

N° d'ordre :

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTÉ DES SCIENCES

DÉPARTEMENT DE CHIMIE



MÉMOIRE DE MASTER

DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIÈRE

FILIÈRE : CHIMIE

SPÉCIALITÉ : CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT

THÈME

**Élaboration de nouvelles matrices hybrides à base de
l'hétéropolyacide $H_3PW_{12}O_{40}$ pour la production propre du
biodiesel**

Réalisé par :

Dyhia AIT AMARA

Évalué, le 25/06/2024 par le Jury composé de :

| | | | |
|---------------------------------------|-------------------|------------------|----------------------|
| <i>M. Salem CHEKNOUN</i> | <i>MCA</i> | <i>UMMTO</i> | <i>Président</i> |
| <i>M^{me} Yasmina IDRISOU</i> | <i>MCA</i> | <i>ENS KOUBA</i> | <i>Encadrante</i> |
| <i>M^{me} Tassadit MAZARI</i> | <i>Professeur</i> | <i>UMMTO</i> | <i>Co-encadrante</i> |
| <i>M^{me} Lynda MOUHEB</i> | <i>MCB</i> | <i>UMMTO</i> | <i>Examinatrice</i> |

Année universitaire 2023/2024

Remerciement

Je souhaite exprimer toute ma gratitude à ceux qui ont été à mes côtés durant l'élaboration de ce mémoire, et sans qui ce travail n'aurait pas été possible.

À ma promotrice, Mme Y. Idrissou, je vous remercie pour votre encadrement exceptionnel. Votre disponibilité, votre patience et vos conseils avisés ont été une source d'inspiration et de motivation constante. Votre soutien indéfectible m'a aidé à surmonter de nombreux obstacles et à persévérer jusqu'au bout.

À ma co-promotrice Mme T. Mazari, je tiens à vous exprimer ma profonde reconnaissance pour vos conseils et votre soutien constant durant ces dernières années. Votre expertise et vos encouragements ont été des atouts précieux bien au-delà de mes attentes. Merci pour votre dévouement et votre foi en mon potentiel.

Un remerciement tout particulier à Feriel Toumi. Votre aide a été inestimable tout au long de ce parcours. Votre présence constante, vos précieux conseils, votre assistance technique et votre disponibilité sans faille ont été des éléments essentiels pour la réussite de ce mémoire.

Mes remerciements les plus sincères vont à l'égard des membres de jury, Monsieur S.Cheknoun et Mme L.Mouheb qui ont acceptés de me lire, me corriger, m'orienter et de donner d'autres dimensions à ce travail. Merci à vous.

Enfin, je remercie mes parents pour leur soutien. Un remerciement tout spécial à mon frère pour son aide précieuse et son soutien. Je n'oublie pas mes amis, dont l'encouragement et la présence à mes côtés ont été une source de force et de réconfort tout au long de mes études.

À tous, je vous adresse mes sincères remerciements pour avoir rendu possible la réalisation de ce mémoire.

LISTE DES FIGURES

| | |
|--|----|
| Figure I.1: Equilibre de transestérification des triglycérides | 4 |
| Figure I.2 : Structure chimique de l'acide oléique | 5 |
| Figure I.3 : Réaction d'estérification | 5 |
| Figure I.4: Représentation du réseau hydrogel | 8 |
| Figure I.5 : Synthèse d'hydrogels par polymérisation et réticulation simultanées à partir de monomères (a) et par réticulation de chaînes polymères fonctionnalisées (b)..... | 8 |
| Figure I.6 : Classification des hydrogels..... | 9 |
| Figure I.7 : Schéma représentatif du gonflement du réseau d'hydrogel..... | 10 |
| Figure I.8 : Stimuli responsables de la variation du gonflement..... | 11 |
| Figure I.9 : Différents types de pores : (1) pores de transport, (2) pores fermés, (3) pores ouverts..... | 11 |
| Figure I.10 : Structures chimiques de l'acrylamide (A) et du polyacrylamide (B)..... | 13 |
| Figure I.11 : Processus de polymérisation du polyacrylamide..... | 14 |
| Figure I.12 : Représentation des éléments de la structure de Keggin..... | 15 |
| Figure I.13 : Structure de l'anion de Keggin..... | 16 |
| Figure I.14 : (a) Structure primaire, (b) structure secondaire, (c) structure tertiaire..... | 16 |
| Figure I.15 : Différente structure de-Cyclodextrine α -Cyclodextrine, β -Cyclodextrine et γ -Cyclodextrine..... | 18 |
| Figure I.16 : Structure de la Cyclodextrine et orientation des groupement hydroxyle..... | 18 |
| Figure I.17 : Structure de la β -Cyclodextrine (β -CD)..... | 19 |
| Figure I.18 : Mécanisme d'inclusion des molécules dans la Cyclodextrine (CD)..... | 20 |
| Figure I.19 : Différents rapports molaire (Cyclodextrine /molécule) 1/1, 2/1 et 1/2 | 20 |
| Figure II.1 : Synthèse et préparation de l'hétéropolyacide $H_3PW_{12}O_{40}$ | 23 |
| Figure II.2 : Différentes étapes de synthèse du polyacrylamide (PAAm)..... | 24 |
| Figure II.3 : Schéma représentatif de la diffusion de HPW à l'intérieur du PAAm (A) Echantillon PAAm; (B) : PAAm immergé dans une solution de HPW; (C) PAAm gonflé ; (D): PAAm séché..... | 24 |
| Figure III.1 : Montage de chauffage à reflux pour la réaction d'esterification..... | 26 |
| Figure IV.1 : Spectre FTIR et structure de l'hétéropolyanion de Keggin $H_3PW_{12}O_{40}$ | 29 |
| Figure IV.2 : Spectre FTIR de la silice SiO_2 | 30 |
| Figure IV.3 : Spectre FTIR du système (20%) HPW/ SiO_2 S20..... | 31 |

| | |
|--|----|
| Figure IV.4 : Spectres FT-IR de polyacrylamide PAAm..... | 31 |
| Figure IV.5 : Spectres FT-IR du système (20%) HPW/PAAm..... | 32 |
| Figure IV.6 : Spectres FT-IR du système (20%) HPW/ β -CD et (20%) HPW/HP- β -CD..... | 33 |
| Figure IV.7 : Diffractogramme RX de HPW, SiO ₂ et HPW/SiO ₂ (S20)..... | 34 |
| Figure IV.8 : Diffractogramme RX de HPW, β -CD et 20% HPW/ β -CD..... | 35 |
| Figure IV.9 : Diffractogramme RX de HPW, HP- β -CD et 20% HPW/ HP- β -CD..... | 35 |
| Figure IV.10 : Evolution du taux de gonflement dans l'eau du polyacrylamide (PAAm) obtenu à différents taux d'AIBN (0.1, 0.3, 0.5%)..... | 37 |
| Figure IV.11 : Evolution du taux de gonflement dans l'eau à 25°C du polyacrylamide PAAm et du polyacrylamide-HP- β -cyclodextrine (PAAm-HP- β -CD)..... | 39 |
| Figure V.1 : Chromatogramme des étalons d'esters de méthyle d'acides gras (EMAGs)..... | 40 |

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|---|----|
| Tableau I.1: Propriétés des carburants pétro-diesel et biodiesel..... | 3 |
| Tableau I.2: Composition en acides gras de certaines huiles végétales..... | 4 |
| Tableau I.3 : Applications du PAAm dans divers domaines..... | 14 |
| Tableau I.4 : Différents atomes d'oxygène de la structure de Keggin..... | 16 |
| Tableau I.5 : Propriétés physico-chimiques de α -CD, β -CD et γ -CD..... | 19 |
| Tableau II.1 : Quantités de HPW et PAAm utilisées pour préparer (20%) HPW/PAAm par diffusion..... | 25 |
| Tableau III.1 : Différents tests catalytiques réalisés et leurs quantités respectifs d'acide oléique, de méthanol et de catalyseur pour l'estérification de l'acide oléique..... | 27 |
| Tableau IV.1 : Fréquences des bandes de vibration FTIR de la silice SiO ₂ | 30 |
| Tableau IV.2 : Fréquences des bandes de vibration FTIR du polyacrylamide (PAAm)..... | 32 |
| Tableau V.1 : Différents données expérimentaux relatifs à l'analyse chromatographique | 41 |
| Tableau V.2 : Rendement R (%) en oléate de méthyles obtenus avec les différents matériaux préparés..... | 42 |

LISTE DES ABREVIATIONS

| Abréviation | Nom |
|-------------------------------------|--|
| AAm | Acrylamide |
| AIBN | Azobisisobutyronitrile |
| CD | Cyclodéxtrine |
| CPG | Chromatographie par Phase Gazeuse |
| DRX | Diffraction des Rayons X |
| EAAG | Ester d'alkyl d'acide gras |
| EMAG | Ester de méthyl d'acide gras |
| FTIR (version anglaise) | Spectroscopie InfraRouge a Transformée de Fourier |
| HP-β-CD | 2-Hydroxypropyl-Béta-cyclodéxtrine |
| HPA | Héteropolyanion |
| HPW | Acide hétéropolyoxotungstique |
| HPW/HP-β-CD | Héteropolyanion immobilisé dans le 2-hydroxypropyl béta-cyclodéxtrine |
| HPW/PAAm | Héteropolyanion supporté sur polyacrylamide |
| HPW/SiO₂ | Héteropolyanion supporté sur silice |
| HPW/β-CD | Héteropolyanion immobilisé dans la béta-cyclodéxtrine |
| KPS | Persulfate de potassium |
| MBAA | Méthylènebisacrylamide |
| PAAm | Polyacrylamide |
| POM | Polyoxométallate |
| TEMED | N,N,N',N'-Tétraméthyléthylènediamine |
| β-CD | Béta-cyclodéxtrine |

SOMMAIRE

| | |
|------------------------------------|----------|
| INTRODUCTION GENERALE | 1 |
|------------------------------------|----------|

CHAPITRE I

Synthèse bibliographique

| | |
|---|----------|
| A. LE BIODIESEL | 3 |
| I. DEFINITION..... | 3 |
| II. DES HUILES VEGETALES POUR LA PRODUCTION DU BIODIESEL..... | 3 |
| III. REACTION DE TRANSESTERIFICATION..... | 4 |
| IV. ACIDE OLEIQUE | 5 |
| V. ESTERIFICATION..... | 5 |
| VI. IMPACT DU BIODIESEL SUR L'HOMME ET L'ENVIRONNEMENT | 6 |
| B. LA SILICE..... | 6 |
| C. LES HYDROGELS..... | 7 |
| I. DEFINITION..... | 7 |
| II. MODE DE SYNTHESE DES HYDROGELS..... | 7 |
| III.CLASSIFICATION DES HYDROGELS..... | 8 |
| III.1. Les hydrogels physiques..... | 9 |
| III.2. Les hydrogels chimiques | 9 |
| IV.PROPRIETES DES HYDROGELS | 10 |
| IV.1 Gonflement des hydrogels | 10 |
| IV.2 Porosité | 11 |
| IV.3 Biodégradabilité | 11 |
| IV.4 Biocompatibilité..... | 11 |
| IV.5 Auto régénération..... | 11 |
| V. APPLICATIONS DES HYDROGELS..... | 12 |

| | |
|--|-----------|
| V.1 Applications biomédicales | 12 |
| V.2 Applications pharmaceutiques..... | 12 |
| V.3 Applications environnementales..... | 12 |
| V.4 Applications agricoles..... | 12 |
| I. LE POLYACRYLAMIDE..... | 13 |
| I.1. DEFINITION..... | 13 |
| I.2 SYNTHÈSE DU POLYACRYLAMIDE..... | 13 |
| I.3. APPLICATIONS DU POLYACRYLAMIDE..... | 14 |
| D. LES POLYOXOMETTALLATES | 15 |
| I.DEFINITION..... | 15 |
| II. DIVERSITE STRUCTURALE | 15 |
| III. PROPRIETES ACIDES DES POMs..... | 16 |
| IV. APPLICATIONS DES POMs..... | 17 |
| V. ACTIVITE CATALYTIQUE DES POMs | 17 |
| V.1. Catalyse homogène | 17 |
| V.2. Catalyse hétérogène | 17 |
| E. LES CYCLODEXTRINES..... | 18 |
| I. DEFINITION..... | 18 |
| II. CARACTERISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES DES CYCLODEXTRINES | 19 |
| III. LA β -CYCLODEXTRINE (β -CD) | 19 |
| IV.COMPLEXE D'INCLUSION | 20 |
| V. MECANISME D'INCLUSION ENTRE UNE CYCLODEXTRINE (CD) ET UNE MOLECULE INVITEE | 21 |
| VI. APPLICATION DES CYCLODEXTRINES | 21 |
| REFERENCES | |

CHAPITRE II

Préparation des matériaux catalytiques

| | |
|---|----|
| I. PREPARATION DE L'HETEROPOLYACIDES 12-PHOSPHOTUNGSTIQUE, $H_3PW_{12}O_{40}$ | 22 |
| I.1. Préparation du sel $Na_3PW_{12}O_{40}$ | 22 |
| I.2. Acidification du sel $Na_3PW_{12}O_{40}$ et extraction de l'acide $H_3PW_{12}O_{40}$ | 22 |
| II. PREPARATION DE L'ACIDE HPW SUPPORTE SUR SILICE (20%) HPW/SiO ₂ (S20) PAR LA METHODE D'IMPREGNATION | 23 |
| III. PREPARATION DE L'ACIDE HPW SUPPORTE SUR POLYACRYLAMIDE (20%) HPW/PAAM PAR LA METHODE DE DIFFUSION | 23 |
| III.1. Synthèse du polyacrylamide (PAAm) | 23 |
| III.2. Préparation du système catalytique (20%) HPW/PAAm | 24 |
| IV. PREPARATION DU MELANGE HETEROPOLYANION (HPW)/CYCLODEXTRINE PAR INCLUSION | 25 |
| IV.1. Préparation du système catalytique HPW/B-CD (20%) par imprégnation physique | 25 |
| IV.2. Préparation du système catalytique HPW/HP- B-CD (20%) par Co-évaporation | 25 |

CHAPITRE III

Test catalytique

| | |
|--|----|
| I. TEST CATALYTIQUE DE LA REACTION D'ESTERIFICATION DE L'ACIDE OLEIQUE | 26 |
| II. EXTRACTION DE L'OLEATE DE METHYLE C18 :1 | 27 |
| III. ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE EN PHASE GAZEUSE (CPG) | 27 |

CHAPITRE IV

Caractérisation des matériaux catalytiques

| | |
|--|----|
| I. CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURRIER (FTIR) | 29 |
| I.1. Spectroscopie FTIR de $H_3PW_{12}O_{40}$, $13H_2O$ (HPW) | 29 |
| I.2. Spectroscopie FTIR de la silice (SiO ₂)..... | 30 |

| | |
|---|-----------|
| I.3. Spectroscopie FTIR du système HPW/SiO ₂ (20%) S20 | 30 |
| I.4. Spectroscopie FTIR du polyacrylamide (PAAm) | 31 |
| I.5. Spectroscopie FTIR du système (20%) HPW/PAAm..... | 32 |
| I.6. Spectroscopie FTIR du système (20%) HPW/ β-CD et (20%) HPW/HP-β-CD | 33 |
| II. CARACTERISATION DES MATERIAUX PAR DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX) | 34 |
| II.1. Diffraction RX des systèmes hybrides (20%) HPW/SiO ₂ | 34 |
| II.I. Diffraction RX des systèmes hybrides (20%) HPW/ β-CD et (20%) HPW/ HP-β-CD..... | 34 |
| III. CAPACITE DE GONFLEMENT DES MATERIAUX HYBRIDES POLYACRYLAMIDE (PAAm) ET POLYACRYLAMIDE/HP-β-CYCLODEXTRINE (PAAm/HP-β-CD)..... | 36 |
| III.1. Etude du gonflement des hydrogels dans l'eau à 25°C | 36 |
| III.2. Taux de gonflement du polyacrylamide (PAAm) obtenu à différents taux d'agent de réticulation (AIBN) | 37 |
| III.3. Taux de gonflement du polyacrylamide (PAAm) et et du polyacrylamide/HP-β-cyclodextrine (PAAm/HP-β-CD) | 38 |
| REFERENCES | |

CHAPITRE V

Réactivité

| | |
|---|-----------|
| I. ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE EN PHASE GAZEUSE (CPG)..... | 40 |
| I.1. Effet des différents supports sur les performances catalytiques de H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ | 42 |
| I.2 Effet catalytique du support..... | 42 |
| I.3 Effet de la nature du support : SiO ₂ , PAAm, B-CD et HP-BCD sur les performances catalytiques de HPW | 43 |
| REFERENCES | |
| CONCLUSION GENERALE..... | 43 |

INTRODUCTION GENERALE

La transition vers des sources d'énergie renouvelables est devenue une nécessité face aux défis environnementaux et à la diminution des réserves de combustibles fossiles. Le biodiesel, produit à partir de matières premières reproductibles telles que les huiles végétales et les graisses animales, représente une alternative viable aux carburants fossiles. Son processus de production, basé sur des réactions de transestérification ou d'estérification, peut bénéficier de différentes méthodes catalytiques. L'acide oléique, un acide gras présent dans de nombreuses huiles végétales, est souvent utilisé comme matière première pour ces processus.

La catalyse homogène a été largement utilisée dans la production de biodiesel en raison de son efficacité élevée et de ses conditions opératoires relativement douces. Cependant, elle présente plusieurs inconvénients qui ne sont pas des moindres. En effet, la séparation du catalyseur du produit final entraîne des coûts de purification élevés et des problèmes de gestion des déchets, ce qui limite leur durabilité. Pour faire face à ces contraintes, la catalyse hétérogène émerge comme une solution plus durable, permettant une séparation plus facile du catalyseur et du produit final, ainsi que le recyclage des catalyseurs, ce qui améliore à la fois l'efficacité économique et environnementale du processus.

Cette étude met en avant l'utilisation des catalyseurs hétérogènes à base des hétéropolyanions (HPAs) de structure Keggin, tels que l'acide phosphotungstique $H_3PW_{12}O_{40}$. Ces derniers sont réputés pour leur forte acidité de Brønsted, leur caractère solide non polluant et non corrosif, ainsi que leur capacité à fonctionner à la fois en milieu homogène et en milieu hétérogène. De plus, leur stabilité thermique et chimique en fait des choix attrayants pour diverses applications catalytiques. En effet, les POMs généralement supportés sur de la silice, sont connus pour être des candidats très performants dans les réactions d'estérifications de l'acide oléique en ester de méthyle, carburant biodiesel pur.

C'est dans cette optique que s'inscrit l'objectif principal de ce projet de master, ainsi nous explorons l'utilisation de supports alternatifs pour l'hétéropolyacide $H_3PW_{12}O_{40}$, tels que le polyacrylamide pour ses propriétés super absorbantes et pour la première fois la cyclodextrine pour ses propriétés d'inclusion. Les systèmes ainsi préparés seront testés dans la réaction d'estérification de l'acide oléique en biodiesel afin d'améliorer l'efficacité de la réaction (rendement en ester) par l'augmentation de la surface de contact entre les réactifs et la durabilité du processus par la récupération des systèmes catalytiques.

