

Ordre...../F.S.S.A/UAMOB/2020

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE AKLI MOHAND OULHADJ-BOUIRA



Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées  
DÉPARTEMENT CHIMIE

Mémoire de fin d'études

Présenté par :

BEN MAHFOUD Amira  
AYAD Amel

En vue de l'obtention du diplôme de **Master** en :

Filière : SCIENCES DE LA MATIERE

Option : CHIMIE DES MATÉRIAUX

Thème :

**CATALYSEURS HETEROPOLYANIONIQUES  
SYNTHESE-CARACTERISATION-REACTIVITE**

Devant le jury composé de :

Mme D. IKHLEF  
Mr L. BERRICHE  
Mme N. IDJERI  
Mme S. MANSOURI

MCB Université de Bouira  
MCB Université de Bouira  
MAA Université de Bouira  
MCB Université de Bouira

Présidente  
Examinateur  
Examinatrice  
Encadreur

Année Universitaire 2019/2020

# *Remerciements*

*Avant tout, on remercie le bon Dieu le miséricordieux, le puissant pour nous avoir guidé et pour sa protection et pour nous avoir donné la bonne volonté.*

*Nous exprimons notre profonde gratitude à Madame **Sadia MANSOURI** Maître de conférences à l'université de Bouira, pour l'opportunité et l'aide précieuse et nous avoir bien encadré et soutenu pour la réalisation de ce travail.*

*On remercie l'ensemble des membres de jury pour le soin avec lequel ils ont examinés ce manuscrit et pour la pertinence de leurs remarques.*

*Nous exprimons nos vifs remerciements à Madame **Djamila IKHLEF** Maitre de conférences B à l'université de Bouira, pour avoir présider ce jury.*

*On remercie très sincèrement Madame **Nadia IDJERI** Maitre de conférences A à l'université de Bouira, d'avoir accepter d'examiner ce modeste travail et de participer à ce jury.*

*On tient à remercier Monsieur **Lakhdar BERRICHE** Maitre de conférences B à l'université de Bouira, pour avoir accepter de faire part de ce jury.*

*Enfin, nos derniers remerciements et non les moindres vont à nos parents, nos familles et nos amis.*

# *Dédicaces*

Je dédie ce modeste travail :

- ✓ *A mes très chers parents pour leurs sacrifices, leur soutien inconditionnel, et leurs encouragements...*
  
- ✓ *A mes frères et sœurs.*
  
- ✓ *A tous mes amis, qui je suis sûre se reconnaîtront sans que j'aie à les citer tous, merci pour votre soutien moral.*
  
- ✓ *A chaque personne que j'aime et que je respecte.*
  
- ✓ *A toute la famille AYAD.*

*Amel*

# *Dédicaces*

## *Louange à Dieu Le tout puissant*

*Je dédie le fruit de ce modeste travail :*

- ♣ *À ma très chère mère, Symbole d'amour et d'affection*
- ♣ *À mon père, Qu'il trouve ici le fruit de son sacrifice et ses encouragements.*
- ♣ *À mes chers frères et ma sœur.*
- ♣ *À toute ma famille.*
- ♣ *À tous ceux que j'aime et que je respecte.*
- ♣ *À ceux qui m'ont tout donné sans rien en retour.*
- ♣ *À ceux qui m'ont encouragé et soutenu dans les moments les plus difficiles.*
- ♣ *Je vous aime tous et j'espère que la vie vous réservera plein de bonheur, de réussite, de prospérité et une très bonne santé.*

*Amira*

# Sommaire

Liste des Figures

Liste des Tableaux

Liste des Abréviations et Symboles

INTRODUCTION GENERALE.....1

## Chapitre I : les hétéropolyanions

I.1. Introduction.....	3
I.2. Définition .....	3
I.3. Historique.....	4
I.4. Structure des principaux hétéropolyanions.....	5
I.4.A. structures primaires .....	5
I.4.B. Structure secondaire.....	11
I.5. Propriétés des hétéropolyanions .....	12
I.5.1. Stabilité thermique des hétéropolyanions .....	12
I.5.2. Propriétés acido-basiques des hétéropolyanions .....	13
• L'acidité de Bronsted :.....	13
• L'acidité de Lewis.....	13
I.5.3. Propriétés oxydo-réductrices .....	14
I.6. Applications des hétéropolyanions.....	14
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	17

## Chapitre II : synthèse et caractérisation physico-chimique des hétéropolyacides

II.1. Introduction .....	19
II.2. Méthodes de synthèse des hétéropolyanions .....	19

A. Cas des hétéropolysels .....	20
B. Cas des hétéropolyacides .....	21
II.3. Description des synthèses des hétéropolyacides $H_nXM_{12}O_{40}$ .....	22
II.3.1. Synthèse de $H_3PMo_{12}O_{40}, 13 H_2O$ .....	22
II.3.2. Synthèse de $H_3PW_{12}O_{40}, 13 H_2O$ .....	23
III.3.3. Synthèse de $H_4SiW_{12}O_{40}, 13 H_2O$ .....	23
II.4. Caractérisation physico-chimique des hétéropolyacides .....	24
II.4.1. Analyse par spectroscopie Infra-rouge (IR) .....	24
II.4.2. Diffraction des rayons X (DRX) .....	27
II.4.3. Analyse thermogravimétrique et différentielle ATG-ATD .....	29
II.5. Conclusion .....	32
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	33

### **Chapitre III : synthèse de biodiesel**

III.1. Introduction .....	35
III.2. Le biocarburant .....	35
III.2.1. Historique .....	35
III.2.2. Définition .....	36
III.2.3. Les classes de biocarburant .....	36
III.2.4. L'utilisation du biocarburant .....	37
III.3. Le biodiesel comme un biocarburant .....	38
III.3.1. Définition .....	38
III.3.2. Les Huiles Végétales .....	39
III.3.3. Alcools .....	39
III.4. Techniques de production du biodiesel .....	40
III.4.1. Dilution .....	40
III.4.2. Microémulsions .....	40
III.4.3. Craquage thermique (Pyrolyse) .....	41

III.4.4. Transestérification .....	41
III.5. Synthèse du biodiesel par transestérification .....	41
III.5.1. Les différentes étapes de production de biodiesel .....	42
III.5.2. Paramètres influençant la réaction de transestérification .....	44
A. Effet de la température et du temps de réaction .....	44
B. L'agitation.....	44
C. Type du catalyseur.....	44
• Les catalyseurs enzymatiques .....	44
• Les catalyseurs basiques .....	45
• Les catalyseurs acides .....	48
III.5.3. Les hétéropolyanions comme catalyseurs dans la production du biodiesel.....	51
III.6. Conclusion.....	52
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	53
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>56</b>

# *Liste des figures*

## *Chapitre I*

<b>Figure I-1 :</b>	Différentes structures des hétéropolyanions.....	5
<b>Figure I-2 :</b>	Structure de l'HPA de Keggin.....	6
<b>Figure I-3 :</b>	Les isomères ( $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ , $\delta$ , $\epsilon$ ) de la structure de l'HPA de Keggin.....	7
<b>Figure I-4 :</b>	Représentation des dérivés lacunaires de la structure de Keggin : (a) dérivés monovacants, (b) dérivés divacants et (c) dérivés trivacants.....	7
<b>Figure I-5 :</b>	Représentation des deux structures isomères tri-lacunaires: (a) isomères tri-lacunaires A (b) isomères tri-lacunaires B.....	8
<b>Figure I-6 :</b>	Les différents atomes d'oxygène de la structure de Dawson.....	9
<b>Figure I-7 :</b>	Les dérivés lacunaires de la structure de l'HPA de Dawson : (a) $\alpha_1\text{P}_2\text{W}_{17}$ , (b) $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}$ , (c) $\alpha\text{P}_2\text{W}_{15}$ , (d) $\alpha\text{P}_2\text{W}_{12}$ .....	10
<b>Figure I-8 :</b>	Structure de l'HPA d'Anderson : (a) modèle des boules, (b) polyèdres ..	11
<b>Figure I-9 :</b>	Structure secondaire de l'anion de Keggin .....	12
<b>Figure I-10 :</b>	divers domaines d'utilisations des HPAs.....	14

## *Chapitre II*

<b>Figure II-1 :</b>	Synthèse des différents hétéropolyanions.....	20
<b>Figure II-2 :</b>	Spectre IR de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .....	25
<b>Figure II-3 :</b>	Spectre IR de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ .....	25
<b>Figure II-4 :</b>	Spectre IR de $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ .....	26
<b>Figure II-5 :</b>	Allure de diffractogramme de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , 13 $\text{H}_2\text{O}$ .....	28
<b>Figure II-6 :</b>	Allure de diffractogramme de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , 13 $\text{H}_2\text{O}$ .....	28
<b>Figure II-7 :</b>	Allure de diffractogramme de $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ , 14 $\text{H}_2\text{O}$ .....	28
<b>Figure II-8 :</b>	Courbe ATD/ ATG de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .....	31
<b>Figure II-9 :</b>	Courbe ATD/ ATG de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ et de $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ .....	31



*Chapitre III*

<i>Figure III-1:</i>	Cycle de production du biodiesel.....	38
<i>Figure III-2:</i>	Structure générale d'une huile végétale.....	39
<i>Figure III-3:</i>	La réaction de transestérification.....	41
<i>Figure III-4:</i>	Etapes de la réaction de transestérification.....	42
<i>Figure III-5:</i>	Procédé de transestérification enzymatique.....	45
<i>Figure III-6:</i>	Procédé de transestérification basique.....	46
<i>Figure III-7:</i>	Mécanisme réactionnel de la transestérification en milieu basique.....	48
<i>Figure III-8:</i>	Procédé de transestérification acide.....	49
<i>Figure III-9:</i>	Mécanisme réactionnel de la transestérification en milieu acide.....	50

# *Liste des tableaux*

*Tableau II-1* : Structure et paramètres de maille des hétéropolyacides..... 29

## *Liste des Abréviations et symboles*

<b><i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i></b> :	Alumine.
<b><i>AlCl<sub>3</sub></i></b> :	Chlorure d'aluminium.
<b><i>ATD</i></b> :	Analyse thermique différentielle.
<b><i>ATG</i></b> :	Analyse thermogravimétrique.
<b><i>BEA</i></b> :	Zéolithes Bêta.
<b><i>Bxx ou xx</i></b> :	Les mélanges de biodiesel–pétrodiesel.
<b><i>CaCO<sub>3</sub></i></b> :	Carbonate de calcium
<b><i>CaO</i></b> :	L'oxyde de calcium.
<b><i>DG</i></b> :	Diglycérides.
<b><i>DRX</i></b> :	Diffraction des rayons X.
<b><i>E<sub>1/2</sub></i></b> :	Le potentiel de demi-vague.
<b><i>EEHV</i></b> :	Ester Ethylique des Huiles Végétales.
<b><i>EMHV</i></b> :	Ester Méthylique des Huiles Végétales.
<b><i>EtONa</i></b> :	Ethanolate de sodium.
<b><i>FAU</i></b> :	Faujasite.
<b><i>GL</i></b> :	Glycérol.
<b><i>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i></b> :	Acide sulfurique.
<b><i>HCl</i></b> :	Acide chlorhydrique.
<b><i>HPAs</i></b> :	Hétéropolyanions.
<b><i>IA</i></b> :	Indice d'acide.
<b><i>IPAs</i></b> :	Isopolyanions.
<b><i>IR</i></b> :	Infra-rouge.
<b><i>KOH</i></b> :	Hydroxyde de potassium.
<b><i>La<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i></b> :	Oxyde de Lanthane.
<b><i>M</i></b> :	Molarité.
<b><i>M/X</i></b> :	Le rapport entre les atomes addendas et l'hétéroatome.
<b><i>MeONa</i></b> :	Méthanolate de sodium.
<b><i>MFI</i></b> :	Mordenite Framework Inverted.
<b><i>MG</i></b> :	Monoglycérides.
<b><i>MgO</i></b> :	Oxyde de magnésium.

<b><i>NaOH</i></b> :	Hydroxyde de sodium.
<b><i>POMs</i></b> :	Polyoxométallates.
<b><i>ppm</i></b> :	Partie par million ( $10^{-6}$ ).
<b><i>SnO</i></b> :	Oxyde d'étain (II).
<b><i>TG</i></b> :	Triglycérides.
<b><i>X</i></b> :	Hétéroatome.
<b><i>ZnCl<sub>2</sub></i></b> :	Chlorure de zinc.
<b><i>ZnO</i></b> :	Oxyde de zinc.
<b><math>\delta</math></b> :	Vibration de déformation.
<b><i>v</i></b> :	Vibration d'élongation.
<b><math>[M_mO_y]^{q-}</math></b> :	formule de l'isopolyanion.
<b><math>[X_xM_mO_y]^{q-}</math></b> :	formule de l'hétéropolyanion.



***Introduction générale***

## *Introduction générale*

Dans notre monde et avec le développement continu de l'industrie et des transports, la demande d'énergie augmente de jour en jour. Les combustibles fossiles (charbon, gaz naturel et pétrole) fournissent actuellement presque toute l'énergie. Cependant, ces ressources ne sont pas renouvelables et leur consommation au rythme actuel entraînera la disparition des réserves dans quelques décennies.

Le biodiesel est un carburant diesel renouvelable alternatif qui possède des propriétés comparables au diesel obtenu à partir du traitement du pétrole. Sa fabrication est une alternative de production de combustibles propres, biodégradables, renouvelables et non toxiques. Il peut être produit à partir d'huile végétale, de graisse animale ou d'organismes par une réaction chimique appelée transestérification en présence des alcools à chaîne courte et de catalyseurs.

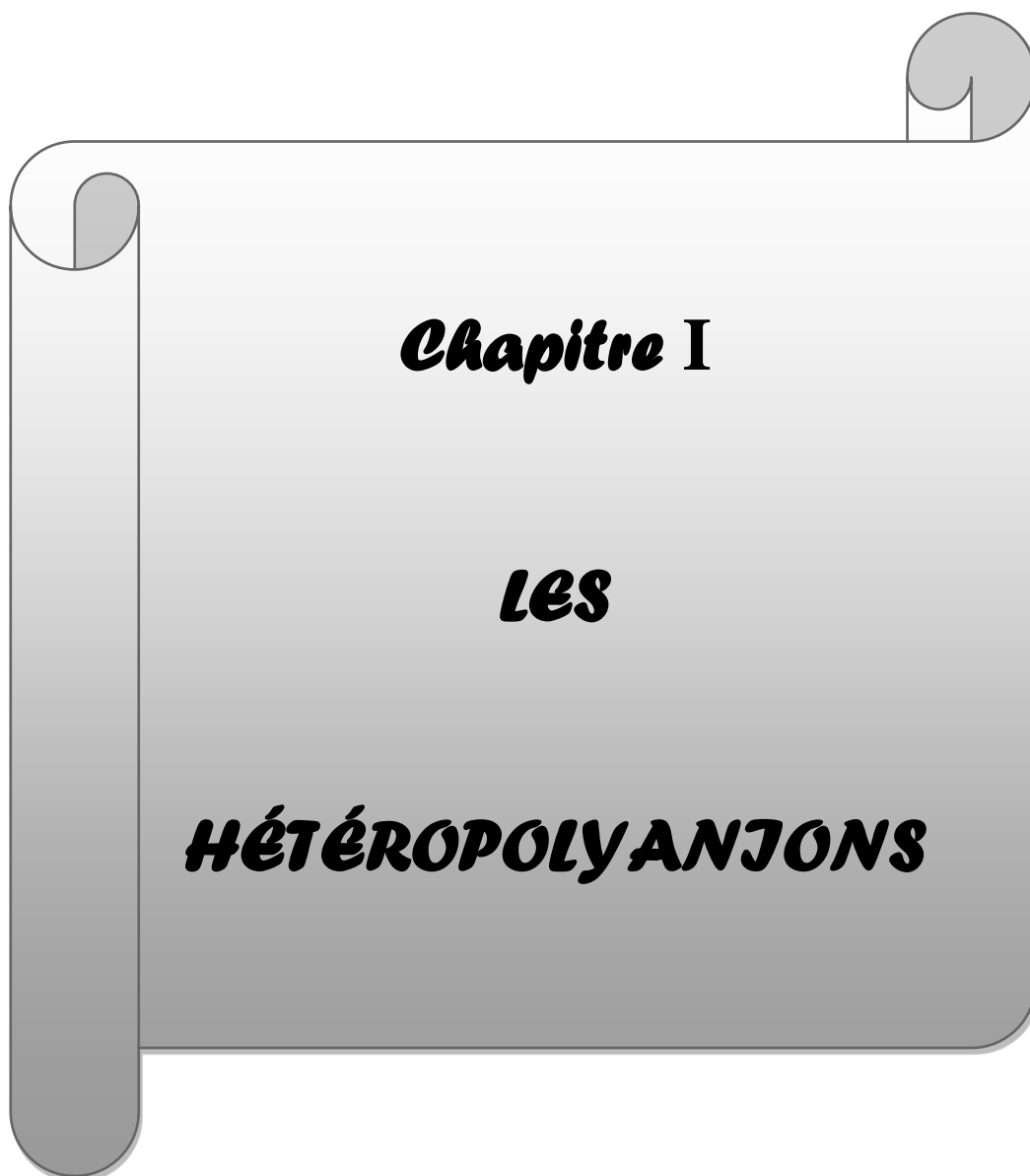
Les hétéropolyanions de type Keggin sous leur forme acide (comme  $H_3PMo_{12}O_{40}$ ,  $H_3PW_{12}O_{40}$  et  $H_4SiW_{12}O_{40}$ ) connus pour être des acides très forts de Bronsted sont utilisés comme catalyseurs dans la transestérification de l'huile en biodiesel en présence de méthanol (méthanolyse) ou d'éthanol (éthanolyse). Les hétéropolyanions sont des solides non polluants et non corrosifs, qui présentent l'avantage de fonctionner aussi bien en milieu homogène qu'en milieu hétérogène.

