

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



UNIVERSITE DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR

Faculté des Sciences

Département de Chimie

MEMOIRE

Présenté par :

SADOU Hadjira

En vue de l'obtention du

Diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie Organique

Thème

Conversion du Glycérol avec des composés carbonylés catalysés par catalyseur écologique

Soutenu le 27/06/2018 devant le jury composé de :

Président : Mr. **BRAHIM Houari** Grade MCA UNIV-SAIDA

Examineur : Mr. **OUICI Houari Boumedien** Grade MCA UNIV-SAIDA

Examineur : M^{me}. **CHABANI Malika** Grade MAA UNIV-SAIDA

Encadreur : Mr. **ALALI Kouider** Grade MAA UNIV-SAIDA

Année universitaire 2017/2018

Remerciements

Je voudrais tout d'abord adresser mes remerciements à mes enseignants au département de chimie, faculté des sciences université de Dr Moulay Taher de Saida et membres de mon jury constitué par monsieur **BRAHIM Houari** président, madame **CHABANI Malika** et monsieur **OUICI Houari** examinateurs pour avoir accepté de juger mon travail.

J'adresse également mes remerciements au Professeur **Srasra** directeur du CNRSM **technopole Borj Cedria**, Tunis. Professeur **Besbes** chef d'équipe de synthèse organique et chimie verte au CNRSM **technopole Borj Cedria**, Tunis, pour leur conseils et pour la caractérisation des argiles .

Je tiens aussi à remercier mademoiselle **Ayat** enseignante au département de chimie à l'Université Dr Tehar Moulay de Saida et à monsieur **Safer** membre du laboratoire de Synthèse organique appliquée de l'université d'Oran 1 Ahmed Ben Bella pour leur aide scientifique et pour les analyses RMN(H^1 et C^{13}).

Je voudrais ensuite exprimer toute ma gratitude envers **ALALI Kouider** qui a diriger

Je voudrais enfin remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à ce travail.

Merci...

Dédicace

Je dédie ce mémoire à :

Ma très chère mère qui a toujours été là pour moi et qui m'a donné un
magnifique modèle de labeur et de persévérance, et pour tout son amour et son
dévouement

Mes adorables sœurs : Hania, et Zahra pour leur soutien moral et leurs
sacrifices tout au long de ma formation et surtout ma petite Lina

Ma chère cousine latifa et Ma tante pour ses encouragements indéfectible

Tous mes amis et spécialement : Amani, Toufik et Oussama, ...et tous ceux qui
me sont chers et que j'ai omis de citer.

J'espère qu'ils trouveront dans ce travail toute ma reconnaissance et tout mon
amour.

Sommaire :

Liste des abréviations.....	6
Liste des Schémas :.....	7
Listes des figures :.....	9
Liste des tableaux :.....	10
Introduction.....	1
Chapitre 1.....	3
1.1. Conversion du glycérol :.....	4
1.1.1. Introduction :.....	4
1.1.2. Conversion du glycérol par Estérification:.....	7
1.1.3. Conversion du glycérol par Ethérification:.....	8
1.1.4. Conversion du glycerol par Oxydation:.....	9
1.1.5. Conversion du glycérol aux propanediols :.....	11
1.2. Conversion du glycérol par Acétalisation :.....	12
Chapitre 2.....	18
2. Etude bibliographique sur les argiles :.....	19
2.1. Généralité et classification :.....	19
2.1.1. Définition :.....	19
2.1.2. Structure des minéraux argileux :.....	22
2.1.3. Présentation et structure d'argile de type smectite :.....	26
2.1.4. Structure d'argile de type L'illite :.....	27
2.2. Propriétés physicochimiques et caractéristiques des argiles :.....	28
2.2.1. Surface spécifique :.....	28
2.2.2. Capacité d'échange cationique(CEC) :.....	29
2.2.3. Propriétés acido-basiques des sites réactionnels :.....	29
2.2.4. Degré d'hydratation :.....	30
2.3. Domaines d'application des argiles :.....	30
2.4. Valorisation des argiles par modification :.....	31
2.5. Activation acide des argiles :.....	31
2.6. Application de l'argile dans la synthèse organique :.....	36
2.7. Quelques applications de l'argile de Maghnia dans la synthèse organique :.....	39
2.7.1. Conversion du toluène au xylène :.....	39
2.7.2. Cyclopropanation avec les alcènes fonctionnalisés :.....	40
2.7.3. Synthèse d'oxazolines utilisant les nitriles aliphatiques :.....	40

2.8. Quelques applications de l'argile de Maghnia chimie de polymère :.....	41
2.8.1. Synthèse de macromonomères de poly (2-méthyl-2-oxazoline) -allyle par une argile échangée à l'acide comme éco-catalyseur :	41
2.8.2. Polymérisation d'ouverture de THF Catalysé par Maghnite-H :.....	41
2.8.3. Méthacrylate de méthyle et alpha-méthylstyrène : synthèse de copolymères bloquants à utiliser dans Applications biomédicales potentielles Catalysé par Maghnite (MMT algérien) : ...	42
Conclusion.....	43
Chapitre 3.....	44
3.1 . Procédure de la préparation de l'argile activée par l'acide :	45
3.1.1. Traitement de l'argile brute:	45
3.1.2. Préparation de l'argile activée à l'acide:	45
3.2.Caractérisation des argiles ALC et AL1:.....	46
3.3.Conversion du glycérol :	47
3.3.1.Conversion de glycérol avec l'acétone :	47
3.3.2.Conversion de glycérol avec le benzaldéhyde :	47
3.4. Résultats et discussions :	50
3.4.1. Caractérisation des argiles ALC et AL1 :	50
3.4.2. Conversion du glycérol :	53
3.4.2.1. Conversion de glycérol avec l'acétone :	53
3.4.2.2. Conversion de glycérol avec le benzaldéhyde :	54
Conclusion Générale.....	57

Liste des abréviations

AL1 Argile local de Maghnia activée à l'acide chlorhydrique 0.5 M durant 2 heures.

ALC Argile local de Maghnia purifiée non activée.

RMN La résonance magnétique nucléaire.

DRX Diffraction des rayons X.

XRF La spectrométrie de fluorescence des rayons X.

BET Brunauer, Emmett et Tellet.

IR Infrarouge.

CEC Capacité d'échange cationique.

pH Le potentiel hydrogène.

GTBE Ether tertibutyl de glycérol.

Mt millions de tonne.

MO micro-onde.

AMS Alpha méthyl styrène.

MMA Méthacrylate de méthyle.

Na⁺ MMT La montmorillonite sodique.

THF tétra hydro furane.

Liste des Schémas :

Schéma1: Synthèse de glycérol à partir de graisses et d'huiles	04
Schéma2: Synthèses catalytiques sélectives de monoglycérides (PS = polystyrène réticulé)	07
Schéma3: Synthèses du carbonate de glycérol	07
Schéma4: Synthèse d'oligoglycérols par déshydratation intermoléculaire d'unités de glycérol.....	08
Schéma5 : Synthèse de monoesters de diglycérol.....	08
Schéma6 : Produits d'oxydation de glycerol.....	10
Schéma7 : Conversion par étapes du glycérol en propanediols.....	11
Schéma8 : Conversion du glycérol avec les carbonyles.....	11
Schéma9: Réaction d'acétalisation du glycérol avec benzaldéhyde.....	13
Schéma10: Addition de l'allylsilanes avec l'alcène aromatique et aliphatique.....	31
Schéma11: Réaction de réarrangement pinacolique.....	31
Schéma12: Réaction de trans-estérification catalysée par l'argile pontée.....	32
Schéma13: Synthèse de quinoléines en présence de montmorillonite K10.....	32
Schéma14: Synthèse de l'imine catalysée par l'argile et réalisée sous microonde.....	32
Schéma15: Addition de l'aniline sur le cinnamaldéhyde.....	33
Schéma16: réaction de dismutation du toluène.....	33

Schéma17: cyclopropanation catalysée par l'argile de Maghnia modifié sous micro-onde.....	34
Schéma18: Synthèse d'oxazole catalysée par l'argile de Maghnia modifié sous micro-onde.....	34
Schéma19: Synthèse de macromonomères PMOX-Allyle dans CH ₃ CN par Mag-H + catalyseur...	35
Schéma20: Polymérisation de THF en utilisant de la magnite H ⁺	35
Schéma21: réactionnel de la copolymérisation AMS et MMA.....	35
Schéma22: Réaction de la conversion de glycérol avec l'acétone.....	45
Schéma23: Réaction d'acétalisation de glycérol avec benzaldéhyde catalysée par argile algérienne activée à l'acide AL1	46

Listes des figures :

Figure1 : Structure d'une couche tétraédrique.....	18
Figure2 : Structure d'une couche Octaédrique.....	19
Figure3 : Structure de la smectite.....	23
Figure4: Spectres infrarouges de l'ALC de l'argile non activée et de l'argile activée par l'acide AL1.....	42
Figure5: Diffractogrammes aux rayons X des argiles ALC et AL1.....	43
Figure6: Spectre RMN de brute de la réaction d'acétalisation glycérol avec l'acéton.....	45
Figure7: Spectre RMN 1H de base de réaction d'acétalisation benzaldehyde-glycérol.....	46
Figure8: Portion choisie des spectres RMN 1H des produits de réaction d'acétalisation benzaldéhyde-glycérol qui indique clairement la formation des cycles acétals à cinq et six chaînons.....	47

Liste des tableaux :

Tableau1 : comparaison entre les catalyseurs monométalliques et bimétalliques dans l'oxydation du glycérol.....	09
Tableau2: Activité catalytique de l'Al-SBA-15 dans l'acétalisation du glycérol avec le benzaldéhyde.....	13
Tableau3: Réaction assistée par micro-ondes de glycérol avec différents substrats d'aldéhydes et cycliques cétones à 600 W, temps de réaction $t = 15$ min ; $T = 140$ ° C (aldéhyde / Cétone: Gly = 1: 2).....	14
Tableau4: Schéma simplifié montrant la classification des principaux groupes de minéraux Argileux et de leurs espèces (Jasmond et Lagaly, 1992).....	19
Tableau5: Classification des argiles en fonction de la charge du feuillet.....	24
Tableau6: changement de PH après chaque lavage du matériau AL1.....	38
Tableau7: Caractéristiques physico-chimiques et minéralogiques des ALC et AL1.....	44

Introduction

Les exigences économiques et environnementales mondiales, le réchauffement climatique et la pollution. Motiver les chercheurs du monde entier a cherché des ressources énergétiques durables avec un minimum de pollution.

Dans ce travail on présente une investigation sur deux plans;

- Valorisation l'activité catalytique d'un matériau élaborés à partir d'argiles locales, l'argile de Maghnia activée à l'acide.
- Conversion du glycérol un produit abondant par acétalisation en produits à large application dans plusieurs domaines, spécialement les bio-carburants.

Ce travail est scindé en trois Chapitres

- Chapitre 1 ; consacré aux rappels bibliographiques concernant la conversion du glycérol et la réaction d'acétalisation.
- Chapitre 2 ; présente des rappels bibliographiques sur les argiles et leurs utilisations dans le domaine de la synthèse organique.
- Chapitre 3 ; consacré au travail réalisé
 - Préparation du matériau à base de l'argile de Maghnia
 - Réalisation des réactions de conversion de glycérol avec l'acétone et le benzaldéhyde.
 - Caractérisation des matériaux préparés

-Identification des produits d'acétalisation par RMN (proton et carbone
13)

Chapitre 1

Etude bibliographique sur la
conversion du glycérol

1.1. Conversion du glycérol :

1.1.1. Introduction :

Le glycérol (propan-1,2,3-triol) est un produit chimique bien connu pour plus de deux siècles. Il a été découvert en 1783 par le Chimiste suédois Carl Wilhelm Scheele lors du traitement naturel huiles avec des matériaux alcalins. Il a remarqué la formation d'un liquide qu'il goûtait, trouvant une saveur très sucrée. Il a publié ses résultats de la recherche sous le titre " Expérimentation d'un sucre provenant d'huiles et de graisses pressées ». Cependant, la découverte de " Scheele's sweet " n'a eu aucun impact supplémentaire sur recherche scientifique ou usage industriel depuis longtemps. Le nom " glycérol " a été donné en 1811 par le chimiste Michel Eugene Chevreul, qui a déduit ce nom du grec mot " glykos " (= doux). En 1866, la première utilisation technique du glycérol était la production du trinitrate de glycérol, le soi-disant nitro glycérol. La dynamite se forme lorsque le nitroglycéride est adsorbé la terre de diatomées, qui peut être utilisée comme explosif, par exemple, pour la construction des tunnels, des canaux ou des voies ferrées et les routes. Juste pour la construction du canal de Panama (commencé en 1879) 30 000 tonnes de dynamite ont été appliquées. À la fin du XIXe siècle, le traitement de la nature les huiles et les graisses et donc la production de glycérol a augmenté continuellement. De nos jours, la production de glycérol à partir de graisses et d'huiles est réalisée par saponification donnant du glycérol et des savons schéma 1 ($Y=ONa$) Par hydrolyse donnant du glycérol et du gras acides schéma 1 ($Y=OH$) Ou par trans estérification avec méthanol donnant du glycérol et des esters méthyliques d'acides gras schéma 1 ($Y=OCH_3$).

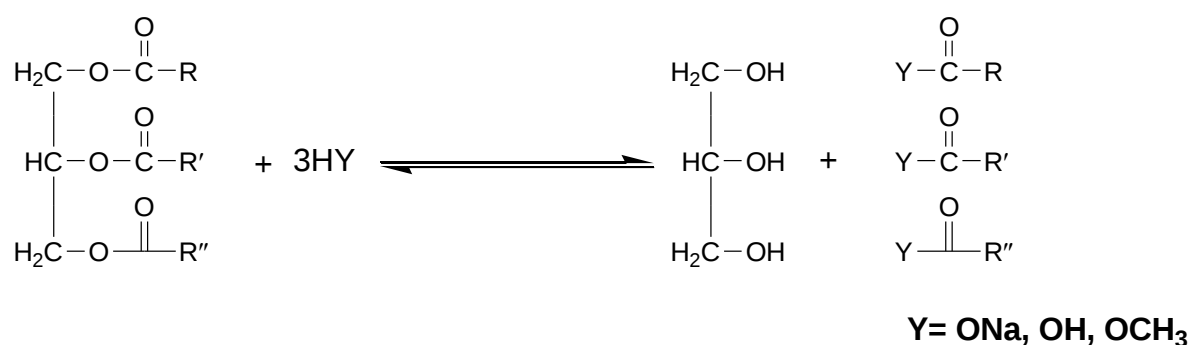


Schéma1 : Synthèse de glycérol à partir de graisses et d'huiles

La production commerciale de graisses et d'huiles a augmenté rapidement au cours du siècle dernier, en particulier dans les trois dernières décennies. Considérant que, en 1970, la production totale de graisses et d'huiles était seulement dans la gamme de 40 millions de tonnes (Mt), cette valeur grimpée à environ 144 Mt en 2005. Une nouvelle augmentation considérable On peut prévoir environ 200 Mt pour l'année 2015. Cependant, il faut souligner que seule une petite partie de ce matériel est convertie dans l'industrie chimique: environ 81% du la production mondiale de pétrole est utilisée pour l'industrie alimentaire, 14% dans l'industrie chimique et 7% pour l'alimentation animale. Aujourd'hui plus que 20 Mt/an des graisses et d'huiles sont traitées chimiquement, produisant de grandes quantités de glycérol.

