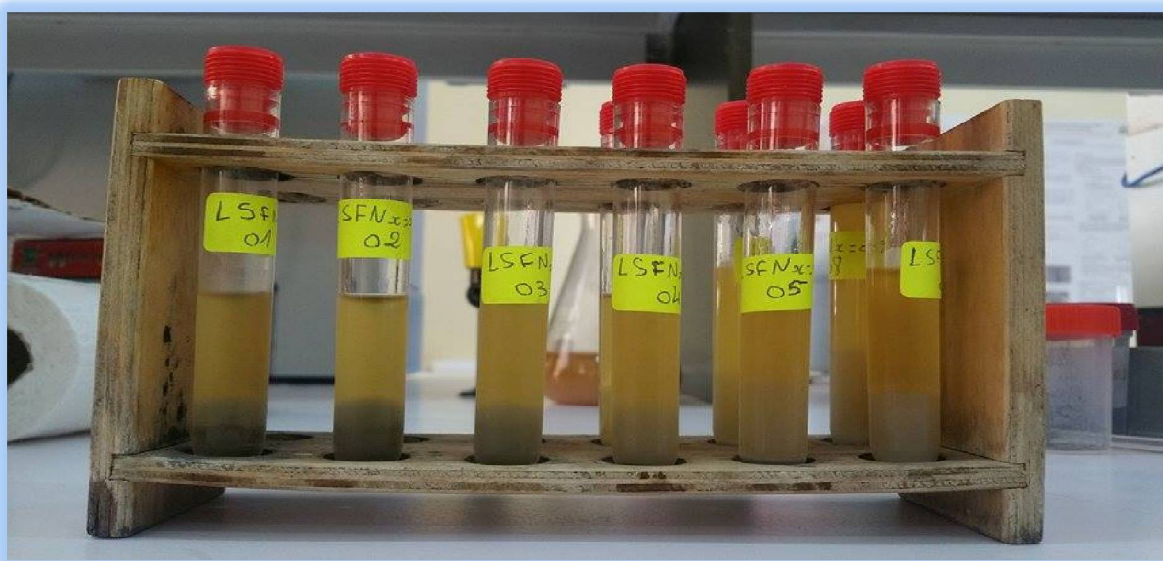


Fig.IV.6: Les échantillons avant avoir placé dans la centrifugeuse.

Après avoir placé les échantillons dans la centrifugeuse (10 min, 400 rpm) *Fig.IV.7*, on note la présence des trois phases claires *Fig.IV.8*.

CHAPITRE IV : LA PRODUCTION DU BIODIESEL PAR ESTERIFICATION D'ACIDE GRAS LIBRE EN UTILISANT LA PEROVSKITE MESOPOREUX (LSFN_x)

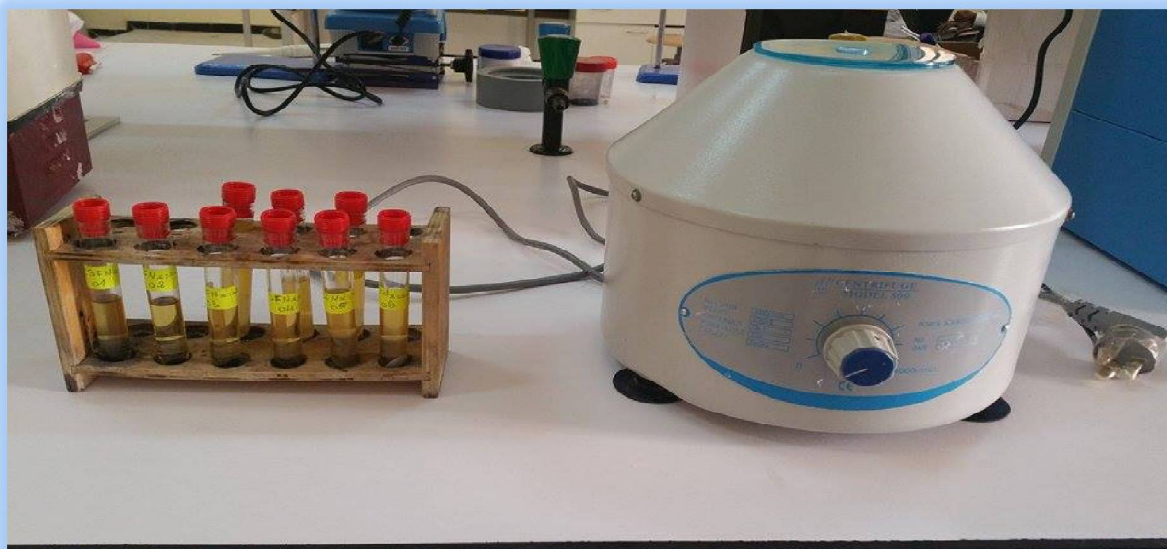


Fig.IV.7: Les échantillons placés dans la centrifugeuse.

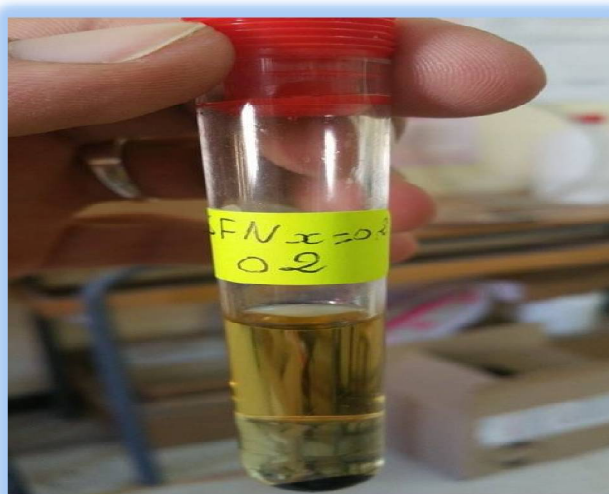


Fig.IV.8 : Les trois phases après la centrifugation.

3^{ème} étape : Régulation de l'acidité du biodiesel:

- Préparer une solution de bicarbonate de sodium pour régler l'acidité du biodiesel non traitée, la solution du NaHCO_3 diluée 100 fois.
- Le biodiesel est placé dans une ampoule à décanter 60 ml pour le lavage avec de l'eau distillée tout en mesurant l'acidité. En répète le processus de lavage avec l'addition d'une solution diluée de bicarbonate de sodium, jusque avoir une valeur de (PH=7) (*Fig.IV.9*) .

CHAPITRE IV : LA PRODUCTION DU BIODIESEL PAR ESTERIFICATION D'ACIDE GRAS LIBRE EN UTILISANT LA PEROVSKITE MESOPOREUX (LSFN_x)

- Ensuite, les échantillons sont placés dans de petites flacons en verre avec la notation dans une petite étiquette chaque type de catalyseur et le nombre d'échantillon. et sont conservés dans un frigo (*Fig.IV.10*).



Fig.IV.9: Etape de lavage du biodiesel (régulation de l'acidité)



Fig.IV.10: Les produits finaux du biodiesel.

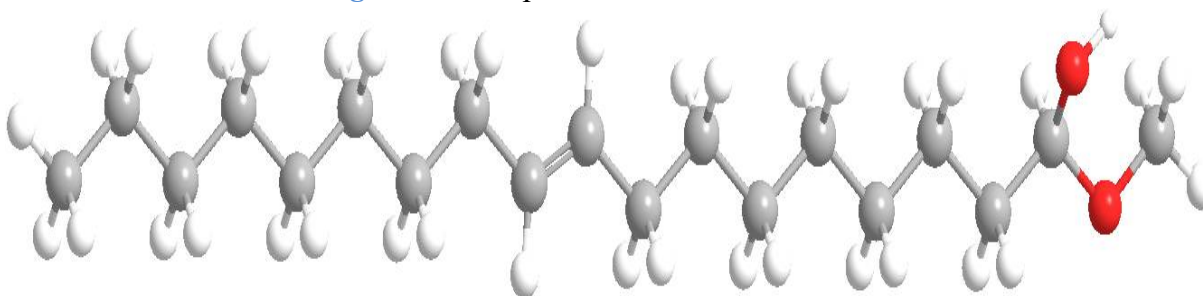


Fig.IV.11: Structure 3D d'ester méthylique d'acide oléique ou Biodiesel (dessinée par le logiciel : Chem3D Pro 12.0)

CHAPITRE IV : LA PRODUCTION DU BIODIESEL PAR ESTERIFICATION D'ACIDE GRAS LIBRE EN UTILISANT LA PEROVSKITE MESOPOREUX (LSFN_x)

IV.3. Analyse de biodiesel synthétisé par la chromatographie à phase gazeuse (CPG):

L'analyse du biodiesel a été réalisée sur un chromatographe de type GC-2014, équipé par un détecteur à ionisation de flamme (FID) et une colonne de type DB-5 (**Fig.IV.11**) (30 m × 250 μ m x 0,25 μ m). L'azote est utilisé comme un gaz porteur. Le volume d'injection était de 1 μ L avec rapport de division à 50 **Tableau.IV.4**. Les paramètres du programme de température du four comme montrer dans le **Tableau.IV.3**. Les températures de l'injecteur et du détecteur ont été fixées à 230 °C et 270 °C, respectivement. l'ester méthylique de l'acide oléique a été utilisé comme étalon interne et on a ajouté avant l'analyse par CPG.