L'utilisation des hétéropolycomposés de type de Keggin (HPAs) ne cesse de s'accroître ces dernières années en particulier en catalyse. Ces entités sont très utilisées car elles sont faciles à préparer et stables thermiquement. Les HPAs possèdent des propriétés acido-basiques et oxydo-réductrices qui dépendent de leur composition, et pour cela ils connaissent une large utilisation sur le plan industriel [1].

Dans ce travail, nous avons prévu de préparer, caractériser et d'étudier la réactivité d'une série d'hétéropolyacides comme catalyseurs dans la réaction de transestérification des huiles végétales en biodiesel. Compte tenu des conditions que traverse le monde en raison de la pandémie du COVID-19, nous n'avons pas pu effectuer la partie expérimentale. Quant à l'étude bibliographique, elle a été structurée comme suit :

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les hétéropolyanions.

- Le second chapitre traite les étapes de synthèse des catalyseurs de type HPAs et leurs caractérisations par différentes techniques d'analyses physicochimiques.
  
- Le troisième chapitre fait l'objet d'une synthèse bibliographique sur le biodiesel et des catalyseurs hétéropolyanioniques dans la réaction de transestérification.
  
- À l'issue de cette étude, une conclusion générale est donnée.



***Chapitre I***

***LES***

***HÉTÉROPOLYANIONS***



## I.1. Introduction

Les hétéropolyanions (HPAs) constituent une classe de composés particuliers par la diversité de leurs structures moléculaires et de leur réactivité. Ils sont utilisés en catalyse, biologie, médecine, science des matériaux et en géochimie.

La chimie des polyanions se situe à la jonction entre la chimie de coordination traditionnelle et la chimie du solide. Les hétéropolyanions peuvent être préparés dans une large gamme de composition et de structure. De plus, la capacité de ces composés à jouer à la fois le rôle de catalyseur acide et de catalyseur redox a incité les chercheurs à focaliser leurs efforts sur ce sujet [2].

Dans cette partie, nous nous contenterons de décrire les principales caractéristiques structurales, les propriétés physiques et chimiques ainsi que les applications de ces hétéropolyanions.

## I.2. Définition

Les hétéropolyanions (HPAs) et les isopolyanions (IPAs) font partie plus généralement d'un groupe d'espèces appelées polyoxométallates (POM).

Les polyoxométallates sont synthétisés et isolés à partir de solutions aqueuses ou non-aqueuses. Ils résultent de la condensation, en milieu acide, d'oxoanions  $[\text{MO}_r]^{n-}$  où M est un métal de transition de haut degré d'oxydation des groupes 5 et 6 ( $\text{Mo}^{\text{VI}}$ ,  $\text{W}^{\text{VI}}$ ,  $\text{V}^{\text{V}}$ ,  $\text{Nb}^{\text{V}}$ , etc., ou un mélange de ces éléments). On obtient des isopolyanions (IPAs), de formule  $[\text{M}_m\text{O}_y]^{p-}$  lorsque la condensation a lieu entre des atomes de même nature. Si la condensation a lieu autour d'un atome X de nature différente, on obtient des hétéropolyanions (HPAs) de formule  $[\text{X}_x\text{M}_m\text{O}_y]^{q-}$ .

Les HPA sont des espèces inorganiques représentés par la formule chimique générale :  $[\text{X}_x\text{M}_m\text{O}_y]^{q-}$ ,

Où :

**M**: atome addenda ou élément principal,

**M** : Molybdène ( $\text{Mo}^{\text{VI}}$ ), Tungstène ( $\text{W}^{\text{VI}}$ ), Vanadium ( $\text{V}^{\text{V}}$ ), Niobium ( $\text{Nb}^{\text{V}}$ )... etc.

**X**: atome central ou hétéroatome

**X** : Phosphore (P), Bore (B), Silicium (Si), Germanium (Ge), Aluminium (Al), Etain (Sn), Zinc (Zn), Cadmium (Cd), Nickel (Ni), Palladium (Pd), Platine (Pt), Cobalt (Co), Manganèse (Mn), Cérium (Ce), Rhodium (Rh), Fer (Fe), Chrome (Cr), Thorium (Th) ...etc).

Les atomes addendas sont organisés autour de l'atome central en formant généralement des octaèdres  $MO_6$  (plus rarement des tétraèdres et des pentaèdres) reliés entre eux par les sommets, les arêtes ou les faces [3].

Les hétéropolyanions sont habituellement caractérisés par le rapport du nombre d'atomes métalliques à l'atome central :  $M/X$ . Le rapport entre les atomes addendas et l'hétéroatome est variable mais est fréquemment de 6, 9, 11 ou 12.

Les hétéropolyanions peuvent être isolés sous deux formes :

- ♣ la première est la forme acide quand le contre-ion est un proton ( $H^+$ ), dans ce cas le HPAs est appelé hétéropolyacide.
- ♣ la seconde est la forme sel quand le contre-ion est un cation métallique ou organique, le HPAs est alors appelé hétéropolysel.

### **I.3. Historique**

L'étude des hétéropolyanions a débuté au 19<sup>ème</sup> siècle. C'est en 1826 que le premier hétéropolycomposé apparaît dans la littérature, attribué aux travaux de Berzelius, qui observa la formation d'un précipité jaune, par réaction en milieu aqueux de molybdates d'ammonium et d'acide phosphorique, le 12-molybdophosphate d'ammonium. Mais ce n'est qu'à partir de 1929 qu'apparaissent les premiers concepts structuraux avec Pauling qui propose la première structure théorique en 3D d'un hétéropolyacide qui est une structure de cage d'octaèdres  $MO_6$  rejoint par des sommets dans une coquille enveloppant l'ion  $PO_4^{3-}$ .

C'est en 1934 que Keggin établit la première structure de l'acide 12-phosphotungstique  $H_3PW_{12}O_{40}.6H_2O$  à l'aide de la diffraction des rayons X sur poudre, confirmant ainsi l'hypothèse de Pauling émise cinq ans auparavant. La structure était tout à fait inconnue et complexe, elle a été désignée donc par le nom du cristallographe.

L'apport et le développement des techniques de caractérisation étaient un facteur majeur pour l'extension et la croissance de la famille de polyoxométallates. En 1966, près de 120 brevets et 600 publications relatifs aux POMs ont apparus.

Aujourd'hui, les HPAs ont des applications potentielles dans beaucoup de domaines, notamment, la catalyse, l'analyse chimique et la médecine [4].

## I.4. Structure des principaux hétéropolyanions

Un grand nombre de différentes structures des hétéropolyanions (Figure I-1) a été obtenu en fonction du rapport X/M/O. Les hétéropolyanions sont groupés en famille portant le nom de celui qui a proposé la structure ; dont les plus connues sont [5]:

- Hétéropolyanion de Keggin :  $[X^{n+}M_{12}O_{40}^{(8-n)-}]$ ,
- Hétéropolyanion de Dawson :  $[X_2^{n+}M_{18}O_{62}^{(16-2n)-}]$ ,
- Hétéropolyanion d'Anderson :  $[X^{n+}M_6O_{24}^{(12-n)-}]$ ,
- Hétéropolyanion de Waugh :  $[X^{n+}M_9O_{32}^{(10-n)-}]$ ,
- Hétéropolyanion de Silverton :  $[X^{n+}M_{12}O_{42}^{(12-n)-}]$ ,
- Hétéropolyanion de Lindqvist :  $[M_6O_{19}^{2-}]$ .

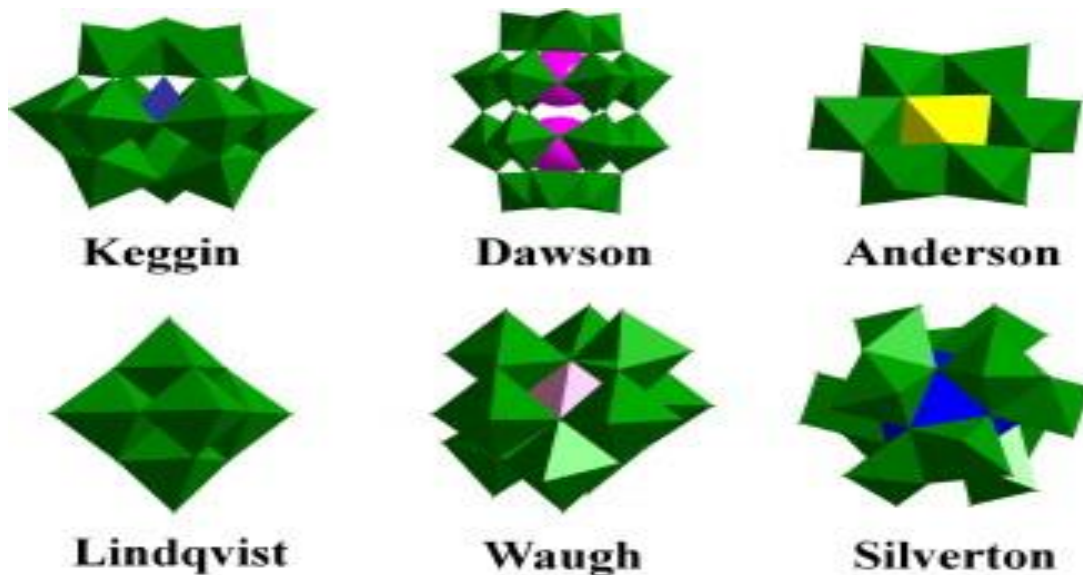


Figure I-1 : différentes structures des hétéropolyanions

Les hétéropolyanions les plus couramment utilisées sont ceux dit de Keggin, d'Anderson-Evans et de Dawson [5].

### I.4.A. Structures primaires

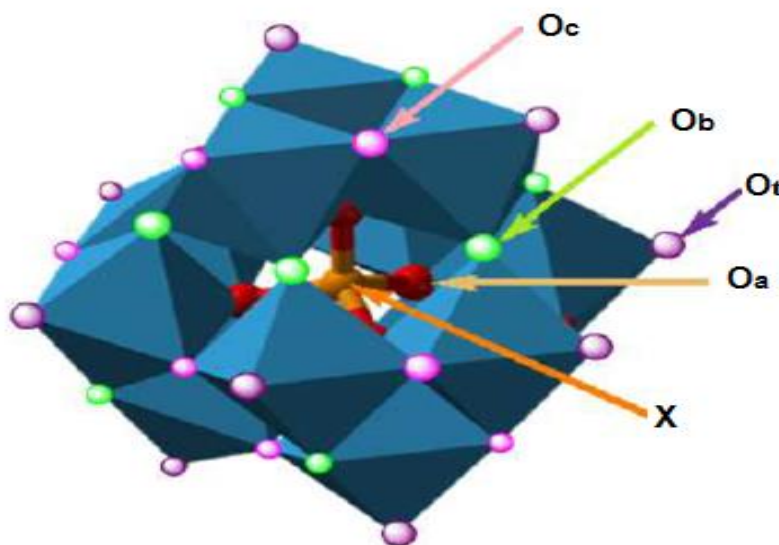
#### ➤ Hétéropolyanions de Keggin

Les HPAs possédants un hétéroatome en coordination tétraédrique ont une structure dite de « **Keggin** »  $[X^{n+}M_{12}O_{40}^{(8-n)-}]$  (Figure I-2). Ils présentent un rapport métal /hétéroatome

(M/X) égal à 12, ils sont constitués d'un tétraèdre régulier  $XO_4$ , entouré de 12 octaèdres  $MO_6$  qui s'associent par mise en commun d'arêtes pour former des groupements trimétalliques  $M_3O_{13}$ . Ces derniers sont reliés entre eux par leurs sommets.

Dans cette structure, les atomes d'oxygène ne sont pas équivalents et on distingue 4 types d'atomes différents :

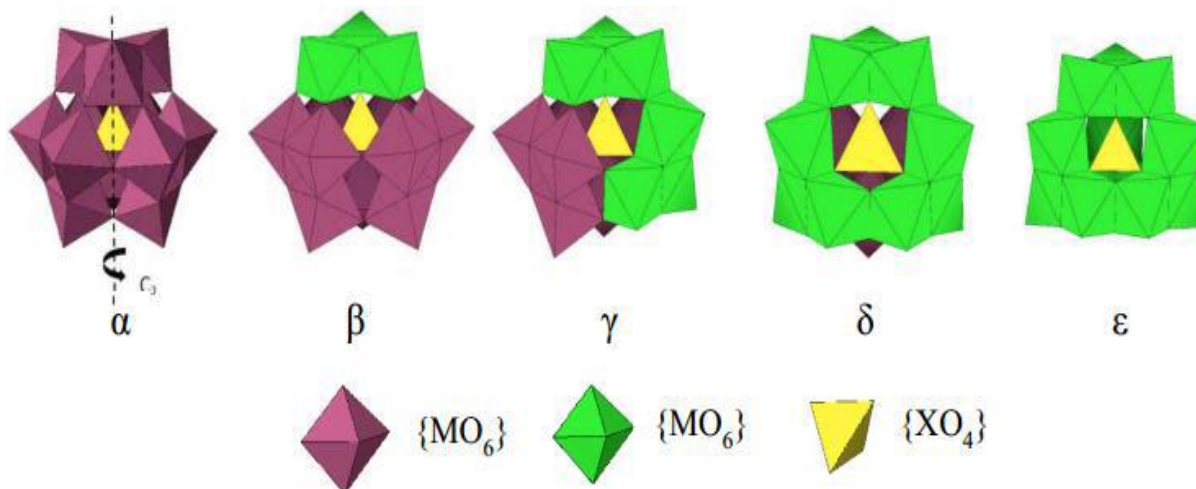
- ✚ 4 atomes d'oxygène notés  $O_a$  : ils sont communs au tétraèdre central  $XO_4$  et aux trois octaèdres  $MO_6$  d'un même groupement trimétalliques  $M_3O_{13}$  ( $X-O_a$ ).
- ✚ 12 atomes d'oxygène notés  $O_b$  : ils sont communs aux octaèdres de deux groupements  $M_3O_{13}$  différents ( $M-O_b-M$ ).
- ✚ 12 atomes d'oxygène notés  $O_c$  : ils sont communs aux octaèdres d'un même groupement  $M_3O_{13}$  ( $M-O_c-M$ ).
- ✚ 12 atomes d'oxygène notés  $O_t$  : (oxygène terminal  $O_t$ ) ils sont reliés à un seul atome métallique M ( $M=O_t$ ).



**Figure I-2 :** Structure de l'HPA de Keggin.

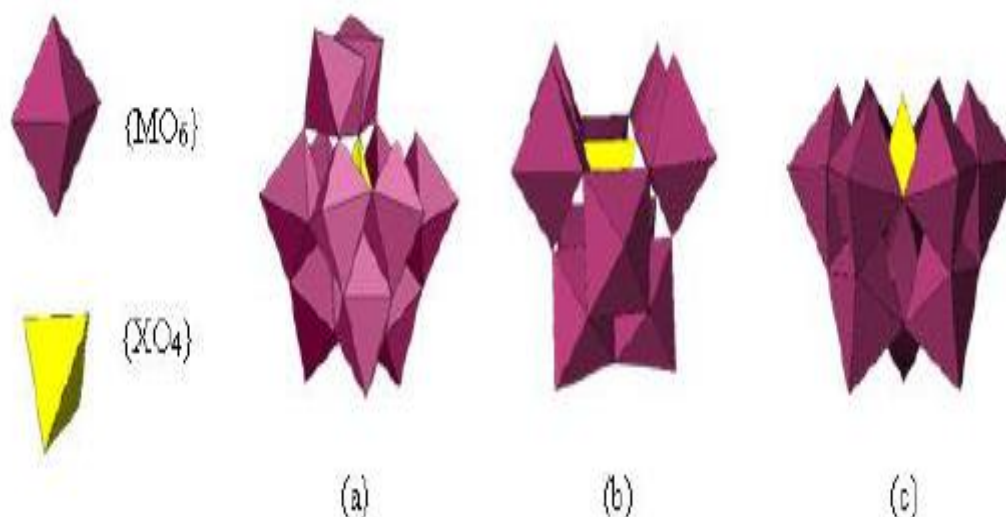
La structure de Keggin présente cinq isomères ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ) (Figure I-3) dérivants par rotation de  $\pi/3$  d'un ou plusieurs groupes  $M_3O_{13}$  [6]. Seulement, trois isomères ont été isolés. Les quatre triades de l'isomère  $\alpha$  sont connectées uniquement par les sommets pour donner une symétrie  $T_d$ , et il est l'isomère le plus stable. L'isomère  $\beta$  s'obtient par rotation d'une triade de  $\pi/3$  autour d'un axe  $C_{3v}$ . Une rotation de  $\pi/3$  de deux fragments  $M_3O_{13}$  parmi les quatre donne l'isomère  $\gamma$ . Les deux autres structures,  $\delta$  et  $\epsilon$ , ont d'abord été imaginées par rotation successive de trois ou de tous les quatre groupements trimétalliques. Une rotation de

$\pi/3$  des trois fragments  $M_3O_{13}$  donne naissance à l'isomère  $\delta$ . Finalement, le cinquième isomère est obtenu par une rotation de  $\pi/3$  de tous les fragments porte le nom d'isomère  $\epsilon$ .