Une nouvelle tendance a chevauché avec cette production croissante d'huiles et de graisses naturelles: depuis plusieurs années, les huiles renouvelables ont également été utilisées pour des applications énergétiques. La dite «Biodiesel» a été mis en œuvre comme carburants automobiles dans le États-Unis et en Europe. Le biodiesel est un terme populaire pour le gras les esters méthyliques d'acide formés selon le schéma 1-1, par exemple de la transestérification de l'huile de colza avec du méthanol. La production de biodiesel dans l'UE a été estimée à environ 6 Mt en 2006 et devrait

atteindre environ 12 Mt en 2010. Ces tendances influencent remarquablement le marché du glycérol. Avant de commencer la production de biodiesel, le glycérol européen marché était de l'ordre de 250 000 à 400 000 t/an. Maintenant, du glycérol supplémentaire issu de la production de biodiesel a inondé le marché. Une tonne de biodiesel rapporte environ 110 kg de glycérol brut ou environ 100 kg de glycérol pur. Par conséquent, en 2010, environ 1,2 Mt de glycérol ont été sur le marché européen.

De toute évidence, la question se pose de savoir comment ce glycérol supplémentaire peut être utilisé à bon escient.

Bien qu'il y a déjà un grand nombre d'applications courantes de glycérol; par exemple, le glycérol est utilisé dans pharmaceutiques, cosmétiques (soins capillaires et de la peau), savons et dentifrices.¹

Aussi l'utilisation directe du glycérol comme édulcorant dans les bonbons et les gâteaux et comme agent mouillant dans le tabac sont répandus. Certaines utilisations potentielles du glycérol comprennent la synthèse de l'acroléine, éthanol, et épichlorhydrine, production d'acide citrique et lactique, en tant que composants dans les agents antigels et les savons, additifs dans les carburants, la fonctionnalisation chimique du glycérol est également réalisée dans l'industrie, en particulier la synthèse de certains esters, polyéthers et résines alkydes².

¹ A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski, F. Lindner. *Green Chem.* 10, (2008), 13-30.

² T. Werpy and G. Petersen, *Top Value Added Chemicals From Biomass*, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, TN, USA, 2004.

Le glycérol formel peut être utilisé comme désinfectant ou solvant pour la médecine ou les cosmétiques applications^{3,4}.

Malgré toutes ces applications, le glycérol reste un sous-produit majeur de la synthèse du biodiesel conduisant avec une forte accumulation de glycérol brut. Cela nécessite la conversion du glycérol brut en produits de valeur. Les différentes procédures de réaction pour la conversion du glycérol aux produits chimiques à valeur ajoutée littérature comprennent l'oxydation, la transestérification, la déshydratation, hydrogénolyse, pyrolyse, étherification, estérification, acétalisation et polymérisation par des processus catalytiques⁵.

1.1.2. Conversion du glycérol par Estérification:

Dans cette section, nous examinerons les mono-, di- et triesters de glycérol avec des acides carboxyliques ainsi que ester de glycérol avec de l'acide carbonique, le carbonate de glycérol.

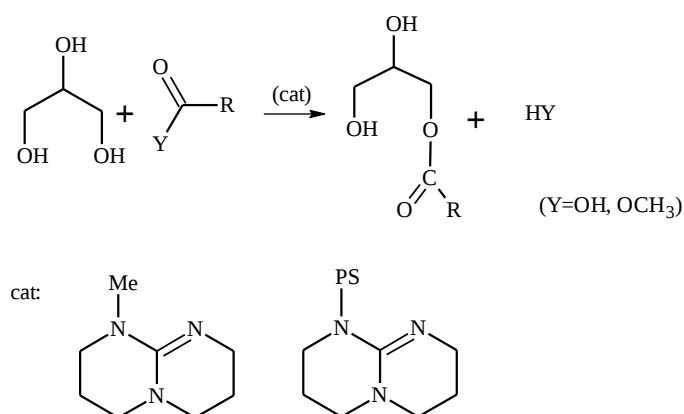


Schéma2: Synthèses catalytiques sélectives de monoglycérides (PS = polystyrène réticulé).

³ P. Sari, M. Razzak and I. G. Tucker, *Pharm. Dev. Technol.*, 2004, 9, 97–106.

⁴ Global Cosmetic Ind., 2001, 169, 16.

⁵ C. H. Zhou, J. N. Beltramini, Y. X. Fan and G. Q. Lu, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, 37, 527–549.

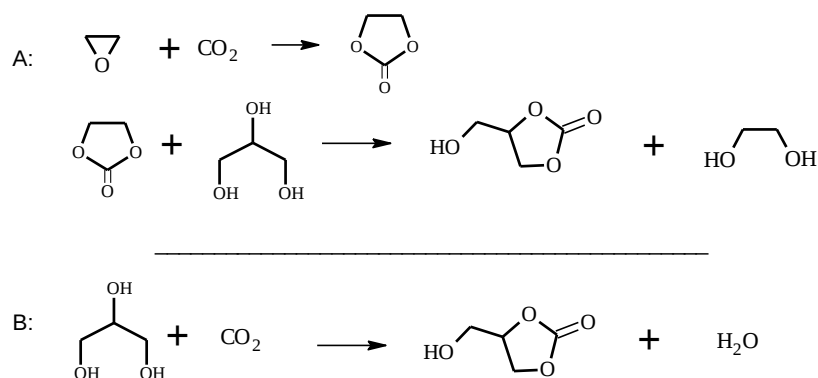


Schéma3 : Synthèses du carbonate de glycérol⁶.

1.1.3. Conversion du glycérol par Ethérification:

Ethérification du glycérol le transforme aux types des produits suivants:

- Oligomères de glycérol dans lesquels les unités de glycérol sont reliées entre eux par des liaisons éther linéaire ou cyclique composés. Quand un nombre plus élevé de molécules de glycérol est liés ensemble ces composés sont également appelés polyglycérols. Les oligoglycérols ainsi que leurs esters ont déjà trouvé des applications techniques importantes.
- Ethers alkyliques du glycérol, comme le glycérol les éthers tertibutyliques.
- Ethers alcényliques du glycérol, par exemple les télomères de glycérol avec du butadiène.

⁶ Arno Behr, Jens Eilting, Ken Irawadi, Julia Leschinski and Falk Lindner-*Green Chem.*, 2008, 10, 13–30

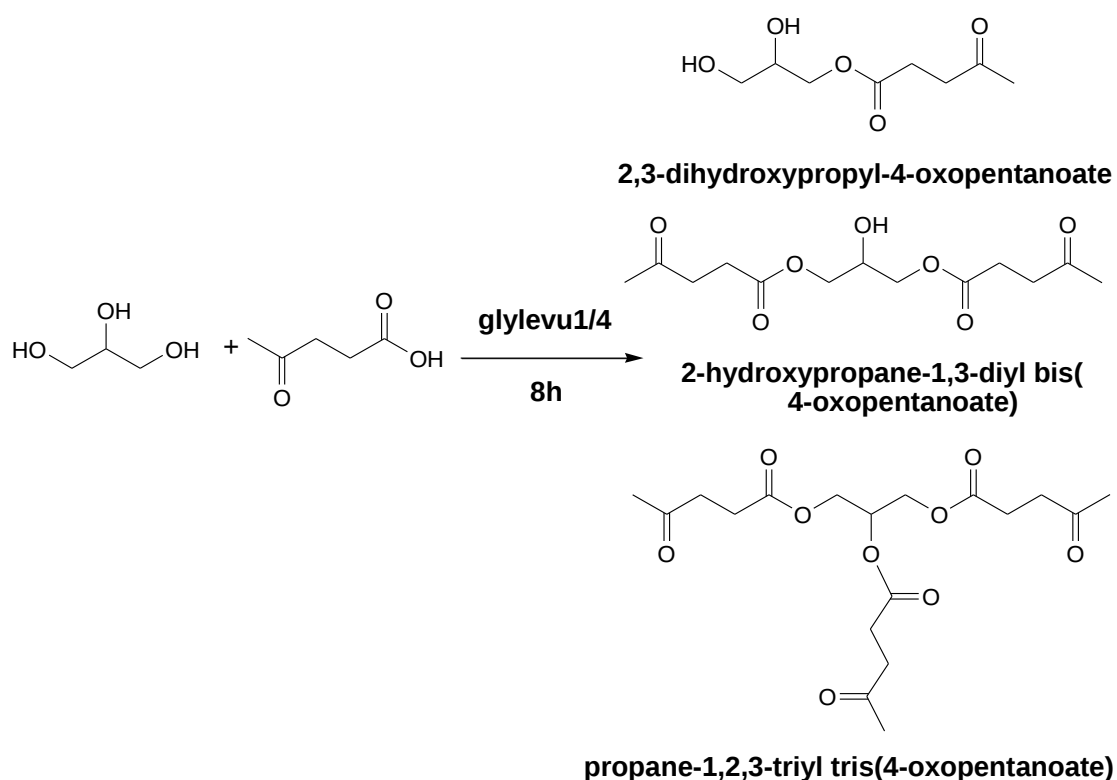


Schéma4: Synthèse d'oligoglycérols par déshydratation intermoléculaire d'unités de glycérol

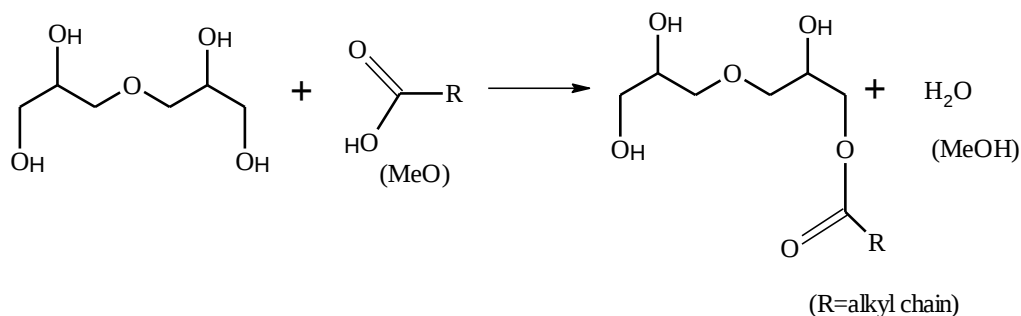


Schéma5 : Synthèse de monoesters de diglycérol

1.1.4. Conversion du glycerol par Oxydation:

L'oxydation du glycerol est une voie complexe de réactions secondaires pouvant conduire à un grand nombre de produits (schéma6). Cependant, jusqu'à présent, ils

sont produits par des processus coûteux et donc leur utilisation sur une échelle industrielle est encore faible. Parmi les travaux réalisés dans l'oxydation du glycérol ;

-la dihydroxyacétone (DHA), peut être faite par un processus de fermentation, par exemple via le micro-organisme *Gluconobacter oxydans* dans un réacteur discontinu alimenté⁷.

-l'utilisation des métaux platine, palladium et l'or sous la forme monométallique et bimétallique comme le résume le tableau :

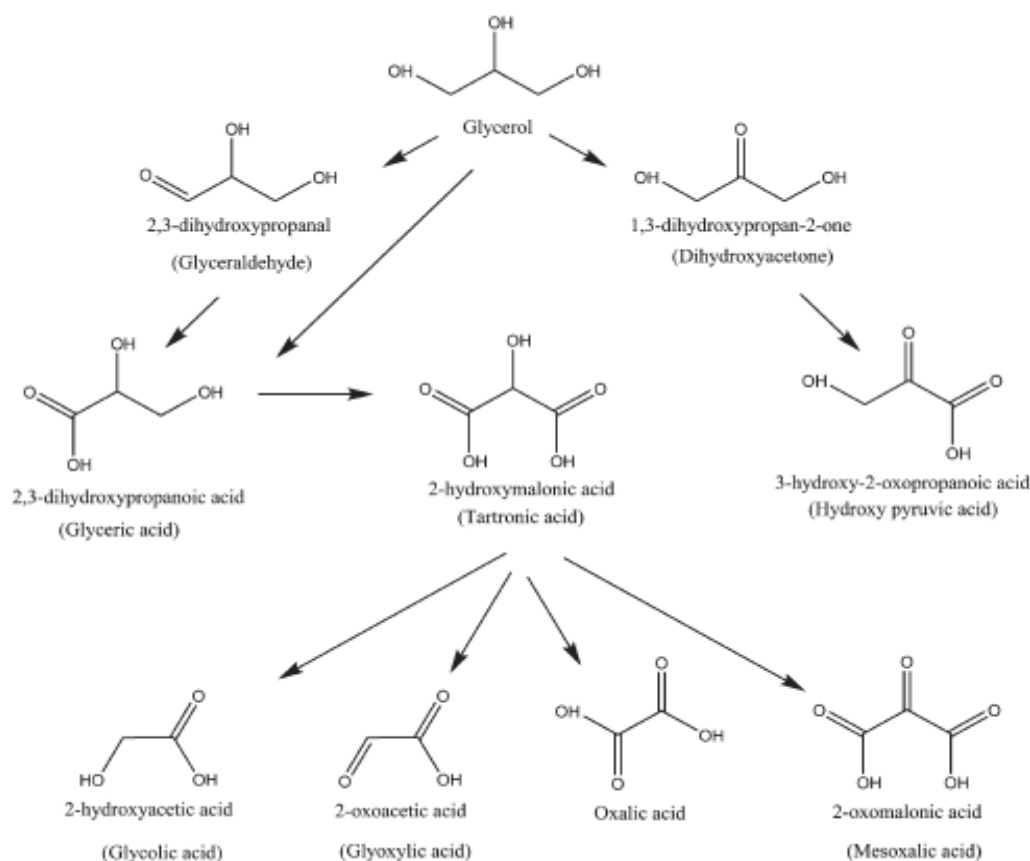
Tableau 1 : comparaison entre les catalyseurs monométalliques et bimétalliques dans l'oxydation du glycérol⁸

Catalyst	Conversion (%)	Selectivity (%)				TOF/ h ⁻¹ ^a
		Glyceric acid	Glycolic acid	Oxalic acid	Tartronic acid	
Pt/C	50	42	31	8	6	532
Pd/C	50	81	3	0	14	1151
	100	21	27	12	39	ns
Au/C	50	65	12	10	9	1090
	100	45	24	19	10	ns
Au-Pt/C	50	72	18	1	8	1987
	100	31	35	5	28	ns
Au-Pd/C	50	77	5	0	18	1775
	100	49	25	2	25	ns

^a Calculation of TOF/h⁻¹ after 0.25 h of reaction. TOF members were calculated on the basis of total loading of metals. ^b ns = not specified.