Tableau.IV.3: Les paramètres du programme de température du four.

Rapport (Ratio)	Température	temps de maintien
-	100.0	0.00
5.00	220.0	7.00
3.00	260.0	8.00
-20.00	100.0	0.00

Tableau.IV.4: Conditions chromatographiques utilisées pour l'analyse en CPG-FID sur Colonne DB-5

CPG- FID	Paramètres opératoires
Chromatographe	Avec Micro-seringue pour passeur d'échantillons
Injecteur	Type Splitless
Volume injecté	1 μ L
Vitesse d'injection	10 μ L/s
Température d'injection	230°C (isotherme) pour DB-5
Détecteur	FID (détecteur à ionisation de flamme)
Température	270°C
Débit de gaz azote(make-up)	20.3 ml/min
Colonne capillaire silice fondue	DB-5 (J&W Scientific)
Phase	5% phényl -95% méthyl-polysiloxane non polaire
Longueur	30 m
Diamètre interne	250 μ m
Épaisseur Du Film	0,25 μ m
Programmation du four	
Température initiale du four	100 °C pendant 0 min
1 ^{ère} vitesse de programmation	5 °C/min
1 ^{ère} palier de température	220 °C pendant 7 min
2 ^{ème} vitesse de programmation	5 °C/min
2 ^{ème} palier :température finale , isotherme	260 °C pendant 8 min
Durée Totale Du Programme	60.33 min
Gaz vecteur	Azote
Débit	3 ml/min

CHAPITRE IV : LA PRODUCTION DU BIODIESEL PAR ESTERIFICATION D'ACIDE GRAS LIBRE EN UTILISANT LA PEROVSKITE MESOPOREUX (LSFN_x)

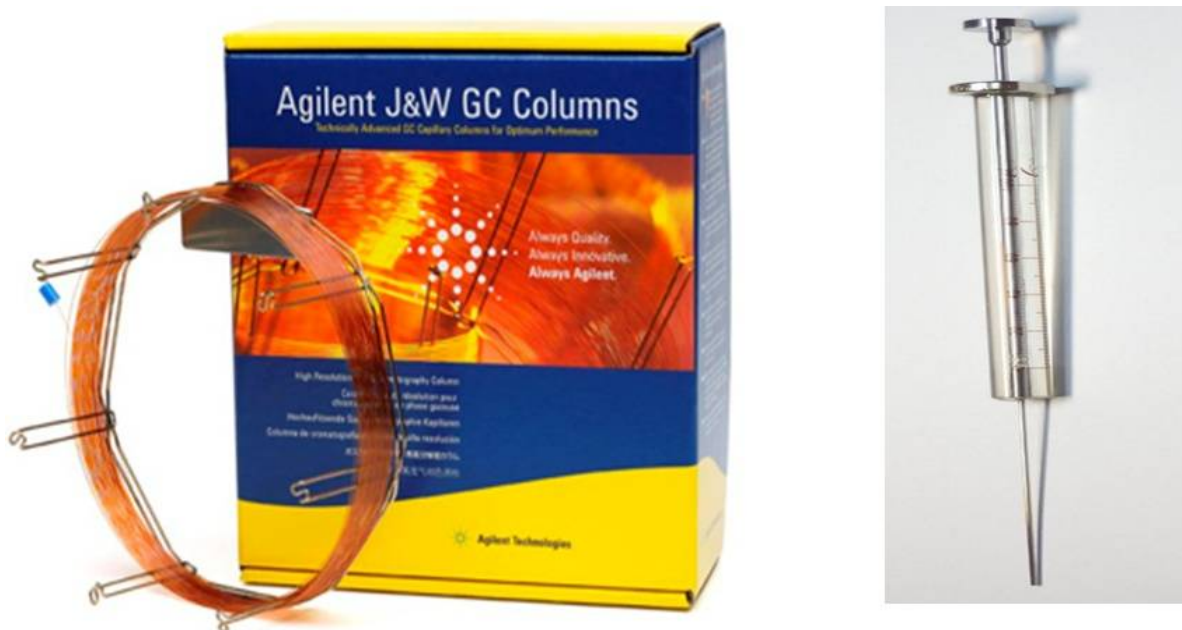


Fig.IV.12: Colonne type DB-5 et Micro-seringue pour injecter d'échantillons

IV.3.1. Le traitement des échantillons avant l'injection:

Prenant 0,5 ml du produit final de biodiesel, on le met dans un bécher 10 ml et on l'ajoute 0.5 g du poudre du sulfate de sodium anhydres et 1 ml du hexane , on mélange en agitant, le but d'ajout du (Na₂SO₄) anhydres est pour absorber l'humidité et l' hexane pour la dissolution du biodiesel et après séparation d'eau du biodiesel elle sera facilement absorbée par le (Na₂SO₄) anhydres , après l'extraction du biodiesel dissous dans de l'hexane et complètement exempt d'eau, on conserve les échantillons dans des petites flacons en verre, on diluant 10 μ L de chaque échantillon dans un 740 μ L hexane , elle est ensuite injectée dans le dispositif chromatographie en phase gazeuse (CPG) par Micro-seringue .

CHAPITRE IV : LA PRODUCTION DU BIODIESEL PAR ESTERIFICATION D'ACIDE GRAS LIBRE EN UTILISANT LA PEROVSKITE MESOPOREUX (LSFN_x)

IV.3.2.L'interprétation d'un chromatogramme:

L'Analyse du biodiesel par chromatographie en phase gazeuse (CPG-FID) a été développée une analyse quantitative (*Fig.IV.13* Et *Fig.IV.14*) , nous entrons dans les huit échantillons de chaque catalyseur (H_2SO_4 et $LSFN_x = 0.0, 0.1 \& 0.2$) et nous calculons la conversion de l'acide oléique à l'oléate de méthyle pour chaque échantillon à des moments différents pour quatre catalyseurs , Pour être en mesure de comparer les mesures d'incitation et leur impact sur ce type de réactions.

On Remarque dans chromatogramme de l'analyse du Biodiesel par CPG-FID ,un grand pic auprès de 36 min ce pic correspond l'oléate de méthyle C18:1 (ester méthylique de l'acide oléique) , en ce qui concerne les autres pics auprès de (19,24,29) min est-ce qu'un autre ester méthylique d'acide gras libre, on néglige ces pics et on s'intéresse seulement au grand pic de l'oléate de méthyle C18:1.

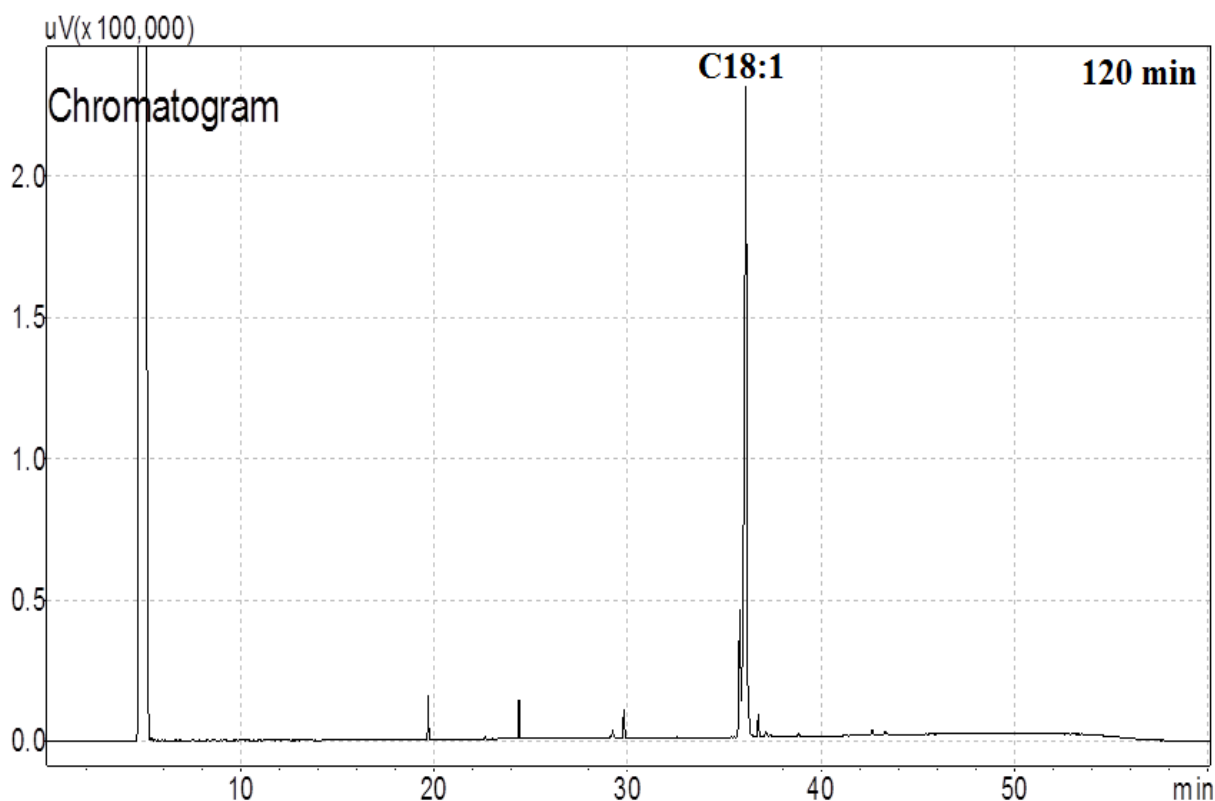


Fig.IV.13: Chromatogramme de l'analyse quantitative du biodiesel par CPG-FID (en utilisant le catalyseur H_2SO_4)