**Figure I-3 :** Les isomères ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ) de la structure de l'HPA de Keggin.

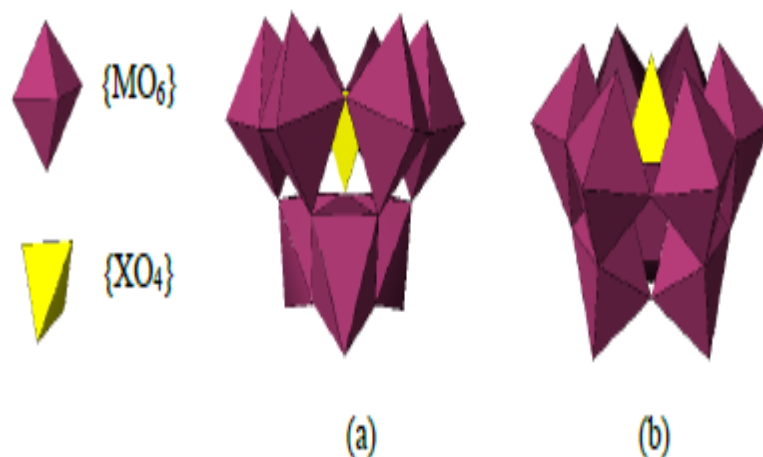
À partir de ces polyanions, dits complets, des espèces lacunaires (Figure I-4) peuvent être obtenues, par enlèvement formel d'un ou de plusieurs octaèdres  $MO_6$ . Ces composés lacunaires peuvent être synthétisés directement à partir d'une composition stœchiométrique des réactifs dans un milieu d'acidité approprié, ou à partir d'un hétéropolyanion saturé par dégradation partielle en milieu alcalin. On obtient des hétéropolyanions monovacantes  $[XM_{11}O_{39}]^{n-}$ , divacantes  $[XM_{10}O_{36}]^{n-}$  et trivacantes  $[XM_9O_{34}]^{n-}$  [2].



**Figure I-4 :** Représentation des dérivés lacunaires de la structure de Keggin :

(a) dérivés monovacants, (b) dérivés divacants et (c) dérivés trivacants.

La structure tri-lacunaire existe sous deux formes isomères qui proviennent des ions de Keggin  $\alpha$ ,  $\beta$  dite de type A et B. Si le groupement  $M_3$  retiré est formé de trois octaèdres liés par sommet le tri-lacunaire dit type A, dans le cas où les trois octaèdres sont liés par arête le tri-lacunaire dit type B comme le montre la figure (I-5) [7].



**Figure I-5:** Représentation des deux structures isomères tri-lacunaires  
(a) isomères tri-lacunaires A (b) isomères tri-lacunaires B [7].

### ➤ Hétéropolyanions de Dawson

Cette structure a été établie pour la première fois en 1953 par Dawson mais avait déjà été proposée auparavant par Wells en 1945. La structure de Wells-Dawson (Figure I-6) a pour formule générale  $[X_2^{n+}M_{18}O_{62}^{(16-2n)-}]$  avec un rapport métal/hétéroatome (M/X) de 9. L'HPA de type Dawson peut être décrit par l'assemblage de deux fragments trivacants de Keggin  $XM_9O_{34}$ . La structure est formée d'un empilement d'octaèdres autour d'un hétéroélément (X).

L'association d'octaèdres  $MO_6$  dans lesquels l'atome métallique est au centre et dont les sommets sont constitués d'atomes d'oxygène conduit à deux types de groupements :

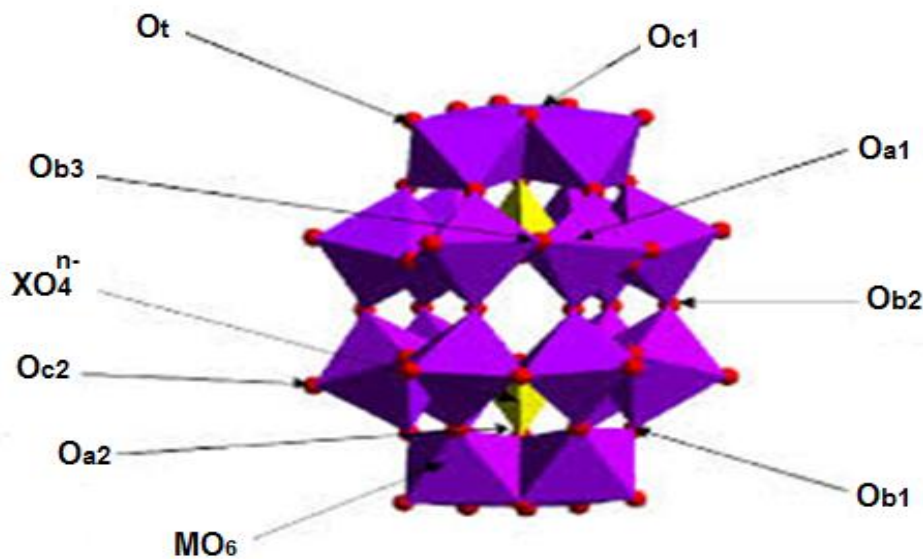
- Les groupements dimétalliques  $M_2O_{10}$  qui résultent de la condensation suivant une arête de deux octaèdres  $MO_6$ .
- Les groupements trimétalliques  $M_3O_{13}$ , déjà rencontrés dans la structure de Keggin et qui résultent de l'union de trois octaèdres  $MO_6$  mettant deux à deux une arête en commun.



Selon la répartition des atomes d'oxygène dans la structure de l'HPA on peut distinguer 8 types d'atome d'oxygène [8], comme le montre la figure I-6:

- ✚ 6 atomes d'oxygène notés  $O_{a1}$  communs à chaque tétraèdre et aux 2 octaèdres d'un même groupement  $M_2O_{10}$ .
- ✚ 2 atomes d'oxygène notés  $O_{a2}$  communs à chaque tétraèdre et aux 3 octaèdres d'un même groupement  $M_3O_{13}$ .
- ✚ 12 atomes d'oxygène notés  $O_{b1}$  assurent la jonction par les sommets entre les groupements  $M_2O_{10}$  et  $M_3O_{13}$ .
- ✚ 6 atomes d'oxygène notés  $O_{b2}$  réalisant la jonction par les sommets entre les groupements  $M_2O_{10}$ .
- ✚ 6 atomes d'oxygène notés  $O_{b3}$  réalisant la jonction entre les octaèdres des groupements  $M_2O_{10}$ .
- ✚ 6 atomes d'oxygène notés  $O_{c1}$  communs aux octaèdres d'un même groupement  $M_3O_{13}$ .
- ✚ 6 atomes d'oxygène notés  $O_{c2}$  communs aux octaèdres d'un même groupement  $M_2O_{10}$ .
- ✚ 18 atomes d'oxygène notés  $O_t$  (oxygènes terminaux) reliés à un seul centre métallique M.

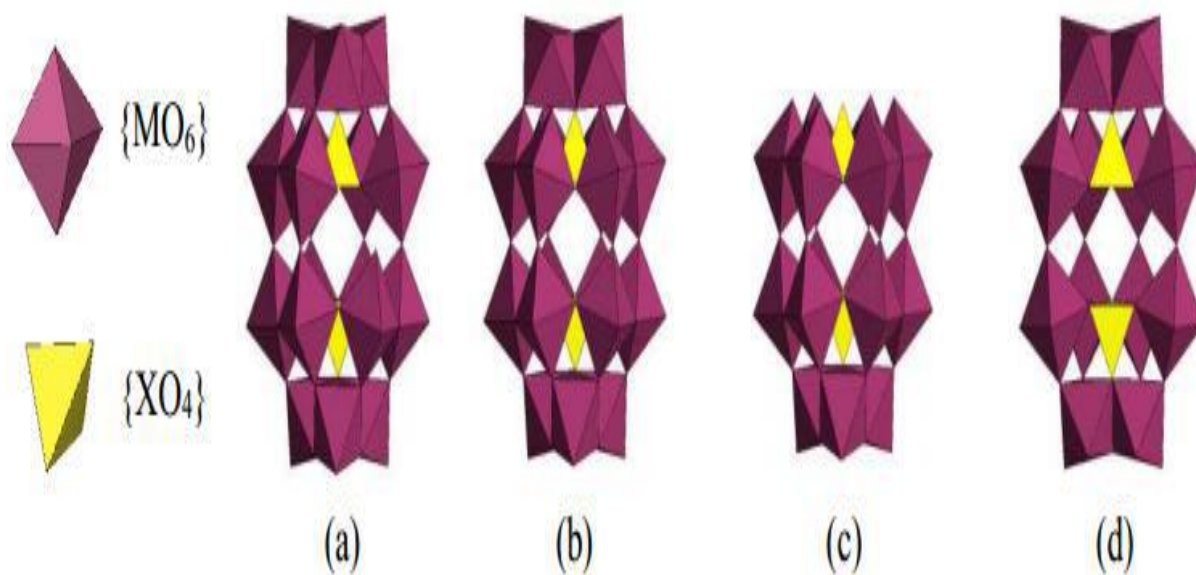
Les hétéroatomes X sont piégés à l'intérieur de la cavité formée par 9 octaèdres  $MO_6$  constituant la cage.



**Figure I-6 :** Les différents atomes d'oxygène de la structure de Dawson.

Les structures de Dawson possèdent aussi des isomères (Figure I-7) dont les deux principaux sont  $\alpha$  et  $\beta$ . Les isomères  $\beta$  et  $\gamma$  sont obtenus par rotation de  $\pi/3$  d'une ou deux triades  $M_3O_{13}$ , respectivement. Pour les isomères  $\alpha^*$ ,  $\beta^*$ , et  $\gamma^*$ , sont dérivés des isomères  $\alpha$ ,  $\beta$ , et  $\gamma$ , respectivement, par rotation de  $\pi/3$  d'un fragment  $XM_9$  [9].

L'obtention d'une espèce hétéropolyanionique donnée est conditionnée par la nature des réactifs, leur stœchiométrie, le pH et la température de réaction.



**Figure I-7 :** Les dérivés lacunaires de la structure de l'HPA de Dawson : (a)  $\alpha_1P_2W_{17}$ , (b)  $\alpha_2P_2W_{17}$ , (c)  $\alpha P_2W_{15}$ , (d)  $\alpha P_2W_{12}$ .

### ➤ Hétéropolyanions d'Anderson

La structure d'Anderson (Figure I-8) a pour formule générale  $[XM_6O_{24}^{n-}]$  avec un rapport métal/hétéroatome de 6. Ce type d'HPA présentant une structure plane est constituée de six octaèdres  $MO_6$  entourant un octaèdre central  $XO_6$  par partage d'arêtes.

On distingue dans cette structure trois types d'oxygène différents :

- ✚ 6 atomes d'oxygène notés  $O_a$  communs au octaèdre central et à deux octaèdres  $MO_6$ .
- ✚ 6 atomes d'oxygène notés  $O_b$  communs aux octaèdres de deux groupements  $MO_6$  différents.
- ✚ 12 atomes d'oxygène notés  $O_c$  reliés à un seul atome métallique M (oxygènes terminaux).



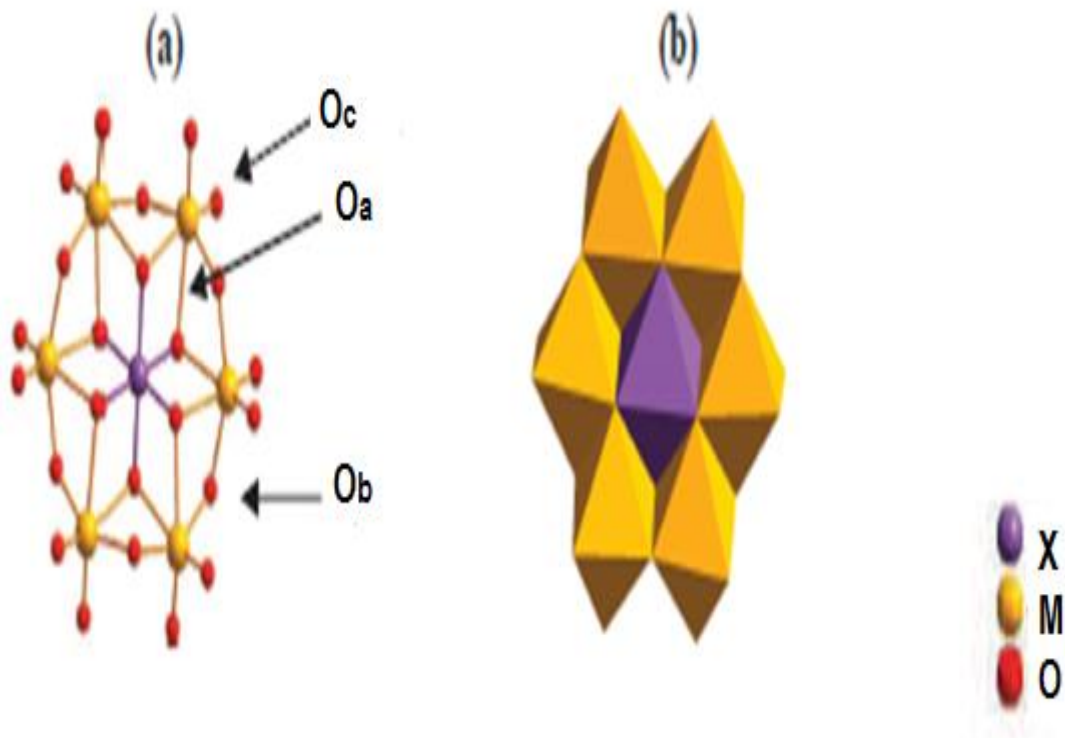
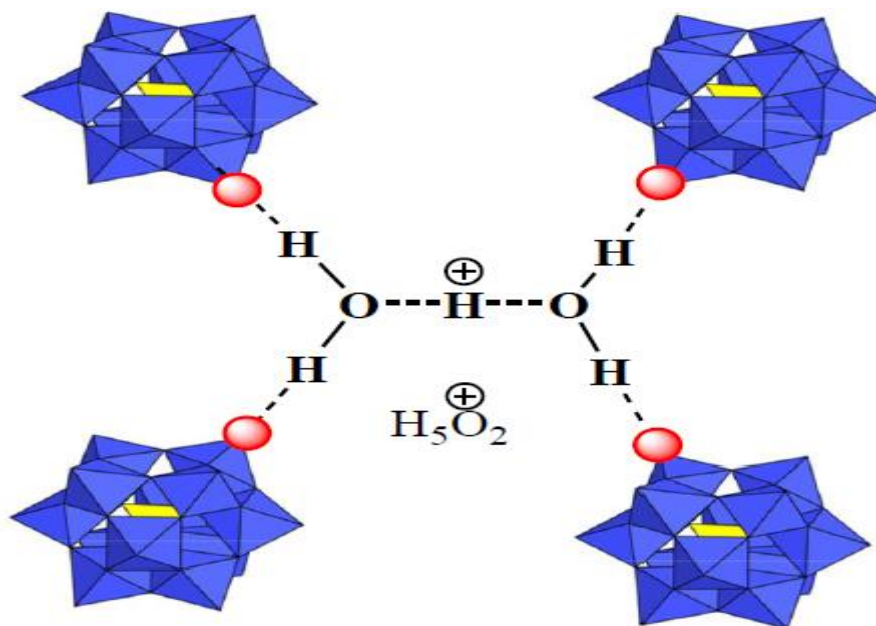


Figure I-8 : Structure de l'HPA d'Anderson (a) modèle des boules (b) polyèdres

#### I.4.B. Structure secondaire

Un hétéropolyacide est une classe d'acide constitué d'une combinaison particulière de l'hydrogène et de l'oxygène avec certains métaux et non-métaux. La structure des hétéropolyacides, appelée structure secondaire dépend de la nature du contre ion et du nombre de molécules d'eau d'hydratation.

Les protons de l'hétéropolyacide hydraté s'associent à deux ou à quatre molécules d'eau pour former des ponts dihydroxonium  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  ou tétrahydroxonium  $\text{H}_9\text{O}_4^+$  entre les différentes unités de Keggin (Figure I-9).



**Figure I-9** : Structure secondaire de l'anion de Keggin.

À basse température (4°C), les hétéropolyacides cristallisent dans un système cubique avec un nombre de molécules d'eau d'hydratation compris entre 29 et 31. À température ambiante, les hydrates forment un réseau triclinique stabilisé à 13-15 molécules d'eau. La perte des molécules d'eau conduit à un hétéropolyacide anhydre dont la structure devient quadratique [10].

## I.5. Propriétés des hétéropolyanions

### I.5.1. Stabilité thermique des hétéropolyanions

La stabilité thermique est un paramètre qui varie beaucoup d'un hétéropolycomposé à un autre selon le type de contre-ion, la structure, le nombre et la nature des éléments constitutifs.

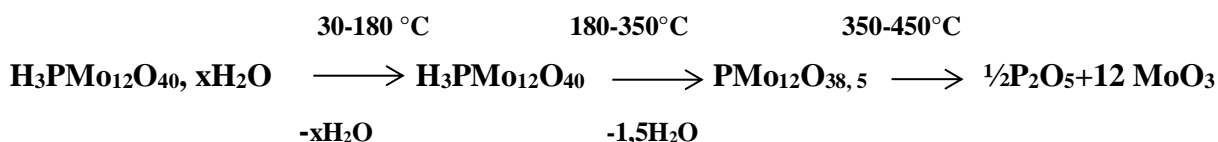
Les hétéropolycomposés sont fortement hydratés et les protons de l'acide sont reliés aux molécules d'eau par liaisons hydrogène, sous l'effet de l'augmentation de la température, deux types de molécules d'eau peuvent être éliminés :

- L'eau de cristallisation qui est de l'eau d'hydratation ;
- L'eau de constitution qui résulte de la combinaison des atomes d'oxygène du polyanion avec les protons dans le composé anhydre.

Un hétéropolycomposé perd d'abord son eau de cristallisation à une température voisine de 100 à 150°C. Le solide ainsi obtenu est un composé anhydre et lors du traitement

thermique à plus haute température, l'hétéropolyacide perd son eau de constitution : les protons se combinent avec les atomes d'oxygène pour former des molécules d'eau.