Pour mener à terme cette étude, le travail est partagé en cinq chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique englobant les principaux axes du projet : production de biodiesel par estérification et ou transestérification, des généralités sur les divers matériaux impliqués dans cette étude : hydrogels, polyacrylamide, polyoxométallates de type Keggin et les cyclodextrines. Une synthèse des travaux scientifiques sur leurs applications au domaine de la catalyse est recueillie.
- Le chapitre II est consacré à la préparation des matériaux catalytiques à l'état massique et supporté HPW/support à savoir : 20%HPW/SiO₂, 20% HPW/PAAm, 20% HPW/ β -CD et 20% HPW/HP(β -CD). Le principe d'insertion de l'acide HPW dans les différents supports se fait par le phénomène de diffusion/capillarité ;
- Le chapitre III sert à la description du test catalytique et à l'analyse chromatographique des produits de la réaction d'estérification de l'acide oléique ;
- Le chapitre IV décrira les caractérisations physico-chimiques des matériaux préparés : spectroscopie Infrarouge (FTIR), diffraction RX et capacité de gonflement Q_{eq} des matériaux PAAm et PAAm/HP- β -CD) (gr/gr) ;
- Le chapitre V regroupe les résultats de la réactivité des matériaux catalytiques dans la réaction d'estérification. L'influence de la nature du support autrement dit de la disponibilité des sites acides aux réactifs sur le rendement en ester de méthyle a été examiné.

Le manuscrit se termine par une conclusion générale qui englobe l'ensemble des résultats physiques (FTIR, DRX et taux de gonflement) et catalytiques (rendements en biodiesel) les plus importants.

CHPITRE I
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce premier chapitre bibliographique sera d'abord entamé par un bref aperçu sur le biodiesel et ses caractéristiques ainsi que son impact environnemental

A. LE BIODIESEL

I. DEFINITION

Le biodiesel, biocarburant ou carburant vert est un mélange d'esters d'alkyles d'acides gras (EAAGs), qui est produit par une réaction de transestérification des huiles végétales, des graisses animales ou des huiles de friture, ou par estérification des acides gras en présence d'un alcool. En raison de l'importance de l'utilisation du biodiesel comme carburant alternatif au pétro-diesel, plusieurs revues ont résumé les récentes recherches [1-7].

Le biodiesel, en plus d'être non toxique et biodégradable, présente des caractéristiques physico-chimiques similaires à celles du carburant diesel d'origine fossile avec une diminution des émissions de CO₂, réduisant ainsi la contribution à l'effet de serre. Le tableau I.1 présente une comparaison entre ces propriétés.

Tableau I.1: Propriétés des carburants pétro-diesel et biodiesel [6]

| Caractéristiques | Pétro-diesel (hydrocarbure: C10-C21) | Biodiesel (ester de méthyle des acides gras (C21- C22)) |
|------------------------|---|--|
| Masse volumique (g/ml) | 0,85 | 0,88 |
| Eau (% vol) | 0,05 | 0,05 |
| Carbone (% pds) | 87 | 77 |
| Hydrogène (% pds) | 13 | 12 |
| Oxygène (% pds) | 0 | 11 |
| Sulfure (% pds) | 0,05 | 0,05 |

II. DES HUILES VEGETALES POUR LA PRODUCTION DU BIODIESEL

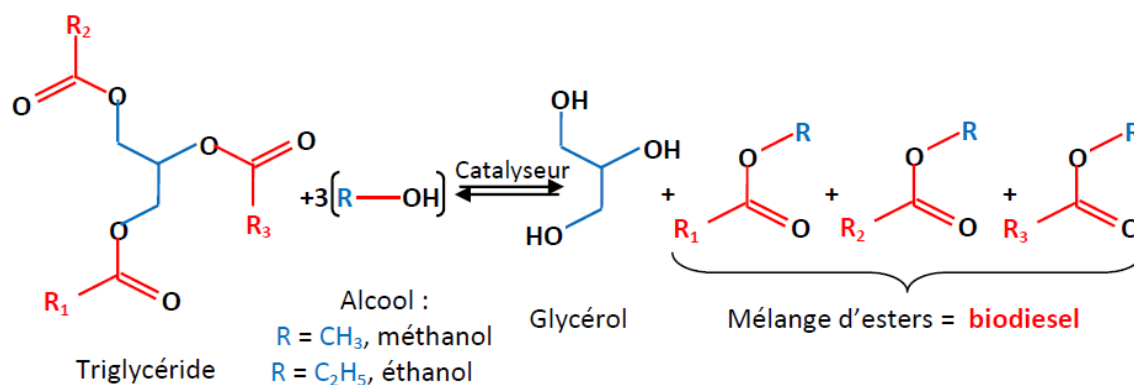
Les huiles végétales, ressources renouvelables, sont des composés stables, non dangereux, peu polluants sans risques majeurs d'inflammation avec un indice d'évaporation proche de zéro. Les différentes variétés d'huile végétale exploitées pour la production du biodiesel sont les huiles des graines de coton, de lin, de tournesol, de noix de coco, de soja, de colza, de palme et les huiles de friture. Les huiles végétales sont composées de 98% de triglycérides et de petites quantités de mono et diglycérides et d'acides gras libres.

Tableau I.2 : Composition en acides gras de certaines huiles végétales [7]

| Type d'huile | Composition en acides gras (%) | | | | | | | | | |
|----------------|--------------------------------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|--------|
| Huile végétale | C14:0 | C16:0 | C18:0 | C20:0 | C22:0 | C24:0 | C18:1 | C22:1 | C18:2 | C18:3 |
| Palme | 42,8 | 0 | 4,5 | - | - | - | 40,5 | | 10,1 | 0,2 |
| Coton | 0 | 28 | 1 | 0 | 0 | 0 | 13 | 0 | 58 | 0 |
| Lin | 0 | 5 | 2 | 0 | 0 | 0 | 20 | 0 | 18 | 55 |
| Arachide | 0 | 11 | 2 | 1 | 2 | 1 | 48 | 0 | 32 | 1 |
| Colza | 3,49 | - | 0,85 | - | - | - | 64,4 | - | 22,3 | 8,23 |
| Soja | - | - | 4 | - | - | - | 23 | 0 | 54 | 8 |
| Tournesol | 0 | 7 | 5 | traces | traces | 0 | 36 | 0 | 53 | traces |

III. REACTION DE TRANSESTERIFICATION

Le processus de transestérification des huiles végétales ou graisses animales fut introduit en 1853. La réaction de transestérification (ou alcoololyse) est une réaction entre un ester et un alcool (Fig. I.2). La réaction de transestérification conduit au glycérol et à un mélange d'esters d'alkyles qui constitue le biodiesel.

**Figure I.1 :** Equilibre de transestérification des triglycérides

L'acide oléique est l'un des composés majoritaires de l'huile végétales utilisé dans la production du biodiesel.

IV. ACIDE OLEIQUE

L'acide (9Z) -octadéc-9-énoïque, communément appelé acide oléique, est noté C18:1 (Nomenclature simplifiée) caractérisant ainsi sa chaîne à 18 atomes de carbone et la présence d'une insaturation C=C. Les huiles végétales les plus riches en acide oléique sont les huiles d'olive (65-85 %), de colza (50-65 %) et de tournesol (~ 80 %).

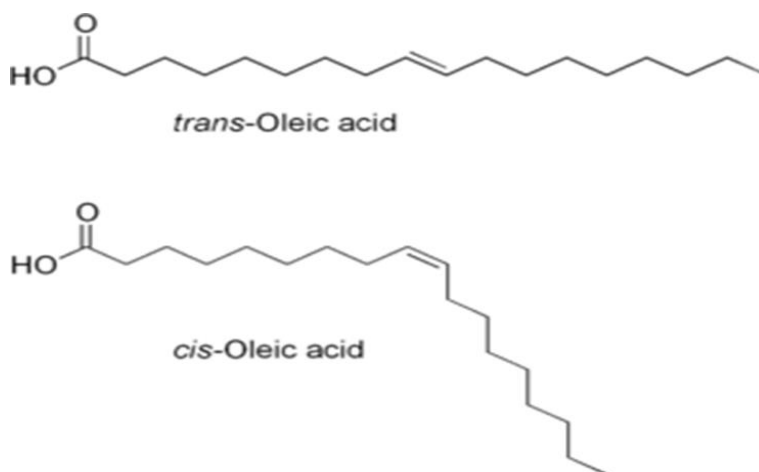


Figure I.2 : Structure chimique de l'acide oléique

V. ESTERIFICATION

L'estérification est un équilibre entre un alcool, généralement le méthanol, et un acide carboxylique qui conduit à la formation d'un ester et de l'eau (fig I.3). Un chauffage du mélange réactionnel accélère la cinétique de la réaction et permet d'atteindre plus rapidement l'état d'équilibre.

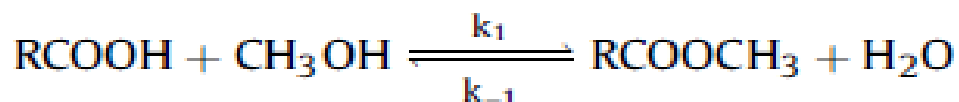


Figure I.3 : Réaction d'estérification

VI. IMPACT DU BIODIESEL SUR L'HOMME ET L'ENVIRONNEMENT

L'utilisation du biodiesel présente des avantages environnementaux et sanitaires par rapport aux carburants fossiles traditionnels. Voici les principaux bénéfices [8] :

- **Réduction des émissions de gaz à effet de serre :** Le biodiesel émet moins de gaz à effet de serre que le diesel classique, ce qui réduit l'empreinte carbone.
- **Diminution des polluants atmosphériques :** Le biodiesel réduit significativement les émissions de particules fines, d'oxydes d'azote (NOx) et d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), améliorant ainsi la qualité de l'air et la santé humaine.
- **Amélioration de la qualité de l'air :** Grâce à une combustion plus propre, l'utilisation de biodiesel peut améliorer la qualité de l'air urbain et diminuer le smog et la pollution atmosphérique.
- **Réduction de la dépendance aux combustibles fossiles :** En diversifiant les sources d'énergie, le biodiesel diminue la dépendance aux combustibles fossiles, contribuant à la sécurité énergétique et à la durabilité à long terme.
- **Biodégradabilité :** Le biodiesel se décompose plus facilement dans l'environnement que les carburants à base de pétrole, réduisant ainsi l'impact des déversements et des fuites accidentelles.

Il est important de produire le biodiesel de manière responsable et durable pour maximiser ses avantages environnementaux, en tenant compte des sources de matières premières et des pratiques de production utilisées. [8]

Dans les réactions classiques de production du biodiesel via la transestérification ou l'estérification, divers catalyseurs ont été employés dans la littérature, toutefois, nombreux sont ceux qui souffraient de faibles surfaces spécifiques et/ou de l'impossibilité de récupération (catalyseurs homogènes) comme les HPAs (cas de ce travail) d'où l'intérêt de les supporter ou de les incorporer dans un hôte. Parmi les supports utilisés, la silice est connue pour être un bon candidat pour sa surface spécifique élevée, son coût relativement bas et surtout sa non toxicité.

B. LA SILICE

La silice, ou dioxyde de silicium (SiO₂), est un matériau précieux en catalyse grâce à sa grande surface spécifique, sa stabilité thermique et son inertie chimique. Elle existe sous plusieurs formes amorphe ou cristalline. La forme amorphe présente une surface spécifique élevée qui permet une adsorption efficace et une dispersion uniforme des catalyseurs actifs,

augmentant ainsi les sites de réaction disponibles. [9,10]

La silice est couramment utilisée comme support en catalyse hétérogène dans diverses réactions industrielles. Elle joue un rôle important dans des processus tels que l'isomérisation des alcènes et la déshydratation des alcools, contribuant à la production de carburants à indice d'octane élevé et de produits chimiques fins. [11]

C. LES HYDROGELS

Dans cette partie, il est question de présenter les hydrogels pour mettre en avant leurs propriétés mécaniques et physicochimiques notamment celles du gonflement qui sont à l'origine de leurs diverses applications. En effet, ces matériaux ont été également utilisés comme hôtes pour HPW dans ce projet.

I. DEFINITION

Un hydrogel est un réseau macromoléculaire tridimensionnel composé de chaînes de polymères hydrophiles, il se distingue par sa capacité réservoir qui lui confère le pouvoir d'absorber de l'eau jusqu'à 1000 fois sa masse sèche sans se dissoudre et tout en conservant sa forme [12,13].

Sa structure est caractérisée par des nœuds de réticulation formés à partir de liaisons chimiques fortes ou d'enchevêtrements physiques (permanents ou temporaires).

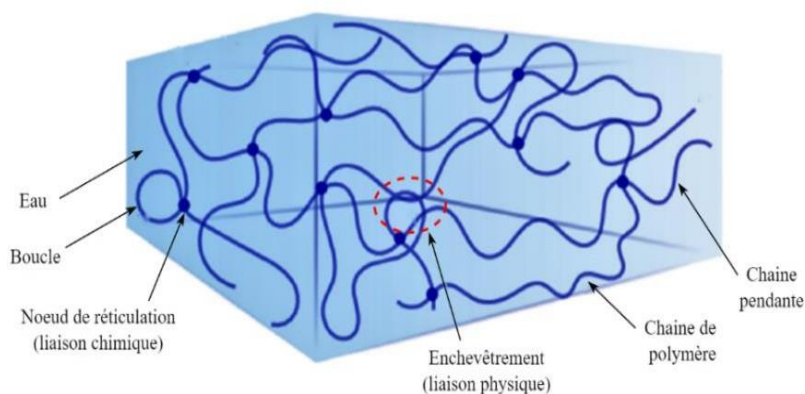


Figure I.4 : Représentation du réseau hydrogel

II. MODE DE SYNTHÈSE DES HYDROGELS

La synthèse des hydrogels peut être envisagée selon deux voies principales :

- i. La première consiste en la polymérisation et la réticulation simultanées d'un monomère de fonctionnalité égale à 2 et d'un réticulant de fonctionnalité au moins égale à 3

(Figure a). Cette méthode se fait en une seule étape et permet différente composition de l'hydrogel (nature chimique, concentration en monomère et densité de réticulant), par contre sa structure est hétérogène aussi bien en surface qu'en volume.

ii. La deuxième méthode consiste à préparer des hydrogels par réticulation de macromolécules linéaires fonctionnalisées lors d'une première étape de synthèse par des fonctions chimiques réactives (Figure b). La structure obtenue est homogène mais la méthode est particulièrement délicate à mettre en œuvre surtout dans la synthèse de copolymères [12].

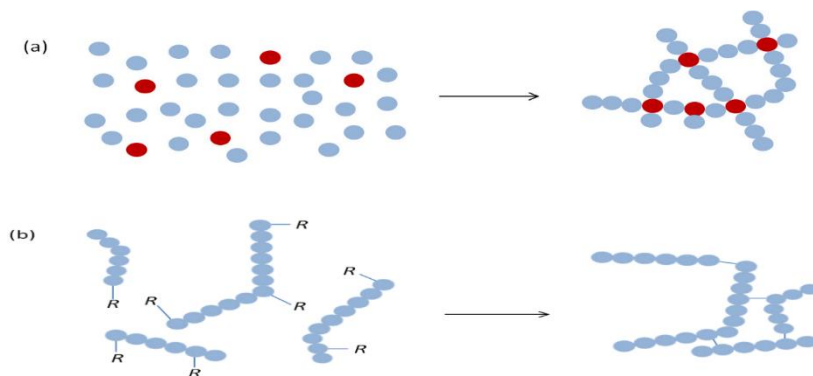


Figure I.5 : Synthèse d'hydrogels par polymérisation et réticulation simultanées à partir de monomères (a) et par réticulation de chaînes polymères fonctionnalisées (b) [12].

III.CLASSIFICATION DES HYDROGELS

De par leur diversité les hydrogels ont fait l'objet d'une classification selon plusieurs critères, leur répartition est illustrée dans la figure I.6 [13].

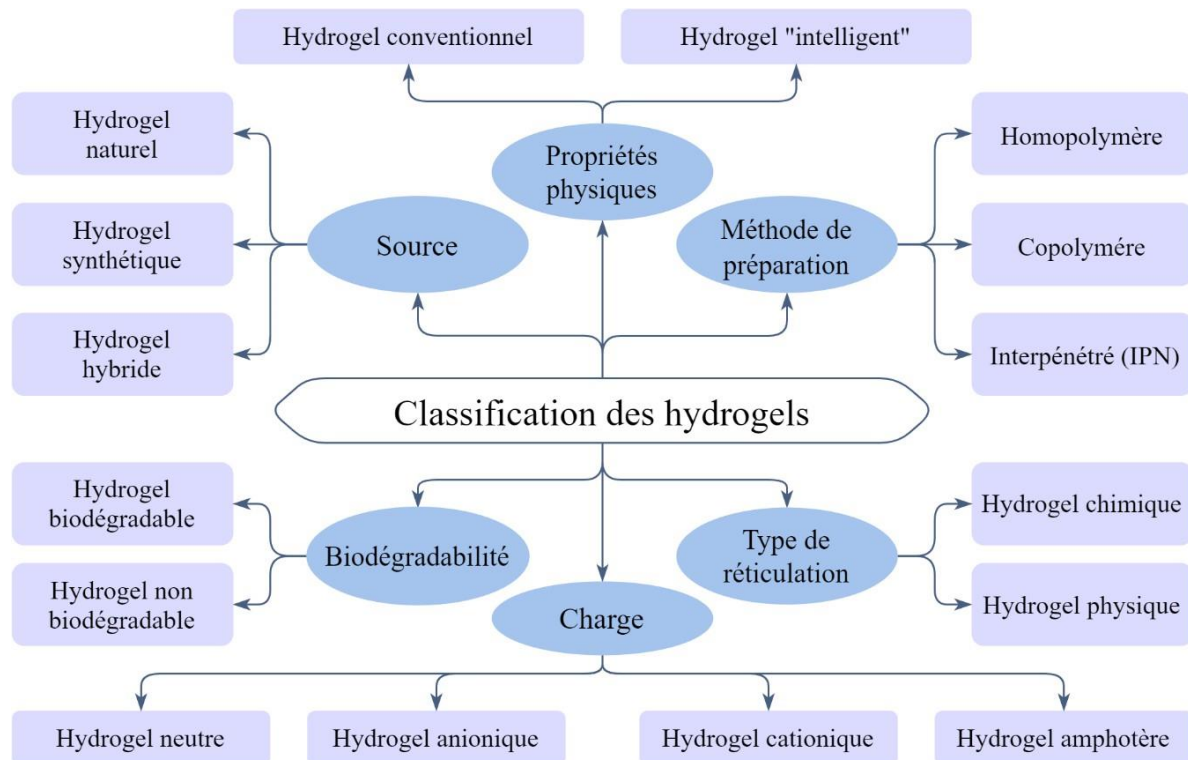


Figure I.6 : Classification des hydrogels

Il est important de citer la classification des hydrogels selon la nature de réticulation pour mieux comprendre le type d'hydrogel synthétisé au cours de notre travail.