CHAPITRE IV : LA PRODUCTION DU BIODIESEL PAR ESTERIFICATION D'ACIDE GRAS LIBRE EN UTILISANT LA PEROVSKITE MESOPOREUX (LSFN_x)

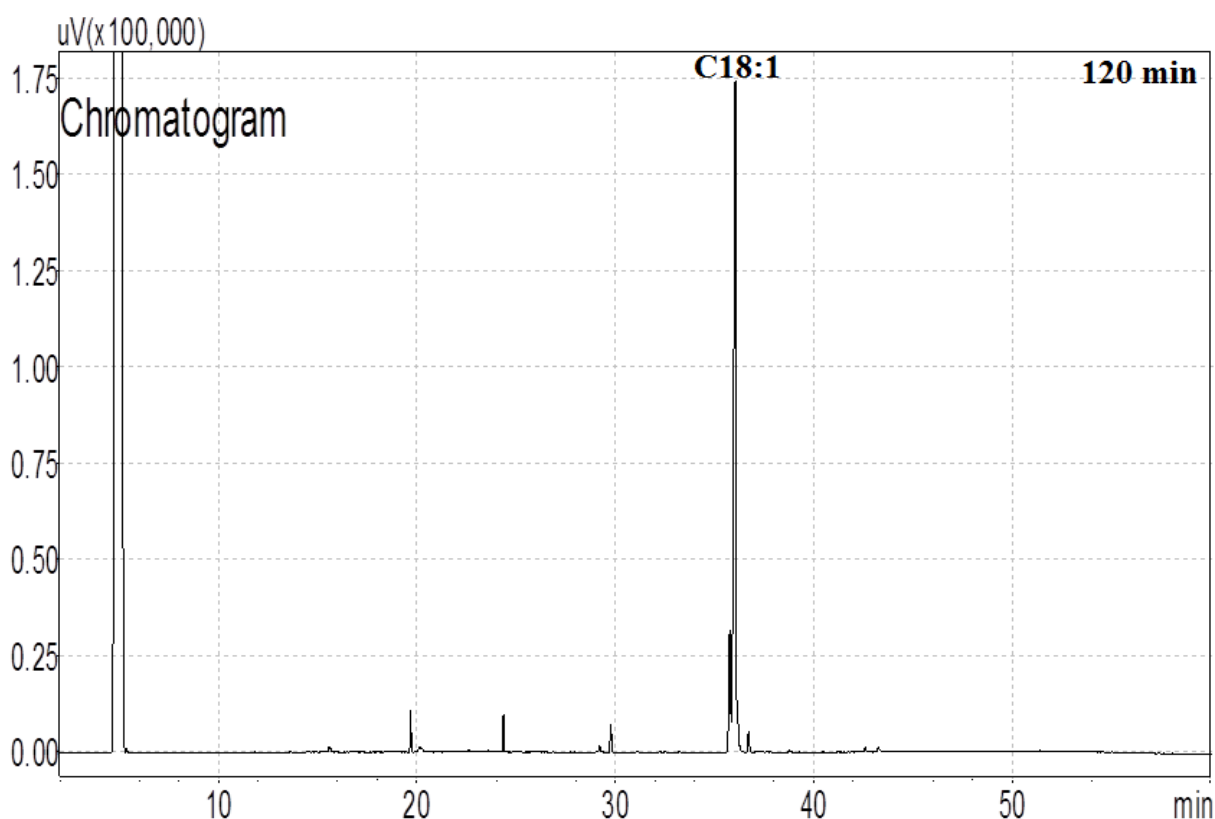


Fig.IV.14: Chromatogramme de l'analyse quantitative du biodiesel par CPG-FID (en utilisant le catalyseur LSFN_x=0.0)

Après l'analyse de l'échantillon ,au prendre le data qui le correspondant , à travers le logiciel "GC-Solution" contenant tous la surface du pic il représente le pourcentage d'ester méthylique puis calculé la conversion de l'acide oléique à l'oléate de méthyle pour chaque échantillon par division de la surface du pic cela apparaissent auprès de 36 min (**Fig.IV.14**) qui représentent l'oléate de méthyle C18:1 sur la surface totale du pic.

CHAPITRE IV : LA PRODUCTION DU BIODIESEL PAR ESTERIFICATION D'ACIDE GRAS LIBRE EN UTILISANT LA PEROVSKITE MESOPOREUX (LSFN_x)

IV.4. L'interprétation des résultats:

Le taux de conversion est donné par la relation suivante :

$$\text{Rendement \%} = \frac{\text{quantité d'ester produit après estérification (mol)}}{\text{quantité initiale d'acide gras libre (acide oléique) (mol)}} \times 100 \quad (1)$$

IV.4.1. Comparaison des catalyseurs d'oxyde mixte (LSFN_x):

La figure (Fig. IV.15) représente l'allure de la conversion d'acide oléique en l'oléate de méthyle en fonction du temps sous une température de 70°C.

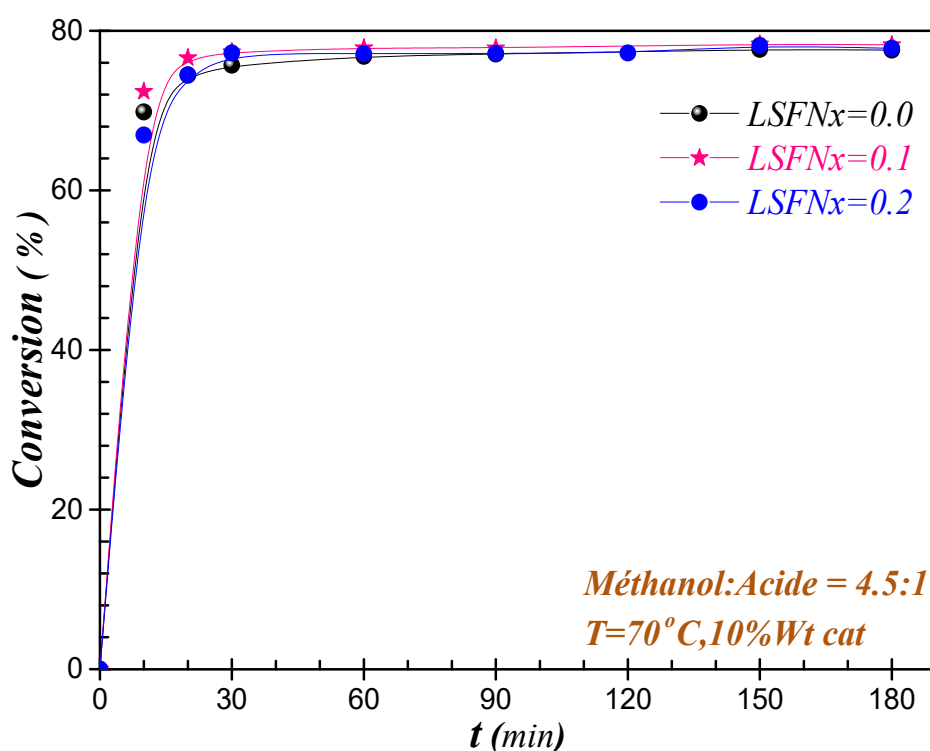


Fig. IV. 15: Pouvoir catalytique des composés du catalyseur LSFN_x

- Le composé $x = 0.1$ représente le meilleur catalyseur dans la série du matériau LSFN_x, cela explique les résultats de la surface spécifique mesuré par la technique BET (Tableau IV. 2).
- Le pouvoir catalytique des composés $x = 0.0$ et $x = 0.2$ sont convergents dans l'intervalle III (90-120 min) avec une supériorité au composé $x = 0.2$ dans la plupart de l'intervalle du temps, cela est expliqué par la limite de substitution du strontium dans la matrice LFN (20%) ce qui crée des phases secondaires pouvant provoquer une

CHAPITRE IV : LA PRODUCTION DU BIODIESEL PAR ESTERIFICATION D'ACIDE GRAS LIBRE EN UTILISANT LA PEROVSKITE MESOPOREUX (LSFN_x)

diminution dans la valeur de la surface spécifique moins que celle du composé $x = 0.1$ [7] mais la superposition du deux courbes ou la supériorité du composé $x = 0.0$ dans le début de la réaction est peut être expliqué par une petite perturbation dans les conditions opératoires (*Fig. IV. 16*) .