⁷ D. Hekmat, R. Bauer and V. Neff, *Process Biochem.*, 2007, 42, 71–76.

⁸ C. L. Bianchi, P. Canton, N. Dimitratos, F. Porta and L. Prati, *Catal. Today*, 2005, 102–103, 203–212.



Schéma 6: Produits d'oxydation de glyc  rol⁶

1.1.5. Conversion du glycérol aux propanediols :

Le glycérol peut être converti en 1,2-propanediol et en 1,3- propanediol, qui sont des produits finaux utiles, mais aussi précieux composés de départ pour la production de polymères. Le monde la consommation de propylène glycols en 2003 était de 1,2 million tonnes métriques, les plus gros producteurs étant Dow et Lyondell avec respectivement 35% et 25% de la production mondiale⁹. Le 1,3-propanediol est un diol important dans la production de polyesters, polycarbonates et polyuréthanes. Trois exemples des applications à grande échelle du 1,3-propanediol sont SORONA et HYTREL fabriqué par Dupont et CORTERRA, commerce marque de Shell. Alors que

⁹ [Http://www.sriconsulting.com](http://www.sriconsulting.com), 2007.

le 1,3-propanediol est principalement utilisé comme matière de départ pour les polymères, le 1,2-propanediol est souvent utilisé sans autre modification par ex. comme additif dans les produits de nutrition, solvant pour colorants et arômes, agent mouillant dans les tabacs, additif en cosmétique, en tant que composant de rupture ou de fluides hydrauliques, lubrifiants ou agent antigel. En outre, il peut être utilisé comme matière première pour les solvants, les émulsifiants et les plastifiants.

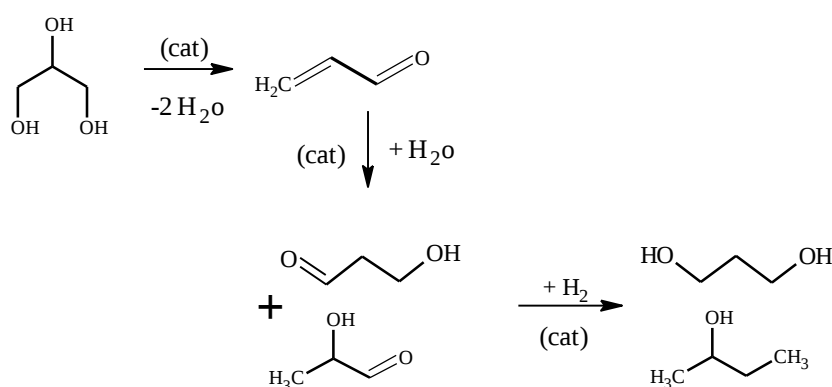


Schéma 7 : Conversion par étapes du glycérol en propanediols⁶

Parmi ceux-ci, l'acétalisation du glycérol est reconnue comme le processus le plus important pour la synthèse de produits chimiques verts et commercialement importants du glycérol.

1.2. Conversion du glycérol par Acétalisation :

La réaction d'acétalisation est également bien connue comme procédure de synthèse pour la protection des groupes carbonyles dans la synthèse chimique à plusieurs étapes.

Dans la réaction d'acétalisation, les composés cycliques à cinq chaînons nommés les dioxolanes et des composés à six chaînons nommés les dioxanes sont généralement formés (Schéma 8).

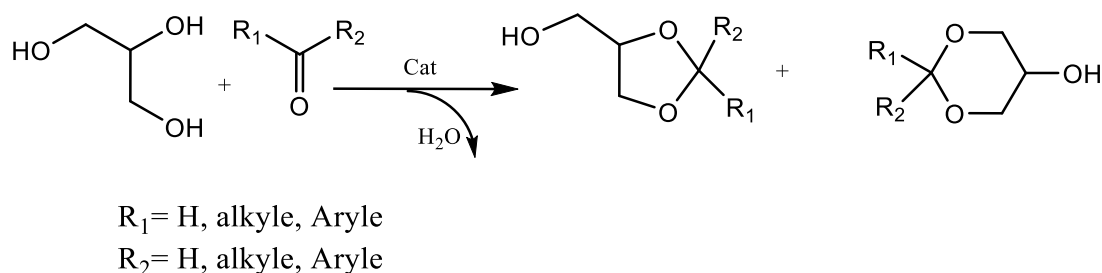


Schéma 8 : Conversion du glycérol avec les carbonyles

La production d'acétals cycliques réalisée par l'acétalisation du glycérol a été étudiée avec divers systèmes catalytiques acides tels que H_2SO_4 , AlCl_3 , FeCl_3 , ZnCl_2 et HCl dans un milieu homogène. Toutefois, les usages de ces catalyseurs acides sont toxiques, corrosifs et difficiles de les éliminer du milieu réactionnel^{10,11}

Pour des raisons économiques et écologiques, les chimistes organiciens se sont confrontés à une obligation croissante d'optimiser leurs méthodes de synthèse afin d'avoir le produit désiré avec un rendement élevé et une sélectivité importante par un processus efficace et acceptable pour l'environnement. Ainsi, les défis consistaient à remplacer les acides minéraux par des catalyseurs solides comme; silicotungstates sur MCM-41, K10, oxydes métalliques supportés, hétéropolyacides, zéolites, montmorillonite, Amberlyst-15, mésoporeux $\text{MoO}_3 / \text{SiO}_2$, SBA-15, zircone sulfatée, Zr-SBA-16, les résines échangeuses d'ions, les acides solides nanocristallins à base de SnO_2 , triflate d'aluminium greffé MCM-41, dérivés organo iridium, Hf-TUD-1, Zr-TUD-1, Sn-MCM-41, USY-2, Mo et SnO_2 promu par W, mousses cellulaires mésoporeuses (MCF) modifiées par le niobium ou le tantale, liquides ioniques acides, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ oxydes mixtes et Ni-Zr supportés sur mésoporeux activés le carbone a été

¹⁰ G. Cherkasov, S. A. Timonin, G. F. Yakovleva, L. Shutikova, A. S. Mikhailova and L. D. Shapiro, *Chem. Abstr.*, 1987, 337.

¹¹ R. P. Radheshyam, S. V. Jadhav and H. C. Bajaj, *Chem. Eng. J.*, 2014, 235, 61–66.

utilisé comme catalyseurs hétérogènes^{12,13} nécessite généralement la présence d'acide de Lewis ou de Bronsted¹⁴, qui sont non polluants pour l'environnement et plus facile à séparer.

La sélectivité varie du dioxane au dioxolane (d'un cycle à 6 chaînons à un cycle à 5 chaînons) dans l'acétalisation du glycérol avec les aldéhydes et les cétones comme exemples les tableaux 2 et 4 résument, la conversion du glycérol et la sélectivité des produits d'après les résultats de la littérature^{15,16,17,18}.

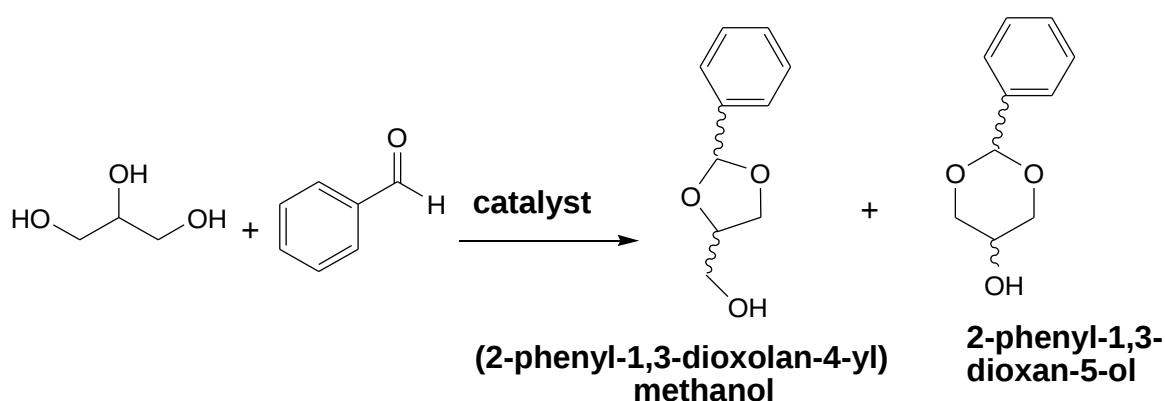


Schéma 9 : Réaction d'acétalisation du glycérol avec benzaldéhyde

¹² S. B. Umbarkar, T. V. Kotbagi, A. V. Biradar, R. Pasricha, J. Chanale, M. K. Dongare, A. S. Mamede, C. Lancelot and E. Payen, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2009, 310, 150–158.

¹³ M. Barbasiewicz and M. Makosza, *Org. Lett.*, 2006, 8, 3745–3748

¹⁴ S. Mnasri, N. Besbes, N. Frini-Srasra, E. Srasra, *C.R.Chim*, 2012, 15, 437–443.

¹⁵ A. Yopez, A. Pineda, A. Garcia, A. A. Romero and R. Luque, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15, 12165–12172.

¹⁶ Maximov, A.L. Nekhaev, A.I. & Ramazanov, D.N. *Petroleum Chemistry*, (2015). 55: 3–24.

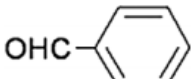
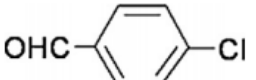
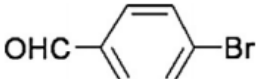
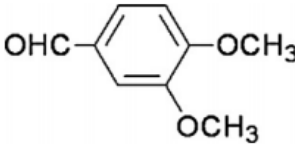
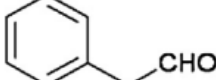
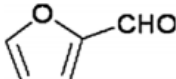
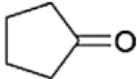
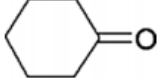
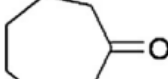
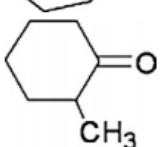
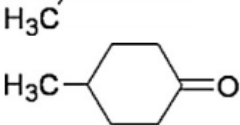
¹⁷ C. Gonzalez-Arellano, R. A. D. Arancon, R. Luque. *Green Chemistry*, 2014, 16(12) 899–907.

Tableau 2 : Activité catalytique de l'Al-SBA-15 dans l'acétalisation du glycérol avec le benzaldéhyde

Entrée	Catalyseur	La masse de catalyseur (g)	Sélectivité (dioxolane /dioxane)	Conversion (%)
1	Al-SBA-15	0.05	83/17	72
2	Al-SBA-15	0.1	83/17	82

Les Conditions de réaction: 1 mmol de glycérol, 1 mmol de benzaldéhyde, sans solvant, 100 ° C, 8 h

Tableau 3 : Réaction assistée par micro-ondes de glycérol avec différents substrats d'aldéhydes et cycliques cétones à 600 W, t = 15 min. T = 140 °C (aldéhyde / Cétone: Gly = 1: 2)¹⁹

Entry	Substrate	Conversion (%)	Selectivity 5-M (%) ^a	Selectivity 6-M (%) ^b
1		95	56	44
2		59	65	35
3		70	55	45
4		84	54	46
5		83	53	47
6		96	53	47
7		98	60	40
8		75	45	55
9		68	96	04
10		90	98	02
11		77	99	01
12		60	22	78
13		65	48	52
14		79	46	54

¹⁹ R. P. Radheshyam, S. V. Jadhav and H. C. Bajaj, *Chem. Eng. J.*, 2014, 235, 61–66

L'acétalisation du glycérol avec de l'acétone est un autre processus de valorisation du glycérol pour produire sélectivement du solketal (2,2-diméthyle-1,3-dioxolane-5-méthanol)^{20,21}.

²⁰ Mota, C.J.A. da Silva, C.X.A. Rosenbach, N. Costa, J.J. & da Silva, F. (2010). *Energy Fuels*, 24: 2733–2736.

²¹ J. Deustch, A. Martin and H. Lieske, *J. Catal.*, 2007, 245, 428–435

Chapitre 2

Etude bibliographique sur les argiles

2. Etude bibliographique sur les argiles :

2.1. Généralité et classification :

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur ces surfaces et surtout l'échangeabilité de cations inter foliaires. Les cations inter foliaires ou cations compensateurs sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement et de la plasticité de l'argile²².

Le terme « argiles » définit un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($<2\mu\text{m}$)²³. Les argiles sont des nanoparticules avec des structures en couches qui leur confèrent une grande surface spécifique. Ces matériaux naturels peuvent être regroupés selon leur composition chimique et leur structure cristalline en familles dont les plus importantes sont : la kaolinite, l'illite et la smectite. Parmi ces trois groupes, les smectites possèdent la plus haute capacité d'adsorption²⁴.

2.1.1. Définition :

Dans l'industrie, les minéraux argileux sont souvent utilisés comme catalyseurs, support de catalyseurs ou comme matière première dans les usines de fabrication de catalyseurs. Dans la nature, ces minéraux sont d'importants composants des sols. L'argile est une matière première utilisée depuis la plus haute antiquité. En effet, grâce

²² F.Bergaya, B.K.G.Theng, G.Lagaly, *Develop.ClaySci*, 2006, 1, 261-265.