Au-delà de 400°C les hétéropolycomposés se décomposent en un mélange d'oxydes tels que P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub> ou WO<sub>3</sub> [11].



## I.5.2. Propriétés acido-basiques des hétéropolyanions

### ♣ L'acidité de Bronsted

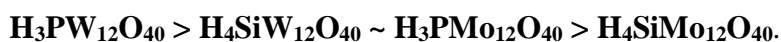
La protonation des hétéropolycomposés conduit à la formation d'hétéropolyacides, qui sont de très forts acides de Bronsted, plus forts même que les acides minéraux H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> ou HClO<sub>4</sub>.

La force d'acidité est due à la dispersion de la charge négative sur tous les atomes d'oxygène du polyanion conduisant à des densités électroniques surfaciques très faibles. En effet, deux types de sites sont susceptibles de se protoner : les oxygènes terminaux M=O ou les oxygènes pontant M–O–M. [12]

Ainsi, en solution aqueuse, les composés hétéropolyanioniques sont complètement dissociés et le degré de dissociation peut être modifié en milieu aqueux (acétone, éthanol...). Certains auteurs ont suggéré que la force de l'acide diminue selon l'ordre suivant [1] :



La force acide dans l'acétone diminue selon l'échelle suivante [1]. :



À l'état solide, il est difficile de déterminer l'acidité des hétéropolycomposés car il est difficile d'éviter une réaction d'hydrolyse partielle de l'anion.

### ♣ L'acidité de Lewis

Les cations métalliques constituant potentiellement des sites acides de type Lewis, il existe une relation entre le caractère acide et le pouvoir polarisant du cation, plus il est électropositif plus l'acide est plus fort [13].

### I.5.3. Propriétés oxydo-réductrices

Les propriétés redox des hétéropolycomposés dépendent à la fois de la nature des atomes métalliques et de l'atome central. Ainsi, le potentiel redox est influencé par la charge de l'hétéropolyanion, qui varie en fonction de l'atome central. Plus l'ion est chargé négativement, plus les potentiels de demi-vague  $E_{1/2}$  sont faibles et moins l'ion est réductible. D'autre part, le potentiel d'oxydo-réduction décroît dans l'ordre suivant [14]. :  $W < Mo < V$ .

À l'état solide, les hétéropolyanions réduits peuvent être obtenus par réduction directe du solide par voie électrochimique ou par un agent réducteur. La réductibilité du solide diminue dans l'ordre suivant [14]. :  $SiMo_{12} > PMo_{12} > PW_{12} \sim SiW_{12}$ .

### I.6. Applications des hétéropolyanions

Les hétéropolyanions sont utilisés dans des domaines aussi divers que la chimie, la physique, l'électrochimie, la science des matériaux...etc. Les différents domaines de recherche s'intéressant aux hétéropolyanions sont représentés sur le schéma ci-dessous :

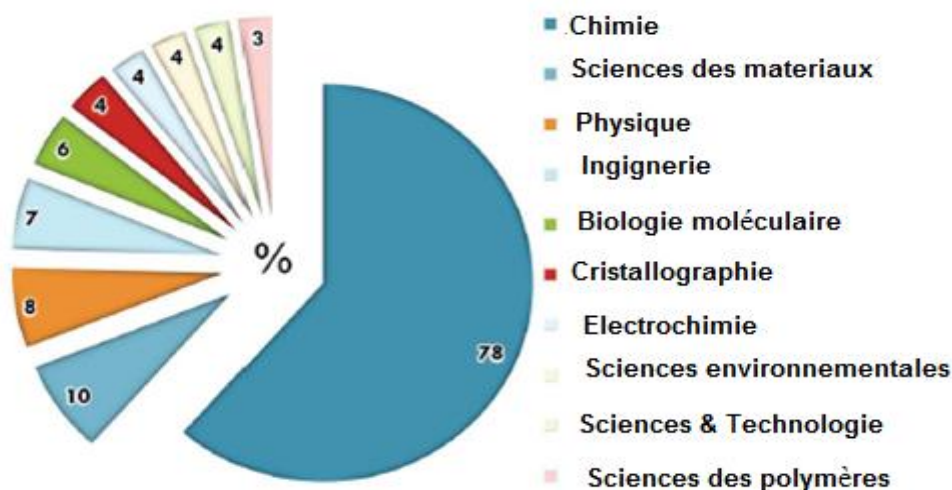


Figure I-10 : Divers domaines d'utilisations des hétéropolyanions.

### ✓ Les hétéropolyanions en catalyse

Les hétéropolyanions sont des excellents candidats pour la catalyse. Ils présentent l'avantage de pouvoir être utilisés en catalyse acide et en catalyse redox, aussi bien en phase homogène qu'en catalyse hétérogène. C'est pourquoi près de 80-85 % des brevets et des publications abordant l'application des hétéropolyanions appartiennent au domaine de la catalyse [15].

Et aussi les hétéropolyanions peuvent être utilisés en photocatalyse et électro-catalyse ..., dans ces cas les hétéropolyanions servent de catalyseurs à des réactions redox. Leur forme activée correspond soit à leur forme excitée (dans le cas des réactions d'oxydation photocatalytiques), soit à leur forme réduite (dans le cas des réactions de réduction électrocatalytique ou photocatalytique), ce qui nécessite une activation, soit électrochimique (pour les réactions électrocatalytiques), soit lumineuse (pour les réactions photo-catalytiques).

### ✓ Dans l'industrie des colorants, pigments et encres

Grâce à leur capacité de former des précipités stables avec les colorants cationiques, les HPAs sont utilisés dans des imprimantes à jet d'encre d'un composé de type colorant-polyéthylène glycol-hétéropolyanion [16]. Celui-ci forme, en solution aqueuse, une dispersion de particules de taille submicrométrique, permettant une bonne durabilité et une bonne qualité de l'image. De plus, les HPAs peuvent aussi avoir une influence sur l'éclat de la couleur [17].

### ✓ En médecine

Certaines études ont montré que les HPAs possèdent deux types d'activités, antivirale et antitumorale, comme la rubéole possède une activité antivirale contre plusieurs virus, et le composé  $[\text{NH}_3\text{iPr}]_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  possède une activité antitumorale et est efficace pour stopper prolifération des cellules cancéreuses[18].

### ✓ En science des matériaux

Certains HPAs présentent des propriétés électrochromes, puisqu'ils changent de couleur selon le potentiel appliqué. Et aussi certains travaux ont montré, également, que des cellules de stockage photo-électrochimique performantes pouvaient être obtenues en associant les HPAs avec des semi-conducteurs de type lamellaire, les matériaux obtenus sont susceptibles de présenter des propriétés combinant celles des deux parties, organique et inorganique [19].

**✓ Les hétéropolyanions en chimie analytique**

Le molybdène (Mo) et le tungstène (W) ont la capacité de former des HPAs avec de nombreux hétéroéléments, ces HPAs ainsi formés possédant alors des comportements spectroscopiques et électrochimique caractéristiques, cela a permis le développement de nouvelles méthodologies très sensibles pour la détection de ces hétéroéléments [20].

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] S. Cheknoun, Thèse de doctorat université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (2019).
- [2] K. Ben Tayeb, Thèse de doctorat de l'université des sciences et technologies de Lille (2009).
- [3] T. Weakley. Some aspects of the heteropolymolybdates and heteropolytungstates, *Large Molecules* (1974) 131-176.
- [4] D.B. Dubovik, T.I. Tikhomirova, A.V. Ivanov, P.N. Nesterenko, O.A. Shpignun. Determination of silicon, phosphorous, arsenic, and germanium as heteropoly acids, *J. Analytical Chemistry*, 58(9), (2003) 802-819.
- [5] P. Putaj, F. Lefebvre. Polyoxometalates containing late transition and noble metal atoms, *Coordination Chemistry Reviews*, 255(15), (2011) 1642-1685.
- [6] I. A. Weinstock, J.J. Cowan, E.M.G. Barbuzzi, H. Zeng, C. L. Hill. Equilibria between  $\alpha$  and  $\beta$  isomers of kegglin heteropolytungstates, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 4608-4617.
- [7] G. Al-kadamany, Thèse de doctorat, université de Jacob (2010).
- [8] C. Martin, Thèse doctorat Univ. Sci.Tech. Lille 2 (2003).
- [9] L. Parent, Thèse de doctorat en Chimie (2015).
- [10] L. Mouheb, Thèse de doctorat université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (2018).
- [11] A. Antiñolo, P. Cañizares, F. Carrillo, J. Fernandez-Baeza, F. J. Funez, A. De Lucas, A. Otero, L. Rodriguez, J. L. Valverde, *Appl. Catalytic. A: Gen.* vol 193 (2000) 139-146.
- [12] S. Delphine, Thèse de doctorat université PARIS-SUD 11 (2010).
- [13] M. Misono, N. Misuno, K. Komaya, *Proceedings 8th Int Con Catalysis*, Berlin (1984) 487-498.
- [14] W. El Nadjar, Thèse doctorat en Chimie université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou (2013).
- [15] A. Troupis, T.M. Triantis, E. Gkika, A. Hiskia, E. Papaconstantinou. Photocatalytic reductive-oxidative degradation of Acid Orange 7 by polyoxometalates, *Applied Catalysis B: Environmental*, 86(1), (2009) 98-107.
- [16] A. Müller, F. Peters, M.T. Pope, D. Gatteschi. Polyoxometalates: very large clusters nanoscale magnets. *Chemical reviews*, 98(1), (1998) 239-272.
- [17] J.T. Rhule, C.L. Hill, D.A. Judd, R.F. Schinazi. Polyoxometalates in medicine, *Chemical Reviews*, 98(1), (1998) 327-358.

[18] N. Nadji, Thèse doctorat en science université Badji Mokhtar-Annaba (2018).

[19] P. Judeinstein. Synthesis and Properties of Polyoxometalates based inorganic-organic polymers, J. Chem. Mater, 4(1), (1992) 4-7.

[20] S. Wang, T. Hazelrigg. Implications for bcd mRNA localization from spatial of exu protein in Drosophila oogenesis, Nature, 369(6479), (1994) 400-403.



## ***Chapitre II***

# ***Synthèse et caractérisation physico-chimique des hétéropolyacides***

## II.1. Introduction

Pour une meilleure préservation de l'environnement, la substitution des acides et bases liquides par des solides en catalyse hétérogène, aussi bien en chimie fine qu'en pétrochimie, suscite un grand intérêt sur le plan industriel. Les nombreuses applications des polyoxométallates de type Keggin en tant que catalyseurs solides ne cessent de s'accroître ces dernières années [1-2]. Les hétéropolyacides tels que  $H_3PMo_{12}O_{40}$  ou  $H_3PW_{12}O_{40}$  sont des solides ioniques constitués d'un cluster de composition et de structure bien définie ( $PM_{12}O_{40}^{3-}$ ). Le nombre élevé d'atomes d'oxygène est à l'origine des faibles interactions avec les protons, conduisant ainsi à une forte acidité de Brønsted [2] similaire à celle des super acides liquides. Dans ce contexte, nous nous sommes proposé de modifier le système  $H_3PMo_{12}O_{40}$  en substituant les ions de coordination Mo (VI) par des ions W(VI), puis l'hétéroatome P(V) par Si(IV). La synthèse des composés  $H_3PMo_{12}O_{40}$ ,  $H_3PW_{12}O_{40}$  et  $H_4SiW_{12}O_{40}$  et leurs caractérisations par différentes méthodes physico-chimiques (DRX, IR, ATG/ATD) seront décrites dans ce chapitre.

## II.2. Méthodes de synthèse des hétéropolyanions

Les HPAs sont généralement synthétisés par acidification d'une solution aqueuse d'oxoanions du métal et de l'hétéroatome en quantités appropriées (Figure II-1). La synthèse des hétéropolyanions dépend de plusieurs paramètres tels que :

- ♣ La concentration des réactifs ;
- ♣ La nature du solvant ;
- ♣ La température ;
- ♣ Le pH ;
- ♣ La nature du contre-ion.

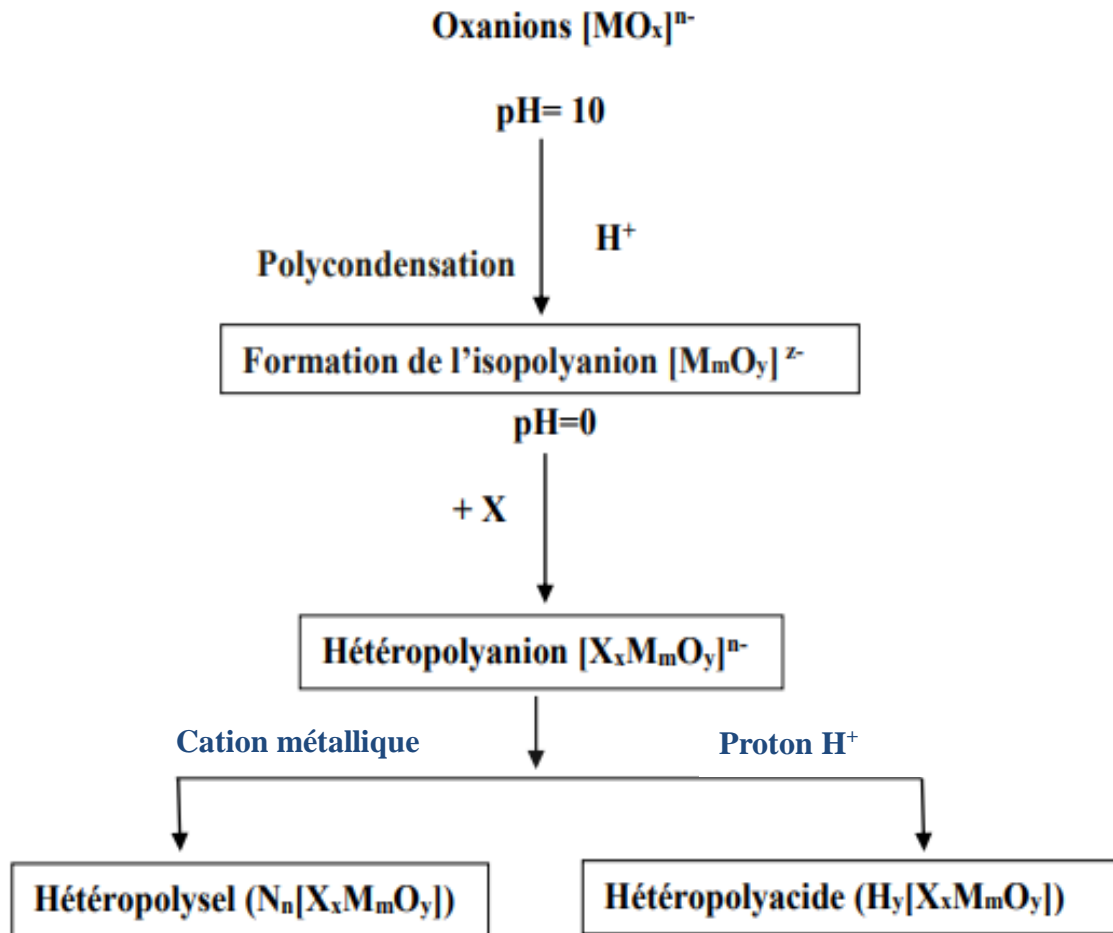


Figure II-1 : Synthèse des différents hétéropolyanions.

### A. Cas des hétéropolysels

Il existe deux méthodes de synthèse des hétéropolysels :

#### ♣ Synthèse par échange cationique

La synthèse des hétéropolysels par la méthode d'échange cationique se fait en deux étapes [3] :

1. La première étape consiste à synthétiser le sel de l'ion  $P^{n+}$  de l'hétéropolyacide par addition d'hydroxyde de l'ion  $P^{n+}$ ,  $P(OH)_n$  à une solution aqueuse de ce dernier dans des conditions stœchiométriques. (P :  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ba^{2+}$ , ...).
2. La seconde étape quant à elle consiste à substituer les ions  $P^{n+}$  par le métal de transition  $M^{n+}$  souhaité.

### ♣ Synthèse par précipitation

Cette méthode est simple et consiste à introduire dans la solution d'un hétéropolyacide utilisé dans ce cas comme précurseur, un sel de base forte ou faible du cation à échanger avec l'acide. Tout au long de la synthèse, le pH doit être surveillé afin d'éviter d'aller vers des pH élevés. Les agents précipitants les plus couramment utilisés sont les sulfates, les carbonates et les chlorures ( $A_2SO_4$ ,  $A_2CO_3$  et  $ACl$ , ou  $A : Cs^+$  ou  $NH_4^+$ ). Les carbonates sont éliminés par formation de dioxyde de carbone, contrairement à l'ajout de nitrate qui est difficile à éliminer.

## B. Cas des hétéropolyacides

Il existe deux méthodes de synthèse des hétéropolyacides :

### ♣ Synthèse hydrothermale

Cette synthèse s'effectue à partir des oxydes solides peu solubles dans l'eau. Son principe repose sur la formation d'hétéropolyanions en solution, ce qui permet de déplacer la solubilité des oxydes.

Le principal avantage de cette méthode réside dans l'extrapolation industrielle possible qu'elle permet (reflux 24 h d'une solution d'oxydes et évaporation), contrairement à la méthode Ether [3].

### ♣ Méthode classique « Ether »

Cette synthèse des hétéropolyacides se déroule classiquement en trois étapes [4] :

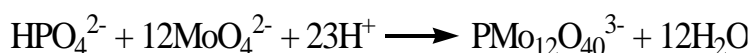
1. Précipitation ou formation d'un sel alcalin de l'hétéropolyanion en solution acide.
2. Extraction à l'éther, après dissolution du sel alcalin et acidification. Cette étape est difficilement réalisable à l'échelle industrielle car elle nécessite la manipulation de grandes quantités d'éther.
3. Cristallisation à froid de l'acide d'une solution aqueuse saturée obtenue par déplacement de l'éther par ajout d'un minimum d'eau.