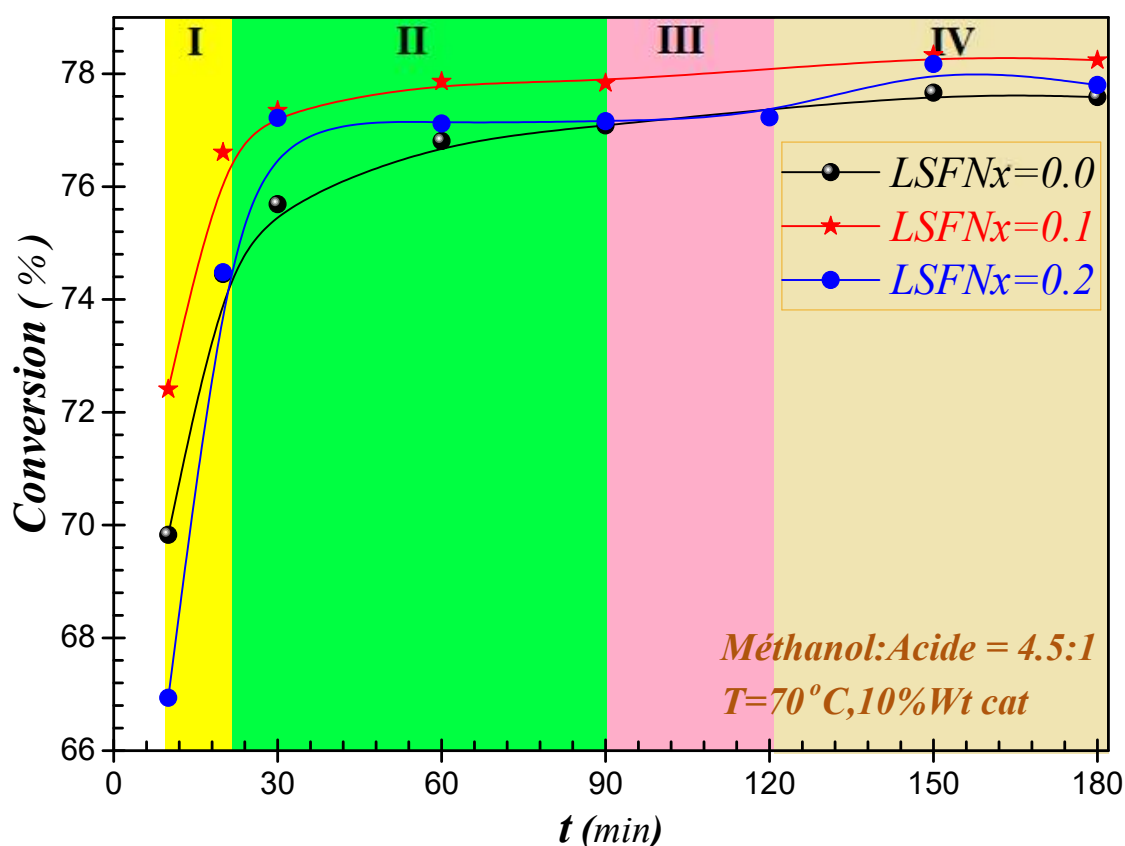


Fig. IV. 16: Pouvoir catalytique des composés du catalyseur LSFN_x, divisée en domaines du temps

Donc, on peut confirmer l'ordre suivant :

$$\text{LSFN}_{0.1} > \text{LSFN}_{0.2} > \text{LSFN}_{0.0}$$

IV.4.2. Comparaison des catalyseurs mixtes oxyde LSFN_x contre H₂SO₄:

L'acide sulfurique est le catalyseur souvent utilisé pour accélérer les réactions d'estérification, pour cela nous avons effectué une comparaison entre ce catalyseur et le composé LSFN_{0.0} qui a la dernière valeur catalytique par apport aux autres.

La figure (*Fig.IV.17*) représente clairement que le catalyseur LSFN_{0.0} est plus efficace que l'H₂SO₄ dans la réaction d'estérification.

CHAPITRE IV : LA PRODUCTION DU BIODIESEL PAR ESTERIFICATION D'ACIDE GRAS LIBRE EN UTILISANT LA PEROVSKITE MESOPOREUX (LSFN_x)

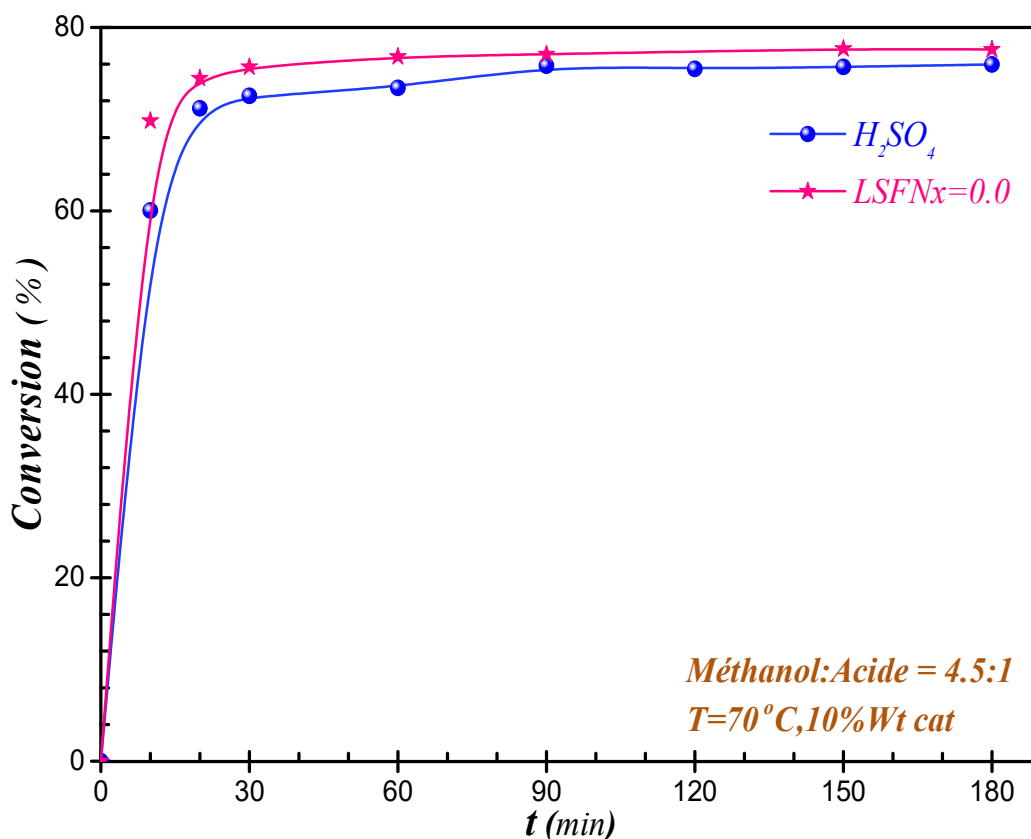


Fig. IV. 17: Comparaison entre le pouvoir catalytique d'acide sulfurique et le catalyseur $LSFN_{0.0}$

IV.4.3. Comparaison des catalyseurs mixtes oxyde $LSFN_x$ contre Zéolite:

Dans un travail de recherche consiste la catalyse de la réaction d'estérification d'acide oléique par la zéolithe dite : ZSM-5, fait par les étudiants : Mohammed Bitra et Ilyes Louafi, Université d'El Oued.

Nous allons effectuer une comparaison entre le pouvoir catalytique de notre matériau et la zéolithe ZSM-5 (**Fig.IV.18**), en conclusion c'était notre matériau le meilleur en vue du catalyse que la zéolithe ce qui le propose comme un substituant des matériaux zéolithes dans les procédés de pétrochimie et de raffinage, surtout avec son faible cout et la simplicité de la méthode de synthèse.