²³ B.Tyagi, Chintan D. Chudasama, Raksh V. Jasra, *Spectrochimica Acta Part*, 2006, 64, 271-275

²⁴ G. Nagendrappa, *Appl. Clay Sci*, 2011, 53, 106-138

à sa plasticité, elle permettait de fabriquer aussi bien les récipients nécessaires à la vie quotidienne que la statuette du sorcier. Le mot est cependant plus récent ; il vient du grec *argilos* dérivé d'*Argos* qui veut dire blanc ou du latin *argilla* ; il semble que ce soit la couleur du matériau utilisé en céramique qui ait conduit les anciens à lui donner ce nom. On sait, depuis très longtemps que humide, l'argile est plastique et que sèche, elle reste douce au toucher. Elle montre une certaine cohésion et happe à la langue, ce qui traduit son affinité pour l'eau. Les spécialistes des diverses techniques utilisant les matériaux argileux ont tenté de les caractériser par leur comportement au feu pour les céramistes, par leurs propriétés absorbantes et en particulier décolorantes pour les drapiers, et enfin par la dimension de leurs particules constitutive. Pour l'ensemble de ces spécialistes, l'argile est un matériau, une matière première et le mot s'applique soit aux roches qui présentent les propriétés qui les intéressent soit à la fraction granulométrique responsable de ces propriétés. Les argiles sont des phyllosilicates bidimensionnels, de taille inférieure à 2 μ m. L'argile est constituée d'un empilement hexagonal compact d'oxygène faisant apparaître des sites tétraédriques (figure 1) dont le centre est occupé par du silicium et des sites octaédriques (figure 2) généralement occupés par de l'aluminium, du magnésium ou du fer.

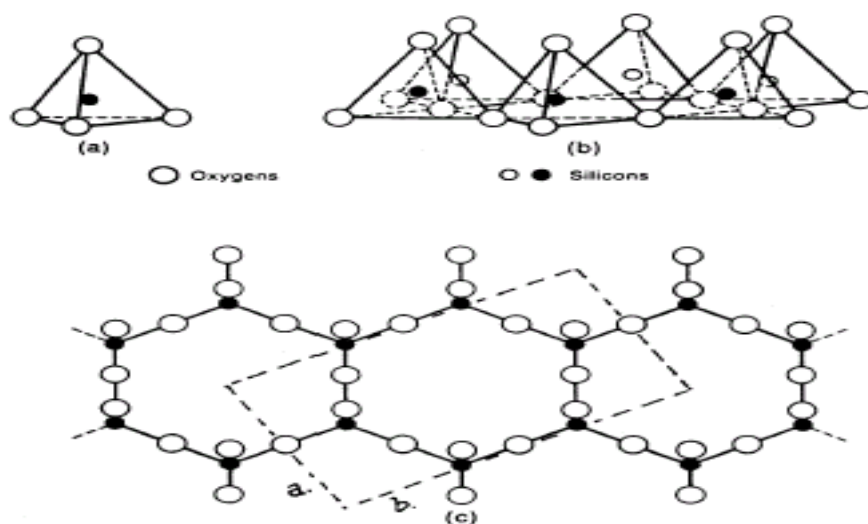


Figure 1 : Structure d'une couche tétraédrique.

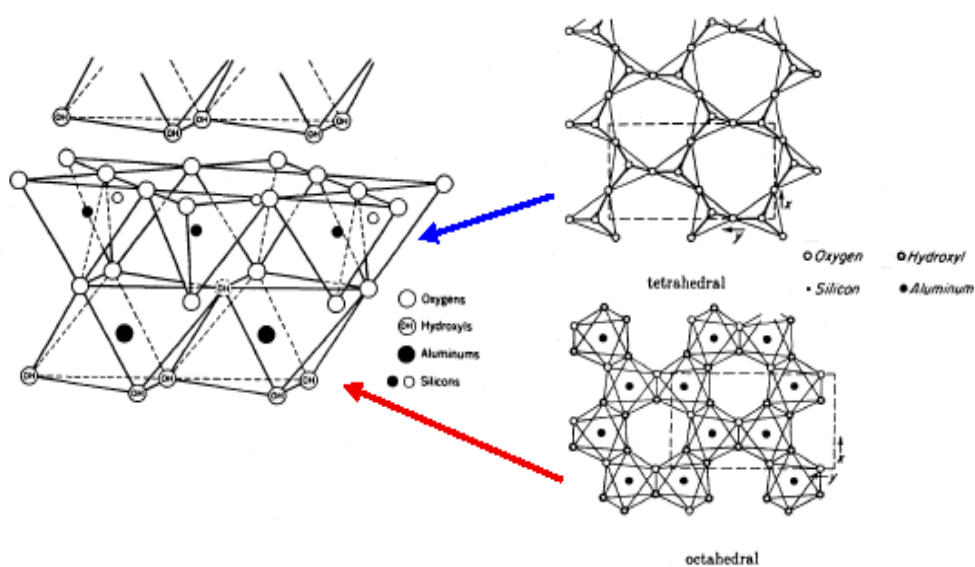


Figure 2 : Structure d'une couche Octaédrique

Tableau4: la classification des principaux groupes de minéraux Argileux et de leurs espèces (Jasmund et Lagaly, 1992).

Groupe de minéraux argileux	Espèce Minérale	Structure T= Couche de tétraèdres O= Couche d'octaèdres
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T-O T-O
Smectites	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite	Minéraux à 3 couches T-O-T T-O-T ↑
Illites Vermiculites Micas	Illite Vermiculite Muscovite Biotite	H ₂ O, cations
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches T-O-T-O T-O-T-O
Sepiolites palygorskites	Sepiolite (écume de mer) Attapulgit	Minéraux en lattes T-O-T T-O-T T-O-T T-O-T

2.1.2. Structure des minéraux argileux :

Comme leur nom l'indique, les phyllosilicates sont formés de particules dont l'unité de base est le feuillet. Ce feuillet est constitué par l'association de couches tétraédriques et octaédriques. Chaque tétraèdre, formé d'un atome de silicium lié à quatre atomes

d'oxygène, est relié à trois autres tétraèdres avoisinants par la mise en commun des trois oxygènes formant sa base. L'association de plusieurs tétraèdres dans le plan forme la couche tétraédrique du feuillet. L'octaèdre est formé par six atomes d'oxygène dont certains peuvent être liés à un atome d'hydrogène, formant ainsi des groupements hydroxyle OH et dont le centre est occupé par un atome d'aluminium, de magnésium ou de fer. L'association octaèdres forme la couche octaédrique du feuillet.

La cohésion des couches octaédriques et tétraédriques met en commun ($4\text{ O}^{2-} + 2\text{OH}$) dans le plan. Les feuillets empilés selon l'axe c, sont liés par des forces de Van der Waals²⁵

En absence d'eau interfoliaire (sauf dans le cas des chlorites où l'espace interfoliaires est occupé par une couche gibbsitique ou brucitique). L'épaisseur est alors de 14Å pour le smectite.

La valeur de la charge interfoliaire par maille ($\text{O}_{20}(\text{OH})_4$) est égale au bilan des substitutions isomorphismes dans le feuillet. En effet les cations des sites octaédriques et tétraédriques peuvent être substitué par d'autres cations de valence plus faible ayant la taille appropriée pour être insérés dans la structure, ainsi Si^{4+} peut être substitué par Al^{3+} , Al^{3+} par Mg^{2+} et Mg^{2+} par Li^+ . Afin de conserver l'électroneutralité de la structure ces charges sont compensées par des cations tels que Na^+ , Ca^{2+} , K^+ ou par des couches octaédriques d'hydroxydes qui se placent en position interfoliaires. Ces cations

²⁵ S. caillere, S.Henin et M.Rautureau, *Minéralogie des argiles*, Masson et Cie 1982.

compensateurs peuvent être échangeables ou non selon leur taille et leur état d'hydratation et la charge des feuillets d'argile.

Une argile dioctaédrique a deux sites octaédriques sur trois occupés par Al^{3+} ou par un autre métal trivalent ; elle est trioctaédrique si tous les sites octaédriques sont occupés par Mg^{2+} ou un autre métal divalent.

L'origine de la charge est prise en considération comme dernier critère suivant qu'elle provient d'une substitution isomorphe dans la couche tétraédrique ou octaédrique.

Dans la nature existent des minéraux argileux formés par la succession de feuillets. Ces argiles interstratifiées peuvent présenter une interstratification régulière simple (Recto rite, Corensite) ou irrégulière où aucune loi ne régit l'alternance des feuillets. Parfois une interstratification existe, avec ségrégation de plusieurs paquets de feuillets parfois eux-mêmes interstratifiés.

L'interstratifié irrégulier utilisé dans notre étude, est une illite-smectite. Le terme illite (assez controversé dans la littérature) caractérisera les minéraux argileux octaédriques de type mica faiblement chargé, à substitution tétraédrique. Les ions compensateurs K^+ entre les feuillets de l'illite se trouvent très proches des points de substitutions, et sont donc solidairement insérés dans l'argile. Ceci explique l'impossibilité de gonflement et la stabilité de l'équidistance des illites.

Cette illite-smectite est considérée comme une bentonite car toute argile dont la partie dominante est la smectite est appelée ainsi²⁶. Les smectites, appelées aussi argiles gonflantes, sont capables de fixer des entités chimiques dans leur espace inter lamellaire et se prêtent facilement au pontage.

Dans ces argiles, les substitutions ioniques confèrent au feuillet une charge négative, cette charge est compensée par des cations qui se trouvent, à l'état hydraté, mobiles entre les plans des feuillets et, par conséquent, en excellente position d'échange. Les ions échangeables sont surtout Ca^{2+} et Na^+ .

Le taux de substitution isomorphique détermine la capacité d'échange cationique (CEC) des smectites. Cette capacité d'échange est en général comprise entre 70 et 130 meq par 100g d'argile calcinée.

La structure des argiles est caractérisée par un empilement de couches appelées feuillets chaque type de phyllosilicates est définie par son unité structurale qui est l'association d'un feuillet et d'un espace interfoliaire. Un feuillet peut être constitué par l'association :

D'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (TO), formant un feuillet de type 1 :1. Les feuillets empilés correspondent à des plans séparés par $7,1\text{\AA}$ cette structure caractérise la famille des Kaolins. Parmi cette famille on cite la « kaolinite » de formule chimique : $2(\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4)$.

²⁶ S.A. Wright, M.Creek, BENTONITE areply. J.GEOL .SOC.AUST, 15, 347 350, 1968.

➤ D'une couche octaédrique entre deux couches tétraédriques (TOT): c'est un feuillet du type 2 :1, dont l'espace inter foliaire est de 10Å, cas des « illites » et des « smectites ».

2.1.3. Présentation et structure d'argile de type smectite :

La smectite est une argile qui se compose de couches empilées d'aluminosilicate. Le tétraèdre de silice (T) (Si^{+4} dans la coordination tétraédrique avec O^{2-}) et l'octaèdre d'alumine (O) (Al^{+3} dans la coordination octaédrique avec O^{2-}) sont reliés (par le partage O^{2-} aux coins et aux bords du polyèdre) de telle manière qu'un feuillet d'alumine octaédrique soit serré entre deux feuillets de silice tétraédriques, de forme T-O-T. Cette famille comprend les argiles naturelles, comme la montmorillonite, l'hectorite et la saponite.

Dans les argiles naturelles de type smectite il y a une substitution partielle de Al^{+3} dans les couches octaédriques par Mg^{2+} et $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, une substitution partielle de Si^{4+} dans les couches tétraédrique par Al^{3+} . En raison de cette substitution, les couches de T-O-T sont chargées négativement et l'espace intercalaire entre les couches de T-O-T est occupé par les cations échangeables comme Na^{+} , K^{+} , Ca^{2+} pour neutraliser la charge²⁷.

²⁷ B.Tyagi, Chintan D. Chudasama, Raksh V. Jasra, *Spectrochimica Acta Part*, 2006, 64, 271-275.

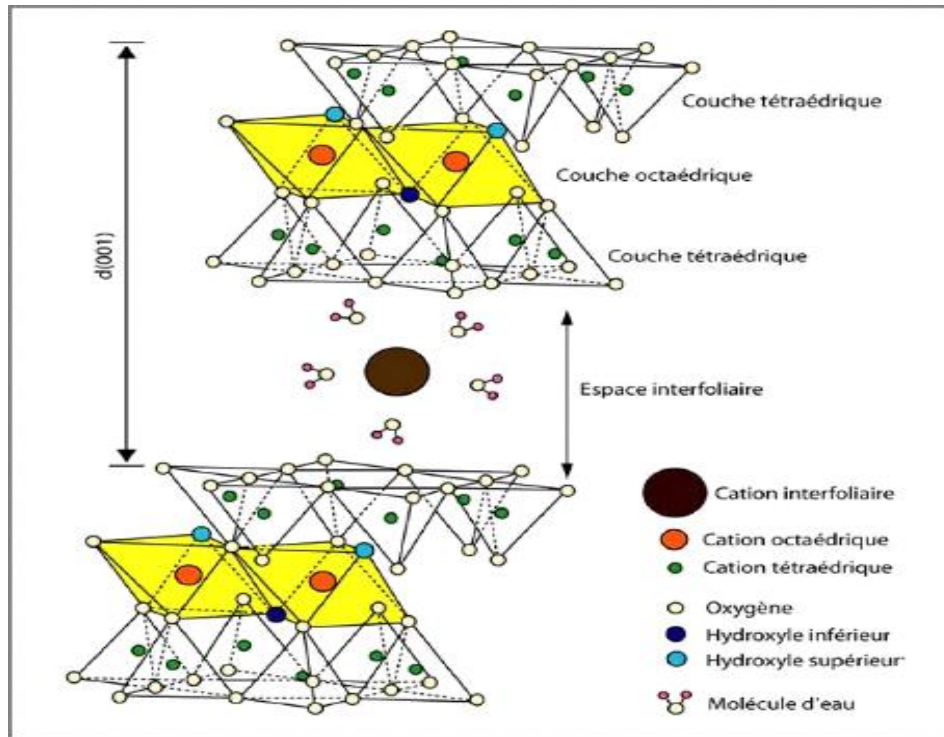


Figure 3 : Structure de la smectite.

2.1.4. Structure d'argile de type L'illite :

C'est une argile non gonflante, dioctaédrique, le cation inter lamellaire étant le potassium, la charge par maille peut varier de 1,8 à 1,2²⁸. Association internationale pour l'étude des argiles), l'épaisseur du feuillet est égale à 10Å⁰, de formule chimique : $(\text{Si}_{4-x}\text{Al}) \text{O}_{10}\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{K}_x$.

La stabilité de ces feuillets est assurée par la présence des cations à l'intérieure de ces cavités, les cavités octaédriques sont occupées par des ions trivalents Al^{3+} ou bivalent Mg alors que les cavités tétraédriques sont logées par des ions Si^{4+} . Ces cations peuvent être substitués par des ions de même valence ou de valence inférieure. Dans ce dernier cas il apparaît un déficit de charge des feuillets de l'argile signalé par

²⁸ A.I.P.E : association internationale pour l'étude des argiles 1986.

le paramètre x dans le tableau 5, pour combler ce déficit de charge des ions compensateurs peuvent se placer dans l'espace interfolié, ces cations peuvent être échangeables ou non.