III.1. Les hydrogels physiques

Les hydrogels sont réversibles ou physiques lorsque le réseau est un enchevêtrement de polymère tenu par des forces secondaires de type liaisons hydrogènes, ioniques ou hydrophobes. Dans les gels physiques, les ponts de réticulation créent des inhomogénéités cependant les chaînes libres représentent un réseau transitoire. Comme les sites de réticulation ne sont pas permanents, il est possible de revenir à son état initial et cela en fonction des conditions opératoires physiques telles que la force ionique, le pH, la température, la contrainte mécanique ou encore en ajoutant un soluté qui a le rôle d'un agent réticulant [15].

III.2. Les hydrogels chimiques

Les hydrogels sont permanents ou chimiques lorsque leur réseau est réticulé de manière covalente. Comme les hydrogels physiques, les hydrogels chimiques ne sont pas homogènes. Ils contiennent généralement des régions peu gonflées par l'eau où la densité

de réticulation est élevée. Ces régions appelées "clusters" sont dispersées parmi des régions à faible densité de réticulation très gonflées en eau. Dans certains cas, en fonction de la composition du solvant, de la température et de la concentration lors de la formation du gel, une séparation de phase peut avoir lieu, formant ainsi des cavités (ou macropores) remplis d'eau dans le gel. Dans les gels chimiques, les chaînes de polymères libres sont des "défauts" dans le réseau et pas à l'élasticité permanente du réseau [15].

IV. PROPRIÉTÉS DES HYDROGELS

Les hydrogels possèdent plusieurs propriétés et caractéristiques ce qui explique leur présence dans de nombreux domaines d'application mais le plus important est celui du gonflement.

IV.1 Gonflement des hydrogels

Les hydrogels peuvent gonfler dans les milieux aqueux jusqu'à des milliers de fois leur poids sec. Cette propriété caractéristique est due notamment à la présence de groupements hydrophiles (principalement hydroxyle et carboxylique) des chaînes macromoléculaires qui interagissent avec les molécules d'eau. Une fois immergé, l'hydrogel gonfle en absorbant l'eau et retient cette dernière dans ses mailles jusqu'à atteindre un état d'équilibre (figure I.7) [16].

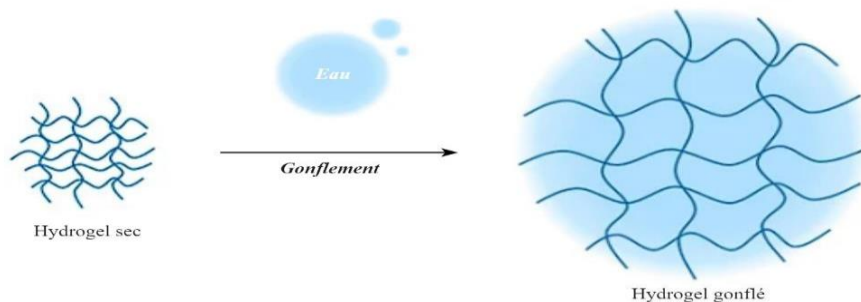


Figure I.7 : Schéma représentatif du gonflement du réseau d'hydrogel [17]

De nombreux stimuli environnementaux affectent le gonflement des hydrogels.

(Voir figure I.8) [18].

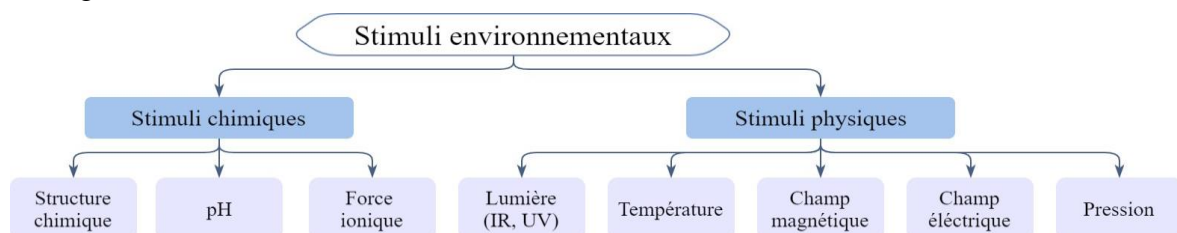
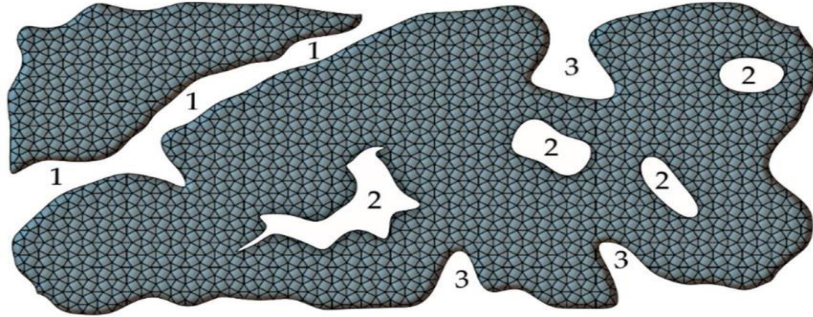


Figure I.8 : Stimuli responsables de la variation du gonflement

IV.2 Porosité

Une autre caractéristique remarquable des hydrogels est leur structure hautement poreuse. La taille, la distribution ainsi que la forme des pores et leur interconnexion influent directement sur leur domaine d'utilisation. Cette propriété peut être influencée par la structure chimique du polymère, le pH, la température ainsi que la force ionique [18,19].



1] **Figure I.9** : Différents types de pores : (1) pores de transport, (2) pores fermés, (3) pores ouverts [20]

IV.3 Biodégradabilité

La biodégradabilité des hydrogels est un processus durant lequel leurs liaisons (chimiques ou physiques) sont rompues soit biologiquement soit chimiquement. Cette propriété est affectée par des paramètres environnementaux locaux tels que la température et le pH qui peuvent accélérer/décélérer la dégradation de l'hydrogel par des enchevêtrements des chaînes, ou bien par hydrolyse [18,21]. De plus, une porosité élevée et une réticulation importante donnent des temps de dégradation plus longs [18].

IV.4 Biocompatibilité

Autre propriété des hydrogels leur biocompatibilité avec les tissus vivants, cela implique leur compatibilité avec l'organisme et la non toxicité de leurs produits de dégradation. Cette propriété est due essentiellement à leur forte teneur en eau, leur surface hydrophile présente une faible énergie libre interfaciale lorsqu'elle est en contact avec les fluides corporels, de plus leur nature souple et caoutchouteuse minimise l'irritation des tissus environnants [20,21].

IV.5 Auto régénération

La capacité d'auto-régénération des hydrogels est un phénomène intéressant. Cette propriété est définie comme la réponse suite à un facteur nuisible, l'hydrogel possède la capacité de reconstruire sa structure et de retrouver son état d'origine sans l'intervention de

facteurs externes. Ce processus semble être extrêmement bénéfique et utile en termes d'utilisation en médecine régénérative et d'ingénierie tissulaire [20].

V. APPLICATIONS DES HYDROGELS

Les hydrogels au vu de leurs nombreuses propriétés laissent entrevoir de multiples applications dans divers secteurs en raison de leur faible coût, de leur caractère non toxique et de leur respect de l'environnement.

V.1 Applications biomédicales

Ils trouvent des applications dans les implants médicaux, les muscles ou organes prothétiques, les biocapteurs, la cicatrisation, les bio adhésifs, ainsi que les matériaux de reconstruction des organes et de la peau artificielle [18,22].

V.2 Applications pharmaceutiques

Plusieurs mécanismes décrivent la libération de médicaments à partir d'un hydrogel : diffusion, contrôle chimique, gonflement et libération sensible à l'environnement. Ils sont utilisés dans l'administration d'anticancéreux et d'antibiotiques notamment l'insuline [18].

V.3 Applications environnementales

Les hydrogels sont étudiés dans la technologie de séparation comme adsorbant où des membranes sont préparées avec des taux d'adsorption/désorption rapides pour extraire les contaminants hydrosolubles. Pour tenter d'atténuer l'excès de production d'eau et donc d'augmenter la production d'hydrocarbures, des hydrogels sont souvent injectés près des puits de forage, ainsi l'hydrogel opère comme agent de fermeture de l'eau pendant les opérations de récupération assistée du pétrole [22].

V.4 Applications agricoles

Les hydrogels sont des candidats potentiels pour combattre le changement climatique global comme support pour une libération soutenue et contrôlée de l'eau dans les zones arides et désertiques. Ils ont également prouvé leur efficacité contre l'érosion des sols [22].

I. LE POLYACRYLAMIDE

Après avoir défini les hydrogels, nous mettrons l'accent sur le polyacrylamide, omniprésent dans la vie de tous les jours grâce à sa polymérisation relativement simple et économique, cette partie lui est dédiée.

I.1. DEFINITION

L'hydrogel de polyacrylamide (PAAm) (B-Figure I.10) est un gel aqueux stérile, atoxique, stable et non résorbable, il est obtenu par polymérisation du monomère acrylamide (AAm) (A-Figure I.10) en présence d'un agent de réticulation et d'un initiateur. L'acrylamide (C_3H_5NO) est un solide cristallin, blanc, soluble dans l'eau, avec une bonne stabilité thermique. Il est extrêmement toxique sous sa forme non polymérisée mais bénin une fois polymérisé [23,24].

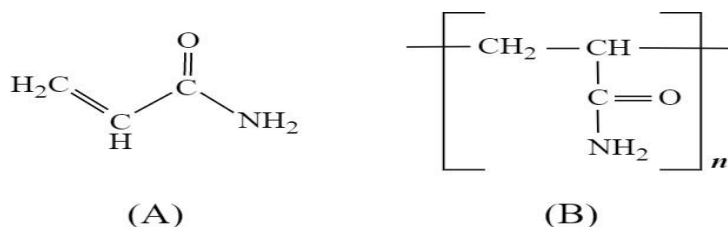


Figure I.10 : Structures chimiques de l'acrylamide (A) et du polyacrylamide (B)

I.2 SYNTHÈSE DU POLYACRYLAMIDE

La synthèse de l'hydrogel de polyacrylamide est réalisée par polymérisation radicalaire libre. Cette réaction se fait en solution aqueuse à partir du monomère acrylamide (AAm) et d'un agent de réticulation, le N,N'-méthylènebisacrylamide (bisAAm ou MBAA). Ce dernier est constitué de deux monomères d'acrylamide liés par un groupement méthylène (B-figure I.11) [25].

La réaction de formation du gel est une polymérisation par addition vinylique, elle est couramment initiée et catalysée par le persulfate d'ammonium (PSA, $N_2H_8S_2O_8$) et le N,N,N',N'-Tétraméthyléthylènediamine (TEMED) respectivement. La polymérisation est amorcée par la décomposition radicalaire du persulfate en présence du TEMED, puis les monomères d'acrylamide sont convertis en radicaux libres qui réagissent avec les monomères non activés pour commencer la réaction en chaîne de polymérisation. Par la suite le MBAA va lier ces chaînes de polyacrylamide par des liaisons covalentes créant ainsi un réseau tridimensionnel avec des espaces interstitiels (figure I.11) [25,26].

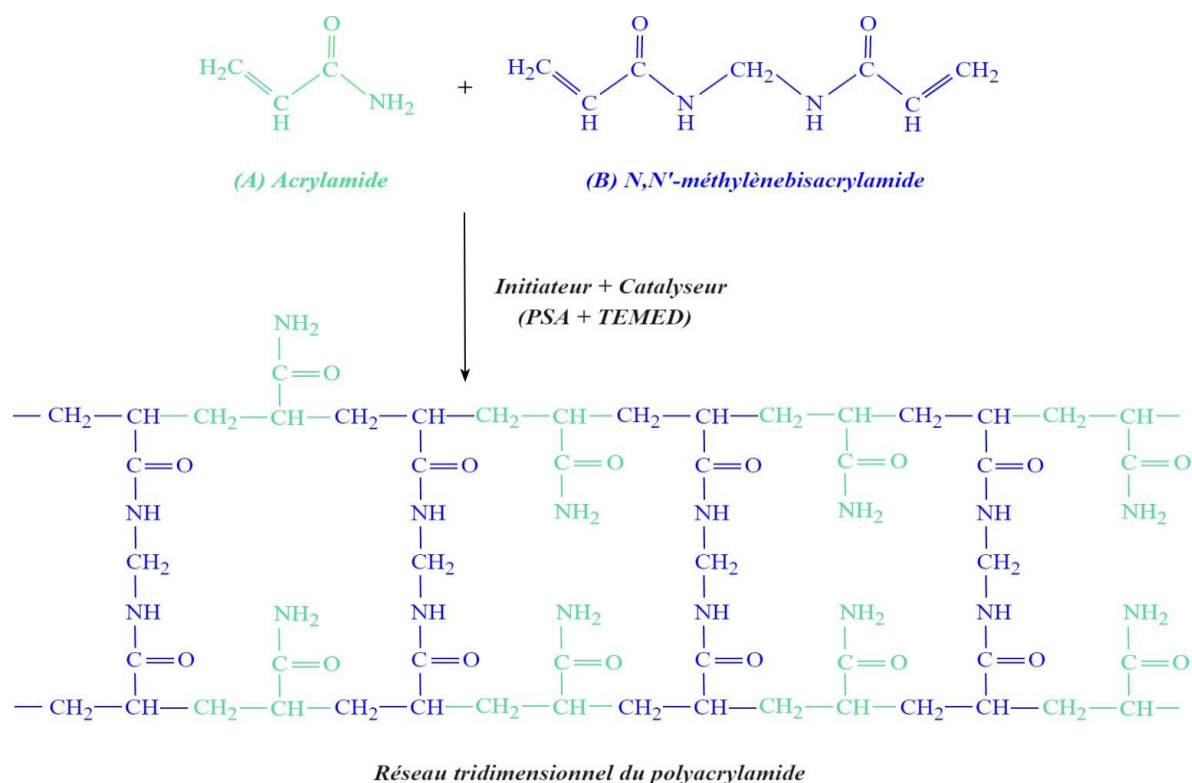


Figure I.11 : Processus de polymérisation du polyacrylamide

I.3. APPLICATIONS DU POLYACRYLAMIDE

Les hydrogels à base de polyacrylamide sont des matériaux polyvalents trouvant diverses applications dans plusieurs domaines : traitement des eaux usées, récupération du pétrole, dispositifs d'administration de médicaments. Ils jouent également un rôle clé dans la gestion de l'environnement. Le PAAm est aussi omniprésent dans le secteur agricole notamment dans la lutte contre l'érosion du sol [27].

Tableau I.3 : Applications du PAAm dans divers domaines [27]

| Domaine | Applications |
|----------------------|--|
| Traitement des eaux | Clarification de l'eau potable, des effluents industriels, des eaux usées municipales ; filtration des boues primaires. |
| Industrie pétrolière | Récupération et flottation du pétrole, épaissement de l'eau. |
| Agriculture | Stabilisation des sols ; microencapsulation d'engrais, de fongicides et d'herbicides. |
| Médecine | Dispositifs d'administration de médicaments, muscles artificiels, lentilles de contact, chirurgie plastique et biomatériaux. |

D. LES POLYOXOMETTALLATES

La partie suivante consistera en une description des polyoxometallates (POMs), leurs structures et propriétés générales ainsi que leurs domaines d'application notamment celui de la catalyse.

I. DEFINITION

Les POMs sont en général constitués d'unités appelés polyèdres $\{MO_n\}$ où n indique le nombre de coordination ($n = 4-7$) et M le centre métallique constitué de métaux de transition de valence élevée ($M = W^{VI}, V^V, Mo^{VI}, Nb^V, Ta^V$) (ce sont les « addenda ») liés entre eux par des oxo-ligands (O). Outre M et O, d'autres éléments généralement désignés par X , peuvent faire partie de la structure du POM, les éléments X ($X = As, Si, P...$) sont les éléments dits centraux ou hétéroatomes [28,29].

II. DIVERSITE STRUCTURALE

Les POMs sont formés par la connexion de groupements $\{MO_6\}$ autour d'un hétéroélément qui se trouve en environnement octaédrique $\{XO_6\}$ ou tétraédrique soit $\{XO_4\}$ soit $\{XO_3\}$ [30]. Ils sont caractérisés par le rapport M/X , où l'addenda M présente une forte proportion atomique comparée à celle de l'hétéroatome X . Classés en structures types souvent associées au nom du chercheur à l'origine de leurs découvertes [30,31].

- **Structure de Keggin**

Elle se caractérise des autres structures par sa formule générale $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ et son rapport M/X de 12/1. Elle résulte de l'assemblage d'octaèdres $\{MO_6\}$ autour d'un tétraèdre $\{XO_4\}$. Trois octaèdres $\{MO_6\}$ se lient par leurs arêtes pour former des unités $\{M_3O_{13}\}$ appelées « triades » (figure I.12). Ces triades au nombre de quatre liées par leurs sommets s'assemblent autour du tétraèdre $\{XO_4\}$ pour former l'hétéropolyanion (HPA) de Keggin (figure I.13) [30,32], c'est la structure primaire.

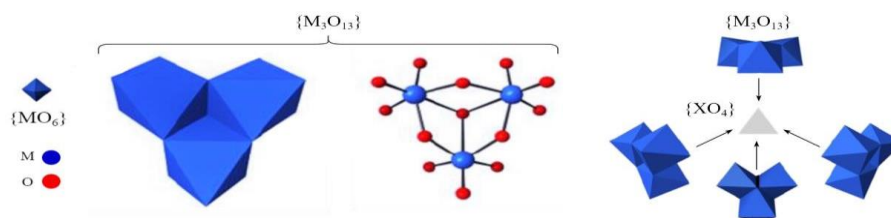


Figure I.12 : Représentation des éléments de la structure de Keggin

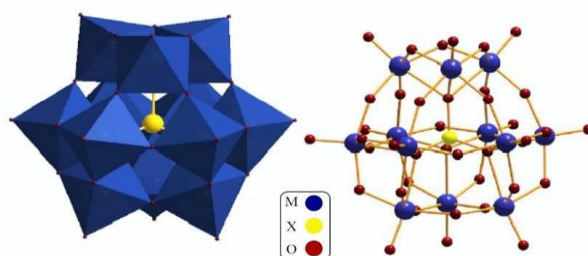


Figure I.13 : Structure de l'anion de Keggin

Bien qu'étant tous des atomes d'oxygène, les 40 atomes constituant la structure de Keggin ne sont pas identiques, ils sont répartis en quatre groupes selon leur emplacement au sein de la structure [32] comme décrit dans le tableau I.4.

Tableau I.4 : Différents atomes d'oxygène de la structure de Keggin

| Type d'atome | Emplacement et liaison |
|-------------------|---|
| 4 O _a | Entre l'hétéroatome (X) et les 4 triades {M ₃ O ₁₃ } |
| 12 O _b | Entre les 4 triades {M ₃ O ₁₃ } (aux sommets) |
| 12 O _c | Entre les octaèdres {MO ₆ } d'une même triade {M ₃ O ₁₃ } (par les arêtes) |
| 12 O _d | Appartiennent à un seul octaèdre {MO ₆ } (oxygènes terminaux) |

L'assemblage d'unités de Keggin en une structure CFC (Cubique à Face Centrée) en présence de molécules d'eau et de contre-cations de di-hydronium (H₂O₅⁺) qui sont connectés aux atomes d'oxygène terminaux de quatre anions [33] (figure I.14) est appelée structure secondaire d'un POM. La structure tertiaire quant à elle, est définie par la taille et la disposition des particules, la taille et la structure des pores et la distribution des protons à l'intérieur des particules [34]. Ces paramètres sont responsables de la surface des POMs et de l'accessibilité des substrats aux sites acides des POMs [35].