CHAPITRE IV : LA PRODUCTION DU BIODIESEL PAR ESTERIFICATION D'ACIDE GRAS LIBRE EN UTILISANT LA PEROVSKITE MESOPOREUX (LSFN_x)

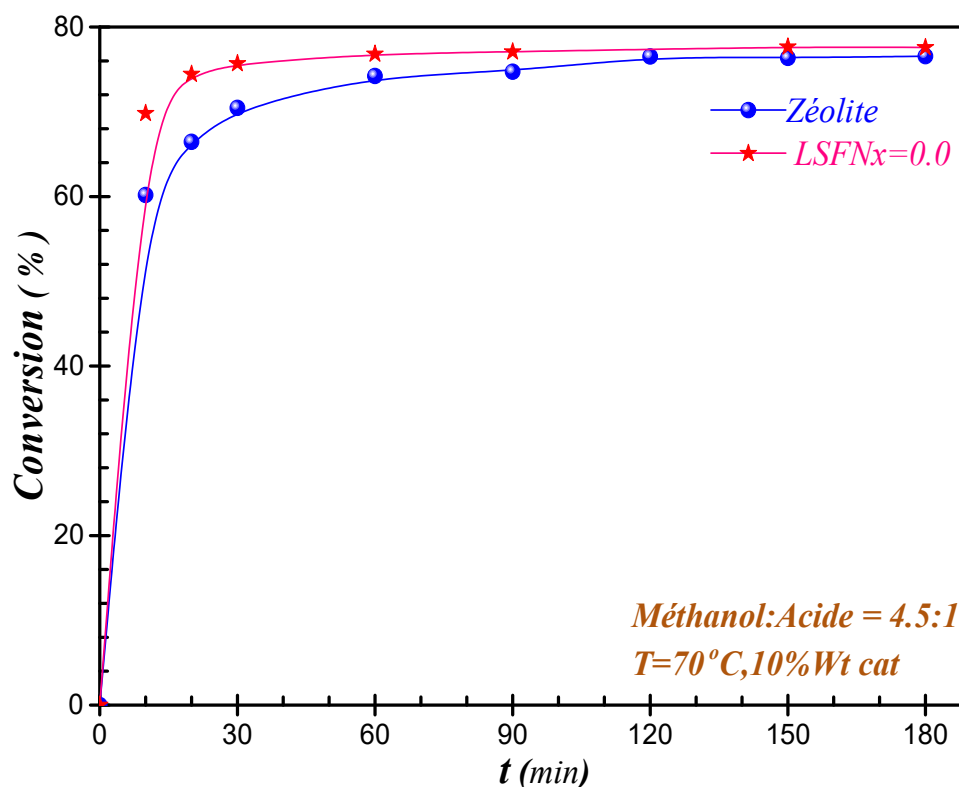


Fig.IV.18: Comparaison entre le pérovskite LSFN_{0,0} et le matériau zéolithe dit ZSM-5

IV.5. Evolution des spectres d'IR de produit final du biodiesel :

Le grand souci actuel du monde scientifique est la production des biocarburants amis de l'environnement, dans des travaux de recherche actuels, ils ont réussi d'obtenir le « biodiesel » à partir de l'estérification des acides gras libres [8].

Pour confirmer la qualité du notre biodiesel nous avons effectué une analyse par la spectroscopie infra rouge (**Fig. IV. 19**).

Le Spectre IR du biodiesel a montré une bande d'élongation correspond au groupe C=O d'esters méthyliques à 1743 cm⁻¹ et des bandes d'élongation correspond au liaison C-O à 1170, 1195 et 1246 cm⁻¹. La bande aigue et faible à 1654 cm⁻¹ peut être dû à une fréquence d'élongation correspond à la liaison C=C. Des grandes bandes caractéristiques à 2854 et 2926 cm⁻¹ sont dus à la liaison C-H. L'absorbance à 3005 cm⁻¹ indique la fréquence d'étirement = C-H. L'observation d'un pic d'absorption à 723 cm⁻¹ a suggéré que le groupe CH₂ vibre.

CHAPITRE IV : LA PRODUCTION DU BIODIESEL PAR ESTERIFICATION D'ACIDE GRAS LIBRE EN UTILISANT LA PEROVSKITE MESOPOREUX (LSFN_x)

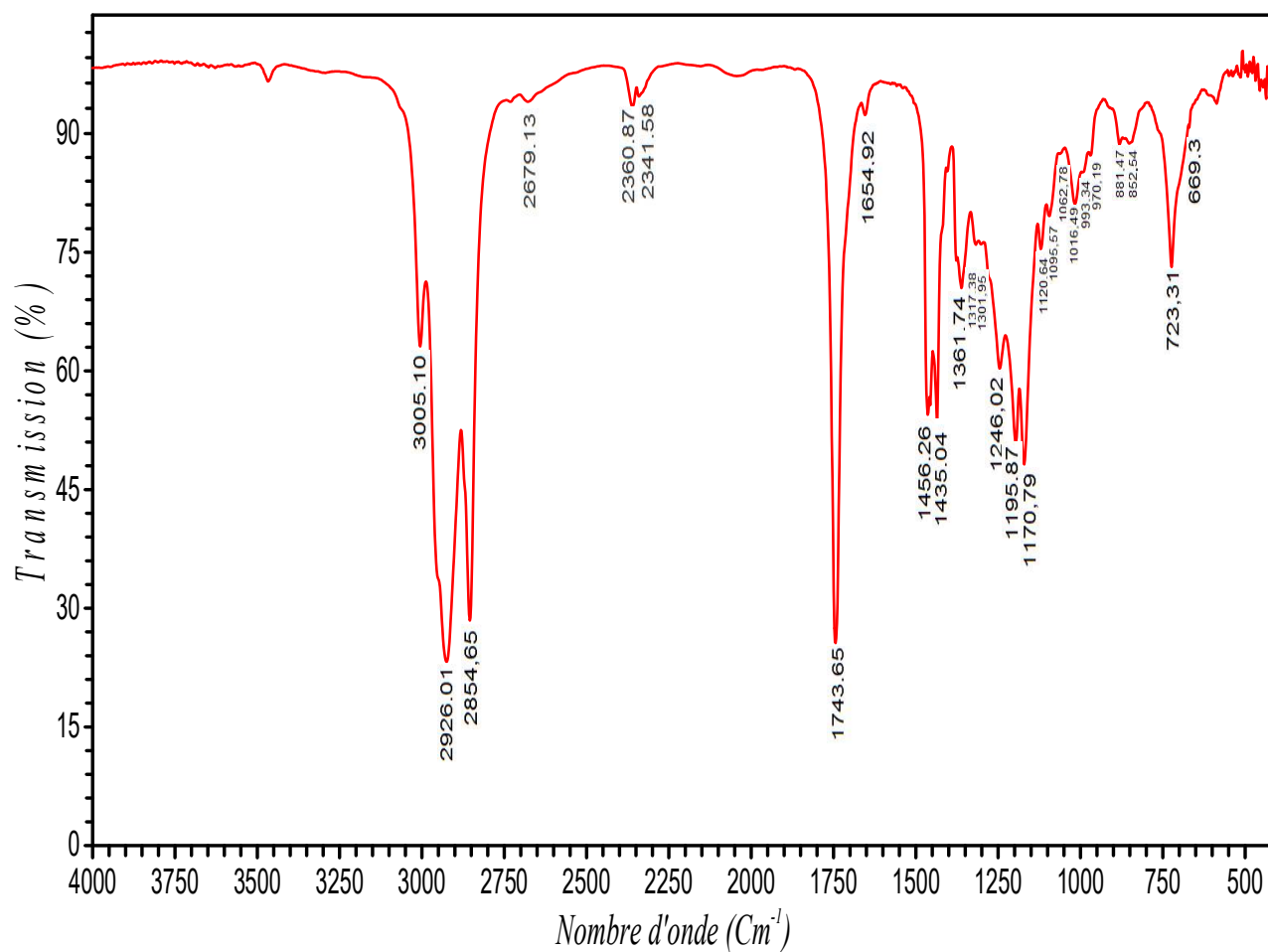


Fig.IV.19: Spectre TF- IR de biodiesel à partir d'acide oléique libre

CHAPITRE IV : LA PRODUCTION DU BIODIESEL PAR ESTERIFICATION D'ACIDE GRAS LIBRE EN UTILISANT LA PEROVSKITE MESOPOREUX (LSFN_x)

IV.6. Conclusion:

L'ester méthylique de l'acide oléique (EMAO) qui représente le biodiesel a été synthétisé en utilisant un catalyseur hétérogène des pérovskites mésoporeux de type oxyde mixte avec du méthanol et acide oléique, le produit de la réaction a été caractérisé par FT-IR, l'analyse quantitative du biodiesel a été effectuée par GC-FID. Pour calculer la conversion de l'acide oléique en oléate de méthyle (biodiesel) on a appliquée une technique d'interprétation des résultats apparus dans les chromatogrammes qui sont composés d'un grand pic presque à 36 min pic distinguant ce méthyloléate (C18: 1), et autres pics à (19, 24, 29) min ont été négligés, en s'intéressant seulement par le grand pic .