### II.3. Description des synthèses des hétéropolyacides $H_nXM_{12}O_{40}$

(X= P, Si et M=Mo, W)

#### II.3.1. Synthèse de $H_3PMo_{12}O_{40}, 13 H_2O$

L'acide  $H_3PMo_{12}O_{40}$  est préparé selon les méthodes décrites dans la littérature [1, 2, 5, 6] à partir du sel dissodique  $Na_2HPMo_{12}O_{40}$  synthétisé en faisant réagir du molybdate de sodium et de l'acide orthophosphorique. La réaction de formation de l'anion de Keggin s'écrit :



La synthèse de  $H_3PMo_{12}O_{40}$  se fait en deux étapes :

##### Première étape : Synthèse de $Na_2HPMo_{12}O_{40}, x H_2O$

- Dissoudre 290,5g (soit 1,2 mol) de molybdate de sodium ( $Na_2MoO_4, 2 H_2O$ ) dans 420 ml d'eau distillée.
- Ajouter à la solution précédente : 6,8 ml d'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ) concentré (85%, 14,8 M) puis 284 ml d'acide perchlorique  $HClO_4$  (à 70%, 11,7M).

Le sel  $Na_2HPMo_{12}O_{40}, x H_2O$  ainsi précipité est refroidis à température ambiante, filtré puis séché à l'air.

##### Deuxième étape : Extraction à l'éther

- Dissoudre 250g (soit 0,13 mol) de  $Na_2HPMo_{12}O_{40}$  dans 300 ml d'eau distillée acidifiée par 75 ml d'acide chlorhydrique (HCl) concentré (2M).
- Ajouter 400 ml d'éther à la solution ainsi obtenue.

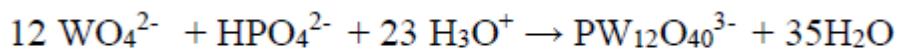
Après décantation, la phase lourde du complexe éther-acide-eau est récupérée, on lui ajoute la moitié de son volume en eau.

- Agiter à température ambiante, cela conduira à l'évaporation de l'éther.
- Laisser cristalliser la solution à 4°C.
- Recueillir par filtration les cristaux formés au bout de quelques jours et les laisser sécher à l'air.

Les cristaux ainsi obtenus sont de couleur vert-jaune.

### II .3.2. Synthèse de H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, 13 H<sub>2</sub>O

Selon la littérature [7], l'hétéropolyacide H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> est préparé selon la réaction suivante :



- Dans un ballon bi-Cole de 500 ml, dissoudre 100 g de Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> .2H<sub>2</sub>O et 12.7 g de Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> dans l'eau bouillante (environ 150 ml).
- Ajouter 80 ml de HCl concentré en petites quantités avec agitation constante, chaque goutte permet de former un précipité blanc qui se redissout avec l'agitation.
- Quand l'addition est terminée, la solution est refroidie dans un bain de glace, après 10 min, transférer le tout dans l'ampoule à décanter.
- Ajouter environ 100 ml d'éther diéthylique, agiter vigoureusement pour bien mélanger les liquides.
- Laisser reposer, on remarque qu'il y a trois phases qui se forment, la couche inférieure se compose d'un complexe d'hétéropolyacide-éther, cette couche est séparée puis lavée trois fois avec un mélange (eau / éther) avec des pourcentages 50 /50. On remarque qu'il y a trois phases qu'on peut distinguer :
  - ✓ La phase supérieure correspond à la moins dense, c'est l'éther diéthylique.
  - ✓ La phase au milieu est plus dense que la première, c'est l'eau ajoutée. Ces deux phases forment la phase aqueuse du système.
  - ✓ La phase inférieure est la plus dense, elle se compose d'un complexe d'hétéropolyacide-éther, c'est la phase à récupérer.
- Le complexe est détruit par chauffage doux dans un bain d'eau bouillante.
- Les cristaux blancs résultants sont recristallisés et rassemblés par filtration et séchés dans l'étuve à 60°C.

### III.3.3. Synthèse de H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, 13 H<sub>2</sub>O

L'acide H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> a été préparé selon la méthode décrite dans la littérature [7]. 48 g de Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, 2H<sub>2</sub>O (soit 145.9 mmol) sont dissous dans 50ml d'eau distillée et la solution ainsi préparée est agitée vigoureusement et chauffée à 80°C. 3ml d'une solution de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> de densité d=1,35g/cm<sup>3</sup> sont ajoutés à la solution des tungstates de sodium. Le mélange des silicates et des tungstates de sodium est ensuite acidifié par 32ml d'acide chlorhydrique concentré (goutte à goutte).

L'acide  $H_4SiW_{12}O_{40}$  est ensuite extrait à l'éther en ajoutant au mélange précédent 15ml d'acide chlorhydrique concentré et 30 ml d'éther diéthylique. Après décantation la phase inférieure, on lui ajoute la moitié de son volume en eau et on la met dans l'étuve à 50°C.

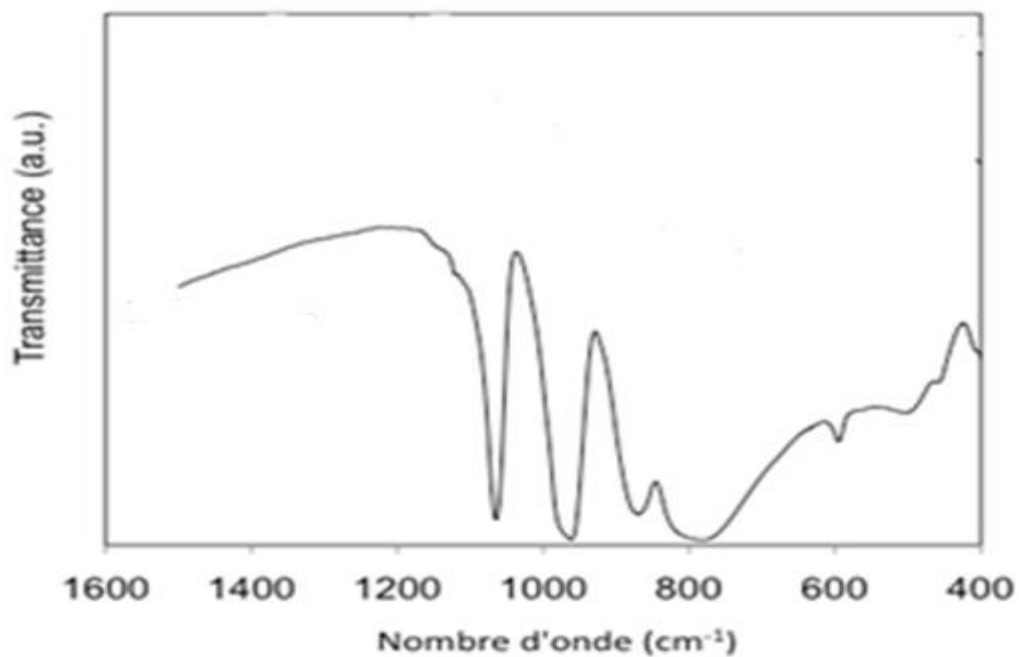
## II.4. Caractérisation physico-chimique des hétéropolyacides

### II.4.1. Analyse par spectroscopie Infra-rouge (IR)

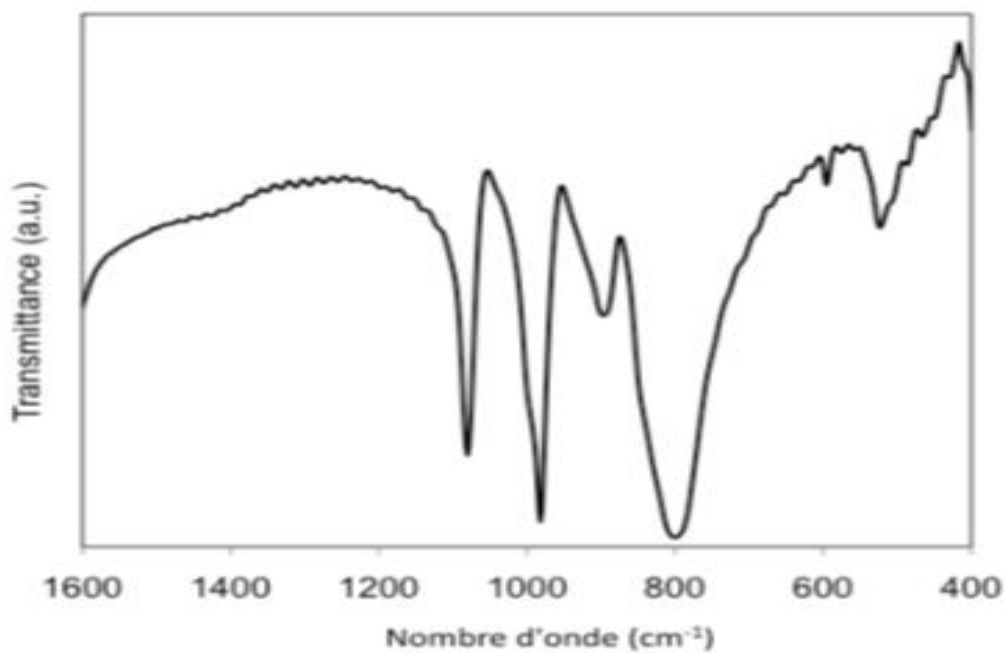
Cette technique est largement utilisée dans l'étude des hétéropolyanions, la structure de Keggin présente des bandes de vibration caractéristiques qui apparaissent dans la région spectrale 1200 - 300  $cm^{-1}$ . Selon la littérature [8,9], les bandes de vibration caractéristiques du polyanion de Keggin sont :

- \* vibrations du squelette entre 600 à 334  $cm^{-1}$ .
- \* vibrations métal-oxygène (M-O avec M= Mo ou W) :
  - ✓ P-O<sub>a</sub> à 1060  $cm^{-1}$ .
  - ✓ M-O<sub>t</sub> oxygènes terminaux à 960  $cm^{-1}$ .
  - ✓ M-O<sub>b</sub>-M jonction par sommets à 860  $cm^{-1}$ .
  - ✓ M-O<sub>c</sub>-M jonction par arêtes à 780  $cm^{-1}$ .

Les résultats de l'analyse par spectroscopie IR des catalyseurs hétéropolyanioniques de type Keggin sont rapportés dans les figures II-2, II-3 et II-4.

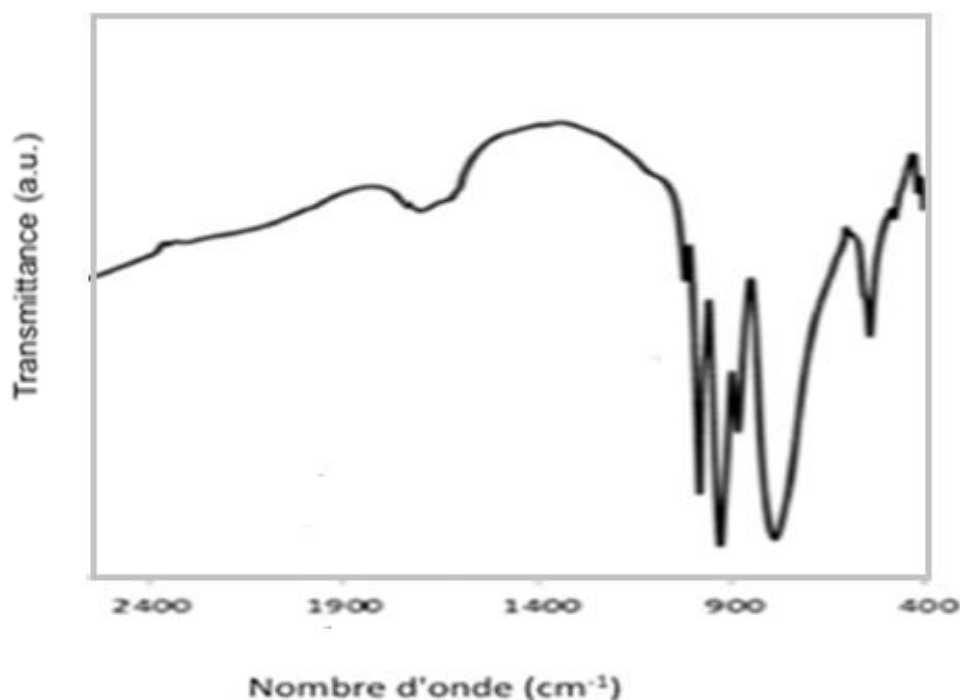


**Figure II-2 :** Spectre IR de H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> [10].



**Figure II-3 :** Spectre IR de H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> [10].





**Figure II-4 :** Spectre IR de  $H_4SiW_{12}O_{40}$  [11].

Le spectre IR de l'acide  $H_3PMo_{12}O_{40}$  est représenté sur la figure II-2. Les liaisons  $Mo-O_a$  dans la structure  $PMo_{12}O_{40}$  sont longues. Par conséquent, le tétraèdre central  $PO_4$  peut être considéré comme un vibreur indépendant, la bande à  $1065\text{ cm}^{-1}$  lui est attribuée, elle correspond au mode pur  $\nu_{as}P-O_a$ . La vibration de déformation du tétraèdre  $PO_4$   $\delta_{as}O-P-O$  est observée à  $590\text{ cm}^{-1}$ . Les bandes de vibration vers  $965$ ,  $870$  et  $785\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations métal-oxygène, respectivement  $\nu_{as}M=O_t$ ,  $\nu_{as}Mo-O_b-Mo$  et  $\nu_{as} Mo-O_c-Mo$ . La fréquence de vibration la plus élevée est attribuée à  $M=O_t$ , qui a un caractère d'une double liaison [10]. La fréquence de vibration de  $Mo-O_b-Mo$  est plus élevée que celle de  $Mo-O_c-Mo$  car la liaison  $Mo-O_b$  est plus tendue, leur angle a pour valeur respectivement  $150^\circ$  et  $120^\circ$ . Les bandes observées entre  $500$  et  $300\text{ cm}^{-1}$  proviennent des vibrations de  $\delta_{as} Mo-O-Mo$  dites de squelette.

Le spectre IR de l'acide  $H_3PW_{12}O_{40}$  représenté sur la figure II-3 montre cinq bandes de vibrations situées aux environs de  $1073$  ;  $972$  ;  $904$  ;  $760$  et  $506,91\text{ cm}^{-1}$  qui sont attribuées respectivement aux vibrations d'élongation asymétrique  $\nu_{as} P-O_a$ ,  $\nu_{as} W=O_t$ ,  $\nu_{as}W-O_b-W$ ,  $\nu_{as}W-O_c-W$  et aux vibrations de déformation asymétrique  $\delta_{as}O-P-O$ .

Quant à l'hétéropolyacide silicotungstique  $H_4SiW_{12}O_{40}$ , d'après la littérature [1,12], il présente des bandes de vibration caractéristiques qui apparaissent dans le domaine spectral  $1200 - 400 \text{ Cm}^{-1}$ . On distingue deux groupes de vibrations : le premier, situé dans la gamme  $1100$  à  $750 \text{ Cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de valence asymétriques, entre l'hétéroatome et les oxygènes formant le tétraèdre ( $SiO_4^{4-}$ ) qu'on représente par  $Si-O_a$ , entre l'ion métallique  $M$  et les oxygènes terminaux ( $M=O_t$ ) et entre les ions métalliques via les oxygènes de jonction entre deux octaèdres d'un même groupement trimétallique ( $M-O_c-M$ ) ou de deux groupements trimétalliques différents ( $M-O_b-M$ ). Le second groupe de vibration se situe dans la gamme d'environ  $600$  à  $400 \text{ Cm}^{-1}$ , il correspond aux vibrations de déformation du squelette. Les bandes caractéristiques les plus importantes attribuées au polyanion de Keggin sont celles des vibrations métal-oxygène :

- $\nu \text{ Si-O}_a$  à  $930 \text{ Cm}^{-1}$ .
- $\nu \text{ W=O}_t$  à  $985 \text{ Cm}^{-1}$ .
- $\nu \text{ W-O}_b\text{-W}$  à  $875 \text{ Cm}^{-1}$ .
- $\nu \text{ W-O}_c\text{-W}$  à  $776 \text{ Cm}^{-1}$ .

#### II.4.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Selon la littérature les hétéropolyacides hydratés à 13 ou 14  $H_2O$  cristallisent dans un système triclinique à température ambiante [13]. Toutefois la symétrie de la maille dépend fortement du degré d'hydratation, En effet l'acide phosphomolybdique à 29  $H_2O$  est de symétrie cubique, son paramètre de maille  $a$  est de  $24 \text{ \AA}$ . Le spectre de DRX de l'acide anhydre ( $H_3PMo_{12}O_{40}$ ,  $1,5 H_2O$ ), présenté dans la littérature correspond à une maille hexagonale ( $a = 15,884 \text{ \AA}$  et  $c = 20,715 \text{ \AA}$ ) [14]

Les figures II-5, II-6 et II-7 illustrent l'allure des diffractogrammes expérimentaux des hétéropolyacides  $H_3PMo_{12}O_{40}$ ,  $H_3PW_{12}O_{40}$  et  $H_4SiW_{12}O_{40}$ . La majorité des pics de diffraction les plus intenses apparaissent dans les domaines de  $2\theta$ : **7-10°, 17-23° et 26-30°** [10,11].