Les modifications structurelles ainsi que l'état d'hydratation affectent l'acidité et les propriétés d'adsorption des POMs impactant les propriétés catalytiques de ces matériaux [35].

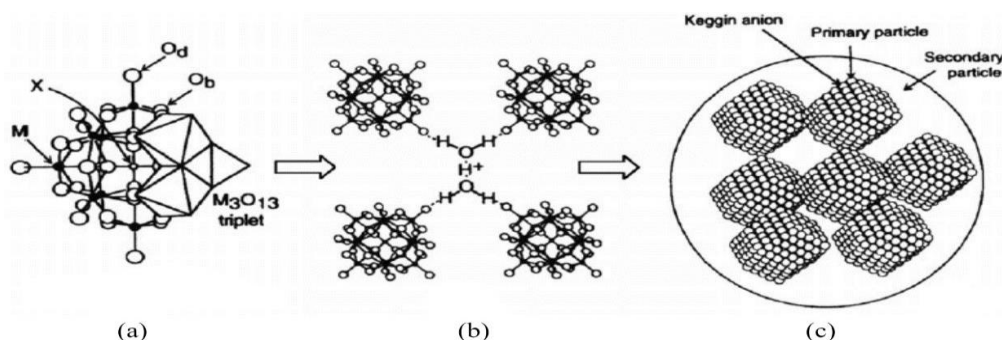


Figure I.14 : (a) Structure primaire, (b) structure secondaire, (c) structure tertiaire.

III. PROPRIETES ACIDES DES POMs

La complexité et la diversité structurale des POMs leur confèrent une multitude de propriétés attrayantes. Toutefois, comme dans le cadre de ce travail, nous nous intéressons uniquement à leurs propriétés acides, donc on se limitera à celles-ci dans ce qui suit.

En milieu aqueux, la plupart des POMs sont solubles et sont des acides forts, d'où la dénomination habituelle d'isopolyacides ou d'hétéropolyacides et cela malgré leurs charges négatives élevées, ceci est lié à leur faible densité de charge de surface [36]. Dans de nombreux cas, leur pKa est proche de 1, parfois même inférieur à 0, ce qui implique que tous leurs protons peuvent être libérés dans l'eau [37]. Les HPAs sont des acides de Brønsted considérablement plus forts que les acides minéraux communs HX (X : Cl, Br, I) et les oxacides (H₂SO₄, HNO₃) [38].

IV. APPLICATIONS DES POMs

Au cours des dernières décennies les POMs ont suscité un intérêt grandissant. Ces matériaux polyvalents aux propriétés spectaculaires couplées à leur grande variété structurale en fait de très bons candidats pour des applications diverses [36] dont les plus récentes concerne la médecine dans le développement d'anti cancéreux, de traitement contre le diabète en passant par le développement d'imagerie et de médicaments contre l'Alzheimer [39], l'énergie pour son stockage et sa conversion et la capture de CO₂ [40].

Au regard de notre travail un intérêt particulier sera accordé aux applications catalytiques des POMs dans des réactions nécessitant leurs propriétés acides.

V. ACTIVITE CATALYTIQUE DES POMs

V.1. Catalyse homogène

Malgré leur importante variété, les hétéropolytungstates (H₃PW₁₂O₄₀ et H₄SiW₁₂O₄₀) sont les plus utilisés grâce à leur forte acidité, leur stabilité thermique et leur faible potentiel d'oxydation. Cependant, ce n'est que pour quelques réactions en catalyse homogène que ces composés sont recyclés [41].

V.2. Catalyse hétérogène

Les POMs interviennent également en catalyse hétérogène, son attrait repose sur la possibilité d'isolement et de séparation du catalyseur du milieu réactionnel [42]. La surface spécifique des POMs non supportés est généralement faible, pour contourner cet obstacle une fixation sur un support solide (de surface spécifique élevée) s'impose [43]. Différents supports ont été utilisés pour la préparation de matériaux hybrides à base de POMs.

E. LES CYCLODEXTRINES

Comme, nous avons utilisé aussi des cyclodextrines comme hôtes pour l'hétéropolyacide phosphotungestique, il est important de les présenter brièvement dans ce qui suit.

I. DEFINITION

Les cyclodextrines (CDs) sont des molécules cycliques, formées de six à douze unités de glucose reliées entre elles par des liaisons glucosidiques α -1,4 [43]. La cyclodextrine est obtenue par dégradation enzymatique de l'amylose. Selon le nombre d'unité de glucose on distingue trois types principaux :

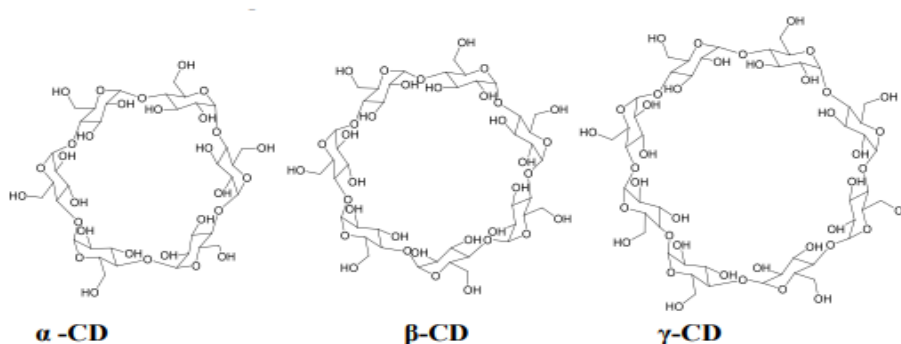


Figure I.15 : Différente structure de beta-cyclodextrine (β -CD), α -cyclodextrine (α -CD), et γ -cyclodextrine (γ -CD)

Les CDs ont une structure macrocyclique sous forme d'un cône tronqué [44] à l'extérieur elle est hydrophile et présente une cavité centrale hydrophobe dû aux nombreux hydrogènes. [45]

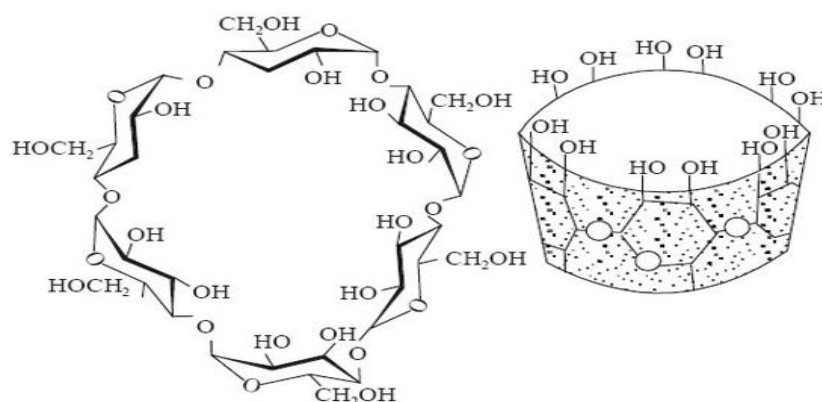


Figure I.16 : Structure de la cyclodextrine et orientation des groupement hydroxyle

II. CARACTERISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES DES CYCLODEXTRINES

La disposition et l'orientation des groupements fonctionnels interne et externe des CDs lui confèrent certaines caractéristiques physico-chimiques bien particulières et qui sont rassemblés dans le tableau suivant [46]

Tableau I.5 : Propriétés physico-chimiques de α -CD, β -CD et γ -CD

| Propriétés physico-chimiques | α -CD | β -CD | γ -CD |
|--------------------------------------|--------------|-------------|--------------|
| Nombre d'unités de glucose | 6 | 7 | 8 |
| Masse molaire (g/mol) | 972 | 1135 | 1297 |
| Solubilité dans l'eau à 25°C | 14,5 | 1,85 | 23,2 |
| Diamètre de la cavité (Å°) | 4,7-5,3 | 6.0-6.5 | 7,5-8,3 |
| Hauteur du tore (Å°) | 7,9 | 7,9 | 7,9 |
| Diamètre de la périphérie (Å°) | 14,2-15,0 | 15,0-15,8 | 17,1-17,9 |
| Volume approximatif de la cavité(Å°) | 174 | 262 | 427 |

III. LA β -CYCLODEXTRINE (β -CD)

La β -cyclodextrine (β -CD) est non toxique [47] et biodégradable [48], elle est composée de sept unités de glucose avec une cavité de taille voisine de 6 Å°. Parmi les CDs natives, la β -CD est moins chère donc plus accessible que les trois autres types [49]. De par la taille de sa cavité, la β -CD est capable de piéger ou de complexer différents composés organiques. Cependant, la β -CD présente une très faible solubilité dans l'eau [48], en raison de liaisons hydrogène intramoléculaires qui se forment entre les fonctions hydroxyle secondaires, ce qui mène à une structure gluconique rigide[50].

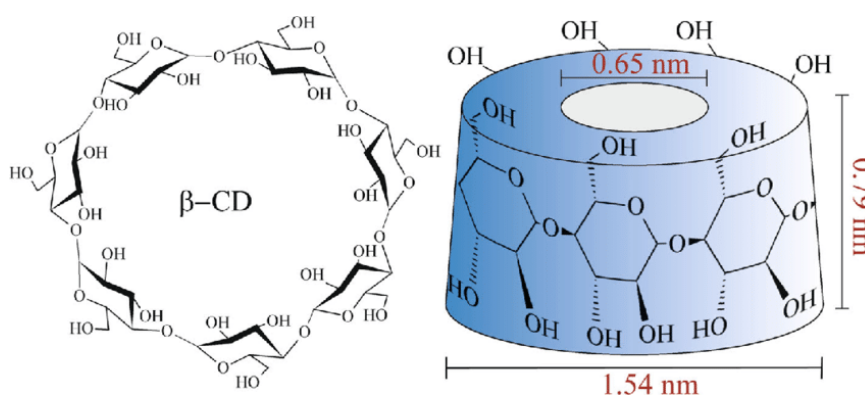


Figure I.17 : Structure de la β -cyclodextrine (β -CD)

IV.COMPLEXE D'INCLUSION

Le complexe d'inclusion est l'association d'au moins deux molécules, où l'une, appelée "substrat" ou "invité", s'insère partiellement ou totalement dans la cavité de l'autre, appelée "récepteur" ou "hôte" lui offrant un espace protecteur à l'intérieur. Les CDs, grâce à leur structure en forme d'anneau et à leurs cavités de tailles différentes, sont des récepteurs particulièrement efficaces pour de nombreux substrats. [43,48]

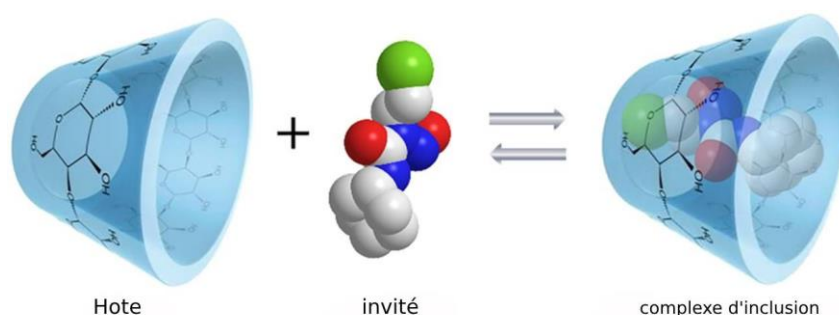


Figure I.18 : Mécanisme d'inclusion des molécules dans la cyclodextrine (CD)

Les interactions dans un complexe d'inclusion sont principalement basées sur des forces Van der Waals, des liaisons d'hydrogène et des interactions hydrophobes, elles permettent au complexe de se former et de se défaire facilement, offrant une certaine flexibilité dans la relation entre l'invité et l'hôte. Le substrat peut ainsi entrer et sortir de la cavité du récepteur selon les besoins, lui conférant au complexe une plus grande stabilité et une plus faible énergie [51].

Un équilibre thermodynamique s'établit entre l'hôte (la CD) et la molécule invitée A.

Le ratio entre hôte et invité peut varier de 1 à 3, mais le plus souvent, c'est un duo harmonieux : une cyclodextrine pour une seule molécule invitée (1/1). Les molécules plus volumineuses ne se complexent pas toujours avec une seule cyclodextrine. Elles peuvent avoir besoin de plusieurs de ces hôtes moléculaires.

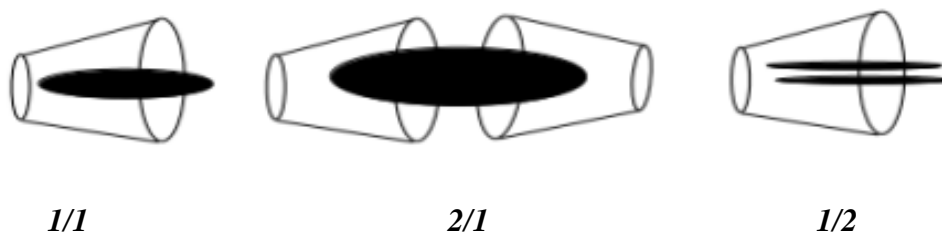


Figure I.19 : Différents rapports molaire (cyclodextrine /molécule) 1/1, 2/1 et 1/2

V. MECANISME D'INCLUSION ENTRE UNE CYCLODEXTRINE (CD) ET UNE MOLECULE INVITEE

La formation d'un complexe d'inclusion entre une cyclodextrine (CD) et une molécule invitée se fait en plusieurs étapes. En premier lieu, la molécule invitée s'approche de la CD, attiré par ses forces intermoléculaires. Ensuite, les molécules d'eau sont expulsées de la cavité de la CD pour accueillir la molécule invitée, perturbant l'organisation structurée de l'eau environnante. En fin, la molécule s'installe, et s'interagit avec les parois internes de la CD par des liaisons hydrogène. L'eau se réorganise autour de la molécule et la protège. [46]

Pour réaliser une inclusion de molécules invitées, plusieurs procédés sont utilisés ; méthode de précipitation, mélange à sec et coévaporation... [43]

VI. APPLICATION DES CYCLODEXTRINES

Les cyclodextrines possèdent une capacité remarquable à encapsuler une grande variété de molécules hôtes en solution aqueuse, ouvrant la voie à de nombreux domaines d'application.

- **Domaine environnemental :** Les CDs peuvent solubiliser des contaminants organiques et être associés à des métaux lourds et d'autres polluants inorganiques, les rendant plus mobiles dans les sols et les eaux. Cette mobilité accrue favorise leur transport vers des sites de traitement où ils peuvent être éliminés de manière efficace, ainsi que le déplacement des polluants du sol, de l'eau et de l'air, et le traitement des eaux usées. [51]

- **Domaine pharmaceutique :** Les CDs servent d'agents de transport de médicaments polyvalents, modifiant les caractéristiques des molécules hôtes par la formation de complexes d'inclusion. Ils ont un potentiel important dans la formulation de médicaments anticancéreux, elles peuvent également contribuer au stockage, à la protection contre la dégradation, à l'amélioration de l'absorption des médicaments et au masquage des odeurs ou du goût désagréable. [52]

- **Catalyse :** Les cyclodextrines (CDs) ne se limitent pas à de simples complexes hôte-invité, elles possèdent également des propriétés catalytiques comparables à celles des enzymes, notamment l'inhibition compétitive et la cinétique. De plus, les CDs ont la capacité d'induire la chiralité dans diverses réactions, telles que l'halogénéation, l'oxydation des sulfures, l'époxydation. [52]

Vu leurs propriétés diverses, les CDs trouvent également des applications en industrie alimentaire, en agriculture et dans l'industrie textile, cosmétique et analyse chimique.

Références

- [1] L.C. Meher, D. Vidya Sagar, S.N. Naik, *Ren Sust Ene Rev*, 10 (2006) 248–268.
- [2] A. Banerjee, R. Chakraborty, *Res Con Rec*, 53 (2009) 490–497.
- [3] Z. Helwani, M.R. Othman, N. Aziz, J. Kim, W.J.N. Fernando, *Appl Catal A Gen*, 363 (2009) 1-10.
- [4] A.P. Singh Chouhan, A.K. Sarma, *Ren Sust Ene Rev*, 15 (2011) 4378-4399.
- [5] M. Ejaz, Shahid, Younis Jamal, *Ren Sust Ene Rev*, 15 (2011) 4732–4745.
- [6] M.E. Borges, L. Díaz, *Ren Sust Ene Rev*, 16 (2012) 2839-2849.
- [7] K. Abebe, Endalew, Yohannes Kiros, Rolando Zanzi, *Biomass Bioe Rev*, 35 (2011) 3787-3809.
- [8] D. Ballerin, N. Alazard-Toux, *Les Biocarburants, Etats de lieux, Perspectives et enjeux du développement*, Institut Français du Pétrole (IFP), Technip, France, 2006.
- [9] Y.E. Margelefsk, R. Zeidan, M. Davis, *Cooperative Catalysis by Silica-Supported Organic Functional Groups*, *Chemical Society Reviews*, 37(6) (2008) 1118-1126.
- [10] R. Lemen, E. Bingham, *Silica and Silica Compounds*, In *Patty's Toxicology*, (2001) 181-210.
- [11] Y.P. Ying, S. Kamarudin, M.S. Masdar, *Silica-related Membranes in Fuel Cell Applications: An Overview*, *International Journal of Hydrogen Energy*, (2018).
- [12] J. Macron, *Hydrogels en Milieux Immérgés : de l'adhésion macroscopique aux mécanismes moléculaires*, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, France, 2014.
- [13] H. Boumalha, *Élaboration de matériaux composites polymères superabsorbants/additifs et étude leurs performances, pour une application dans les produits d'hygiène*, Thèse de doctorat, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumédiène, Algérie, 2014.
- [14] S. Anil Kumar, K. Ashiwini, S. Mantry, *An Overview : Hydrogel*, *International Journal of Innovative Pharmaceutical Sciences and Research*, 02(10) (2014) 2533-2562.
- [15] L. Rolland, *Propriétés physico-chimiques de capsules d'hydrogel à cœur liquide*, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, (2013) 19-26.
- [16] M. Bradai, *Synthèse et Etude Physico-chimique de Nouveaux polyélectrolytes à base d'hydrogels de poly (Styrène sulfonate de sodium-réticulé-Tetraéthylène glycol diméthacrylate)*, Thèse de doctorat, Université d'Oran1-Ahmed Ben Bella, Algérie, 2018.
- [17] L. Van Gheluwe, I. Chourpa, C. Gaigne, E. Munnier, *Polymer-Based Smart Drug Delivery Systems for Skin Application and Demonstration of Stimuli-Responsiveness*, *Polymers*, 13(8) (2021) 1285.