Après la conversion avoir calculé à des moments différents des quatre catalyseur (H_2SO_4 et LSFN_x = 0.0, 0.1 et 0.2), nous avons conclu grâce à notre travail l'ordre du pouvoir catalytique suivant : LSFN_{0.1} > LSFN_{0.2} > LSFN_{0.0} > ZSM-5 > H_2SO_4

CHAPITRE IV : LA PRODUCTION DU BIODIESEL PAR ESTERIFICATION D'ACIDE GRAS LIBRE EN UTILISANT LA PEROVSKITE MESOPOREUX (LSFN_x)

Références bibliographiques du chapitre IV

- [1] E.K. Wilson, Chemical & Engineering News, May 27, 2002.
- [2] Biodiesel - A Success Story, Report of the International Energy Agency, February 2002.
- [3] S.R.Kirumakki , N. Nagaraju, K.V.R.Chary , 2006. Esterification of alcohols with acetic acid over zeolites Hb, HY and HZSM-5. Appl. Catal. A 299, 185–192.
- [4] V. M. Mello, G. P. A. G. Pousa, M. S. C. Pereira, I. M. Dias, and P. A. Z. Suarez, “Metal oxides as heterogeneous catalysts for esterification of fatty acids obtained from soybean oil,” Fuel Processing Technology, vol.92, no.1, 2011, pp.53–57.
- [5] W.W. Christie, in Advances in Lipid Methodology – Two, pp. 69-111 [1993] [Ed. W.W. Christie, Oily Press, Dundee].
- [6] O. Ben Mya, Synthèse et caractérisation de la pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$, Thèse de doctorat, Université de Biskra, 2015.
- [7] O. Ben Mya, M. Omari, Synthesis and Characterization of Sr-doped $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ perovskite, Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences, 6(4) (2015) 727- 734.
- [8] X. Yu, C. Miao, B. Rasco, S. S. Sablani, Selective esterification to produce microalgal biodiesel and enrich polyunsaturated fatty acid using zeolite as a catalyst, RSC ADVANCES · SEPTEMBER 2015, DOI: 10.1039/C5RA17512G.

CONCLUSION
GÉNÉRALE
& PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Ce travail réalisé, a proposé une étude des propriétés catalytiques de nouveau oxyde mixte à haute performance (LSFNx) et utiliser dans une réaction du production du biodiesel.

Les poudres d'oxyde pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ où $x = 0.0, 0.1 \text{ \& } 0.2$ sont synthétisés par la méthode sol- gel de la combustion de citrates. La calcination sous 700°C , pendant 5 heures a permis l'obtention de la phase pure.

- La caractérisation par DRX nous a permis d'identifier la phase pérovskite pure pour la série des composés ($x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3 \text{ \& } 0.4$), le résultat, malgré la calcination sous une température élevée (1100°C), est une phase pure pour les trois premiers composés ($0.0, 0.1 \text{ \& } 0.2$) avec une petite impureté correspond à la phase LaNiO_3 .
- Des valeurs des tailles théoriques moyennes décroissantes en fonction du taux du dopage (43.31, 31.5 & 30.8 nm), respectivement.
- La microscopie par MEB et MET montre une agglomération des particules dans la surface sont, on totalité, en accord avec les tailles moyennes calculées théoriquement. En plus on peut confirmer facilement l'état prédite de surface.
- En utilisant la technique de BET, on a trouvé que le matériau a une surface spécifique énorme (5.66, 20.67, 7.68) m^2/g , respectivement, et que les valeurs des tailles des pores (25.52, 13.43, 20.66) nm, respectivement, montre que notre matériau appartient des matériaux méso poreux (selon l'IUPAC).
- L'oxyde $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ est la limite de substitution de strontium .
- Tous les composés du matériau sont de type méso poreux (2-50 nm), ce qui les rendent des catalyseurs à excellentes qualités, avec des surfaces spécifiques énormes selon l'ordre: $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3 > \text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3 > \text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$
- La grand pic qui remarquer dans les chromatogrammes de l'analyse du Biodiesel par CPG-FID auprès de 36 min cette pic distingue l'oléate de méthyle C18:1, où on s'intéresse seulement au grand pic de l'oléate de méthyle C18:1.
- Le composé $x = 0.1$ représente le meilleur catalyseur dans la série du matériau LSFNx , cela explique les résultats de la surface spécifique mesuré par la technique BET .

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

- Le pouvoir catalytique des composés $x = 0.0$ et $x = 0.2$ sont convergents dans l'intervalle III (90-120 min) avec une supériorité au composé $x = 0.2$ dans la plupart de l'intervalle du temps.
- La supériorité du composé $x = 0.0$ par rapport à $x=0.2$ dans le début de la réaction est peut être expliqué par une petite perturbation dans les conditions opératoires .
- le catalyseur $\text{LSFN}_{0.0}$ est plus efficace que l' H_2SO_4 et la zéolithe ZSM-5 (travail de recherche des étudiants : Mohammed Bita et Ilyes Louafi, Université d'El Oued 2016) dans la réaction d'estérification.
- Donc, on peut confirmer l'ordre du pouvoir catalytique suivant : $\text{LSFN}_{0.1} > \text{LSFN}_{0.2} > \text{LSFN}_{0.0}$.
- Par spectroscopie infra rouge on peut conclure facilement la formation du notre biodiesel avec succès sous l'effet du matériau LSFN_x comme catalyseur et avec un rendement encourageant
- Ces résultats ouvrent l'appétit à une valorisation de cette étude dans le domaine industriel de la production d'énergie propre surtout lorsqu'on connaît la disponibilité des précurseurs de préparation du matériau, leurs simples procédés de synthèse et leur rentabilité économique.

ANNEXE

ANNEXE

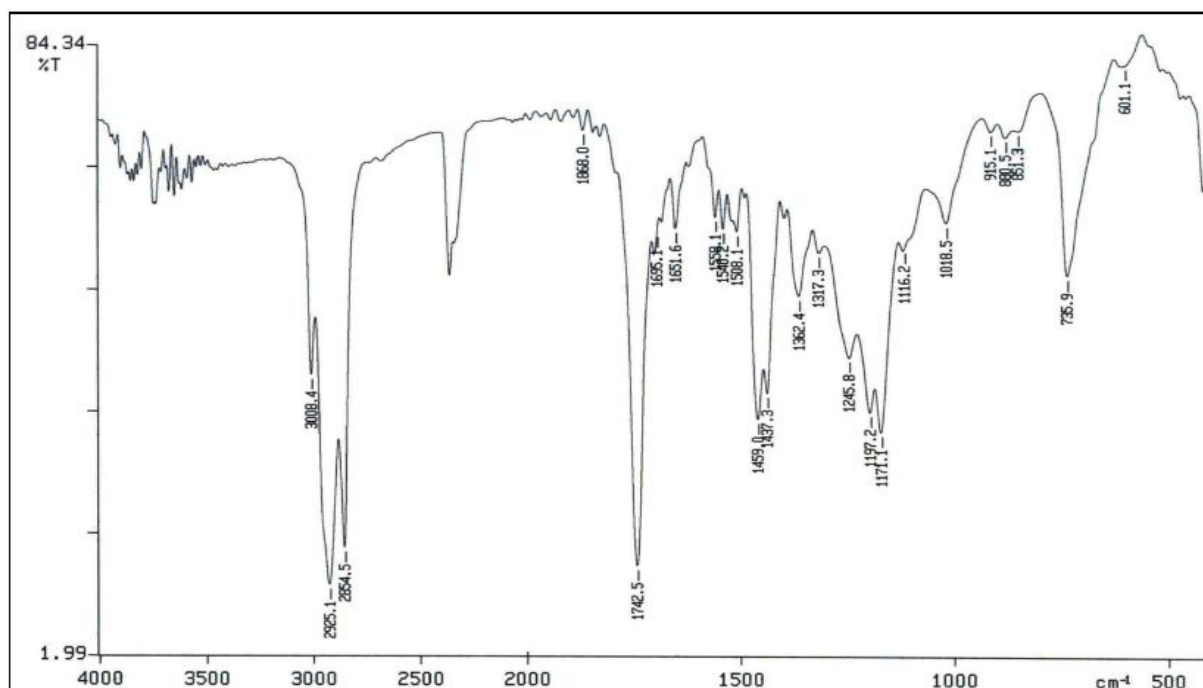


Fig.IV.20: Spectre TF- IR de biodiesel à partir l'huile de graines de *P. monadelphum*

référence du figure : Sanjay Basumatary , Dibakar Chandra Deka , Identification of fatty acid methyl esters in biodiesel from *Pithecellobium monadelphum* seed oil , Der Chemica Sinica, 2012, 3(6):1384-1393