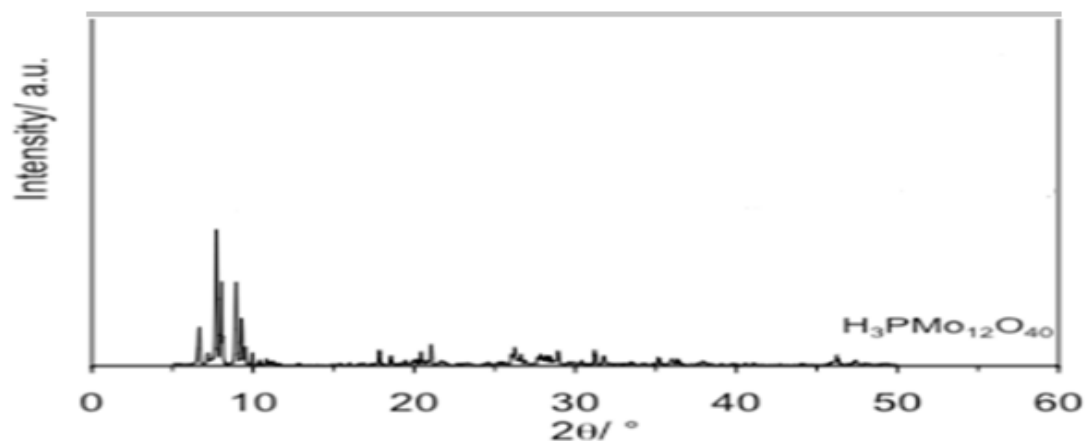


Figure II-5: Allure des diffractogrammes de  $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 13H_2O$  [10].

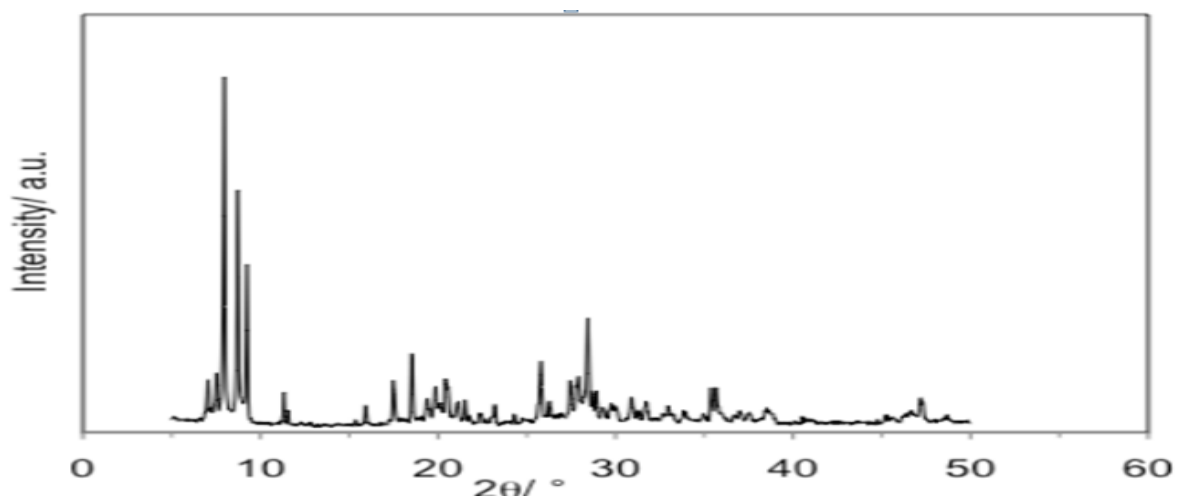


Figure II-6: Allure de diffractogramme de  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 13H_2O$  [10].

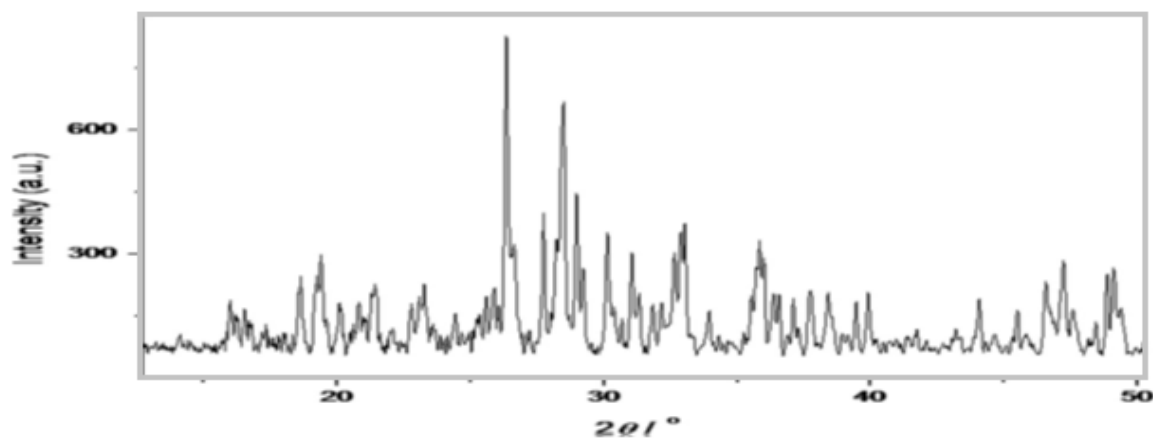


Figure II-7: Allure de diffractogramme de  $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot 14H_2O$  [11].

La structure et les paramètres de maille dépendent fortement de l'état d'hydratation de l'hétéropolyacide et de la température comme le montre le tableau II-1.

**Tableau II-1** : Structure et paramètres de maille des hétéropolyacides :

Hétéropolyacides	Maille élémentaire	Référence
$H_3PMo_{12}O_{40}, 30H_2O$	<b>Cubique</b> $a = 23,255 \text{ \AA}$	[15]
$H_3PMo_{12}O_{40}, (13-14) H_2O$	<b>Triclinique</b> $a = 14.10 \text{ \AA}, \alpha = 112.1^\circ$ $b = 14.13 \text{ \AA}, \beta = 109.8^\circ$ $c = 13.55 \text{ \AA}, \gamma = 60.7^\circ$	[15]
$H_3PW_{12}O_{40}, 21H_2O$	<b>Orthorhombique</b> $a = 20.788 \text{ \AA}$ $b = 13.086 \text{ \AA}$ $c = 18.879 \text{ \AA}$	[15]
$H_3PW_{12}O_{40}, 14H_2O$	<b>Triclinique</b> $a = 14.11 \text{ \AA}, \alpha = 112.04^\circ$ $b = 14.12 \text{ \AA}, \beta = 109.88^\circ$ $c = 13.55 \text{ \AA}, \gamma = 60.65^\circ$	[15]
$H_3PW_{12}O_{40}, 6H_2O$	<b>Cubique</b> $a = 23,255 \text{ \AA}$	[15]
$H_4SiW_{12}O_{40}, 14H_2O$	<b>Triclinique</b> $a = 14.15 \text{ \AA}, \alpha = 111.91^\circ$ $b = 14.13 \text{ \AA}, \beta = 110.0^\circ$ $c = 13.60 \text{ \AA}, \gamma = 60.6^\circ$	[11]
$H_4SiW_{12}O_{40}, 24H_2O$	<b>Orthorhombique</b> $a = 20.826 \text{ \AA}$ $b = 13.091 \text{ \AA}$ $c = 18.870 \text{ \AA}$	[11]

### II.4.3. Analyse thermogravimétrique et différentielle ATG-ATD

Le comportement thermique des hétéropolycomposés a été étudié au moyen de la thermogravimétrie (TG) et de l'analyse thermique différentielle (ATD).

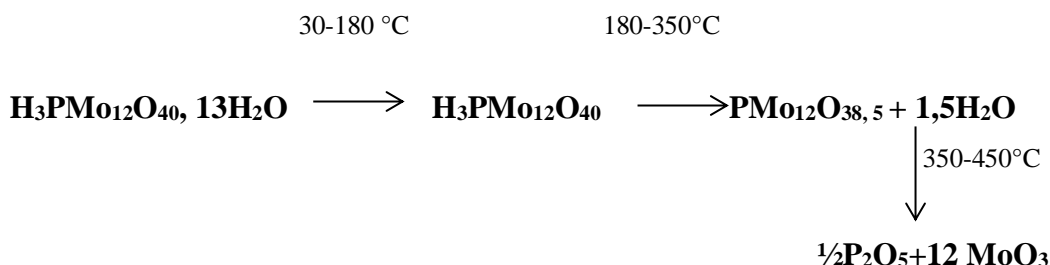
L'ATG est un moyen de détermination du nombre de molécules d'eau et/ou d'ammoniac contenues dans le solide étudié.

De plus, elle met en évidence :

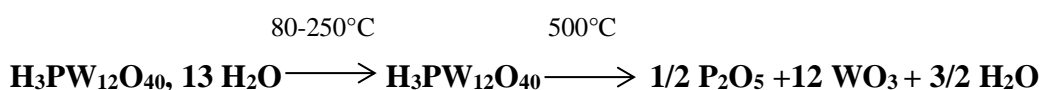
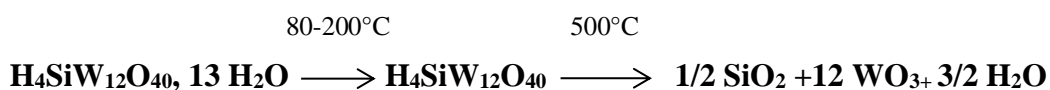
- l'existence d'hydrates intermédiaires.
- le domaine de stabilité de l'anhydre.
- le départ des molécules d'eau de constitution.

Selon la littérature [16], l'acide  $H_3PMo_{12}O_{40}$  présente deux pertes d'eau : la première perte entre 20 et 150°C correspond à l'eau d'hydratation ; et la deuxième perte entre 200 et 350°C correspond à l'eau formée à partir des protons et de l'oxygène de l'hétéropolyacide, appelée eau de constitution et conduit à une structure lacunaire (lacune d'oxygène).

Au-delà de 350°C, l'hétéropolyacide  $H_3PMo_{12}O_{40}$  se décompose en un mélange d'oxydes, ce phénomène est irréversible.



Des résultats similaires ont été obtenus pour les acides  $H_3PW_{12}O_{40}$  [16] et  $H_4SiW_{12}O_{40}$  [11] décomposition des acides peut être résumée par les équations suivantes :



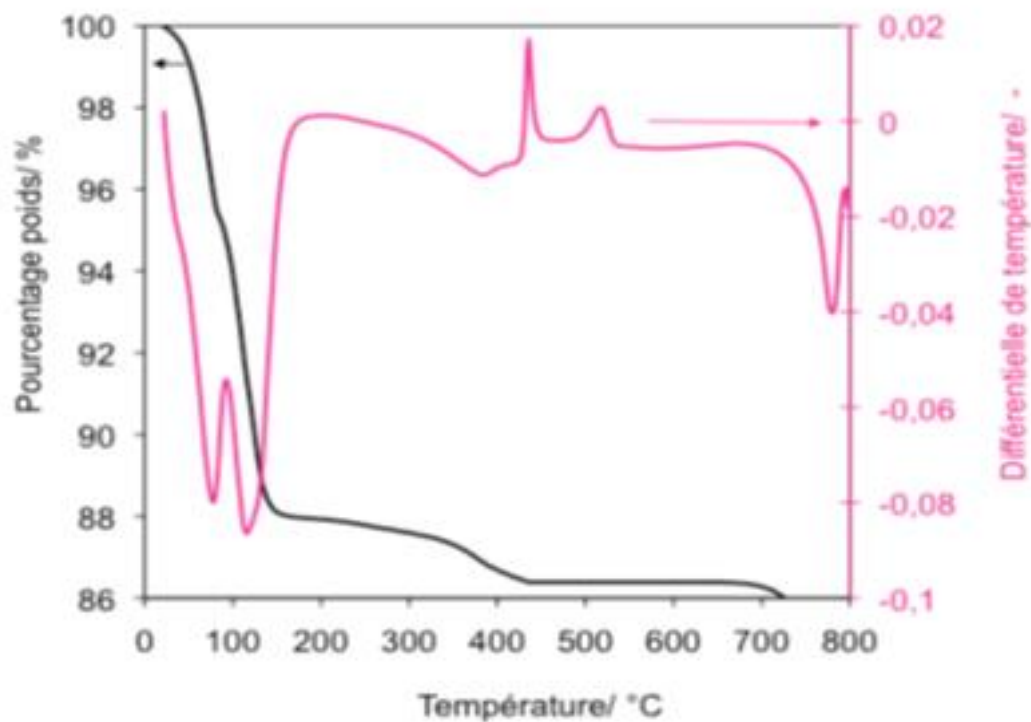


Figure II-8: Courbe ATD/ ATG de  $H_3PMo_{12}O_{40}$  [10].

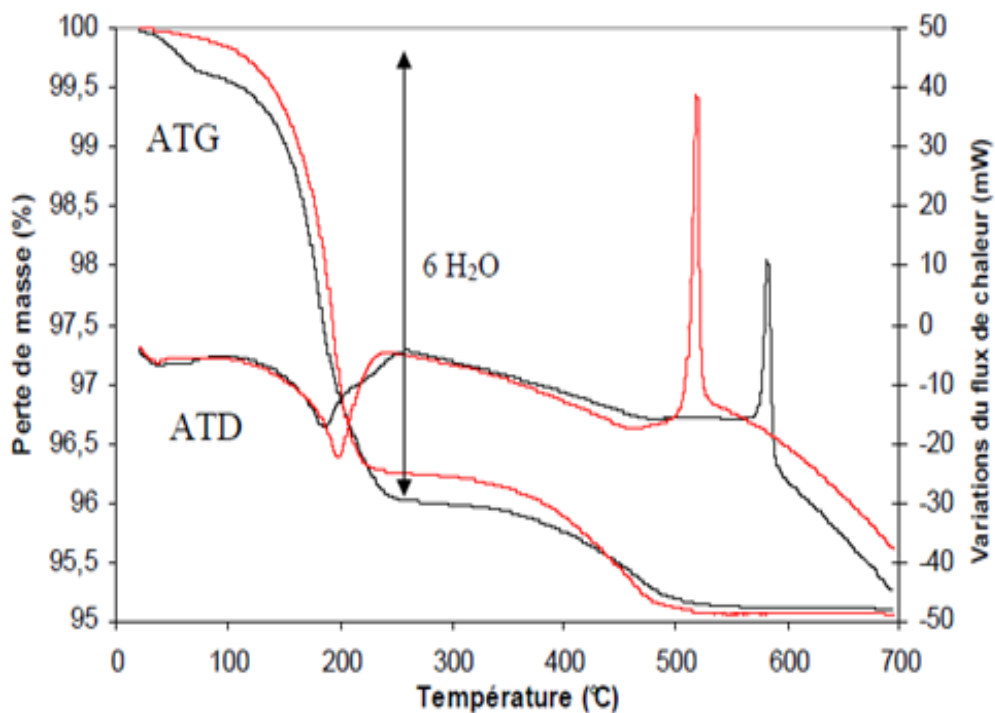


Figure II-9 : Courbe ATD/ ATG de  $H_3PW_{12}O_{40}$  (en noir) et de  $H_4SiW_{12}O_{40}$  (en rouge) [11].

## II.5. Conclusion

La synthèse des composés  $H_3PMo_{12}O_{40}$ ,  $H_3PW_{12}O_{40}$  et  $H_4SiW_{12}O_{40}$  a été effectuée par la méthode dite « éther ». Leur caractérisation a été entreprise par différentes techniques.

La structure des hétéropolyacides a été identifiée par spectroscopie infrarouge définissant ainsi les bandes caractéristiques des différents types de liaisons formant la structure de Keggin. La DRX montre qu'ils cristallisent dans un système triclinique.

L'analyse thermodifférentielle ATD/ATG montre l'instabilité thermique des hétéropolyacides à des températures dépassant 350°C.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] E. Blouet, Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologie de Lille (1994).
- [2] B. Chelighem, Thèse de Doctorat de l'Université de Paris 6 (1997).
- [3] L.Mouheb, Thèse de doctorat en Chimie université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou (2018).
- [4] S. Hocine, Thèse doctorat en Chimie USTHB/Alger (2003).
- [5] I. Andrieli, Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologie de Lille (1997).
- [6] J. H. Grate, Journal of Molecular Catalysis A: Chem 114, (1996) 93-101.
- [7] R. Sadeghi, R. Khoshnavazi, H. Parhizgar, L. Bahrami, Fluid Phase Equilibria 277, (2009) 87–95.
- [8] C.Rocchiccioli-Deltcheff, R.Thouvenot, R. Franck, Spectrochimica Acta, Vol 32A, (1976) 587-597.
- [9] G.B. Mc Garvey, N.J. Taylor, J.B. Moffat, J. Mol. Catal, 80, (1993) 59-73.
- [10] W.El Nadjar, Thèse doctorat en Chimie université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou (2013).
- [11] F.J. Berry, G.R. Derrick, M. Mortimer. Identification and characterization of stable phases of silicotungstic acid,  $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ , Polyhedron, Vol 68, (2014) 17-22.
- [12] N. Dimitratos, J. C. Védrine, Journal of Molecular Catalysis A: Chem 255, (2006) 184-192.
- [13] C. Rabia, Thèse Doctorat D'état UTHB Alger (1992).
- [14] S. Boudjema, Thèse doctorat en Chimie université de Tlemcen (2015).
- [15] S.Mansouri, Thèse doctorat en Chimie université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou (2014).



[16] Isabelle Andrieu, Thèse de doctorat université de Lille (1997).



### **III.1. Introduction**

Les ressources fossiles (pétrochimiques, charbon et gaz naturel, ...) constituent la principale source d'énergie dans la planète. En effet, les carburants d'origine fossile couvrent 86% de la consommation mondiale d'énergie et près de 100% dans le secteur des transports. Ces ressources sont des sources d'énergie limitées et non renouvelables. La production et l'utilisation continue de ces énergies fossiles génère des problèmes sérieux de pollution atmosphérique et engendre l'émission et l'accumulation des gaz à effet de serre.