- [18] V.K. Thakur, M.K. Thakur, *Hydrogels: Recent Advances*, Springer, 2018.
- [19] S. Mhiri, *Élaboration et caractérisation d'hydrogels à base de monomères biosourcés par la réaction de Diels-Alder*, Thèse de doctorat, Université de Lyon, France, Université de Sfax, Maroc, 2018.
- [20] A. Chyzy, M.E. Plonska-Brzezinska, *Hydrogel Properties and Their Impact on Regenerative Medicine and Tissue Engineering*, *Molecules*, 25(24) (2020) 5795.
- [21] S.K. Gulrez, S. Al-Assaf, G.O. Phillips, *Hydrogels: Methods of Preparation, Characterisation and Applications*, *Progress in Molecular and Environmental Bioengineering from Analysis and Modeling to Technology Applications*, (2011) 117-150.
- [22] F. Ullah, M.B.H. Othman, F. Javed, Z. Ahmad, H.M. Akil, *Classification, Processing and Application of Hydrogels: A Review*, *Materials Science and Engineering: C*, 57 (2015) 414-433.
- [23] M.L. Oyen, *Mechanical Characterisation of Hydrogel Materials*, *International Materials Reviews*, 59(1) (2014) 44-59.
- [24] P.J.D.A. Sobral, *Diffusivité de l'eau dans le gel polyacrylamide-eau autour de la transition vitreuse*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, France, 1992.
- [25] M. Bassil, *Muscles artificiels à base d'hydrogel électroactif*, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon I, France, 2009.
- [26] F. Sabbagh, I.I. Muhamad, *Acrylamide-based Hydrogel Drug Delivery Systems: Release of Acyclovir from MgO Nanocomposite Hydrogel*, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 72 (2017) 182-193.
- [27] A. Tangri, *Polyacrylamide Based Hydrogels: Synthesis, Characterization and Applications*, *International Journal of Pharmaceutical, Chemical & Biological Sciences*, 4(4) (2014).
- [28] S. Herrmann, *New Synthetic Routes to Polyoxometalate Containing Ionic Liquids: An Investigation of Their Properties*, Springer, 2015.
- [29] X.L. Fernández, *Theoretical Study of the Basicity and the Redox Properties of Heteropolyanions*, Thèse de doctorat, Université Rovira i Virgili, Espagne, 2004.
- [30] W. Salomon, *Incorporation de polyoxométallates dans des matériaux hybrides de type MOFs pour des applications en magnétisme et en électrocatalyse*, Thèse de doctorat, Université Paris-Saclay, France, 2016.

- [31] M. Attoui, Nanocatalyseurs hélicoïdaux chiraux à base de polyoxométallates pour les réactions d'oxydation énantiosélectives, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, France, 2018.
- [32] M. Greber, Synthèse de précurseurs hétéropolyanioniques réduits pour la catalyse, Thèse de doctorat, Université de Lille 1, France, 2013.
- [33] N.C. Coronel, M.J. Da Silva, Lacunar Keggin Heteropolyacid Salts: Soluble, Solid and Solid-Supported Catalysts, *Journal of Cluster Science*, 29(2) (2018) 195-205.
- [34] G. Mestl, T. Ilkenhans, D. Spielbauer, M. Dieterle, O. Timpe, J. Kröhnert, F. Jentoft, H. Knözinger, R. Schlögl, Thermally and Chemically Induced Structural Transformations of Keggin-type Heteropoly Acid Catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 210(1-2) (2001) 13-34.
- [35] E.I. García-López, G. Marcì, I. Krivtsov, J. Casado Espina, L.F. Liotta, A. Serrano, Local Structure of Supported Keggin and Wells–Dawson Heteropolyacids and Its Influence on the Catalytic Activity, *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(32) (2019) 19513-19527.
- [36] F. Doungmene, Molécules et matériaux à base de polyoxométallates pour l'énergie et l'environnement, Thèse de doctorat, Université Paris Sud-Paris XI, France, 2014.
- [37] P.A. Aparicio Sánchez, Electronic Effects Governing the Redox Properties of Polyoxometalates, Thèse de doctorat, Université Rovira i Virgili, Espagne, 2014.
- [38] D. Amitouche, Etude des propriétés catalytiques des phosphomolybdates substitués de structure Keggin en réaction d'oxydation en phase homogène. Application en synthèse de l'acide adipique, Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, Algérie, 2019.
- [39] M. Ma, N. Gao, Y. Sun, X. Du, J. Ren, X. Qu, Redox-Activated Near-Infrared-Responsive Polyoxometalates Used for Photothermal Treatment of Alzheimer's Disease, *Advanced Healthcare Materials*, 7(20) (2018) 1800320.
- [40] B. Yu, B. Zou, C.W. Hu, Recent Applications of Polyoxometalates in CO₂ Capture and Transformation, *Journal of CO₂ Utilization*, 26 (2018) 314-322.
- [41] M. Attoui, Nanocatalyseurs hélicoïdaux chiraux à base de polyoxométallates pour les réactions d'oxydation énantiosélectives, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, France, 2018.
- [42] H. Firouzabadi, A.A. Jafari, Heteropoly Acids, Their Salts and Polyoxometalates as Heterogenous, Efficient and Eco-Friendly Catalysts in Organic Reactions: Some Recent Advances, *Journal of the Iranian Chemical Society*, 2(2) (2005) 85-114.
- [43] N. Mizuno, M. Misono, Heterogeneous Catalysis, *Chemical Review*, 98(1) (1998) 199-218.

- [44] S. Benhadi, Mémoire de Magister : Greffage de cyclodextrines modifiées par traitement Corona sur matériaux cellulose, Université Henri Poincaré Nancy, (2010).
- [45] W. Hu, Stimuli Responsive Cyclodextrin-Based Supramolecular Polymers, Organic Chemistry, Sorbonne Université, 2019.
- [46] F. Heis, Synthèse de régioisomères de cyclodextrines tripointées : étude de la déformation de cavités, Thèse de doctorat, Sorbonne Université, 2021.
- [47] E.M. Martin Del Valle, Process Biochemistry, (2003).
- [48] L.J. Yang, S.X. Maa, S.Y. Zhou, W. Chen, M.W. Yuan, Y.Q. Yin, X.D. Yang, Preparation and Characterization of Inclusion Complexes of Naringenin with β -Cyclodextrin or its Derivative, Carbohydrate Polymers, 98(1) (2013) 861-869.
- [49] R. Jacquet, Cyclodextrines Hydrophiles : Caractérisation et étude de leurs propriétés énantiométriques et complexantes. Utilisation de la chromatographie en phase liquide et de la spectrométrie de masse, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, (2006) 18-20.
- [50] R. Kouachi, L. Boughendja, Mémoire, Université Larbi Ben M'hidi Oum el Bouaghi, Étude thermodynamique de l'inclusion des carboxylsulfamides par la β -cyclodextrine, (2018/2019) 23.
- [51] S. Moutard, Relation entre la structure et les propriétés d'organisation de nouvelles cyclodextrines amphiphiles, Thèse de doctorat, Université de Picardie Jules Verne, (2019) 9.
- [52] G.R. Brown, The Physicochemical Characterization of Cyclodextrin Inclusion Compounds with Non-Steroidal Anti-inflammatory Drugs, Thèse de doctorat, University of Cape Town, South Africa, 1997.
- [53] Y. Bakkour, Etude par RMN des complexes d'inclusion avec des cyclodextrines natives et polymérisées, Thèse de doctorat, Université de Lille 1, 2005.

CHAPITRE II

PREPARATION DES MATERIAUX CATALYTIQUES

Dans ce deuxième chapitre, il est question de décrire l'ensemble des méthodes de préparation des matériaux utilisés dans le cadre de ce travail. Ainsi, trois catégories de matrices hybrides sont préparées à 20 % en masse de $H_3PW_{12}O_{40}$ (HPW), ce pourcentage est choisi à la base de travaux antérieures.

I. PREPARATION DE L'HETEROPOLYACIDE 12-PHOSPHOTUNGSTIQUE, $H_3PW_{12}O_{40}$

La préparation de l'hétéropolyacide $H_3PW_{12}O_{40}$ passe d'abord par la synthèse de son sel neutre $Na_3PW_{12}O_{40}$ suivit de son acidification et enfin l'extraction de l'hétéropolyacide par la méthode éthérate.

I.1. Préparation du sel $Na_3PW_{12}O_{40}$

La synthèse du sel di-sodique suit le protocole suivant :

- Une masse de 50 g de tungstate de sodium bihydraté, $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ est dissoute dans 50 ml d'eau bouillante (chaude à 80°C).
- Un volume de 5,8 ml d'acide orthophosphorique, H_3PO_4 à 75% est ajouté goutte à goutte, le sel $Na_3PW_{12}O_{40}$ précipite.
- Dans burette, 37,83ml d'HCl à 37 % sont ajoutées goutte à goutte à la solution précédente (toujours chaude).
- La solution obtenue est refroidie dans un bain de glace pour bien précipiter le sel $Na_3PW_{12}O_{40}$.
- Filtrer puis sécher à l'air libre.

I.2. Acidification du sel $Na_3PW_{12}O_{40}$ et extraction de l'acide $H_3PW_{12}O_{40}$

L'acidification du sel et l'extraction de l'hétéropolyacide se fait comme suit :

- Une quantité de 24.81g du sel $Na_3PW_{12}O_{40}$, 13-14 H_2O formé précédemment est dissoute dans une solution contenant 20 ml de HCl à 37% et 100ml d'eau distillée.
- Transvaser la solution précédente dans une ampoule à décanter, puis ajouter ~125 ml d'éther di éthylique, agiter énergétiquement, trois phases se forment : la phase lourde correspond à l'éthérate de l'acide $H_3PW_{12}O_{40}$.
- Récupérer et introduire la phase éthérée dans un rota vapeur afin d'éliminer l'éther.
- Transférer le produit formé dans un cristalliseur avec un minimum d'eau (un volume d'eau équivalent à la moitié du volume de l'éthérate).
- Laisser le produit se cristalliser à froid à 4°C.

Après 3 semaines, des cristaux incolores (transparents) se forment correspondant à $H_3PW_{12}O_{40}$, 29-30 H_2O . Les cristaux d'hétéropolyacide s'effleurissent à température

ambiante et prennent un aspect blanc opaque qui conduit à un hydrate stable à ~ 13 molécules d'eau par unité de Keggin ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}, 13\text{H}_2\text{O}$).

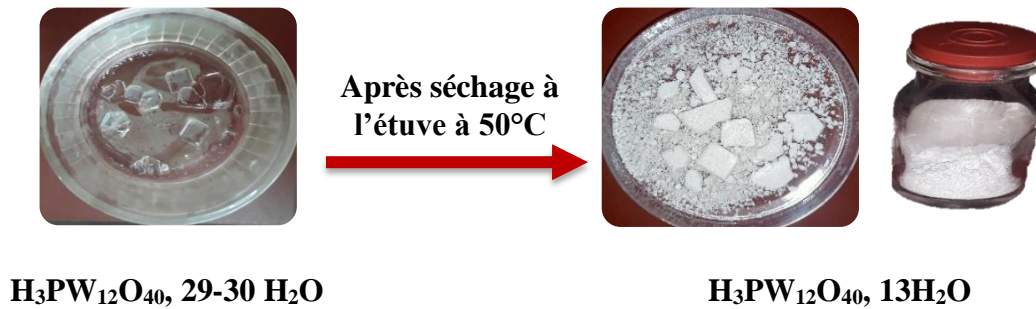


Figure II.1 : Synthèse et préparation de l'hétéropolyacide $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.

II. PREPARATION DE L'ACIDE HPW SUPPORTE SUR SILICE (20%) HPW/SIO₂ (S20) PAR LA METHODE D'IMPREGNATION

- Dans un ballon bicol de 100 ml, 1g de HPW est dissoute dans 15 ml d'eau distillée.
- Chauffer la solution dans un bain de sable entre 60 et 80°C.
- Une masse de 4g de silice est ajoutée par petite portion à la solution précédente.
- Chauffer la solution à reflux à 110 °C pendant 5 h.
- Sécher au rota vapeur puis sécher à 50°C dans une étuve sous vide pendant 6 à 7 h pour éliminer toute trace d'eau.

III. PREPARATION DE L'ACIDE HPW SUPPORTE SUR POLYACRYLAMIDE (20%) HPW/PAAm PAR LA METHODE DE DIFFUSION

Le système (20%) HPA/PAAm est élaboré en deux étapes distinctes à savoir la synthèse de l'hydrogel polyacrylamide (PAAm), suivie de l'incorporation de l'acide hétéropolyoxotungstique HPW préalablement préparé à l'aide de la méthode de diffusion.

III.1. Synthèse du polyacrylamide (PAAm)

Le gel de polyacrylamide est obtenu par polymérisation du monomère acrylamide en présence d'un agent de réticulation (un autre monomère bifonctionnel), le N, N'-méthylène bis acrylamide $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ noté (MBAA) et d'un initiateur le persulfate de potassium $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (KPS).

Pour des raisons expérimentales, 03 natures de PAAm sont synthétisés en fonction de la quantité de MBAA (0.1, 0.3 et 0.5%) ajoutée.

Les différentes étapes à suivre sont comme suit :

- Mettre dans un ballon tricol relié à un réfrigérant, 1 g de monomère acrylamide $\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}$, 0,1 % en masse de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ et x % de MBAA sont dissout dans un minimum d'eau ~ 3ml.

($x = 0.1$, ou 0.3 ou 0.5%).

- Mettre le mélange sous agitation (250 tr/min) avec un barbotage à l'azote (N_2) pendant 30 minutes afin d'éliminer l'oxygène dissout.
- Chauffer à $60\text{ }^\circ\text{C}$ au bain-marie.

L'hydrogel polyacrylamide (PAAm) d'aspect transparent se forme au fond du ballon :

- Découper l'hydrogel formé en petits morceaux, laver deux à trois fois avec de l'eau distillée pour enlever tout résidu de réactifs.
- Sécher à l'air libre.



Figure II.2 : Différentes étapes de synthèse du polyacrylamide (PAAm)

III.2. Préparation du système catalytique (20%) HPW/PAAm

Le système (20%) HPW/PAAm est préparé par la méthode de diffusion. Cette dernière consiste à diffuser l'HPW au sein de l'hydrogel connu par ses propriétés de gonflement dans l'eau. Une masse de PAAm est immergée dans une solution contenant (20%) HPW dilué dans un volume d'eau correspondant. Ce dernier est mis dans une solution phosphotungstique de concentration massique de 2.23 mg/ml jusqu'à absorption totale de la solution acide. L'hydrogel une fois séché, immobilise l'acide HPW à l'intérieur (fig.II.3).

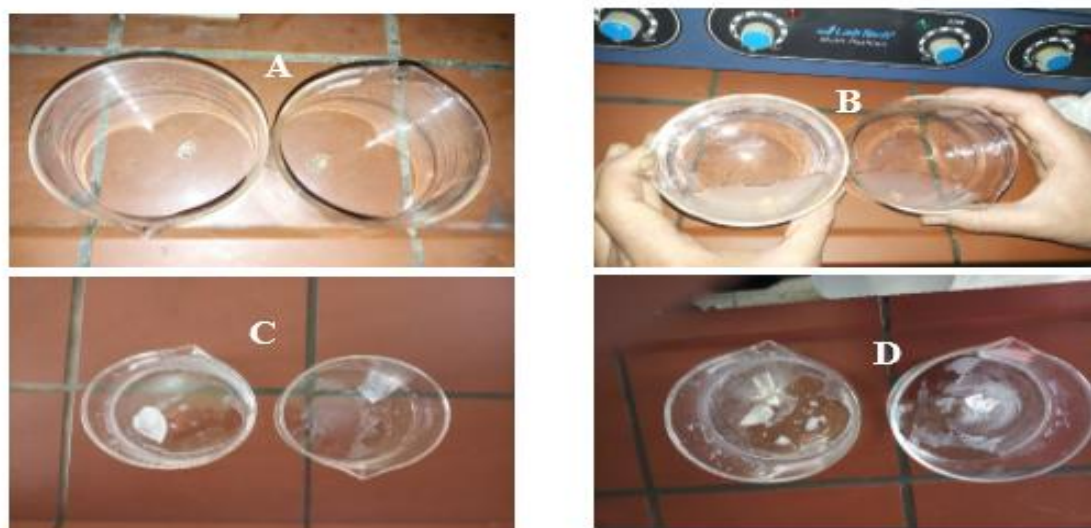


Figure II.3 : Schéma représentatif de la diffusion de HPW à l'intérieur du PAAm
 (A) Echantillon PAAm; (B) : PAAm immergé dans une solution de HPW;
 (C) PAAm gonflé ; (D): PAAm séché

Les différentes quantités d'acide HPW et les masses de PAAm correspondantes sont tabulées dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Quantités de HPW et PAAm utilisées pour préparer (20%) HPW/PAAm par diffusion.

| | | | |
|-------------------------|---------------|---------------|---------------|
| m HPW (g) | 0,0233 | 0,0210 | 0,0184 |
| m PAAm 0,5 (%) (g) | 0,0931 | 0,0838 | 0,0735 |
| Volume d'eau (μ l) | 1000 | 900 | 789 |

IV. PRÉPARATION DU MELANGE HETEROPOLYANION (HPW)/CYCLODEXTRINE PAR INCLUSION

La β -cyclodextrine native non soluble et la 2-Hydroxypropyl- β -cyclodextrine sont utilisées dans la préparation du complexe d'inclusion HPW/cyclodextrine.

IV.1. Préparation du système catalytique HPW/ β -CD (20%) par imprégnation physique

La préparation de (20%) HPW/ β -CD est réalisée par imprégnation physique, méthode similaire à celle de la préparation de (20%) HPW/SiO₂ (S20).

Dans un ballon bi-col de 100 ml, 0,4g de HPW sont dissoute dans 20 ml d'eau distillée. Cette solution est chauffée dans un bain de sable, maintenu entre 50 et 60°C, ensuite 1,6g de β -CD est ajoutée graduellement. La suspension est chauffée à reflux à 80°C pendant 5 h, séché au rotavapeur puis étuvé à 50°C pendant 48 h pour éliminer toute trace d'eau.

IV.2. Préparation du système catalytique HPW/HP- β -CD (20%) par Co-évaporation

Un mélange de 0,4 g de HPW et 1,6g de HP- β -CD est mis sous agitation dans l'éthanol pendant 24h. L'éthanol est ensuite évaporé au rota-vapeur, une poudre blanche est formée.

CHAPITRE III
TEST CATALYTIQUE

Dans le cadre de notre travail, nous nous sommes intéressés à la réaction d'estérification de l'acide oléique $C_{18}H_{34}O_2$ ($CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$), en milieu homogène et hétérogène, en présence du méthanol en utilisant comme catalyseur, l'hétéropolyacide 12-phosphotungstique de formule $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 13H_2O$ noté HPW à l'état massique et supporté sur différents supports.

L'objectif de cette étude est d'examiner les performances catalytiques de HPW à l'état massique et des matériaux hybrides HPW/SiO₂, HPW/PAAm, HPW/ β -CD et HPW/HP- β CD (voir chapitre II) dans la méthanolyse de l'acide oléique.

I. TEST CATALYTIQUE DE LA REACTION D'ESTERIFICATION DE L'ACIDE OLEIQUE

La réaction d'estérification de l'acide oléique est effectuée à 60 °C, sous pression atmosphérique dans des conditions de reflux sous agitation constante (300 tr/min) avec un rapport molaire méthanol/acide oléique de 9/1 pour favoriser le déplacement de l'équilibre dans le sens de la formation de l'oléate de méthyle.