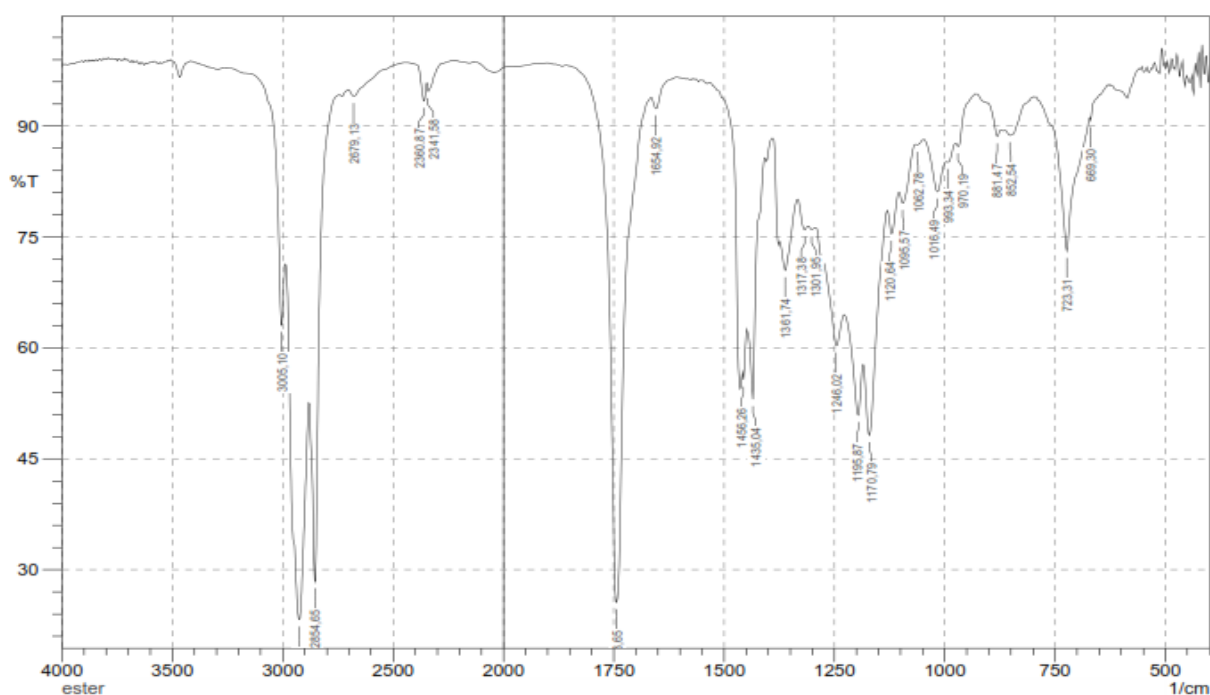


Fig.IV.21: Spectre TF- IR de biodiesel à partir d'acide oléique libre

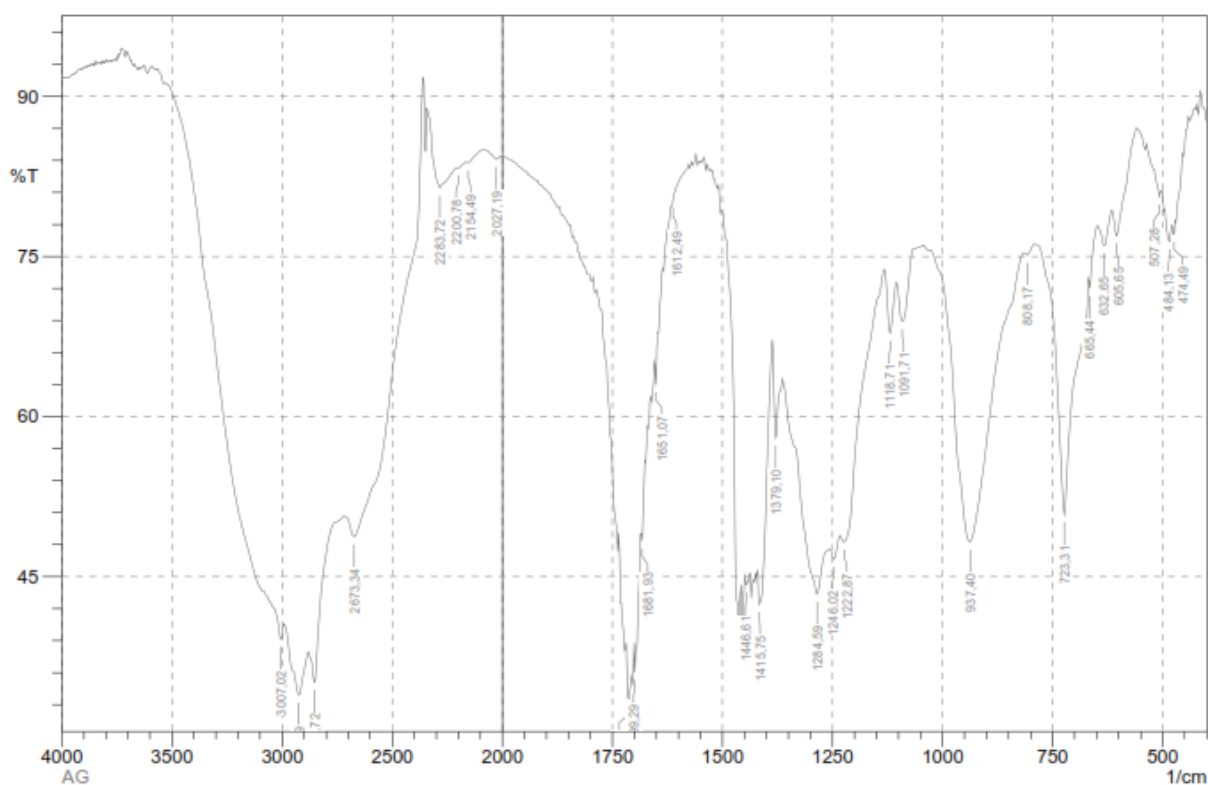


Fig.IV.22: Spectre TF- IR de l'acide oléique

Tableau.IV.5: Le taux de conversion (%) de l'acide oléique à l'oléate de méthyle à différents moments

<i>Temps (min)</i>	<i>H₂SO₄</i>	<i>Zéolithe (ZSM-5)</i>	<i>LSFN_{0.0}</i>	<i>LSFN_{0.1}</i>	<i>LSFN_{0.2}</i>
10	60.03064	60.1726755	69.8254553	66.9368108	72.4086183
20	71.18853	66.4502677	74.4500395	74.4827032	76.6083185
30	72.54786	70.4581305	75.6900818	77.3487997	77.2199671
60	73.41617	74.2082329	76.8087857	77.8629523	77.1199392
90	75.82747	74.7232368	77.0867626	77.837223	77.1594686
120	75.4889	76.5213937	75.6618567	72.5962012	77.2266796
150	75.68886	76.3515835	77.6667141	78.3351904	78.1741991
180	75.95976	76.5532408	77.5888758	78.2414227	77.803279