Le biodiesel est une solution alternative comme source d'énergie renouvelable et peut être utilisé dans les moteurs diesel sans modification majeure, Il est biodégradable et non-toxique. De plus, les émissions dues au biodiesel ont des avantages par rapport à ceux du diesel, tel que moins de fumée et de particules dans l'air. En outre, le biodiesel a des émissions de CO<sub>2</sub> et de la teneur en sulfure moins élevée que le diesel.

Dans ce chapitre, nous allons présenter les différentes techniques de production de biodiesel, la réaction de Transestérification et les paramètres influençant sur cette réaction.

### **III.2. Le biocarburant**

#### **III.2.1. Historique**

L'histoire des biocarburants a commencé il y a plus d'un siècle, lorsque Rudolph Diesel (1858-1913) inventeur du moteur diesel qui porte son nom, utilisait l'huile d'arachide comme carburant.

Au milieu du XX<sup>ème</sup> siècle, quand les carburants fossiles deviennent disponibles et non couteux, les industriels et les consommateurs se désintéressèrent des biocarburants. Suite au choc pétrolier de 1973, les biocarburants ont retrouvé leur place en tant que carburants de substitution aux produits pétroliers.

De nombreuses études furent ainsi menées à la fin des années 1970 et au début des années 1980. Le Brésil puis les Etats-Unis, cherchant à diversifier leurs sources d'énergie, se sont lancés dans des programmes de production de bioéthanol, projet ambitieux, destiné à être mélangé à l'essence utilisée dans les transports. Mais en 1986, un contre-choc pétrolier fait redevenir le pétrole peu coûteux qui bien sûr attira de nouveau les consommateurs ainsi que les industriels au détriment des biocarburants [1].

Finalement au début des années 2000, avec la nouvelle hausse du prix du baril de pétrole, les biocarburants deviennent de plus en plus intéressants économiquement. De plus avec l'émergence d'un idéal écologique et de la lutte contre l'effet de serre les gouvernements multiplient les discours et les aides pour le secteur des biocarburants [1].

### **III.2.2. Définition**

L'expression « biocarburant » (du grec bios, vie, vivant et du latin carbo, charbon, carbone) signifie que ce carburant est obtenu à partir de matériaux organiques. On emploie également l'expression « carburant vert ». Il est peut être plus approprié d'appeler ces carburants « agrocarburants ».

Un biocarburant est un carburant liquide ou gazeux créé à partir de la transformation de matériaux organiques non fossiles issus de la biomasse, par exemple des matières végétales produites par l'agriculture (betterave, blé, maïs, colza, tournesol, pomme de terre, etc. Plusieurs dénominations coexistent comme biocarburant, agrocarburant ou carburant végétal.

Les biocarburants sont assimilés à une source d'énergie renouvelable. Leur combustion ne produit que du CO<sub>2</sub> et de la vapeur d'eau et pas ou peu d'oxydes azotés et soufrés (NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>) [1].

### **III.2.3. Les classes de biocarburant**

En général, les biocarburants sont classés en trois générations [2] :

#### **Les biocarburants de première génération (1G)**

Ils sont principalement de deux types :

- ✓ **le bioéthanol** : il est produit à partir de canne à sucre, de céréales et de betterave sucrière. Il est utilisé dans les moteurs essence.
- ✓ **le biodiesel** : il est dérivé de différentes sources d'acides gras, notamment les huiles de soja, de colza, de palme et d'autres huiles végétales. Il est utilisé dans les moteurs diesel.

Les biocarburants de première génération entrent en concurrence directe avec la chaîne alimentaire. Ils sont produits à partir de matières premières qui peuvent être utilisées dans une

chaîne alimentaire animale ou humaine. Aujourd'hui, seule cette génération est produite à l'échelle industrielle.

### **Les biocarburants de deuxième génération (2G)**

Un biocarburant de deuxième génération est obtenu à partir d'une biomasse dédiée au non alimentaire, moins exigeante en termes de qualité de terre arable et en eau. Il s'agit plus spécifiquement de la biomasse lignocellulosique (lignine et cellulose) [3] associée aux parties non comestibles des plantes, aux déchets, aux résidus des récoltes agricoles, aux activités forestières, ainsi qu'à la fraction organique des déchets municipaux [4].

On qualifie ces matières de biomasse lignocellulosique car elles proviennent de composants ligneux ou à base de carbone qui ne sont pas directement utilisés dans la production alimentaire. Ces caractéristiques présentent un avantage de disponibilité supérieure et de non concurrence alimentaire par rapport à la première génération de biocarburants.

Cette technologie permet de produire du bioéthanol dit de deuxième génération, du biodiesel, du biohydrogène ou du biogaz.

### **Les biocarburants de troisième génération (3G)**

Les biocarburants dits de troisième génération, dérivés de microbes et de microalgues, s'imposeraient comme une issue exemptée des principaux inconvénients propres aux biocarburants de première et de deuxième générations.

C'est probablement à partir des cultures de microalgues, d'un point de vue théorique 30 à 100 fois plus efficaces que les oléagineux terrestres, que des agrocarburants pourront être produits avec les meilleurs rendements, rendant ainsi envisageable une production de masse, sans déforestation massive ni concurrence avec les cultures alimentaires.

#### **III.2.4. L'utilisation du biocarburant**

- Bien que le biodiesel puisse être employé à l'état pur, le biodiesel est généralement mélangé avec le diesel dérivé du pétrole (pétrodiesel). Les mélanges de biodiesel pétrodiesel sont identifiés par l'abréviation « Bxx », où « xx » avec des pourcentages bien précisés.
- Le biogaz peut être utilisé sous forme de :

- Chaleur: cuisson, chaudière, ...
- Chaleur + électricité (cogénération): moteur+ alternateur, frigos, ....
- Carburant pour véhicules [5].
- Il peut être utilisé actuellement à l'échelle de laboratoire comme un gaz de synthèse ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) et vecteur d'énergie ( $\text{H}_2$ ).

### III.3. Le biodiesel comme un biocarburant

#### III.3.1. Définition

Le biodiesel est un biocarburant obtenu à partir d'huile végétale ou animale, transformée par un procédé chimique appelé **transestérification** faisant réagir cette huile avec un alcool (méthanol ou éthanol), afin d'obtenir un Ester Méthylique des Huiles Végétales (EMHV) ou un Ester Ethylique des Huiles Végétales (EEHV) selon l'alcool utilisé.

La production du biodiesel est une production d'énergie en cycle fermé (Figure III.1). Pour l'émission de gaz à effets de serre par exemple, rien n'a été émis, rien n'a été absorbé. Ce qui garantit une production sans impact écologique.

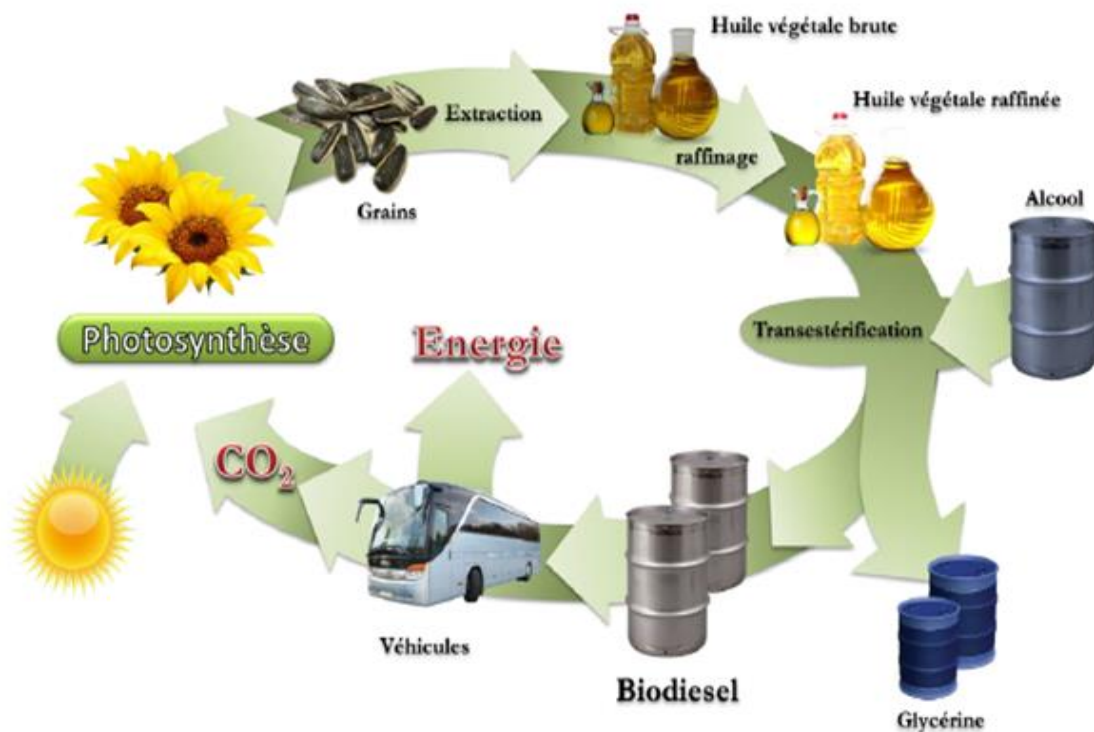
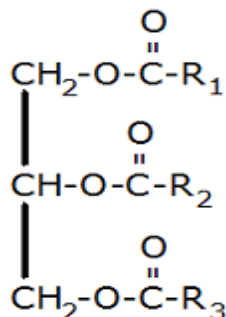


Figure III-1 : Cycle de production du biodiesel.

### III.3.2. Les Huiles Végétales

Les huiles végétales sont des denrées alimentaires qui se composent essentiellement de glycérides d'acides gras exclusivement d'origine végétale. Elles peuvent contenir en faible quantité d'autres lipides naturellement présents dans la graisse ou l'huile [6].



**Figure III-2 :** Structure générale d'une huile végétale. R1, R2, R3 désignent des chaînes d'acides gras et différent en longueur et nombre de double liaison.

Les sources de matière première les plus utilisées pour la fabrication du biodiesel sont :

- ✓ Les huiles végétales, vierges ou usées comme : huile de Palme, Tournesol, Colza...etc.
- ✓ Les huiles extraites d'algues ou de microalgues (algo-carburant).
- ✓ Les graisses animales (relativement peu utilisées).

En catalyse homogène les huiles utilisées doivent avoir les spécifications suivantes [7] :

- Indice d'acide IA (exprimé en mg KOH/g huile) < 1 ;
- Teneur en phosphore <10 ppm ;
- Teneur en eau (% massique) < 0,1.

Pour les catalyses hétérogènes, ces spécifications restent valables sauf l'indice d'acide IA (exprimé en mg KOH/g huile) doit être inférieur ou égal à 10.

### III.3.3. Alcools

Le choix de l'alcool a une importance cruciale dans la réussite de la réaction de transestérification. Les alcools utilisés pour cette réaction sont le méthanol, l'éthanol, le propan-1-ol, le propan-2-ol (isopropanol), le butan-1-ol, le butan-2-ol, le 2-méthylpropan-1-ol (isobutanol) et le 2-méthylpropan-2-ol (tert-butanol), mais les plus fréquemment utilisés sont

le méthanol et l'éthanol, du fait de leur faible coût et de leurs propriétés physicochimiques avantageuses (alcools à chaîne courte, polaires). La réaction de transestérification étant réversible, l'excès d'alcool est nécessaire pour déplacer l'équilibre de la réaction du côté des produits [8].

### **III.4. Techniques de production du biodiesel**

Diverses méthodes ont été utilisées dans la production de biodiesel à partir de matières premières à base d'huiles et de matières grasses [9-12] :

#### **III.4.1. Dilution**

Cette méthode consiste à préchauffer l'huile végétale ou le mélanger avec le gazole et avec différents proportions de 20-25% peut être utilisée directement dans les moteurs Diesel et ont donnés des résultats satisfaisants mais à court terme [13-16]. Ces étapes conduisent à la réduction de la viscosité des huiles végétales.

#### **III.4.2. Microémulsions**

La microémulsion est un mélange de deux fluides immiscibles (fluide A disperser dans un autre fluide B). Les microémulsions sont des mélanges clairs, isotropes et thermodynamiquement stables d'une phase polaire (eau) avec une phase non polaire (huile) obtenue spontanément à l'aide d'un surfactant et, parfois, d'un co-surfactant (ionique ou non ionique) [17]. Les diamètres des gouttelettes dans les microémulsions se situent entre 100 à 1000 Å.

Les études sur l'utilisation des émulsions en relation avec les carburants ont commencé par la dispersion de gouttelette d'eau dans le gazole, ce qui conduit à l'amélioration de la combustion et réduit les émissions des suies et des oxydes d'azote en même temps, mais en ce qui concerne les émissions du monoxyde de carbone et des imbrûlés, ces résultats n'ont pas été tous cohérents [18].

La microémulsion permet de réduire la viscosité de l'huile, mais provoque le collage irrégulier de l'aiguille d'injecteur, dépôts de carbone lourds et une combustion incomplète selon des essais d'endurance (pendant 200 h) réalisés au laboratoire [18].



### III.4.3. Craquage thermique (Pyrolyse)

La pyrolyse est un procédé thermochimique qui consiste à la décomposition d'un produit organique (l'huile) pour en donner d'autres ayant des propriétés différentes et appropriés pour les moteurs diesel, sous l'effet de la chaleur seule ou aidée par un catalyseur en absence d'oxygène. Dans ce procédé, le craquage thermique des liaisons chimiques (chaîne carbonée) permet d'aboutir à des molécules de plus courtes chaînes [19,20]. La pyrolyse se déroule à des niveaux de température assez élevés (400 à 500°C) [21].

### III.4.4. Transestérification

La transestérification ou alcoololyse, est l'une des plus importantes méthodes utilisées pour la transformation des huiles végétales en carburant diesel. Le passage d'état d'huile à celui d'ester permet de : réduire la masse moléculaire au tiers de celle de l'huile, réduire la viscosité et la densité et augmenter sa volatilité [22].

### III.5. Synthèse du biodiesel par transestérification

La transestérification consiste à remplacer les groupements alcool d'un ester par d'autres types d'alcools, en présence d'un catalyseur, dans un processus similaire à l'hydrolyse en l'absence d'eau. À la clé, il y a récupération d'un autre ester et d'un autre alcool [22] selon la réaction générale (Figure III-3) :

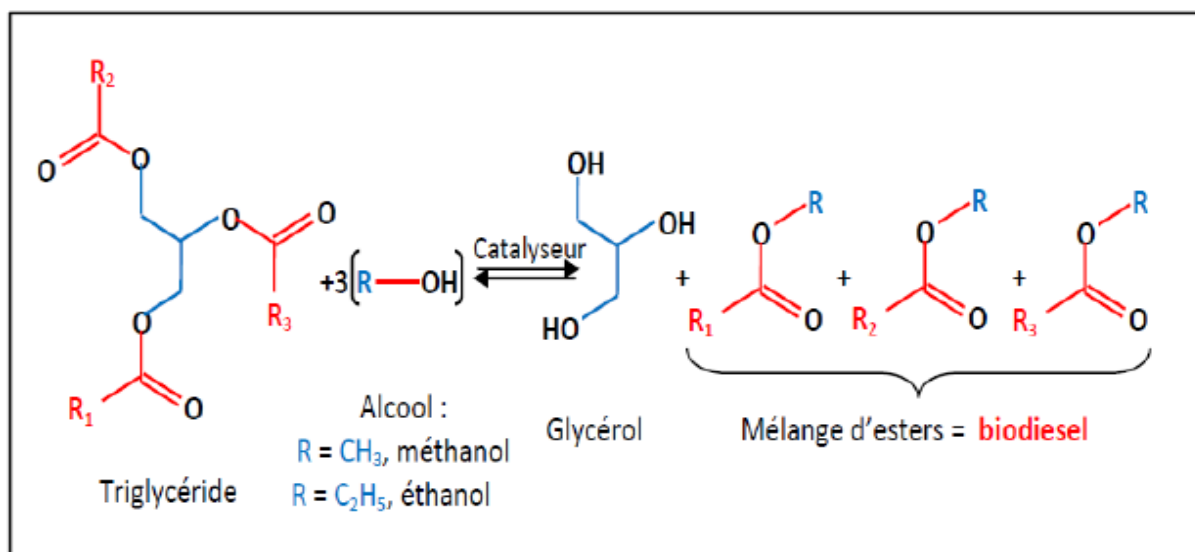
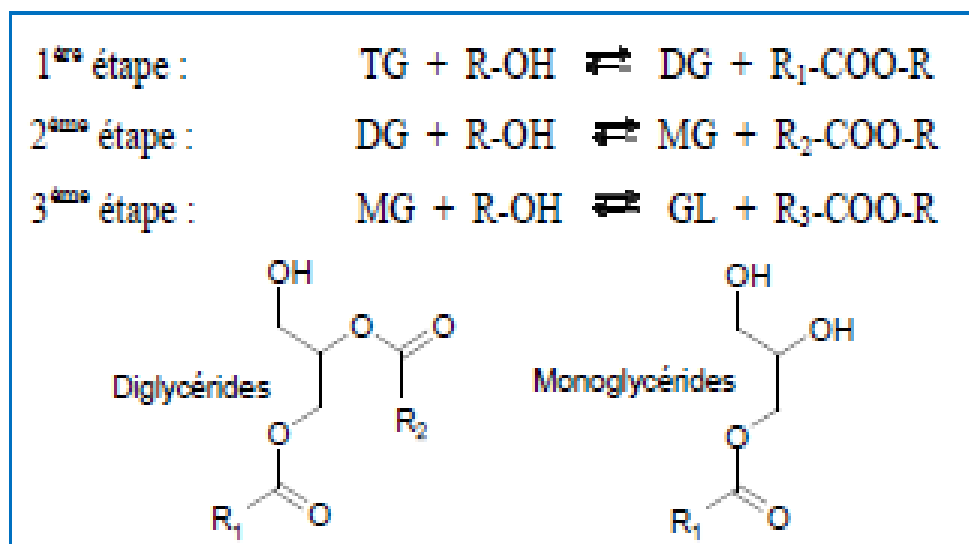


Figure III-3 : La réaction de transestérification.