Un mélange constitué de 3 ml d'acide oléique et de 3,5 ml de méthanol est introduit dans un ballon tricol, placé dans un bain de sable thermostaté à 60°C, une fois la température atteinte, une masse de 0,25g de catalyseur est ajoutée. Les produits de la réaction d'estérification sont récupérés après 3h de réaction. Le tableau III.1 résume les conditions opératoires.

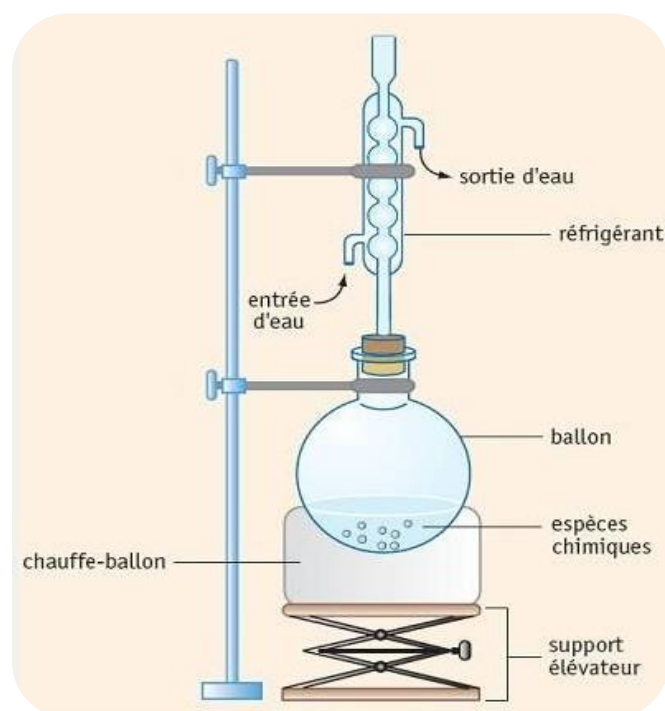


Figure III.1 : Montage de chauffage à reflux pour la réaction d'estérification

Tableau III.1 : Différents tests catalytiques réalisés et leurs quantités respectifs d'acide oléique, de méthanol et de catalyseur pour l'estérification de l'acide oléique

| Catalyseurs | Volume d'acide oléique (ml) | Volume de méthanol (ml) | Masse du catalyseur(g) |
|----------------------------|-----------------------------|-------------------------|------------------------|
| HPW | 3 | 3,5 | 0,25 |
| Silice | 3 | 3,5 | 0,25 |
| (20%) HPW/SiO ₂ | 3 | 3,5 | 1,25 |
| PAAm | 1,0584 | 1,2348 | 0,0882 |
| (20%) HPW/PAAm | 1,2 | 1,4 | 0,0993 |
| β-CD | 3 | 3,5 | 0,25 |
| Hp-β-CD | 3 | 3,5 | 0,25 |
| (20%) HPW/ β-CD | 1,5 | 1,75 | 0,625 |
| (20%) HPW/Hp- β-CD | 1,5 | 1,75 | 1,25 |

II. EXTRACTION DE L'OLEATE DE METHYLE C18 :1

Après 3h de réaction, 10 ml d'eau distillée sont versés à travers le réfrigérant pour récupérer la totalité des produits et réactifs. Le mélange constitué des produits d'estérification, (oléate de méthyle et eau), des réactifs qui n'ont pas réagi et des traces de catalyseur est mis dans une ampoule à décanter. 20ml de chloroforme sont ajoutés au mélange. Après décantation, la phase chloroformique, plus dense, est récupérée. La phase aqueuse, moins dense (phase supérieure) est lavée 02 fois avec 10ml de chloroforme à chaque fois pour extraire la totalité de l'ester. La phase chloroformique, est ensuite, lavée 2 fois avec 10 ml d'eau distillée pour éliminer toute trace de catalyseur et d'eau. La dernière étape consiste à ajouter au distillat une quantité de sulfate de sodium anhydre (Na₂SO₄), desséchant pour absorber toute trace d'eau et faire ensuite évaporer le chloroforme en utilisant le rota-vapeur à 50°C. Le produit ainsi obtenu est composé uniquement de l'oléate de méthyle qui est l'un des composés majeurs du biodiesel.

III. ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE EN PHASE GAZEUSE (CPG)

Les produits d'estérification ont été identifiés et quantifiés par chromatographie en phase gazeuse (CPG). 1 µl de la solution obtenue après extraction sont mis dans 100 µl d'hexane, le mélange est vigoureusement agité puis filtré pour éliminer toutes traces de catalyseur. 1 µl de la solution (filtrat) est injecté dans l'appareil de CPG. L'analyse a été faite

sur un appareil de type Perkin Elmer instrument Autosystem XL sous les conditions suivantes :

1. Colonne : colonne capillaire d'une longueur de 30m, et un diamètre de 0.25mm
2. Phase stationnaire : polyéthylène glycol (carbowax), avec une épaisseur de film de 0,25 μ m.
3. Phase mobile (Gaz vecteur) : azote N₂ avec un débit de 1ml/mn.
4. Détecteur : détecteur à ionisation de flamme (FID) porté à la température de 260°C.
5. Injecteur : injecteur est de type split dont la température est de 250°C.
6. Méthode (Avec programmation de température) : l'analyse est faite par programmation de température, une montée de température est alors programmée de 10°C/mn à partir de 120°C jusqu'à 180°C, puis une autre montée de 7°C/mn allant de 180°C stabilisant à 260°C.

CHAPITRE IV

CARACTERISATION DES MATERIAUX

CATALYTIQUES

Ce chapitre sera dédié à la description des caractérisations physico-chimiques des matériaux préparés par spectroscopie infrarouge, diffraction RX et la mesure de la capacité de gonflement à l'équilibre (Q_{eq}) des matériaux PAAm et PAAm/HP- β -CD.

I. CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURRIER (FTIR)

Le spectre IR a été enregistré sur un spectromètre à transformée de Fourier de type IRAffinity-1S, Shimadzu, comprenant un module ATR.

I.1. Spectroscopie FTIR de $H_3PW_{12}O_{40}$, $13H_2O$ (HPW)

La figure IV-1 présente le spectre FTIR de $H_3PW_{12}O_{40}$, $13H_2O$ et la structure de l'anion de Keggin, $PW_{12}O_{40}^{3-}$. Les bandes de vibration caractéristiques des différentes liaisons phosphore-oxygène et tungstène-oxygène de l'anion de Keggin apparaissent dans le domaine spectral 1500-300 cm^{-1} .

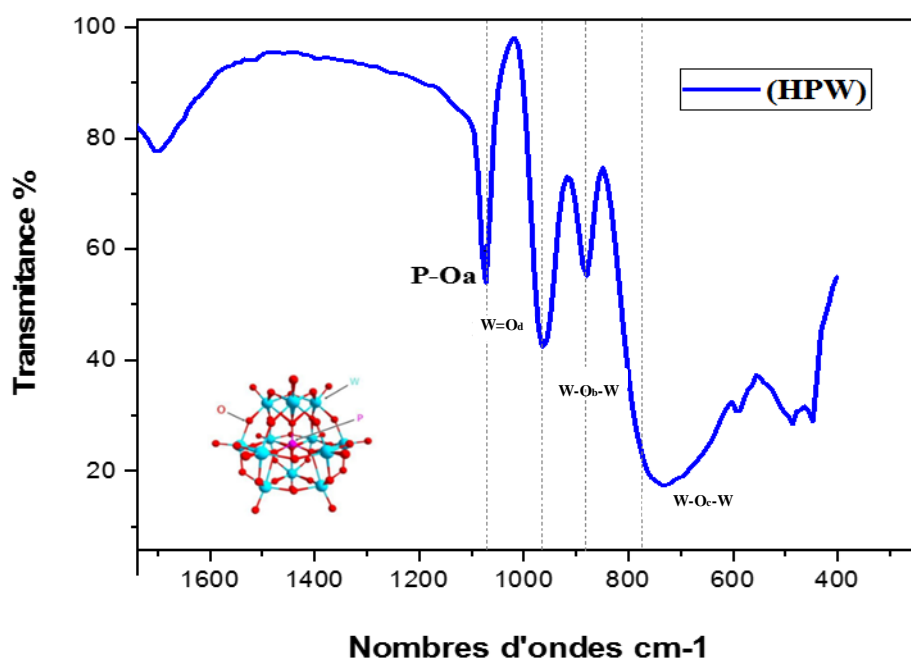


Figure IV.1 : Spectre FTIR et structure de l'hétéropolyanion de Keggin $H_3PW_{12}O_{40}$

Selon Rocchiccioli-Deltcheff et coll, les bandes situées à 1081, 963, 899, 809 et $487cm^{-1}$ correspondent aux vibrations $\nu_{as}(X-O_a)$, $\nu_{as}(M-O_d)$, $\nu_{as}(M-O_b-M)$, $\nu_{as}(M-O_c-M)$ et $\delta(X-O)$, respectivement. Dans l'unité de Keggin, O_a est commun au tétraèdre central PO_4 et à un groupement trimétallique Mo_3O_{13} , O_b assure la jonction entre deux groupements trimétalliques, O_c lie deux octaèdres MoO_6 à l'intérieur d'un même groupement trimétallique et O_d , appelé oxygène terminal est lié au métal par une double liaison ($M=O_d$).

I.2. Spectroscopie FTIR de la silice (SiO₂)

La figure IV.2 présente le spectre FTIR de la silice SiO₂. Les différentes bandes de vibration caractéristiques à la silice sont attribués aux molécules d'eau adsorbées et aux groupements silanols à la surface du solide. Le tableau IV.1 présente les différentes fréquences de ces bandes de vibration.

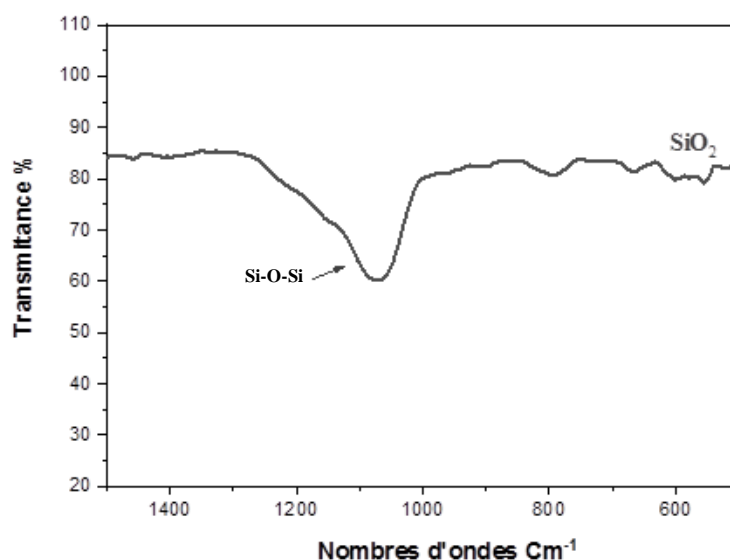


Figure IV.2 : Spectre FTIR de la silice SiO₂

Tableau IV.1 : Fréquences des bandes de vibration FTIR de la silice SiO₂ [2]

| Fréquences (cm ⁻¹) | Fréquences (cm ⁻¹) de la littérature | Attribution des bandes de vibration |
|--------------------------------|--|---|
| 472 | 465-475 | Rotation plane de la liaison Si-O |
| 796 | 800-870 | Déformation angulaire des groupes OH (Silanols) |
| - | 935-980 | Vibration d'élongation des liaisons Si-OH |
| 1105,6 | 1050-1115 | Si-O-Si dans le tétraèdre Si-O ₄ |
| 1636 | 1625 | Déformation angulaire des molécules d'eau |
| 3500 | 3000-3800 | vibrations d'élongation des différentes liaisons OH |

I.3. Spectroscopie FTIR du système (20%) HPW/SiO₂ (S20)

Les spectres FTIR de (20%) H₃PW₁₂O₄₀/SiO₂ (S20) (Fig. IV.3) montrent que la bande de vibration correspondant à $\nu_{as}(P-O_a)$ est totalement masquée par la large bande de la silice. Les autres bandes de vibration métal-oxygène ne sont pas observées indiquant que la faible quantité de l'hétéropolyanion est fortement dispersée sur la surface de la silice. Cependant la

structure de Keggin reste préservée lors de la préparation des matériaux supportés sur SiO₂.

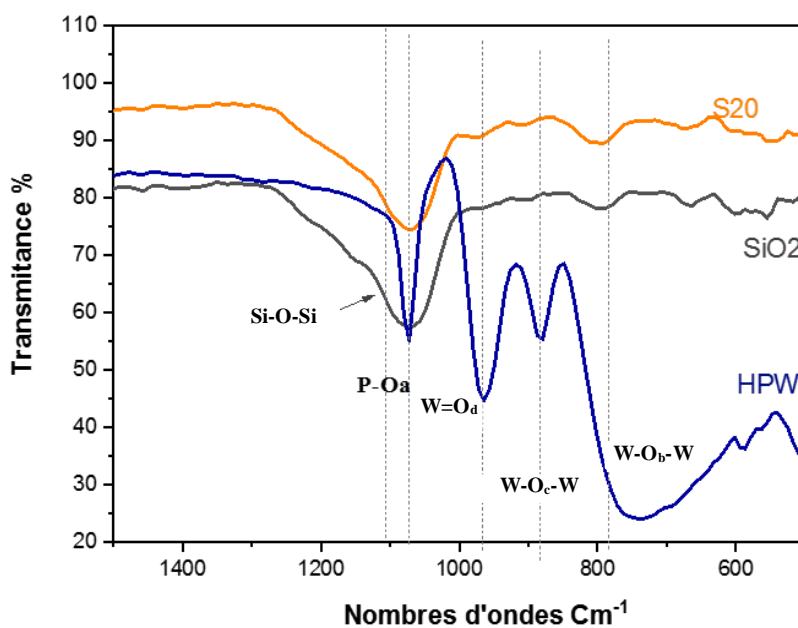


Figure IV.3 : Spectre FTIR du système (20%) HPW/SiO₂ (S20)

I.4. Spectroscopie FTIR du polyacrylamide (PAAm)

La figure IV.4 présente le spectre FTIR du polyacrylamide PAAm. Une bande très intense vers 3334 cm⁻¹ caractéristique de la liaison NH de l'amine primaire est observée. Les autres bandes sont enregistrées sur le tableau IV.2.

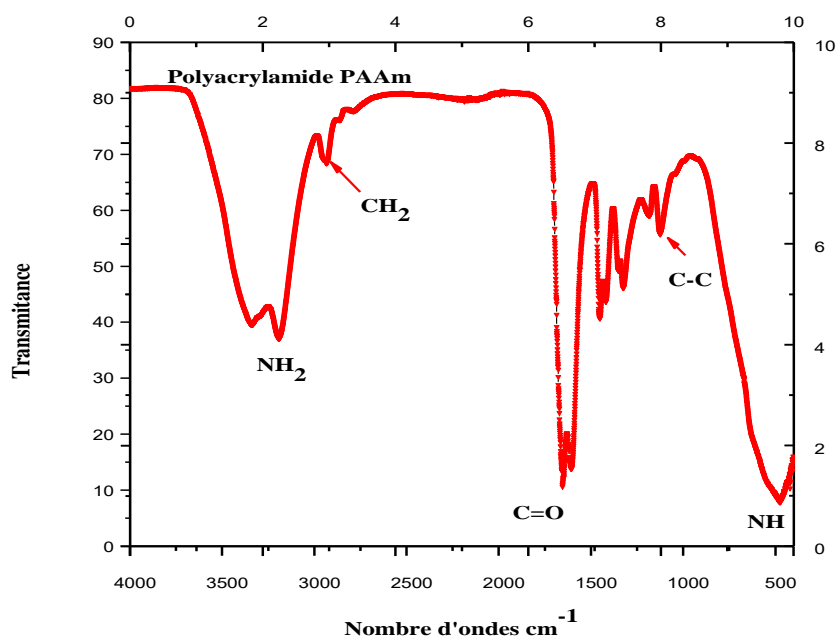


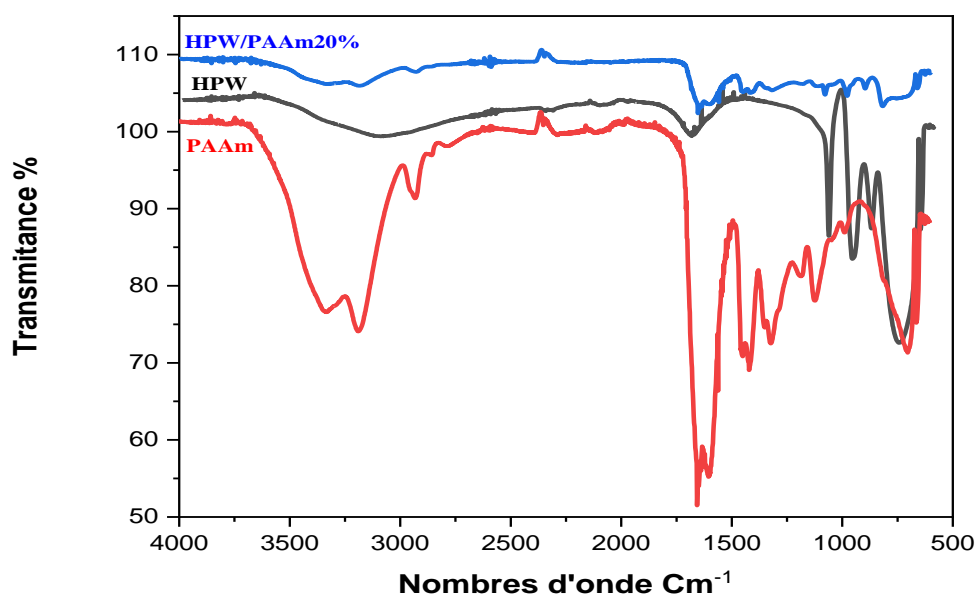
Figure IV.4 : Spectres FT-IR de polyacrylamide PAAm

Tableau IV.2 : Fréquences des bandes de vibration FTIR du polyacrylamide (PAAm)

| Nombres d'ondes des bandes caractéristique | Attribution |
|--|--|
| Intense vers 3332,61 et 3189,24 cm^{-1} | Liaison N-H de l'amine primaire élongation asymétrique va élongation symétrique vs |
| Intense vers 1640 cm^{-1} | Elongation C=O. |
| Faible à 2930,43 cm^{-1} | γ_{as} de la liaison CH_2 |
| Faible vers 938 et 1416,31 cm^{-1} | δ de $-\text{CH}_2-$ du groupement aliphatique |
| Intensité moyenne vers 1321,75 cm^{-1} | Vibration de valence de la liaison C-N des amides primaires |
| Faible à 1122,99 cm^{-1} | Vibration de valence de la liaison C-C du groupement aliphatique. |

I.5. Spectroscopie FTIR du système (20%) HPW/PAAm

Les spectres FTIR du système catalytique (20%) HPW/PAAm (Figure-IV.5) montrent que les bandes de vibration métal-oxygène de l'hétéropolyanion ont été observées mais sont moins intenses, indiquant la bonne miscibilité de HPW avec le PAAm et que la structure de Keggin est préservée lors de la diffusion de la solution de l'acide phosphotungestique au sein du réseau du polyacrylamide.