Tableau 5 : Classification des argiles en fonction de la charge du feuillet

Groupes ou familles	Déficit de charge
Pyrophyllite.....	0
Talc.....	0
Smectites.....	0,2 — 0,6
Vermiculites.....	0,6 — 0,9
Micas.....	1
Micas cassants.....	2
Chlorites.....	Variable

2.2. Propriétés physicochimiques et caractéristiques des argiles :

2.2.1. Surface spécifique :

La taille fine des particules confère aux argiles une surface importante par rapport à leurs volumes. La surface spécifique par rapport à celles de minéraux de même taille mais de forme différente. Le rapport épaisseur/largeur est de l'ordre de 20 pour les argiles. La surface totale comprend la surface externe (comprise entre les particules argileuses) et la surface interne (correspondant à l'espace inter foliaire).

2.2.2. Capacité d'échange cationique(CEC) :

La capacité d'échange cationique d'une argile résulte de la substitution isomorphique des atomes Al^{3+} de la couche octaédrique par des atomes de Mg^{2+} et Fe^{3+} et de la substitution de Si^{4+} par Al^{3+} dans la couche tétraédrique induisant un déficit en charge du feuillet qui est compensé par la présence des cations compensateurs²⁹.

Les liaisons entre les feuillets sont faibles par la présence de molécules d'eau physisorbée et d'eau de constitution, ce qui permet aux cations compensateurs interfoliaires ou superficiels de s'échanger avec les cations des solutions mises en contact avec l'argile. Ces cations sont alors appelés « cations échangeables »³⁰, ce qui confirme alors la capacité d'adsorption de l'argile.

2.2.3. Propriétés acido-basiques des sites réactionnels :

Le caractère acido-basique des argiles est généralement assigné aux groupements superficiels de bordure X-OH (avec X=Al ou Si) et comparé à celui des oxydes minéraux³¹.

On peut distinguer deux types d'acido-basicité :

-acido-basicité au sens de Bronsted : lorsque les sites superficiels X-OH possèdent des propriétés amphotères, ils sont alors susceptibles de capter ou de libérer un proton.

-acido-basicité au sens de Lewis : l'atome X (Si ou Al) de groupement X-OH agit comme un acide de Lewis accepteur des électrons.

²⁹ A.Ruellan, J. Deletang, *Orstorm*, 1997,56, 302-312.

³⁰ J.Mering, *Bull. Cr. Fr. Argiles*, 1978, 14,115-119.

³¹ S.Arfaoui, E. Srasra, N. Frini-Srasra, *Desalination*, 2005, 185, 419-426.

D'après la littérature, les phénomènes d'adsorption ont été principalement attribués aux propriétés acido-basiques des surfaces latérales des particules argileuses.

2.2.4. Degré d'hydratation :

La constitution en feuillet permet l'hydratation des argiles et qui varie d'une famille argileuse à une autre³². Cette eau modifie la dimension de la couche minérale en provoquant son gonflement, on parle dans ce cas d'argiles gonflantes ou « swelling clays ». Le gonflement consiste à une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre. L'intensité du gonflement dépend de la charge du réseau cristallin, de la nature des cations compensateurs, des énergies d'hydratation mises en jeu, de la force ionique du milieu environnant et de la quantité totale d'eau. Les smectites possèdent les meilleures propriétés de gonflement.

2.3. Domaines d'application des argiles :

Grace à leurs caractéristiques physico-chimiques (adsorption et absorption des molécules, composition, taille des particules), les argiles et surtout les smectites ont des applications très utiles dans divers domaines :

- Dans l'industrie pétrolière, notamment dans le domaine de la catalyse³³.
- Les minéraux argileux sont largement utilisés comme agents de blanchiment pour les huiles végétales^{34,35}.
- Dans le forage comme un fluide de forage.

³² F. Ayari, E. Srasra, M. Trabelsi-Ayadi, *Desalination*, 2005, 185, 391-397.

³³ G. A. Mills, J. Holmes, E. B. Cornelius, *J. Phys. Colloid. Chem*, 1950, 54, 1170-1187.

³⁴ E. Srasra, F. Bergaya, H. Van Damme, N. K. Ariguib, *Appl. Clay Sci.*, 1989, 4, 411-421.

³⁵ G. E. Christidis, P. W. Scott, A. C. Dunham, *Appl. Clay Sci.*, 1997, 12, 329-347

-Dans le domaine de la dépollution : la bentonite connaît un vaste champ d'application visant soit la dégradation des composés organiques polluants, soit leur transformation en produits moins nocifs^{36,37}.

2.4. Valorisation des argiles par modification :

En raison de ces avantages importants, en plus de leur compatibilité avec l'environnement et le bon marché, beaucoup d'effort se sont consacrés à la découverte de nouvelles méthodes d'utilisation des argiles dans leurs formes natives et modifiées comme catalyseurs pour diverses réactions organiques.

Plusieurs recherches sont faites pour modifier les propriétés des argiles comme l'acidité, la taille des pores, la surface, la polarité et autres caractéristiques qui régissent leur performance en tant que catalyseurs. La susceptibilité de modification de l'argile réside dans le fait que leurs cations interlamellaires peuvent facilement être remplacés par d'autres cations ou d'autres molécules³⁸.

2.5. Activation acide des argiles :

Avant l'activation acide, l'argile présente une structure régulière mais après attaque acide les couches deviennent désorientées par accumulation de la silice amorphe produite par attaque des couches tétraédriques. Ces propriétés développées suite à l'activation acide sont étudiées par plusieurs auteurs avec différentes argiles.

L'étude de l'activation acide des argiles a montré que l'argile activée présente une Surface spécifique, une porosité et une acidité de surface importante. En effet, lors du

³⁶ Y. H. Shen, *Water Research*, 2002, 36, 1107-1112.

^{37,17} J. Ojiang, C. Cooper, S. Ouki., *Chemosphère*, 2002, 47, 711-716.

³⁸ F.Bergaya, B.K.G.Theng, G.Lagaly, *Develop.ClaySci*, 2006, 1, 261-265.

Traitement acide, le proton de l'acide attaque la structure argileuse et libère les ions Structuraux (Al^{3+} , M^{2+} et Fe^{3+}) de la couche octaédrique. Ceci entraîne l'augmentation substantielle de la surface (échange des cations alcalins et alcalino-terreux par des cations plus acides Al^{3+} , Mg^{2+} et Fe^{3+}).

L'activation acide comprend le traitement de l'argile avec une solution d'acide minéral (HCl , H_2SO_4), dans le but d'augmenter la surface spécifique la porosité et l'acidité de la surface³⁹.

* Srasra et al ont traité la montmorillonite par l'acide sulfurique avec différentes concentrations et différentes durées d'activation et ont montré que la surface spécifique de l'argile augmente. L'augmentation de la surface spécifique s'explique par la désagrégation des particules de l'argile, L'élimination de plusieurs impuretés minérales et l'élimination des cations de la couche octaédrique⁴⁰. Le processus d'activation acide détruit une partie de la structure d'argile : il y a élimination du fer, de l'aluminium et du magnésium de la couche octaédrique .les cations échangeables sont remplacés principalement par les cations Al^{3+} et H^+ , donc la capacité d'échange cationique diminue ⁴¹.L'activation des argiles avec des acides minéraux chauds augmente fortement l'adsorption ce qui favorise leur rôle catalytique⁴².

* Kormarov et al⁴³ : ont mis en évidence que l'acide chlorhydrique est le meilleur agent activant des argiles bentonitiques ceci est dû à la grande solubilité des chlorures d'aluminium et du fer par comparaison aux sulfates.

³⁹ A.Ruellan, J. Deletang, *Orstorm*, 1997,56, 302-312.

⁴⁰ E. Srasra, M. Trabelsi-Ayedi, *Appl. Clay Sci.*, 2000, 17, 71-84.

⁴¹ J.Mering, *Bull. Cr. Fr. Argiles*, 1978, 14,115-119.

⁴² S.Arfaoui, E. Srasra, N. Frini-Srasra, *Desalination*, 2005, 185, 419-426.

⁴³ V.S. Kormarov& O.F.SHURKO 1973. *Vesti Akad Navuk Belarus SSR, Ser. Khim; Navuk; P: 6,292.*

* Cicel et al ⁴⁴: ont montré que la dissolution des smectites en milieu acide HCl se diffère d'un échantillon à un autre selon la composition chimique de la couche octaédrique.

* Russu et al ⁴⁵: ont étudié les changements de la phase cristalline d'une argile Bentonitiques après l'Activation acide avec l'acide chlorhydrique à 15% et temps de contact Varie de 10 à 480 mn.

Cette attaque provoque une apparition des couches tétraédrique sans substrat octaédrique et la formation de silice amorphe.

* Pasquera et al⁴⁶ : se sont intéressés à l'étude de l'évolution des propriétés texturales d'une montmorillonite espagnole activée à l'acide chlorhydrique avec variation de la concentration de 1M à 8M.

Avant activation acide la surface spécifique de l'échantillon est de 75m²/g qui après L'activation acide la surface spécifique augmente pour atteindre 391m²/g pour une Concentration de 5M.

La diminution de la surface spécifique pour des concentrations supérieures à 5M peut être expliquée par le phénomène de passivement: la silice amorphe formée protège les feuillets d'argile et l'attaque est interrompue.

* Rodriguez et al⁴⁷ : ont montré les caractéristiques de la sépiolite de Vallecas (Espagne) après l'attaque acide par différentes concentrations des solutions HCl

⁴⁴ B.Cicel, I .Novak, 1976, Dissolution of smectites in hydrochloric acid. Half time of dissolution as a measure of reaction rate Proc .7th Conf .Clay. Miner .Petrol .Charles Univer ., Prague -163- 171

⁴⁵ Russu, Stratulat, Ropot and Bolotin (1980). Plenum Publishing corporation, 0010-1303/79/4106-1019807.30, pp.1019-1023.

⁴⁶ C.Pasquera, F.Gonzalez, Benitol, C.Blanco, S. Mendioroz and J.Pajores 1992 Passivation of montmorillonite by a silica created in acid activation J. Mater. Chem; P: 907-911

(1,25; 5; 10; et 20% en masse) à 25°C pendant des durées de 2, 6, 24 et 45 heures ; ils ont utilisé les analyses numériques des isothermes d'adsorption et désorption (1900 μ mol/g d'azote adsorbé) pour montrer la diminution rapide de la capacité d'échange cationique après l'activation par HCl 1,25% pendant 2h pour atteindre 200 μ mol/g .

Cette diminution est réellement une disparition de la microporosité et une apparition d'une méso porosité.

*Komadel et al ⁴⁸: se sont intéressés aux changements structurales de l'hectorite Lors de la variation de la concentration et la nature de trois acides (HCl; HNO₃ ; H₂SO₄).

Ces caractéristiques sont déterminées par l'analyse chimique, spectroscopie infrarouge et RMN du solide avec rotation à l'angle magique de ²⁷Al et du ²⁹Si la vitesse de la dissolution augmente avec la concentration des acides et diminue dans l'ordre HCl> HNO₃> H₂SO₄.

Quelque soit le type d'acide, les produits de réaction sont identiques. A des concentrations faibles en acides (0,25 M) la vitesse de la dissolution de lithium est légèrement inférieure à celle de magnésium ; ce qui indique que le proton attaque préférentiellement le Li des octaèdres. L'analyse du spectre RMN de ²⁹Si montre une dissolution du silicium tétraédrique (Q³). Après dissolution acide, une partie de Si se

⁴⁷ M .Rodriguez.; A. V ; J.D.L Gouzalez.; M.A.B Munoz, L. Linarejos.1995.Acid activation of a Spanish sepiolate :II. Consideration of kinetic and physico-chemical modifications generated ,Clay Mineral .P:30,315-323.

⁴⁸P. Komadel, J.Madejova, M.Janek, W.PGates, R.J Kirkpatrick., L W StukiJ..1996. Dissolution of hectorite in inorganic acids, clays minerals, vol.44, No.2, 228-236.

trouve dans une structure tridimensionnelle (site Q^4) et une partie de Si est un environnement (Q_3 10H; Si $(OSi)_3 OH$) ou Q^2 2OH; Si $(OSi)_2 (OH)_2$.

* Christidis et al ⁴⁹ : ont utilisé deux bentonites (Ankeria et Chios) provenant des îles Grecs sont activées à l'acide chlorhydrique de normalité allant de 0,5 à 8N à une température de 70°C et à des durées d'attaque variant de 0,5 à 6h Les argiles activées obtenues sont utilisées pour décolorer l'huile de Colza. Le traitement acide provoque une augmentation de la surface spécifique mais l'optimum de décoloration n'est pas associé au maximum de surface spécifique mais plutôt à la force d'acidité.

*Srasra et al ⁵⁰ : ont montré les principales caractéristiques d'une argile activée à l'acide en utilisant plusieurs techniques et méthodes tels que la diffraction de rayons X; RMN; la spectroscopie infrarouge et l'étude thermique.

Ils ont conclu que l'attaque acide détruit l'argile et rend sa structure hétérogène en formant de la silice amorphe ; l'argile modifiée par l'acide présente les caractéristiques suivantes:

→ Une surface spécifique et une surface externe importantes.

→ La micro-porosité importante.

→ La forte acidité de la surface.

* Rossia et al ⁵¹ : se sont intéressés au rôle des argiles activées acides pour décolorer l'huile de la palme en éliminant les pigments responsables de la coloration qui sont les

⁴⁹ Christidis, G. E., Scott, P.W., and Dunham, A.C., 1997, Acid activation and bleaching Capacity of bentonites from the islands of Milos and Chios, Aegean, Greece, Applied Clay Science, 12, 329-347.

⁵⁰ E .Srasra, Ayedi.2000.Argile et acidité .Mécanisme de l'activation acide et propriétés résultantes.

⁵¹ M. Rossia, M. Gianazzaa, C. Alamprese, F. Stangab The role of bleaching clays and synthetic silica in palm oil physical refining;2002

pigments de carotène. Ils ont montré que les argiles activées à l'acide sont plus efficaces que l'argile naturelle.

* Sabaha, et al ⁵² : se sont intéressés au mécanisme d'adsorption de surfactants cationiques par la sépiolite activée à l'acide.