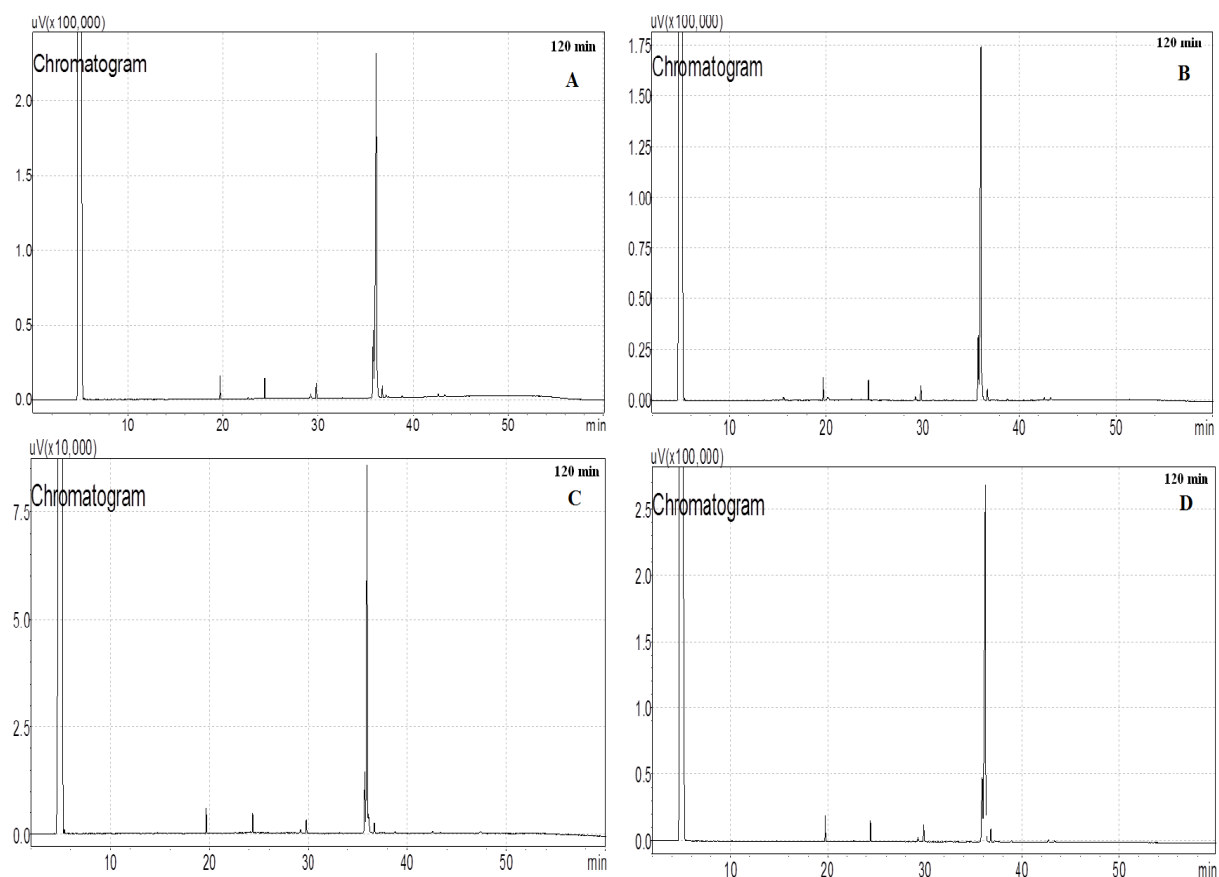


Fig.IV.23: Chromatogramme de l'analyse quantitative du biodiesel par CPG-FID (en utilisant le catalyseur **A)** H_2SO_4 **B)** $\text{LSFN}_{0,0}$ **C)** $\text{LSFN}_{0,1}$ **D)** $\text{LSFN}_{0,2}$) Dans une minute 120 min

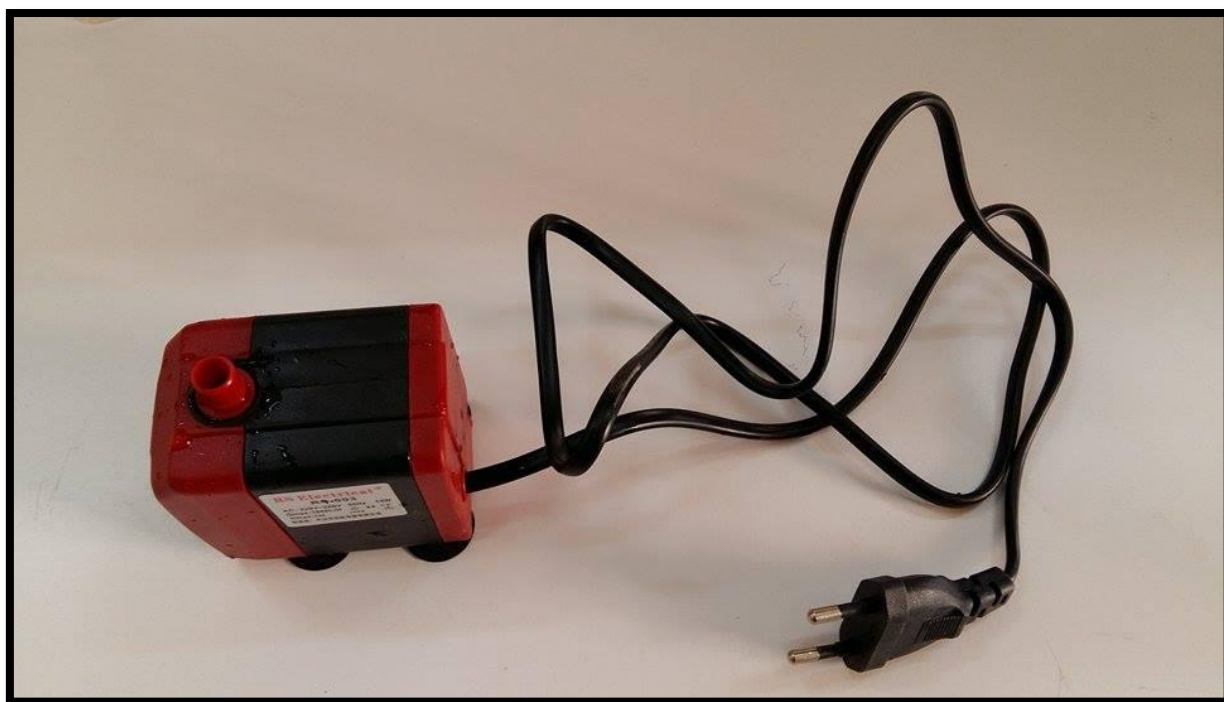


Fig.IV.24: La pompe submersible(AC: 220V-240V 50Hz 50W ; Q_{max} :1000L/H ; H_{max} :1m)

RESUME

Dans ce travail nous avons effectué une caractérisation catalytique aux poudres d'oxyde pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ préparées par la méthode de sol- gel (combustion des citrates), et calcinées sous 700°C pendant 5 heures pour obtenir la phase pure. Trois composés de cet oxyde ($x = 0.0, 0.1 \& 0.2$) qui ont la phase pure, ont été caractérisé par DRX, MEB, MET et BET, pour identifier les propriétés structurales, texturales, porosité et de surface spécifique qui ont une influence directe sur le pouvoir catalytique. Nous avons fait ce test d'efficacité catalytique pour les trois poudres par l'application dans une réaction d'estérification pour la production du biodiesel, c'est une réaction de l'acide oléique ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$) avec le méthanol pour produire l'eau et Ester méthylique de l'acide oléique EMAG (Oléate de méthyle) et celle-ci représente un biodiesel que nous allons examiner cette transformation à travers le dispositif de chromatographie à phase gazeuse, puis comparer les trois composés avec les même (une catalyse hétérogène) et tous avec de l'acide sulfurique (H_2SO_4) (catalyse homogène). Pour examiner la qualité du biocarburant en utilisant la spectroscopie infra rouge (FT-IR). Cette étude sert efficacement dans la résolution du problème de corrosion des équipements causé par l'acide sulfurique (H_2SO_4) par exemple.

Mots clés : LSFN_x , Pérovskite, Catalyse hétérogène , Biodiesel , Oléate de méthyle, EMAG ,Estérification.

ملخص

في هذا العمل، قمنا بدراسة الخصائص التحفيزية لمساحيق أكسيد بيروفسكيت $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ التي تم تحضيرها باستخدام طريقة محلول – هلام (بالضبط طريقة احتراق السيترات)، هذه المساحيق التي تم إحراقها تحت حرارة 700°C لمدة 5 ساعات مما أدى إلى تشكل الطور النقي . الثلاث المركبات الأولى من السلسلة ($0.1, 0.2$ و $x = 0.3$) التي تتميز بنقاء طورها وبنيتها ، تمت دراستها باستخدام التقنيات التالية : DRX, MEB, MET و BET من أجل تحديد الخصائص البنوية، النسيجية، النفاذية و المساحة الخاصة، هذه الخصائص التي لها تأثير مباشر على الخصائص التحفيزية. قمنا باختبار الكفاءة التحفيزية للمساحيق الثلاثة في تفاعل الأسترة لإنتاج الوقود الحيوي و ذلك بتفاعل كل من حمض أوليك ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$) مع الإيثانول لينتج كل من الماء و الأستر الميثيلي لحمض الأوليك (أوليات الميثيل) وهذا الأخير يمثل الوقود الحيوي وسوف ندرس هذا التحول عن طريق جهاز الكروماتوغرافيا الطور الغازي ومن ثم نقارن بين المحفزات الثلاثة مع بعضها (التحفيز غير المتجانس) ونقارنهم مع حمض الكبريتيك (H_2SO_4) (التحفيز المتجانس) ثم قمنا بدراسة نوعية الوقود الحيوي باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء. يمكن اقتراح هذه الدراسة لحل مشكل تآكل المعدات التي يسببها الحفز المتجانس (مثلا: H_2SO_4)

الكلمات المفتاحية: LSFN_x ، بيروفسكيت، محفز ، الوقود الحيوي ، الحفز غير متجانس ، أوليات ال.ميثيل ، الأسترة

ABSTRACT

In this work we studied the catalytic properties of perovskite powders $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ prepared by the method of sol-gel (combustion citrates), the powders are calcined in 700°C for 5 hours to obtain the pure phase. three compounds of this oxide ($x = 0.0, 0.1 \& 0.2$), that the pure phase, were characterized by XRD, SEM, TEM and BET, to identify structural, textural, porosity and specific surface, which they have the direct efficiency in catalytic power. We made this catalytic efficiency test for the three powders in the esterification reaction for biodiesel production using a reaction between oleic acid ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$) and methanol to produce all the water and the methyl ester oleic acid FAME (Methyl Oleate) which was examined through gas chromatography, then, the three compounds were compared its self and with sulfuric acid (H_2SO_4), biodiesel quality was examined using: FT-IR. This study suggest a good solution to equipment corrosion caused by H_2SO_4 for example.

Key words: LSFN_x, Perovskite, Heterogeneous catalysis, Biodiesel, Methyl Oleate , FAME, Esterification