**Figure IV.5** : Spectres FT-IR du système (20%) HPW/PAAm

I.6. Spectroscopie FTIR du système (20%) HPW/ β -CD et (20%) HPW/HP- β -CD

Les spectres infrarouges présentés dans la figure IV.6 montrent des bandes de vibration spécifiques à la B-cyclodextrine et HP-B-cyclodextrine. Dans la région $3400-3200\text{cm}^{-1}$, caractéristiques de la liaison OH primaire de la B-cyclodextrine, autour de 2900cm^{-1} correspondant aux vibrations d'étirement des liaisons C-H aliphatiques et entre $1000-1150\text{cm}^{-1}$ caractéristiques aux liaisons C-O-C/C-C [1]. Aucune bande caractéristique de l'unité de kegglin n'est observées.

Cependant, le spectre a montré certaines modifications. Un élargissement et un déplacement vers les hautes fréquences, observé dans la région $3400-3200\text{ cm}^{-1}$ attribuée à l'établissement de liaisons hydrogène entre le proton de l'hétéropolyanion HPW et le groupement OH primaire de la cyclodextrine. Un déplacement autour de 2900 cm^{-1} , attribué à des interactions entre les groupes méthylène de HP- β -CD et HPW [2]. En plus, un déplacement et une variation de l'intensité des bandes dans la région de $1000-1150\text{cm}^{-1}$ attribué à des interactions de type inclusion entre les groupes éther de HP- β -CD et HPW [3]. Indépendamment de la nature de la cyclodextrine, l'absence des bandes caractéristiques de l'unité de Keggin et l'établissement de liaison hydrogène dans le mélange HPW/ β -CD conduit à suggérer que l'hétéropolyanion HPW est probablement inclus dans les cavités de la β -CD et HP- β -CD avec une dispersion homogène. Les résultats de la diffraction RX le confirme.

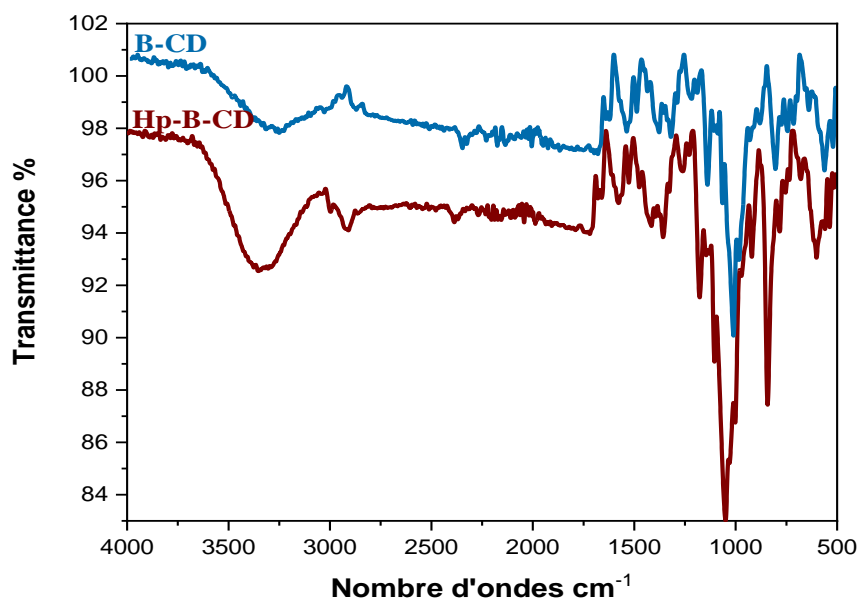


Figure IV.6 : Spectres FT-IR du système (20%) HPW/ β -CD et (20%) HPW/HP- β -CD

II. CARACTERISATION DES MATERIAUX PAR DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)

Les diffractogrammes RX des matériaux catalytiques ont été réalisés sur un diffractomètre de poudre Siemens D5000 à température ambiante et à une plage angulaire (2θ) allant de 0 à 100° , avec une radiation $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$) à 45 kV et 40 mA

II.1. Diffraction RX des systèmes hybrides (20%) HPW/SiO₂

La figure IV.7 montre les diffractogrammes RX des systèmes hétéropolyanion (HPW), silice et HPW supporté sur silice (20%) HPW/SiO₂ (S20).

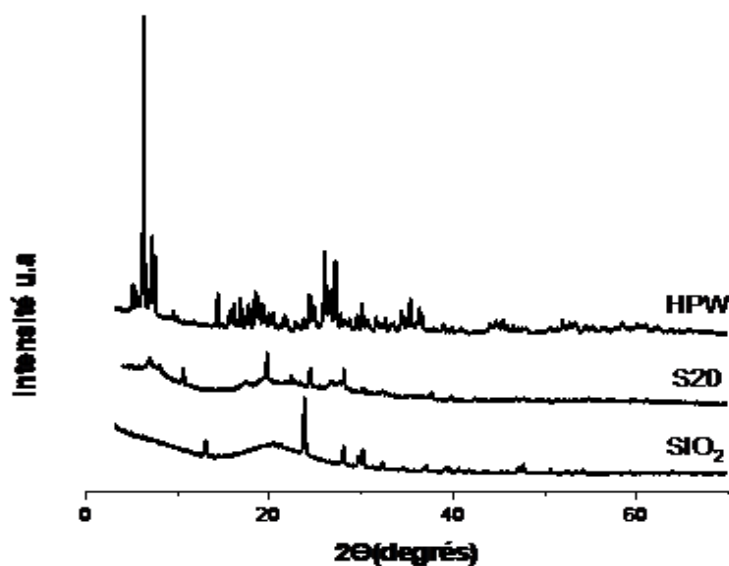


Figure IV.7 : Diffractogramme RX de HPW, SiO₂ et HPW/SiO₂ (S20)

Le diffractogramme RX de SiO₂ présente une large raie entre 2θ égale à 15 et 23° indiquant sa nature amorphe. A 20 % de HPW supporté sur SiO₂ (S20) de faibles pics de diffraction sont visible à 2θ égale à 9 et 20° caractéristique de la structure secondaire triclinique de l'hétéropolyanion. La faible intensité des pics de diffraction RX du matériau supporté (20%) HPW/SiO₂ (S20) peut être expliqué par une dispersion homogène de HPW de taille nanométrique (taille des pores $84,3 \text{ \AA}$) occupant la surface de SiO₂ ($250\text{-}74 \mu\text{m}$). [4]

II.1. Diffraction RX des systèmes hybrides (20%) HPW/ β -CD et (20%) HPW/ HP- β -CD

La figure IV.8 présente les diffractogrammes RX des matériaux HPW, β -CD native et le système hybride (20%) HPW/ β -CD.

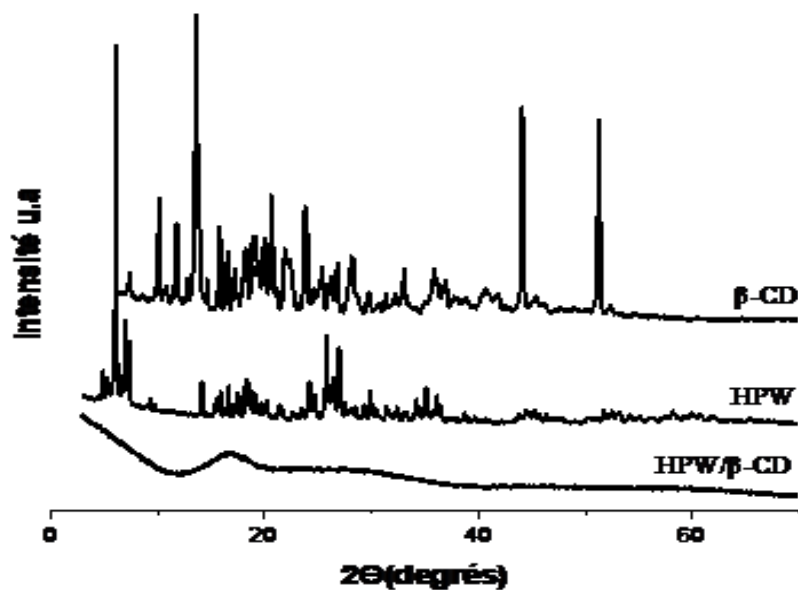


Figure IV.8 : Diffractogramme RX de HPW, β -CD et 20% HPW/ β -CD.

Le diffractogramme de la β -CD obtenue révèle une série de pics de diffraction nets et intenses vers 14° , 45° et 52° qui indiquent sa nature cristalline.

Le diffractogramme RX du système hybride montre la disparition complète des raies caractéristiques de HPW et β -CD et l'apparition d'une phase amorphe qui est observé à $2\theta = 18^\circ$. Ce résultat suggère que l'interactions physique entre l'hôte (β -CD) et l'invité (HPW) lors du procédés d'inclusion à l'intérieur des cavités (taille des pores voisines de 6 \AA) conduit à une perte significative de la phase cristalline des deux matériaux. Des observations similaires ont été rapportées dans la littérature dans le cas de Vancomycin inclus dans la β -CD. [5]

Les diffractogrammes de HPW, de la 2-hydroxypropyl- β -cyclodextrine (HP- β -CD) et du complexe d'inclusion moléculaire de HP- β -CD et HPW sont présentés dans la figure IV.9.

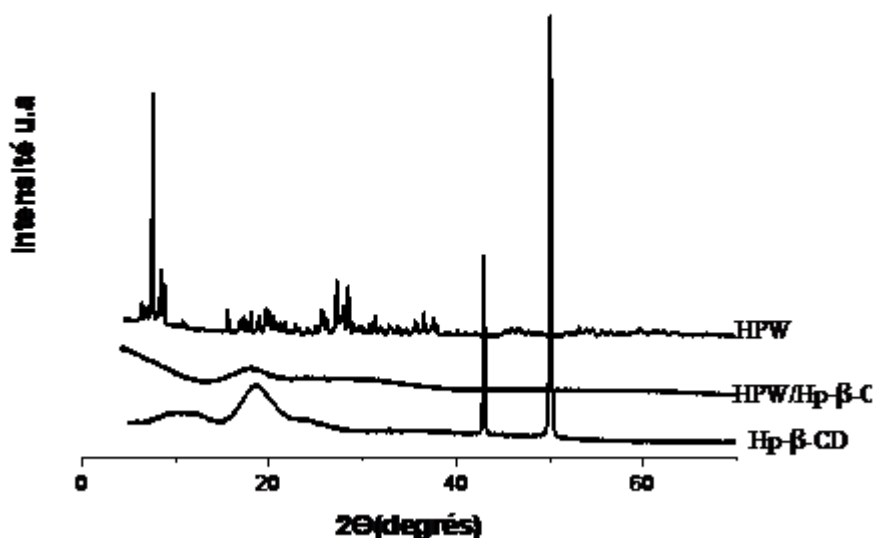


Figure IV.9 : Diffractogramme RX de HPW, HP- β -CD et 20% HPW/ HP- β -CD.

Le diffractogramme de la 2-hydroxypropyl- β -cyclodextrine HP- β -CD montre un large pic voisin à $2\theta = 20^\circ$ ce qui confirme sa nature amorphe. En plus, deux pics intenses à 2θ égale à 41° et 50° sont observés ce qui met en évidence une structure cristalline. Ces deux résultats suggèrent que la HP- β -CD est de nature semi-cristalline. Le diffractogramme du mélange HPW et HP- β -CD est similaire à celui de HPW/ β -CD, en raison du procédé d'inclusion, où les pics caractéristiques de HPW et HP- β -CD ne sont pas observés. [6]

Ces résultats permettent de conclure que la dispersion et/ou l'inclusion de l'hétéropolyanion HPW est homogène au sein des différents supports (SiO_2 , β -CD, HP- β -CD) sans qu'il y ait de dépôts d'agglomérats.

Après avoir effectué les différentes caractérisations, cette partie se concentrera spécifiquement sur l'évaluation du taux de gonflement à l'équilibre (Q_{eq}) de PAAm et PAAm/HP- β -CD

III. CAPACITE DE GONFLEMENT DES MATERIAUX HYBRIDES POLYACRYLAMIDE (PAAm) ET POLYACRYLAMIDE/HP- β -CYCLODEXTRINE (PAAm/HP- β -CD)

III.1. Etude du gonflement des hydrogels dans l'eau à 25°C

Le gonflement des hydrogels est un phénomène de transition continu de leurs structures, passant d'un état hors équilibre vers un état de relaxation totale des chaînes du réseau hydrogel (état d'équilibre). [7]

L'objectif de ce travail est de déterminer le taux de gonflement à l'équilibre Q_{eq} dans l'eau à 25°C du polyacrylamide (PAAm) synthétisés à différents pourcentages d'agent de réticulation (AIBN) (0.1, 0.3 et 0.5%) et du matériau hybride polyacrylamide/HP- β -Cyclodextrine (PAAm/HP- β -CD).

Durant cette étude, on s'est intéressé d'une part à l'influence du taux d'agent de réticulation (AIBN) et d'autre part à l'influence de l'ajout de la HP- β -Cyclodextrine sur la capacité de gonflement.

Une masse d'hydrogel est pesé initialement noté m_s (g) (masse sèche) et immergée dans un excès d'eau, rapidement, l'échantillon gonflé est séché sur du papier filtre puis repesé une deuxième fois, la nouvelle masse ainsi prélevée est notée m_g (g) (masse gonflée), l'opération est répétée jusqu'à ce que la masse de l'hydrogel atteigne son gonflement maximal appelé gonflement à l'équilibre. Le taux de gonflement est donné par la relation :

$$Q_{\text{éq}} = \frac{m_g - m_s}{m_s} \dots \dots \dots (1)$$

$Q_{\text{éq}}$: Capacité de gonflement exprimé en gramme de milieu par gramme d'échantillon sec
 m_s et m_g : Masse d'échantillon sec et gonflé respectivement.

III.2. Taux de gonflement du polyacrylamide (PAAm) obtenu à différents taux d'agent de réticulation (AIBN)

La figure IV.10 présente la capacité de gonflement en fonction du temps (min) du polyacrylamide obtenu à différents taux d'AIBN (0.1, 0.3, 0.5%). Indépendamment de la quantité de l'AIBN, l'évolution de la courbe de gonflement est similaire.

Au cours des premières minutes de gonflement, l'hydrogel absorbe une grande quantité d'eau avant d'atteindre un pallier limite correspondant au gonflement maximal du réseau (état d'équilibre).

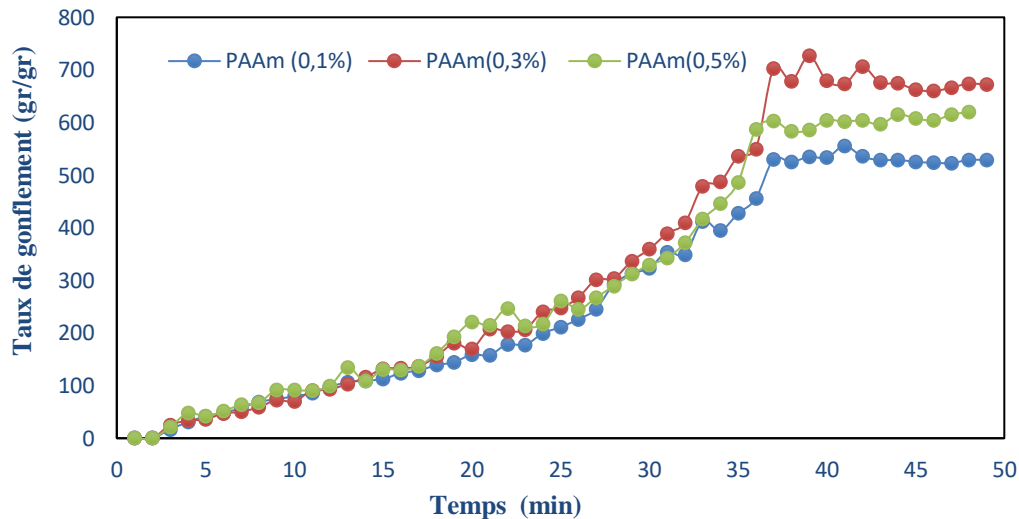


Figure IV.10 : Evolution du taux de gonflement dans l'eau du polyacrylamide (PAAm) obtenu à différents taux d'AIBN (0.1, 0.3, 0.5%)

Le gonflement du PAAm dans l'eau à 25°C est expliqué par la diffusion de l'eau à l'intérieure de l'hydrogel. Les molécules d'eau commencent en premier lieu par gonfler la surface de l'échantillon, puis diffusent vers le centre du réseau, créant ainsi un gradient de concentration [8]. L'eau a donc tendance à migrer vers l'hydrogel pour équilibrer la pression osmotique, une fois chargées négativement, les chaînes se repoussent entre elles, le polymère se déplie et le matériau gonfle. L'expansion des chaînes macromoléculaires est d'autant plus importante car les molécules d'eau sont relativement petites et les interactions eau /eau sont importantes à cause de la formation des liaisons hydrogène. [9]

A faible pourcentage d'AIBN (0.1%), la structure de l'hydrogel est faiblement réticulée et flexible. Cela permet au gel de s'étirer davantage mais la capacité de rétention d'eau est limitée (480 gr/gr) en raison d'une structure moins stable. L'augmentation de la quantité d'AIBN (0.3%) augmente le taux de gonflement de l'hydrogel passant de 480 à 800 gr/gr. ce résultats est probablement dû aux nombres suffisamment important de nœuds de réticulation qui permet de contenir et de piéger une quantité assez élevée en d'eau. [10]

En plus, L'expansion des chaînes macromoléculaires du PAAm est d'autant plus importants avec l'augmentation d'AIBN car ce dernier contient des fonctions amines et carbonyles qui attirent les molécules d'eau par liaison hydrogène, une fois chargées, les chaînes se repoussent entre elles et l'hydrogel gonfle.

Un pourcentage élevé d'agent de réticulation (0,5% en AIBN) entraîne une densité élevée de nœuds de réticulation, formant un réseau très compact. Cette structure limite l'expansion des chaînes polymériques, réduisant ainsi la capacité de gonflement (600gr/gr). Cependant, cette configuration confère une stabilité structurelle plus élevée. [11]

En conclusion, la quantité de l'agent de réticulation joue un rôle déterminant dans la structure et les propriétés des hydrogels. Il est possible de contrôler la densité des nœuds de réticulation dans le réseau polymérique, influençant ainsi la capacité de gonflement et la stabilité mécanique du gel.

III.3. Taux de gonflement du polyacrylamide (PAAm) et et du polyacrylamide/HP- β -cyclodextrine (PAAm/HP- β -CD)

Il est à noter que le polyacrylamide réticulé avec 0.5% d'AIBN est choisi dans la suite de notre travail pour des fins expérimentales.

Durant les premières minutes d'expérience (10-20min), le taux de gonflement des deux matériaux polyacrylamide et polyacrylamide/HP- β -cyclodextrine est presque similaire. Un taux de gonflement de 160 contre 100gr/gr respectivement pour le PAAm et le PAAm/HP- β -CD.