* Espantaleona, et al ⁵³ : ont utilisé une bentonite naturelle activée à l'acide pour éliminer les anions qui se trouvent dans les eaux de rejets des tanneries, l'acide utilisé est le H₂SO₄ et la durée d'activation est variable, ils ont remarqué que La capacité de l'adsorption par cette bentonite modifiée est comparable à celle de la capacité d'un adsorbant conventionnel qui est le charbon actif.

* Qzacan et al ⁵⁴ : ont étudié la capacité d'une bentonite activée à l'acide pour adsorber des solutions aqueuses de teintures. Un pH acide favorise mieux l'adsorption. Ils ont fait appel au technique FTIR pour déterminer la caractéristique de la surface et décrire les données cinétiques et les constantes du taux de destruction.

Pour décrire les isothermes de l'équilibre, ils ont utilisé les modèles d'adsorption de Langmuir et Freundlich qui sont en accord avec les données expérimentales.

2.6. Application de l'argile dans la synthèse organique :

Les argiles ont été largement utilisées comme catalyseur et support dans plusieurs réactions organiques. La montmorillonite (smectite) activée à l'acide est utilisée dans

⁵² E. Sabaha, M. Turanb, M.S. -Celikc, Adsorption mechanism of cationic surfactants onto acid- and heat-activated sepiolites; 2002.

⁵³ A.G. Espantaleona, 1, J.A. Nietoa,1, M. Fernándezb,2, A. Marsalc, Use of activated clays in the removal of dyes and surfactants from tannery waste waters;2003.

⁵⁴ A. S. Özcan and A. Özcan: Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite; 2004.

nombreuses réactions tels que la dimérisation des acides gras insaturés en acides dicarboxyliques, l'alkylation des phénols et aussi dans la réaction d'addition⁵⁵.

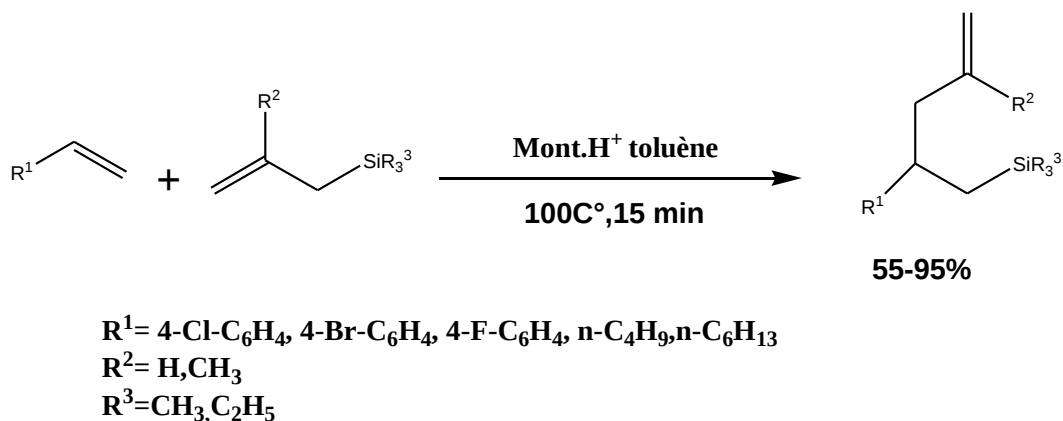


Schéma 10 : Addition de l'allylsilanes avec l'alcène aromatique et aliphatique.

Les montmorillonites échangées par les cations sont aussi des catalyseurs efficaces. En effet, les montmorillonites échangées par Fe et Co servent à la protonation de plusieurs espèces organiques lors que les montmorillonites échangées par Al et Cr sont utilisées dans des réactions de lactonisation et dans le réarrangement pinacolique⁵⁶.

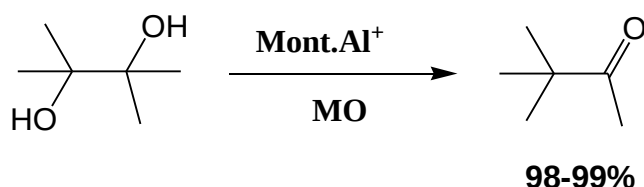


Schéma 11 : Réaction de réarrangement pinacolique.

La bentonite sodique échangée par des cations avec une densité de charge élevée tels que : Al, Fe, et Cr, sont des catalyseurs efficaces et sélectifs pour la production de

⁵⁵ K. Motokura, S. Matsunaga, A. Miyaji, Sakamoto, T. Baba, org Lett., 2010, 12, 1508-1511.

⁵⁶ E. Gutierrez, A. Loupy, G. Bram, E. Ruiz-Hitzky, Tetrahedron Lett., 1989, 30, 945-949.

l'acétate éthylique à partir de l'éthylène et de l'acide acétique, et aussi dans la réaction de trans-estérification⁵⁷.

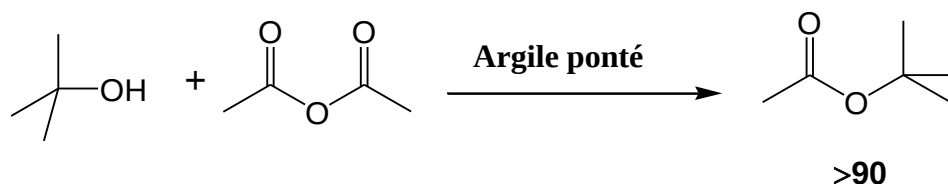


Schéma 12 : Réaction de trans-estérification catalysée par l'argile pontée.

La montmorillonite K10 commerciale est efficace dans la réaction de condensation³⁷.

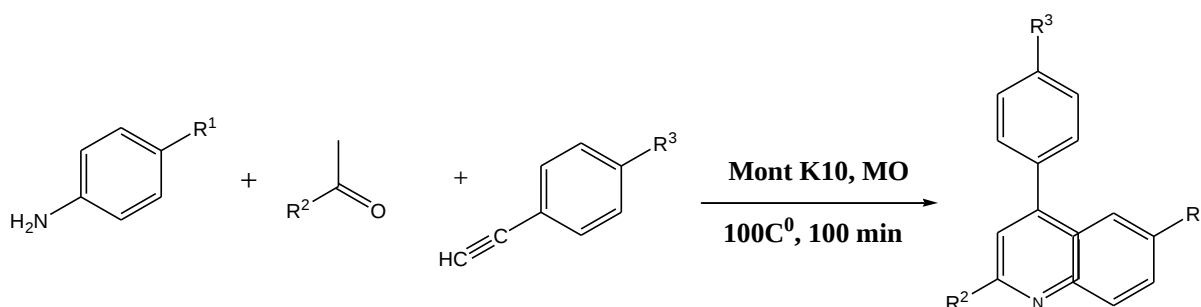


Schéma 13: Synthèse de quinoléines en présence de montmorillonite K10.

La réaction des amines avec les composés carbonylés en présence de montmorillonite K10 sous microondes conduit à des imines et des iso-quinoléines^{58,59}

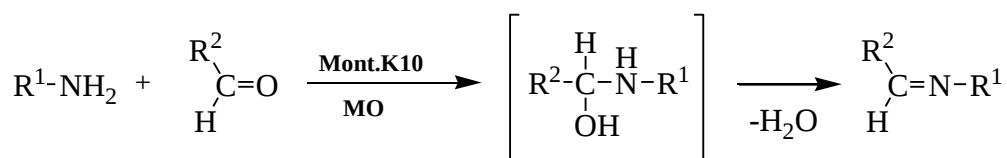


Schéma 14 : Synthèse de l'imine catalysée par l'argile et réalisée sous microonde.

⁵⁷ V. R. Choudhary, R.Jha, V.S. Narkhede, J. Mol. Catal. A: Chemical, 2005, 239,76-81.

⁵⁸ S. k. Dewan, U. Varma, S. Malik, J. Chem. Res., 1995, 21, 743-749.

⁵⁹ De. Paolis, O. Teixeira, L. Torok, Tetrahedron Lett. 2009,21,2939-2942.

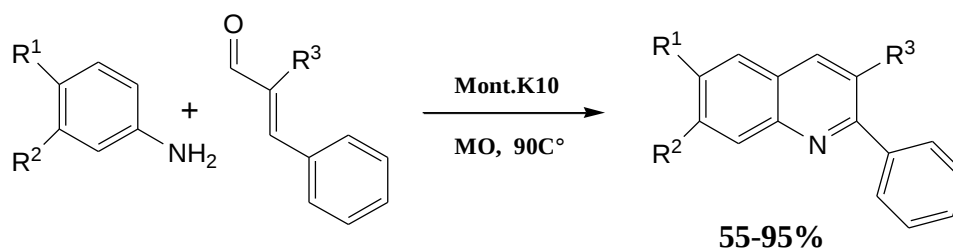


Schéma 15 : Addition de l'aniline sur les dérivés de cinnamaldéhyde.

2.7. Quelques applications de l'argile de Maghnia dans la synthèse organique :

2.7.1. Conversion du toluène au xylène :

Des matériaux à base d'argiles naturelles de type montmorillonite, provenant des gisements de Maghnia, ont été utilisés comme catalyseurs acides dans la conversion du toluène. Il s'agit de la réaction de dismutation du toluène en phase gazeuse.

Ces argiles ont été modifiées par échange d'ion avec des ions uranyles UO_2^{+2} . Les mesures des acidités de surfaces ont été réalisées par la technique de désorption de molécules sondes (STD) en utilisant la butylamine et l'ammoniac. Ainsi, l'acidité totale et la distribution de la force d'acidité des catalyseurs ont été déterminées. Les résultats obtenus montrent que ces matériaux présentent une acidité de surface totale et une activité catalytique appréciables dans la réaction étudiée. La force d'acidité des catalyseurs due aux ions UO_2^{+2} est conservée même à des températures de 550°C.

L'acidité catalytique semble être étroitement liée à la force d'acidité générée par l'introduction des ions uranyle dans la structure des argiles.

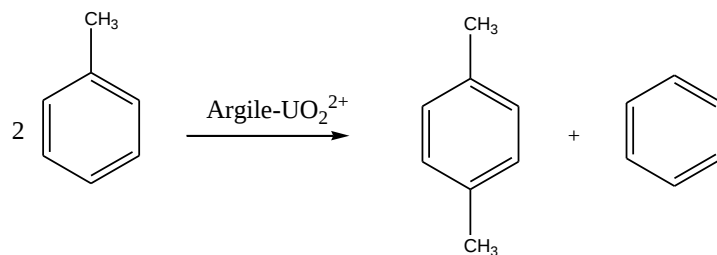


Schéma16: réaction de dismutation du toluène⁶⁰.

2.7.2. Cyclopropanation avec les alcènes fonctionnalisés :

Après avoir mis en évidence les propriétés catalytiques de la bentonite-Cu (BCu), nous l'avons engagée comme générateur de carbènes dans des réactions de cyclopropanation d'oléfines variées. La réaction conduite sous activation micro-ondes, donne deux cyclopropanes dans des temps relativement courts. Elle est accompagnée de maléate et de fumarate d'éthyle dans des proportions très faibles (inférieures à 5%).

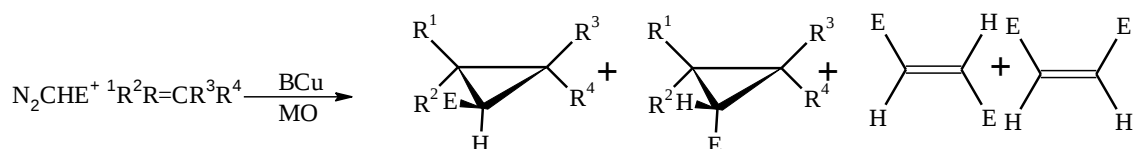


Schéma17: cyclopropanation catalysée par l'argile de Maghnia modifiée sous micro-onde⁶¹.

2.7.3. Synthèse d'oxazolines utilisant les nitriles aliphatiques :

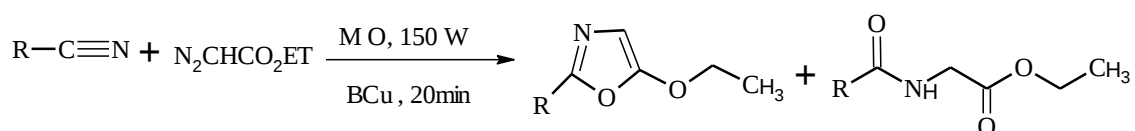


Schéma18: Synthèse d'oxazole catalysée par l'argile de Maghnia modifiée sous micro-onde.

⁶⁰ Samira Amokrane, Djamel Nibou, C. R. Chimie 13 (2010) 538-543.

⁶¹ Chokry Kamel Bendeddouche; These Dctorat; Université d'oran 2011-2012.

2.8. Quelques applications de l'argile de Maghnia chimie de polymère :

2.8.1. Synthèse de macromonomères de poly (2-méthyl-2-oxazoline) -allyle par une argile échangée à l'acide comme éco-catalyseur :

Le monomère 2-méthyl-2-oxazoline et les chlorure d'allyles ont été distillés avant utilisation avec l'argile de Maghnia comme catalyseur.

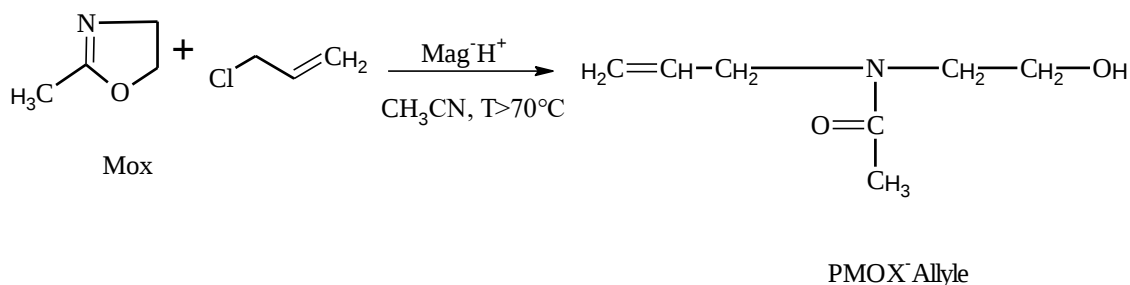


Schéma19: Synthèse de macromonomères PMOX-Allyle dans CH₃CN par Mag-H + catalyseur⁶².

2.8.2. Polymérisation d'ouverture de THF Catalysé par Maghnite-H :

La polymérisation cationique du THF a été examinée en présence de maghnite-H⁺ poudre et anhydride acétique en excès à 30 ° C.

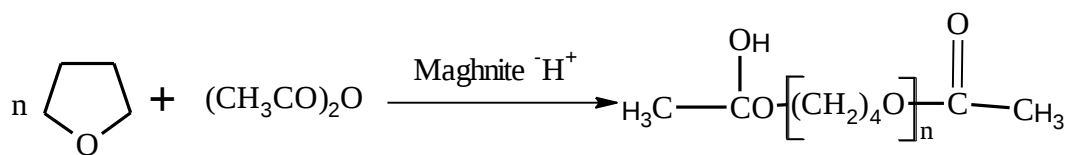


Schéma 20: Polymérisation de THF en utilisant de la maghnite-H⁺ ⁶³.

⁶² Y. Ghillal & A. Hachemaoui & A. M. Benkouider & A. Yahiaoui & M. Belbachir ; J Polym Res (2014) 21:528.

⁶³ Khadidja Benkenfoud, Amine Harrane* and Mohammed Belbachir 62-Chinese Journal of Polymer Science Vol. 30, No. 1, (2012), 56.

2.8.3. Méthacrylate de méthyle et alpha-méthylstyrène : synthèse de copolymères bloquants à utiliser dans Applications biomédicales potentielles Catalysé par Maghnite (MMT algérien) :

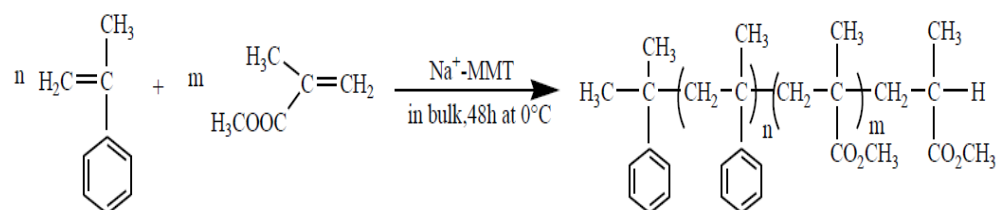


Schéma 21: réactionnel de la copolymérisation AMS et MMA⁶⁴.

⁶⁴ Ayat, M. Belbachir, M. Rahmouni, A. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 11 (3), 2016, 316-329

Conclusion

La plupart des méthodes décrites sont des procédures complexes impliquant des catalyseurs coûteux sur les plans abondance, techniques des préparations et d'application comme ; MCM-41, oxydes métalliques supportés, hétéropolyacides, Amberlyst-15, mésoporeux $\text{MoO}_3 / \text{SiO}_2$, SBA-15, zircone sulfatée, Zr-SBA-16.

Sur la base des résultats de la recherche bibliographique, nous nous sommes intéressés à tester l'argile de Maghnia modifiée par activation à l'acide chlorhydrique comme catalyseur dans les réactions d'acétalisation du glycérol avec l'acétone et le benzaldéhyde cations.

Chapitre 3

Expérimental

3.1. Procédure de la préparation de l'argile activée par l'acide :

L'argile brute utilisée dans ce travail a été fournie par la société "ENOF" (une manufacture algérienne spécialisée dans la production de produits non ferreux et de substances utiles) située à Maghnia (Nord Ouest de l'Algérie).

3.1.1. Traitement de l'argile brute:

500 g d'argile brute sont dispersés dans 1500 ml d'eau distillée puis soumis à une agitation vigoureuse pendant 2 heures jusqu'à homogénéisation complète de la suspension. Après la séparation de tous les matières organiques; l'argile brute est séchée et broyée dans un mortier d'agate pour obtenir des particules de 100 μm ou moins.

3.1.2. Préparation de l'argile activée à l'acide:

18g d'argile brute ALC sont chauffés à reflux dans 200ml d'une solution de HCl (0.5M) pendant 2 h. après refroidissement et filtration; l'argile activée à l'acide notée AL1 est lavée à l'eau distillée sous centrifugation (60r/mn) jusqu'à pH constant puis séchée à 80°C pendant quelques jours avant le concassage.

Tableau6: changement de pH après chaque lavage du matériau AL1

Nmbr de lavage	01	02	03	04	05	06
pH	2.33	2.63	2.86	3.36	3.86	4.51

07	08	09	10	11	12	13
4.87	5.08	5.16	5.41	5.51	5.51	5.51

3.2.Caractérisation des argiles ALC et AL1:

Les différents éléments chimiques de l'argile de départ ALC et des argiles activées par l'acide AL1, ont été caractérisées par XRF, DRX, IR, BET et CEC.

3.2.1. La diffraction de fluorescence X (XRF): ALC et les argiles activées par l'acide AL1, ont été transformées en oxydes et analysées par Panalytical-Zetium diffractomètres et spectromètres Analyseur XRF avec SumXcore technologie, détecteur SDD, mises à niveau de puissance allant de 1 à 2,4 , 3 ou 4 kW pour améliorer la sensibilité et l'analyse Diamètre: 6 mm à 37 mm.

3.2.2. La diffraction des rayons X: les diagrammes DRX des matériaux argileux de déférent ont été recueillis sur un diffractomètre "Panalytical X'Pert High-Score Plus" en utilisant une source de rayonnement à tube scellé Cu-Ka ($k = 1,54178 \text{ \AA}$). Les données de diffraction ont été obtenues dans l'intervalle de 2° à 80° .

3.2.3. Les spectres IR des catalyseurs ont été recueillis avec un spectrophotomètre Nicolet modèle 560, avec une plage de balayage comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} et une résolution spectrale de 0,35 cm^{-1} . Les échantillons ont été préparés sous forme de comprimés dilués dans KBr. %) et le poids total de l'échantillon.

3.2.4. Analyse BET: Des expériences d'adsorption-désorption de N_2 ont été réalisées à 77 K sur Quantachrome. Les isothermes d'adsorption / désorption ont été utilisées pour déterminer les surfaces spécifiques (SA) en utilisant l'équation BET. Le volume des microspores a été déterminé en utilisant la méthode du t-plot et le volume total des pores des échantillons V_t a été calculé à $P / P_0 = 0,99$. Avant chaque mesure, les échantillons ont été soumis à un gaz pendant 2 heures à 130°C .

3.2.5. Analyse CEC: Les valeurs de mesure de la capacité d'échange de cations (CEC) ont été déterminées à l'aide de la méthode au complexe éthylènediamine de cuivre (EDA) 2CuCl_2)

3.3. Conversion du glycérol :

Dans la seconde partie pratique de cette étude, nous avons converti du glycérol par acétalisation avec l'acétone et benzaldéhyde sous pression autogène et sans solvant en présence du catalyseur AL1.

3.3.1. Conversion de glycérol avec l'acétone :

Pour cette réaction, 2,3 g (25 mmol) de glycérol 1,58 g (100 mmol) d'acétone et 0,1 g d'argile activée par un acide ont été placés dans un autoclave à 40 ° C sous pression autogène et sans solvant pendant 24 heures de réaction.

3.3.2. Conversion de glycérol avec le benzaldéhyde :

On charge un autoclave 50ml avec 25 mmoles de glycérol, 25 mmoles de benzaldéhyde et 0.1 g d'argile activée, on chauffe le mélange à 100°C pendant 24 heures. Après refroidissement et séchage, l'argile acide humide est séparée par centrifugation.

Le mélange a été séparé après la durée de la réaction par centrifugation. Le produit a été identifié par analyse spectrale ^1H RMN et ^{13}C RMN ^{17 15 19}. Pour l'étude ^1H RMN, différents spectres ont été enregistrés à 400 MHz sur le spectromètre Bruker AM300. , la réaction a été fixée à 25 ° C en utilisant une unité de contrôle de température variable Bruker VT1000, mesurée par un thermomètre à résistance Pt-100 étalonné

Les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport à la référence TMS externe à 0 ppm.

Résultats et discussions

3.4. Résultats et discussions :

3.4.1. Caractérisation des argiles ALC et AL1 :

3.4.1.1 IR : L'analyse infrarouge des différents catalyseurs est montrée sur la figure4.

Les fréquences observées au voisinage à 3433 cm^{-1} pour l'exemple sont l'étirement OH de l'eau d'hydratation et la bande 1640 cm^{-1} présente la bande de déformation de la liaison O-H. Les bandes intenses proches de 1039 cm^{-1} sont celles des fréquences d'étirements Si-O dans l'argile de catalyseur AL1. La présence de quartz SiO_2 dans le catalyseur AL1 est indiquée par la bande à 797 cm^{-1} . La fréquence autour de 3623 cm^{-1} devient plus intense sous l'effet du traitement à l'acide chlorhydrique dans le spectre de catalyseur AL1.

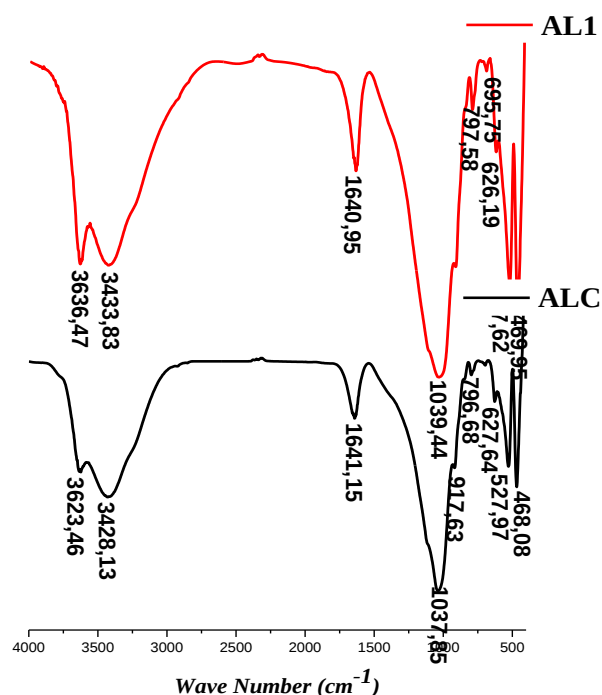


Figure4: Spectres infrarouges de l'ALC de l'argile non activée et de l'argile activée par l'acide AL1.

3.4.1.2. DRX :

Les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons étudiés avant et après traitement acide de l'argile de Maghnia sont montrés sur la figure 5. Le pic de réflexion de base (001) apparaît à 13,09 Å de l'argile brute ALC et devient plus intense à 14,72931 Å indique l'impact de l'activation de l'acide pour le catalyseur activé par l'acide AL1. Les réflexions à 4.258 Å et 3.345 Å indiquent la présence de quartz dans les échantillons de remorquage.

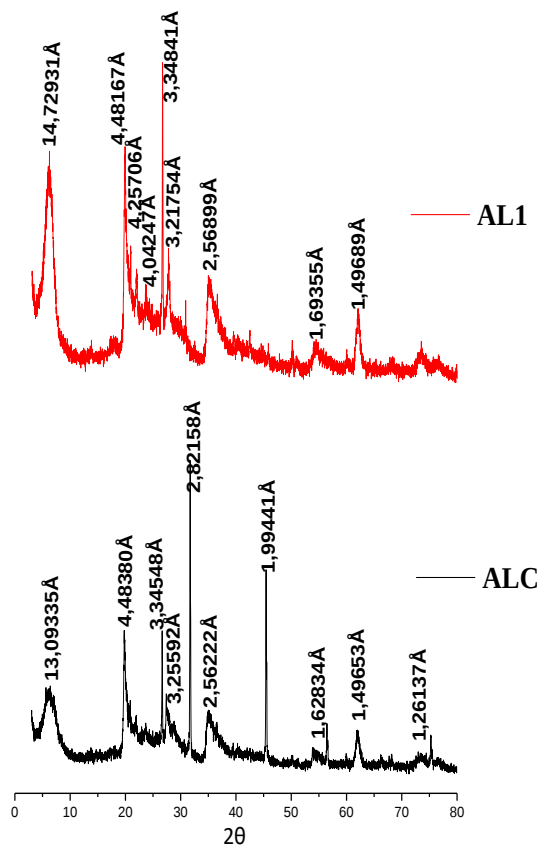


Figure5: Diffractogrammes aux rayons X des argiles ALC et AL1.

3.4.1.3. XRF, CEC et BET :

Les caractéristiques physico-chimiques et minéralogiques, indiquées dans le tableau 7, montrent les changements structuraux de cette ALC argileuse après activation. L'analyse élémentaire des deux argiles ALC et AL1, déterminées par la méthode XRF, montre qu'elles sont relativement riches en silice et en alumine. L'activation de l'argile ALC par l'acide chlorhydrique (0,5 M) entraîne une augmentation de la surface spécifique S_{BET} et une diminution de la capacité d'échange de cations CEC dans l'argile activée AL1.

Tableau7: Caractéristiques physico-chimiques et minéralogiques des ALC et AL1

argile	Analyse élémentaire partielle				CEC	S_{BET}
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO		
	(%)	(%)	(%)	(%)	(mé/100g)	(m ² /g)
ALC	53.576	18.846	2.429	3.540	70	7
AL1	56.642	18.481	2.227	2.976	48	79

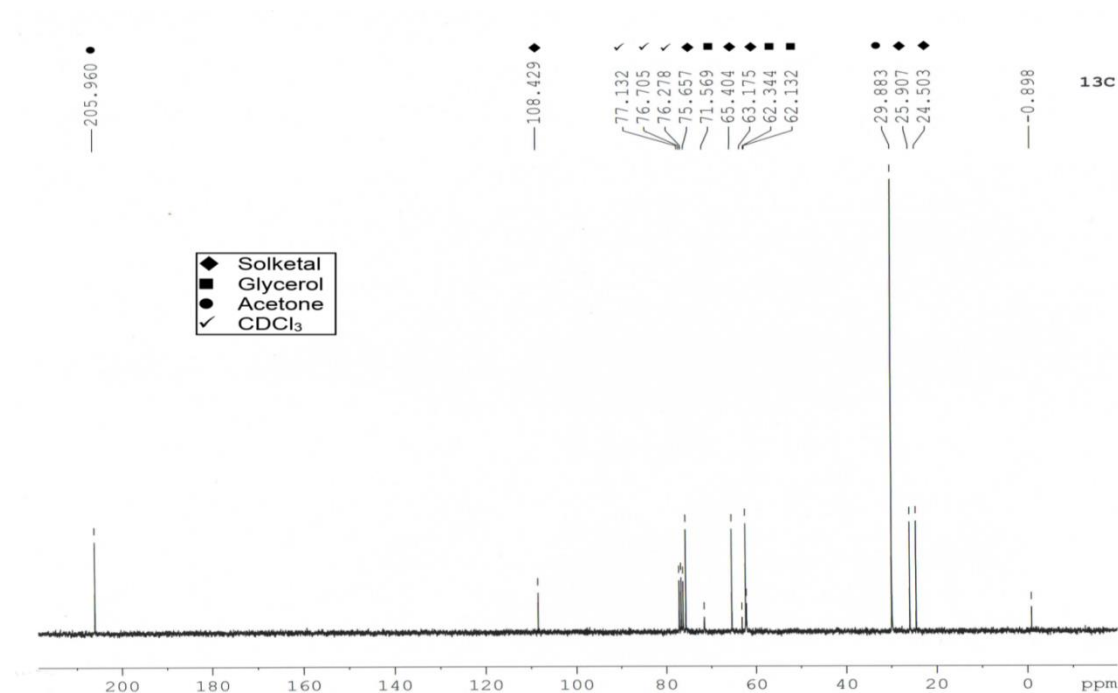


Figure 6: Spectre RMN ^{13}C de brute de la réaction d'acétalisation glycérol avec l'acétone

3.4.2.2. Conversion de glycérol avec le benzaldéhyde :

Les résultats des analyses du spectre de RMN ^1H présenté à la figure ont révélé la production d'isomères de cycliques à 5 (dioxolanes) et d'isomères cycliques à 6 (dioxanes).