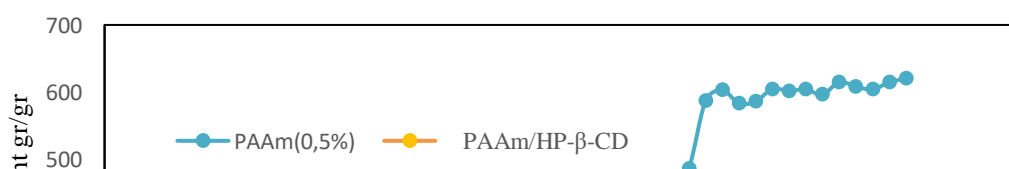


Figure IV.11 : Evolution du taux de gonflement dans l'eau à 25°C du polyacrylamide PAAm et du polyacrylamide/HP- β -cyclodextrine (PAAm/HP- β -CD)

Au de la ($t > 20$ min), la différence entre les deux profils de gonflement est nettement observable. Le taux de gonflement du PAAm (610gr/gr) est deux fois plus important comparait au PAAm/HP- β -CD (350gr/gr).

La structure torique de HP- β -CD agit comme un obstacle physique au sein des chaînes du PAAm. Une fois diffusé à l'intérieure du réseau, la cyclodextrine occupe l'espace intermoléculaire et empêche les chaînes polymériques de s'étirer pleinement. Ce rangement moléculaire limite la capacité des chaînes polymériques à absorber et à retenir de grandes quantités d'eau. Egalement, les molécules de HP- β -CD ayant une cavité hydrophobe, repousse les molécules d'eau à l'extérieure par force répulsive. [12]

En plus, Les molécules de HP- β -CD peuvent former des points de fixation supplémentaires, augmentant ainsi le nombre de nœuds de réticulation du PAAm. Ces nœuds supplémentaires renforcent la structure du réseau polymérique, rendant l'hydrogel plus compact et moins capable de s'étirer. Cela limite la capacité de l'hydrogel à absorber l'eau, car un réseau plus dense et plus rigide retient moins d'eau par unité de volume. [12].

- [1] B. Chankvetadze, "Recent advances in capillary electrophoresis and chromatography using cyclodextrins as chiral selectors", *Journal of Chromatography A*, 1269 (2012) 26-41.
- [2] D. Duchêne, D. Wouessidjewe, G. Ponchel, "Cyclodextrins and carrier systems", *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 55 (2020) 101-128.
- [3] T. Loftsson, P. Jarho, "Cyclodextrin-based formulation for HP- β -cyclodextrin", *International Journal of Pharmaceutics*, 600 (2021) 120479.
- [4] Z. Wang, L. Liu, (2020).
- [5] M.S. Zarif, A.R. Afidah, (2012).
- [6] D. Han, Z. Han, (2020).
- [7] M. Bradai, "Synthèse et Etude Physico-chimique de Nouveaux polyélectrolytes à base d'hydrogels de poly(Styrène sulfonate de sodium-réticulé-Tetraéthylène glycol diméthacrylate)", Thèse de doctorat, Université d'Oran1-Ahmed Ben Bella, Algérie, (2018).
- [8] A.S. Hoffman, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 43 (2002) 3.
- [9] Y. Yuan, "Thermodynamics of hydrogels for applications in atmospheric water harvesting", *Journal of Chemical Physics*, 155(21) (2018) 214904.
- [10] X. Li, Y. Zhang, Y. Wang, "Effect of initiator concentration on the structure and properties of poly(acrylamide) hydrogels", *Journal of Applied Polymer Science*, 136(18) (2019) 47589.
- [11] M. Jaafar, O.O.H. Tan, H.K. Aruan, A.L. Herfananda, "Hydrogel and Effects of Crosslinking Agent on Cellulose-Based Hydrogels: A Review", *Gels*, 8(9) (2022) 568.
- [12] N. Yi, X. Zhang, S. Wu, "Design of cyclodextrin-based functional systems for biomedical applications", *Frontiers in Chemistry*, 11 (2023) 1234.

CHAPITRE V

REACTIVITE

Ce dernier chapitre présente les résultats concernant la réactivité des matériaux catalytiques dans la réaction d'estérification, en examinant l'influence de la nature de chaque support.

I. ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE EN PHASE GAZEUSE (CPG)

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse a montré un pic correspondant à l'oléate de méthyle, celui-ci est identifié par un étalonnage externe, ou 0,2 μ l de la solution étalon de l'oléate de méthyle de concentration connue est injectée.

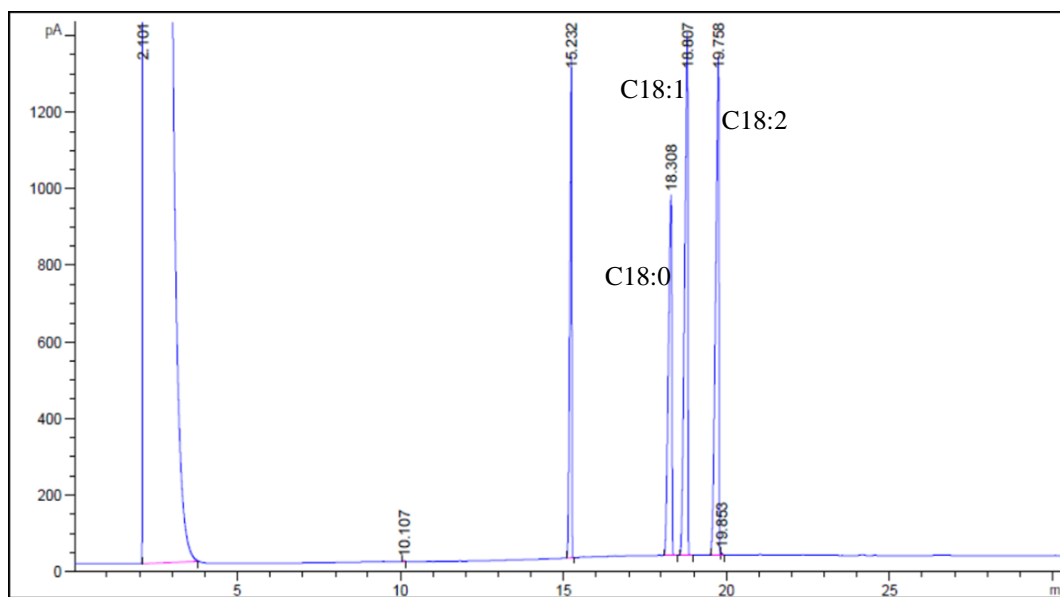


Figure V.1 : Chromatogramme des étalons d'esters de méthyle d'acides gras (EMAGs)

La quantité de l'ester oléique récupéré après extraction Q_{EMAG} (g), les quantités injectées Q_t (μ l), les facteurs de dilution (F_d), les concentrations massiques C_m (mg/ μ l) et les surfaces des pics correspondant à l'étalon C18 :1 de chaque échantillon, sont enregistrés dans le tableau V.1.

Tableau V.1 : Différents données expérimentaux relatifs à l'analyse chromatographique

| Quantités utilisées ou récupérées | Qt _{EMA} (Biodiesel) (g) | Qt injectée (μ l) | Facteur dilution (F _d) | Concentration C _m (mg/ μ l) | Surface pA*s |
|-----------------------------------|---|------------------------------|--|---|-----------------|
| Etalon | - | 0,2 | 100 | 8,65 | 2034,63281 |
| HPW | 2,7019 | 1 | 100 | 8,41725868 | 1979,88794 |
| SiO ₂ | 2,121 | 1 | 100 | 3,56707685 | 839,03949 |
| HPW/SiO ₂ (20%) | 1,0339 | 1 | 100 | 9,37091639 | 2204,20508 |
| PAAm | 0,8165 | 1 | 100 | 0,94105347 | 221,3524 |
| HPW/PAAm (20%) | 0,9175 | 1 | 100 | 9,58513163 | 2254,59229 |
| β -CD | 1,6142 | 1 | 100 | 5,83098283 | 1371,55017 |
| HPW/ β -CD (20%) | 0,72 | 1 | 100 | 18,6149141 | 4378,55664 |
| HP- β -CD | 2,6725 | 1 | 100 | 0,75077465 | 176,59546 |
| HPW/HP- β -CD (20%) | 0,9807 | 1 | 100 | 3,49006932 | 820,92596 |

Le rendement en oléate de méthyle est déterminé suivant la relation ci –dessous

$$R (\%) = \frac{CEMAG * Fd * QEMAG}{mAG} * 100 \dots \dots \dots (1)$$

C_{EMGA} (mg/ μ l) : Concentration de l'oléate de méthyle, calculée à partir la loi d'étalonnage

$$\frac{S \text{ étalon}}{S \text{ échantillon}} = \frac{C \text{ étalon}}{C \text{ échantillon}} \dots \dots \dots (2)$$

Avec :

Q_{EMAG} (g): Quantité totale de l'oléate de méthyle obtenue après extraction ;

m_{AG} : Quantité d'acide oléique estérifiée ;

F_d : Facteur de dilution.

Dans cette étude, plusieurs supports catalytiques inorganiques (SiO₂) ou organiques (PAAm, β -CD et HP- β -CD) sont testés dans la réaction d'estérification de l'acide oléique avec un rapport méthanol/acide oléique de 9/1, une agitation de 300 tr/min, une température de réaction de 60°C et un temps de réaction de 3 h.

Après analyse des résultats, l'incorporation de l'hétéropolyanion sur et/ou dans des supports de nature différente a une influence importante sur le rendement en oléate de méthyle.

I.1. Effet des différents supports sur les performances catalytiques de $H_3PW_{12}O_{40}$

Le tableau V.2 présente les rendements en oléate de méthyles obtenus par estérification de l'acide oléique en présence de méthanol catalysée par l'hétéropolyanion HPW à l'état massique et supporté.

Tableau V.2 : Rendement R (%) en oléate de méthyles obtenus avec les différents matériaux préparés

| Systèmes catalytiques à 20% en masse d'HPW | Rendement en oléate de méthyles R (%) |
|---|--|
| HPW | 96,91 |
| SiO ₂ | 32,24 |
| HPW/SiO ₂ | 41,29 |
| PAAm | 9,28 |
| HPW/PAAm | 93,69 |
| β-CD | 40,11 |
| HPW/β-CD | 68,54 |
| HP-β-CD | 8,55 |
| HPW/HP-β-CD | 29,17 |

Les valeurs du tableau V.2 montrent que tous les matériaux hybrides en même temps que leurs supports sont actifs vis-à-vis de la réaction d'estérification, avec un rendement en oléate de méthyle allant de 9 à 94%. Cependant, Le rendements le plus élevé (97%) est obtenu avec l'acide phosphotungstique (HPW) sous forme massique.

L'hétéropolyanion HPW est fortement acide (acidité de Lewis et de Bronsted). L'augmentation du rendement en oléate de méthyle (biodiesel) pourrait être liée à l'accessibilité et la disponibilité des sites acides aux réactifs (méthanol, acide oléique).

I.2 Effet catalytique du support

Il est connu que les catalyseurs basiques tels que les méthylates, hydroxyles et carbonates de Na ou de K sont très efficaces dans la transestérification des huiles végétales et l'estérification des acides gras. Ainsi la cinétique est plus favorable avec des vitesses de réaction plus rapide, et un rendement élevé en peu de temps [1]. Les supports SiO₂, PAAm, β-CD et HP-β-CD utilisés sont performants dans l'estérification de l'acide oléique car ce sont des bases faibles, avec des groupements hydroxyle OH, cas de la silice et la cyclodextrine et des groupements de NH₂ cas du polyacrylamide. Les rendements en oléate de méthyle sont de 8.55% (HP-β-CD), 9.28% (PAAm), 32.24% (SiO₂) et 40.24% (β-CD). Le faible

rendement en oléate de méthyle obtenu avec la HP- β -CD est probablement lié à sa structure, ou les groupements OH sont moins disponibles.

I.3 Effet de la nature du support : SiO₂, PAAm, β -CD et HP- β -CD sur les performances catalytiques de HPW

Les valeurs du tableau V.2 montrent que l'hétéropolyanion HPW devient moins actif lorsqu'il est supporté (incorporé). Ainsi, le rendement en biodiesel diminue de 97% à 94-29 %. Ce résultat peut se traduire par la forte interaction des protons avec les ions hydroxyles de la silice, la cyclodextrine et la fonction amine du polyacrylamide (effet de neutralisation acido-basique), donc moins de protons à la surface pour catalyser l'estérification de l'acide oléique.

L'activité catalytique du système HPW/ β -CD est meilleure comparée à celle obtenue avec HPW/SiO₂ et HPW/HP- β -CD. Un rendement en oléate de méthyle respectivement de 67% contre 41 et 29% est obtenu. Ce résultat pourrait être expliqué d'une part, par l'accessibilité et la disponibilité des sites acides à la surface du support et d'autre part, par la capacité de la cyclodextrine à inclure dans ses cavités des molécules hydrophobes telles que les acides gras (principe d'affinité). Ce mécanisme permet de placer les réactifs de manière à faciliter leur accès aux sites actifs des catalyseurs, améliorant ainsi l'efficacité catalytique. [2]

Cependant, dans la série des matériaux testés (voir tableau V.2), HPW/PAAm à 20% est le plus performant, avec un rendement en oléate de méthyle similaire à celui obtenu avec le HPW massique (94 et 97% respectivement). L'activité catalytique augmente avec le nombre de sites actifs présents à la surface du support. Ainsi la structure réticulée du polyacrylamide permet une meilleure dispersion des espèces active en surface et à l'intérieur des micropores, conduisant à une surface de contact plus importantes [3]. Cette constatation permet de suggérer que la diffusion de l'hétéropolyanion HPW s'est faite de manière homogène occupant tout le volume de l'hydrogel.

Egalement, le polyacrylamide seul est faiblement actif durant le test d'estérification, ce qui rend les protons de l'acide HPW libre accessible uniquement à la réaction d'estérification.

Toutefois, bien que la cyclodextrine présente une cavité hydrophobe, l'activité catalytique de HPW/ β -CD reste moins efficace comparait au système HPW/PAAm, (69 contre 94% respectivement). Ces observations semblent indiquer que la catalyse hétérogène est en fonction de l'accessibilité des sites actifs acide de Brønsted localisés à la surface ou à l'intérieur du support.

A partir des résultats obtenus, il ressort que HPW, (20%)HPW/PAAm et (20%)

HPW/ β -CD sont les systèmes catalytiques les plus efficaces pour l'estérification de l'acide oléique avec des rendements en oléate de méthyle (biodiesel) de 97, 94 et 69% respectivement.

- [1] Y. Idrissou, "Préparation-Characterisation des polyoxométallates supportés-Application: synthèse des glycérides", Thèse de doctorat, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, Faculté de Chimie, (2016).
- [2] Z. Huang, L. Li, "Cyclodextrin inclusion complexes: Development and application in food, pharmaceutical, and environmental fields", *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 100(1-2) (2021) 1-15.
- [3] Y. Idrissou, T. Mazari, C. Rabia, "H₃PW₁₂O₄₀ incorporated in/on polyacrylamide, a new catalytic system for the oleic acid esterification", *Journal of the Iranian Chemical Society*, 19 (2022) 2553-2560.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de notre travail de master est de tester l'efficacité de l'acide phosphotungestique $H_3PW_{12}O_{40}$ à l'état massique et dispersé sur ou à l'intérieure des différents supports dans la réaction d'estérification de l'acide oléique en présence du méthanol.

L'estérification de l'acide oléique est réalisée à 60°C sous chauffage à reflux pendant 03h, avec une agitation de 300 tr/min et un rapport méthanol/acide oléique de 9/1. L'efficacité des supports, L'effet de la nature des différents supports utilisés et la méthode d'insertion de l'hétéropolyanion $H_3PW_{12}O_{40}$ sur le rendement en biodiesel ont été examinés.

Les matériaux catalytiques HPW/SiO₂, HPW/PAAm, HPW/β-CD et HPW/HP-β-CD ont été préparés et caractérisés par spectroscopie FTIR et diffraction des rayons X. la capacité de gonflement Q_{eq} dans l'eau distillé à 25°C a été étudiée pour le polyacrylamide à différents taux de réticulation (0.1, 0.3, 0.5%) et le polyacrylamide/β-cyclodextrine.

La caractérisation FTIR, a montré que la structure de Keggin de l'hétéropolyanion a été préservée après son insertion dans les différents supports. La DRX a confirmé que l'hétéropolyanion est fortement dispersé sur ou dans les différents supports et qu'à 20% en masse de HPW, les différentes surfaces sont totalement occupées par les espèces hétéropolyacides, sans qu'il y ait de dépôts d'agglomérats.

L'étude du taux de gonflement permet de conclure qu'avec 0.3% d'AIBN, le taux de gonflement est deux fois meilleur (de 480 à 800 gr/gr). Ce résultat est probablement attribué aux nombres important de nœuds de réticulation qui permet de renfermer une quantité importante d'eau.

Le taux de gonflement du PAAm (610gr/gr) est deux fois plus important comparé au PAAm/HP-β-CD (350gr/gr). La structure torique et volumineuse de HP-β-CD agit comme un obstacle physique et forme des points de fixation rendant l'hydrogel PAAm plus compact et moins capable de s'étirer. Cela limite la capacité de l'hydrogel à absorber l'eau.

A partir des résultats de la réactivité, il ressort que HPW, (20%) HPW/PAAm et (20%) HPW/ β-CD sont les systèmes catalytiques les plus efficaces pour l'estérification de l'acide oléique avec des rendements en oléate de méthyle (biodiesel) de 97, 94 et 69% respectivement.

Cette étude sur l'estérification de l'acide oléique, a montré que l'utilisation d'une catalyse hétérogène acide pourrait être le développement futur pour produire du biodiesel évitant ainsi les problèmes inhérents à des processus homogènes tels que la corrosion et la pollution. Enfin, le recyclage des catalyseurs en fin de réaction conduit à des processus de production plus durables et économiquement viables.

Résumé

Ce mémoire examine la création de matrices hybrides utilisant l'hétéropolyacide $H_3PW_{12}O_{40}$ de structure de keggin pour une production durable de biodiesel. En répondant aux limitations des catalyseurs homogènes, nous avons exploré l'utilisation de supports alternatifs tel que la silice, le polyacrylamide et la cyclodextrine pour améliorer leurs performances en catalyse hétérogène. Les matériaux ainsi développés ont été testés dans la réaction d'estérification de l'acide oléique. Les résultats montrent une amélioration significative des rendements en ester de méthyle et une meilleure durabilité des catalyseurs, ce qui renforce la viabilité économique et environnementale du processus de production du biodiesel.

Mots-clés : Hétéropolyanion, Matrices hybrides, Catalyse hétérogène, Biodiesel, Estérification, Polyacrylamide, Cyclodextrine.

Abstract

This thesis examines the creation of hybrid matrices using Keggin-type heteropolyacid $H_3PW_{12}O_{40}$ for sustainable biodiesel production. Addressing the limitations of homogeneous catalysts, we explored the use of alternative supports such as silica, polyacrylamide, and cyclodextrin to enhance their performance in heterogeneous catalysis. The materials developed were tested in the esterification reaction of oleic acid. The results show a significant improvement in methyl ester yields and better catalyst durability, reinforcing the economic and environmental viability of the biodiesel production process.

Keywords : Heteropolyanion, Hybrid matrices, Heterogeneous catalysis, Biodiesel, Esterification, Polyacrylamide, Cyclodextrin.