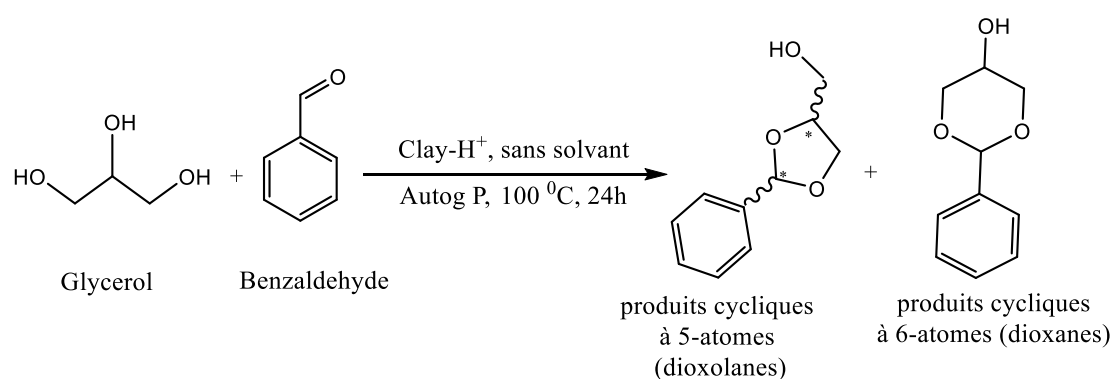


Schéma 23: Réaction d'acétalisation de glycérol avec benzaldéhyde catalysée par argile algérienne activée à l'acide AL1

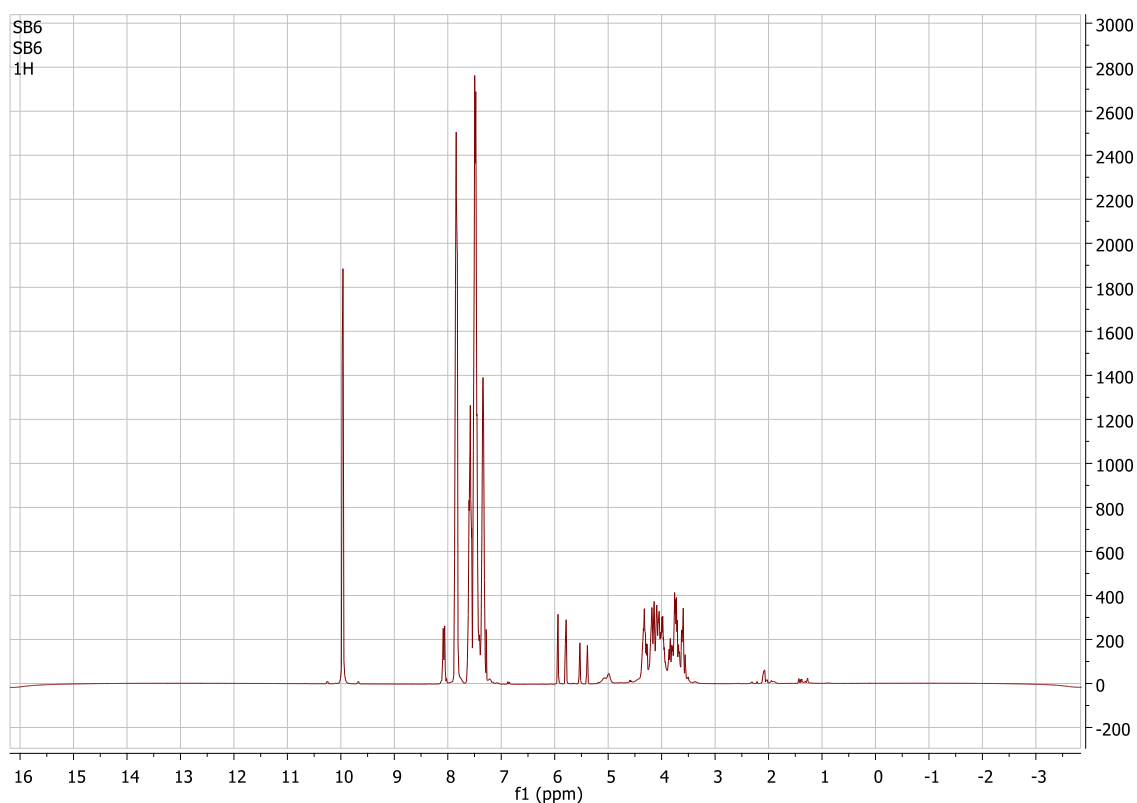


Figure 7 : Spectre RMN 1H de base de réaction d'acétalisation benzaldehyde-glycérol

la portion entre 5ppm- 6ppm du Spectre RMN H^1 du brute de la réaction d'acétalisation glycérol-benzaldéhyde, exposés quatre pics correspondant au proton du fragment $\text{OCH}(\text{Ph})\text{O}$ des quatre stéréoisomères; les deux stéréoisomères cycliques dioxolanes [5,94 ppm proton en cis et 5,79 ppm proton en trans] et les deux stéréoisomères cycliques dioxanes [5,53ppm proton en cis et 5,39 ppm proton en trans] (figure 8). Ces résultats sont conformes aux résultats reportés dans les travaux^{16,17,18}.

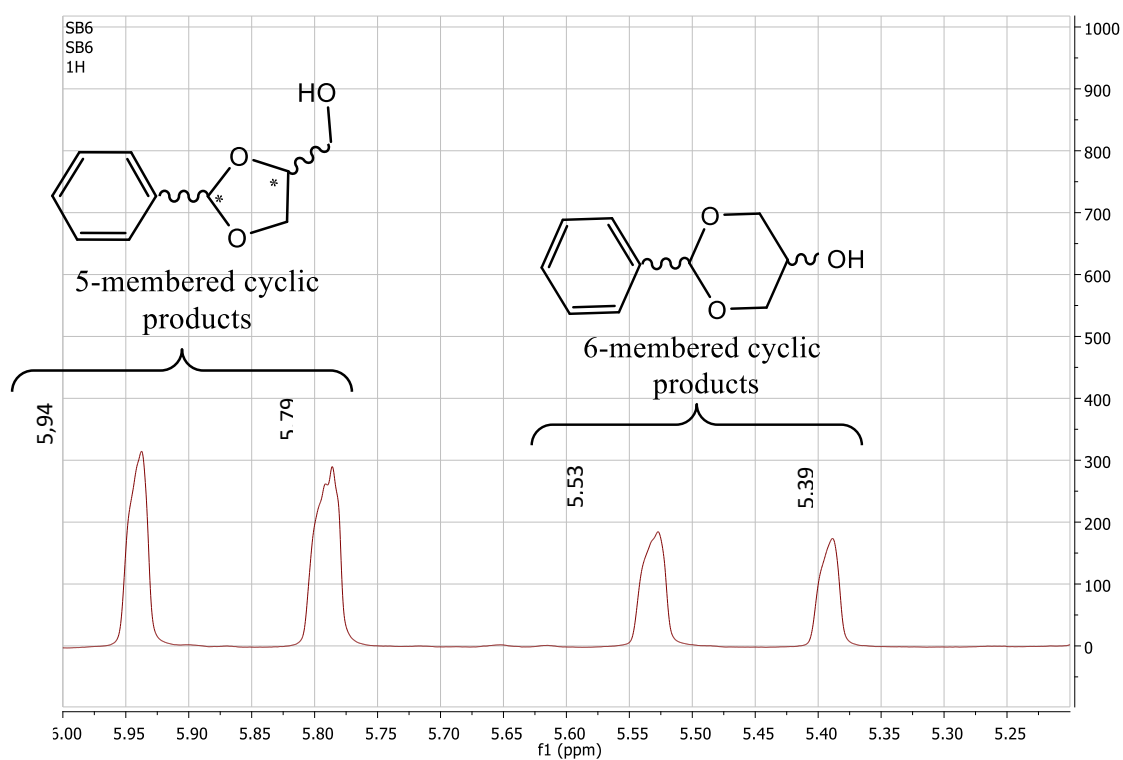


Figure 8: Portion choisie des spectres RMN ^1H des produits de réaction d'acétalisation benzaldéhyde-glycérol qui indique clairement la formation des cycles acétals à cinq et six chaînons.

Conclusion Générale

Au cours de ce travail nous nous sommes intéressés en première étape, à la valorisation d'une argile locale abondante (argile de Maghnia) avec une modification facile par activation à l'acide et en deuxième étape utilisation comme catalyseur écologique dans la conversion de glycérol en produits de valeur dans plusieurs domaines.

Les résultats de caractérisations spectroscopiques (IR, DRX, XRF) montrent une légère modification de l'argile activée à l'acide sur le plan structural avec une augmentation de la surface spécifique S_{BET} et une diminution de la capacité d'échange de cations CEC dans l'argile activée AL1.

les produits des réactions de conversion du glycérol avec l'acétone et le benzaldéhyde sont identifiés par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire RMN H1 et C13.

les résultats des spectres RMN révèle une sélectivité pour la réaction d'acétalisation de glycérol avec l'acétone conduisent à l'hétérocycle de type dioxolane dont le nom commercial est le solketal et selon la nomenclature (2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-yl)méthanol 5 avec les déplacements chimiques en RMN C13; $\delta = 108,429$ ppm (OCO), $\delta = 71,569$ ppm (O-CH-CH₂), $\delta = 63,175$ ppm (CH-CH₂-O), $\delta = 62,132$ ppm (HO-CH₂-CH), $\delta = 25,907$ ppm (C -C_{trans}H₃) et $\delta = 24,503$ ppm (C-C_{cis}H₃).

par contre les résultats des spectres RMN montrent que la réaction d'acétalisation de glycérol avec le benzaldéhyde n'est pas sélective conduisent aux mélanges de produits l'hétérocycles de type dioxane et de type dioxolane dont les noms les déplacements chimiques sont les suivants; des isomères cycliques à six chaînons de 2-phényl-1, 3-dioxane-5-ol, [5,53ppm proton en cis et 5,39 ppm proton en trans] et isomères des

cycliques à cinq chaînons de (2-phényl-1, 3-dioxolan-4-yl) méthanol dioxolanes [5,94 ppm proton en cis et 5,79 ppm proton en trans].

A la lumière de ces résultats expérimentaux on peut conclure l'argile locale de Maghnia activée à l'acide est un catalyseur solide, facile à préparer, à utiliser, abondants dans la nature, non polluant et efficace dans le domaine de conversion du glycérol en produits de valeurs de large application.

Les produits :

Glycérol :

Nom UIPAC : Propan-1,2,3-triol

Formule brute : $C_3H_8O_3$

Massa molaire : 92.0938 g/mol

T° fusion : 18.2 °C

T° ébullition : 290° C

Dureté : 99%

Acétone :

Nom UIPAC : Propan-2-one

Formule brute : C_3H_6O

Massa molaire : 58.0791 g/mol

T° fusion : -94.6°C

T° ébullition : 56.05° C

Dureté : 98%

Benzaldéhyde :

Nom UIPAC : benzaldehyde

Formule brute : C_7H_6O

Massa molaire : 106.1219 g/mol

T° fusion : -26°C

T° ébullition : 179° C

Dureté : 98%

Acide chlorhydrique :

Nom UIPAC : acide chlorhydrique

Formule brute : HCl

Massa molaire : 36.461g/mol

T° fusion : -30°C ,37%

T° ébullition : 48°C, 38%

Dureté : 37%

Chlorure de sodium :

Nom UIPAC : Chlorure de sodium

Formule brute : NaCl

Massa molaire : 58.443 g/mol

T° fusion : 801 °C

T° ébullition : 1465 °C

Dureté : 99%

Matériels :

Autoclave (50ml)

Ballon (250ml)

Centrifugeuse

Chauffe ballon

Seringues

Balance

Réfrigérant

Agitateur

Des tubes à essaie

Etuve

Résumé :

L'acétalisation du glycérol avec les aldéhydes et les cétones pour former des acétals cycliques est une réaction importante dans le plan industriel.

La première étape de ce travail c'est la valorisation d'une argile locale abondante (argile de Maghnia) avec une modification facile par activation à l'acide HCl et en dans deuxième étape utilisation de cette argile activée à l'acide comme catalyseur écologique dans la conversion de glycérol.

Les produits des réactions de conversion du glycérol avec l'acétone et le benzaldéhyde sont identifiés par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire RMN H1 et C13.

Abstract:

The acetalization of glycerol with aldehydes and ketones to cyclic acetals is an important reaction at the industrial level. As a first step in this work, the valorization of abundant local clay (Maghnia clay) with an easy modification by activation with HCl and in the second step using of this acid activated clay as an ecological catalyst in the conversion of glycerol.

The products of glycerol conversion reactions with acetone and benzaldehyde are identified by NMR nuclear magnetic resonance spectroscopy H1 and C13.

ملخص :

يعتبر تحويل الجلسرين مع الألدهيدات و كيتونات لتكوين أسيتال حلقية تفاعلاً مهماً على المستوى الصناعي. كخطوة أولى في هذا العمل ، يتم تقييم الطين المحلي (طين مغنية) مع تعديل سهل عن طريق التنشيط بحمض الكلور وفي المرحلة الثانية يستخدم كمحفز بيئي في تحويل الجليسرول بواسطة تفاعل اسيتيلي.

نتاج تفاعلات تحويل الجلسرين مع الأسيتون والبنزالددهايد حددت بالرنين المغناطيسي النووي الطيفي للبروتون¹ والكربون