Le mécanisme réactionnel de la réaction de transestérification se résume en trois étapes successives et réversibles : la première est la conversion des triglycérides (TG) en diglycérides (DG). Par la suite, les diglycérides se transforment en monoglycérides (MG) qui, finalement pour leur part, sont transformés en glycérol (GL) contenant trois molécules d'ester d'acide gras. À chaque étape, une molécule d'ester d'acide gras est ainsi formée (Figure III-4).



**Figure III-4 :** Étapes de la réaction de transestérification.

À température et pression normales, l'huile et l'alcool ne sont pas miscibles : le déroulement de la réaction de transestérification sera en milieu diphasique. Au début de la réaction, les deux phases sont constituées d'huile et d'alcool. En revanche, à la fin de la réaction, il y aura une phase d'ester d'acide gras et une phase constituée de glycérol. Dans ce cas, les proportions stœchiométriques (rapport molaire alcool/huile égal à 3) se traduisent en raisonnant en quantités massiques, par environ une tonne d'huile et 0,1 tonne d'alcool, pouvant donner jusqu'à une tonne d'ester d'acide gras et 0,1 tonne de glycérol [23].

### III.5.1. Les différentes étapes de production de biodiesel

#### ♣ Étape de mélange des réactifs

Les réactifs, l'huile et l'alcool (méthanol ou éthanol) sont introduits, puis mélangés dans la cuve servant de réacteur en présence du catalyseur. Selon la configuration du réacteur, les réactifs sont introduits soit directement dans la même cuve ou soit de manière séparée dans de différentes cuves par la suite, mélangés dans la cuve d'huile.

### ♣ **Étape de réaction**

Une fois que le mélange huile/alcool ait lieu dans le réacteur, le processus de la réaction de transestérification se déclenche pour une certaine durée de temps. Les conditions de température et de pression sont fonction du type de catalyse. Un système de chauffage du réacteur et de l'agitation est nécessaire pour la réaction. À la fin de la réaction, huile passe à l'état d'ester en changeant ses propriétés physico-chimiques : la viscosité, la densité, la masse molaire.

### ♣ **Étape de décantation**

Après la formation des esters au cours de la transestérification, une étape de décantation du produit est nécessaire pour séparer le biodiesel du glycérol. Le glycérol plus dense que le biodiesel se condense dans la partie basse. La décantation peut s'effectuer dans le réacteur par gravité, ou dans des décanteurs statiques ou par des centrifugeuses pendant deux à trois heures de temps.

### ♣ **Étape de lavage**

Une étape de purification de l'ester consiste à éliminer les impuretés telles que la glycérine résiduelle, l'excès d'alcool, les traces de catalyseurs, savons et sels formés par la catalyse homogène. Cette opération s'effectue par lavage du biodiesel à l'eau. Une purification poussée des esters est réalisable par passage sur une colonne remplie d'un absorbant sélectif ou un lit de résines échangeuses d'ions. La distillation de type flash sous vide assure également la pureté de l'ester.

### ♣ **Étape de séchage**

Après lavage du biodiesel à l'eau, l'opération de séchage permet d'évacuer l'eau présente. Elle est le plus souvent réalisée par chauffage du biodiesel lavé à une haute température pouvant atteindre 140°C par catalyse homogène.

### III.5.2. Paramètres influençant la réaction de transestérification

Différents paramètres peuvent influencer le rendement de transestérification comme le type d'alcool, le type de catalyseur et sa concentration, la température de la réaction et la vitesse d'agitation, le temps de réaction.

#### A. Effet de la température et du temps de réaction

Freedman révèle que la température a une forte influence sur la vitesse de réaction. L'augmentation de température permet d'atteindre rapidement l'état d'équilibre [24]. Cependant, cet équilibre peut être atteint même avec une température ambiante mais nécessitera un temps assez long. Pour un temps donné, on atteint l'équilibre à des températures de 60 –70°C, un prolongement de la durée de la réaction entraînera une diminution du rendement du produit due à la réaction inverse, ce qui entraînera une perte d'esters ainsi que la production de plus d'acides gras pour former des savons [9].

#### B. L'agitation

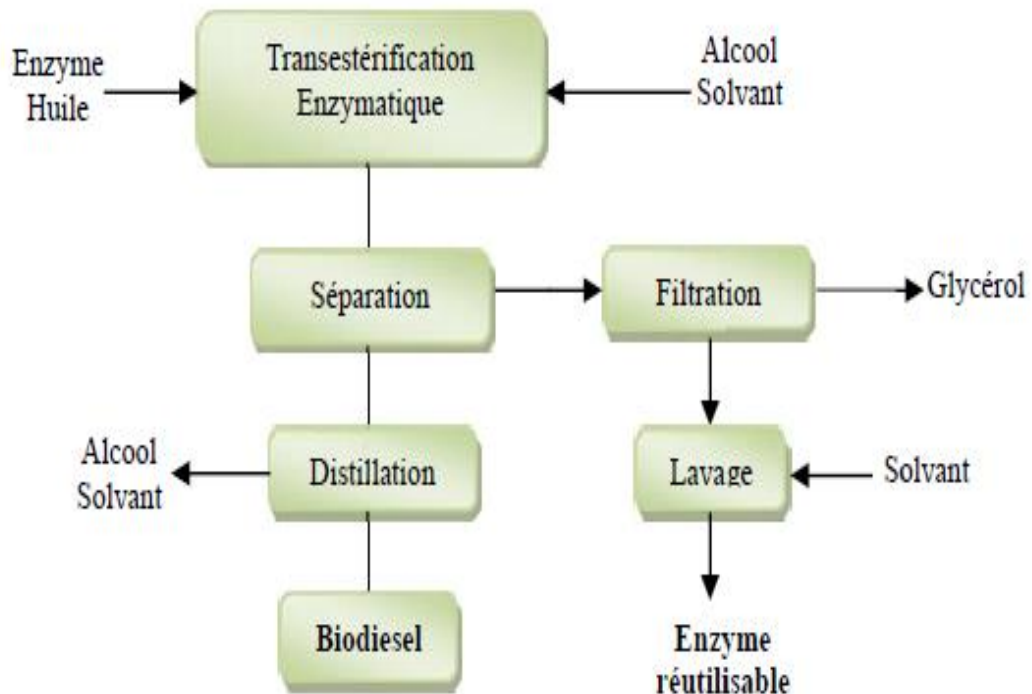
L'agitation favorise un bon contact entre les réactifs et homogénéiser le milieu réactionnel. Il est très important que l'huile et le catalyseur se mélange bien dans une réaction de transesterification.

#### C. Type du catalyseur

- **Les catalyseurs enzymatiques**

Des catalyseurs enzymatiques tels que les lipases ont été étudiés dans les réactions de méthanolyse et d'éthanololyse. Ce sont des enzymes généralement utilisées pour catalyser des réactions d'hydrolyse de triglycérides en milieu aqueux [25-27]. En effet, les enzymes possèdent plusieurs avantages : Elles sont biodégradables et sélectives par leur insensibilité aux acides gras liquides et à l'eau ; ce qui permet d'augmenter le rendement de la réaction catalytique tout en diminuant l'apparition des sous-produits [20]. De plus, la catalyse enzymatique lors de la transestérification (Figure III-5) s'opère dans des conditions normales de température et de pression, ce qui diminue le coût en termes d'énergie et d'équipements. De plus ce type de catalyseur repose sur une régénération et une réutilisation possibles des enzymes immobilisées dans le réacteur. Une simple filtration du milieu réactionnel permet de séparer le catalyseur des produits de réaction. Ces enzymes sont

également actives à des températures de réaction plus basses que celles généralement utilisées pour les autres types de catalyseurs.



**Figure III-5 :** Procédé de transestérification enzymatique.

Certains inconvénients existent dans la catalyse enzymatique. En effet, l'enzyme possède une activité instable. La réaction est trop lente et est donc limitée industriellement car elle dure entre 4-16 h pour atteindre une conversion de 95 % [20].

- **Les catalyseurs basiques**

La catalyse basique (Figure III-6) par voie homogène ou hétérogène est le procédé de production de biodiesel le plus utilisé. Le principal avantage de la transestérification basique par rapport à la catalyse enzymatique ou acide est le temps de réaction, la transestérification basique étant une réaction rapide (0.5 à 9h). Le rendement en esters alkylés lors de la transestérification basique est élevé (généralement supérieur à 90 %) [20].

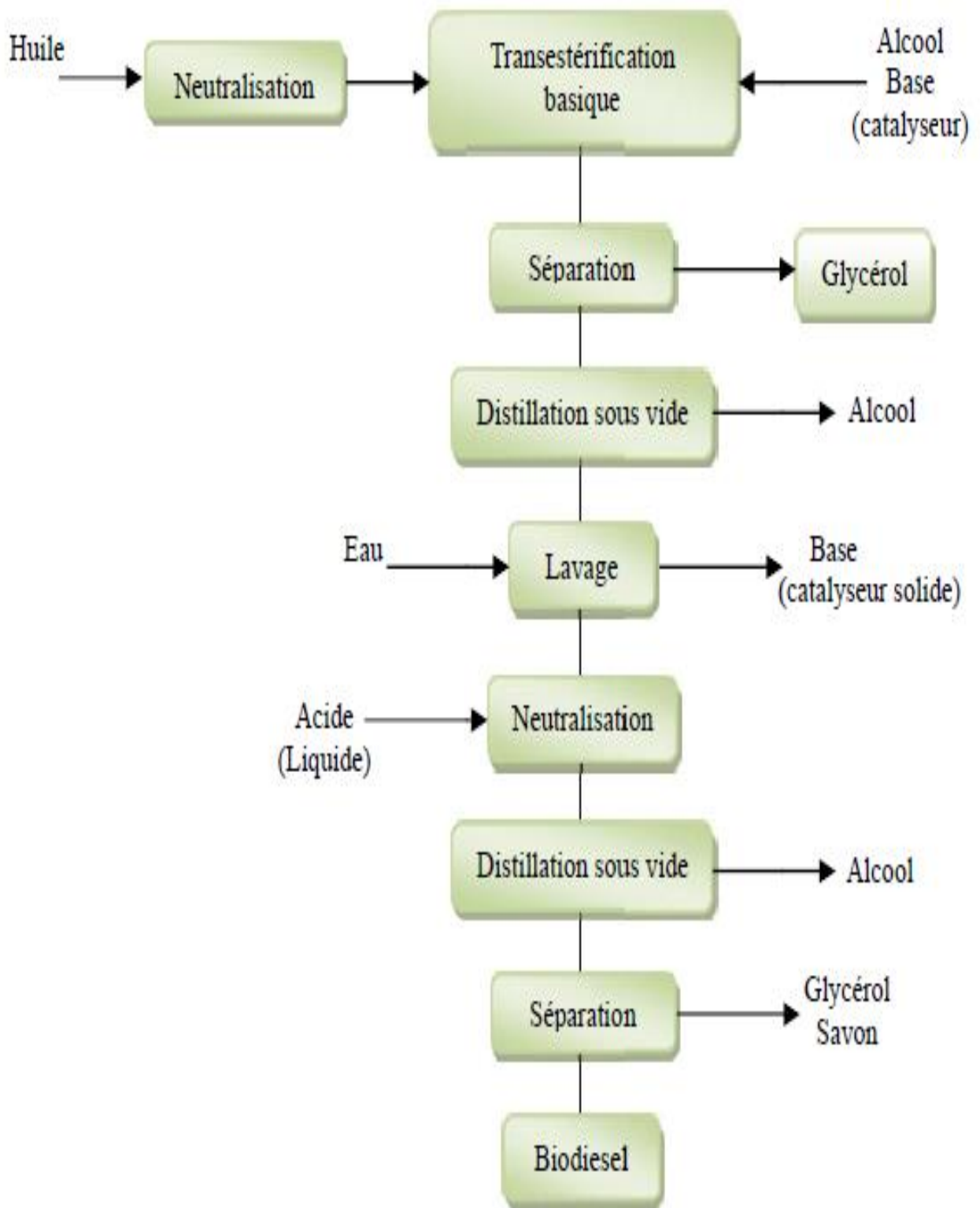


Figure III.6 : Procédé de transestérification basique.

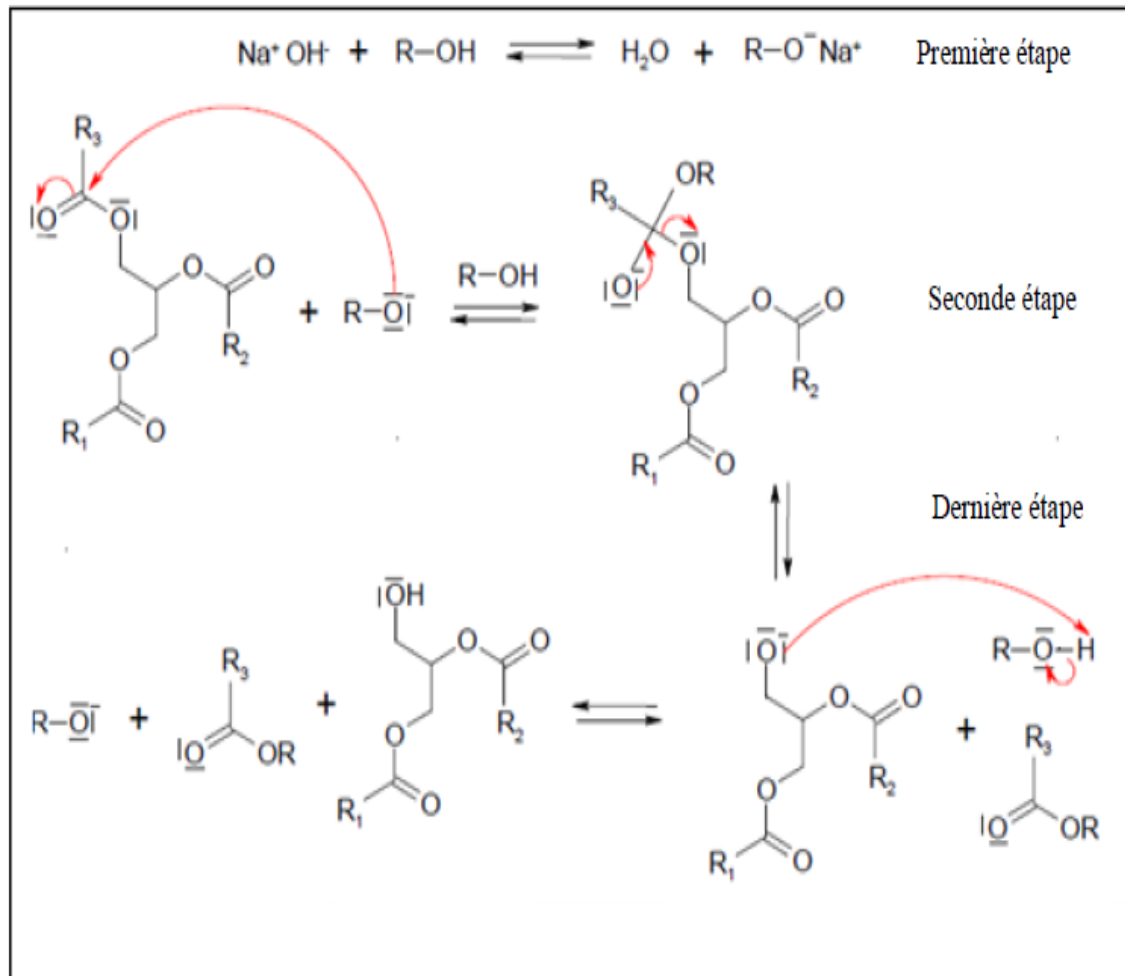
Les catalyseurs basiques les plus utilisés par voie homogène se divisent en deux catégories [23] :

- les catalyseurs basiques non-ioniques comme la pyridine, les amines.
- les catalyseurs basiques ioniques qui sont les plus utilisés : les hydroxydes (NaOH, KOH), les alkoxydes (MeONa, EtONa) ou les carbonates, les bicarbonates et les phosphates.

D'autre part, il existe des catalyseurs hétérogènes basiques, on distingue [23] :

- les zéolites échangées avec des cations basiques forts ( $\text{Cs}^+$ ,  $\text{K}^+$ )
- les oxydes alcalino-terreux ou autres : CaO, MgO, ZnO,  $\text{La}_2\text{O}_3$ .
- les sels de métaux immobilisés et hydroxydes :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ .
- les bases organiques solides.

La figure III-7 montre un mécanisme réactionnel de la transestérification en milieu basique [28]. La première étape correspond à la formation de l'ion alcoolate ( $\text{RO-Na}^+$ ) à partir de la réaction entre la base et l'alcool. Une attaque nucléophile de l'ion alcoolate sur un atome de carbone d'une des trois fonctions ester du triglycéride pour former un intermédiaire tétraédrique constitue la seconde étape. Cette dernière est suivie d'une élimination, une régénération de l'ion alcoolate et la formation d'une molécule de diglycérides et d'une molécule d'ester d'acide gras. Ce mécanisme se répète à nouveau pour donner la monoglycérides et la deuxième molécule d'ester puis une dernière fois pour donner le glycérol et la troisième molécule d'ester. Toutes les réactions sont équilibrées.

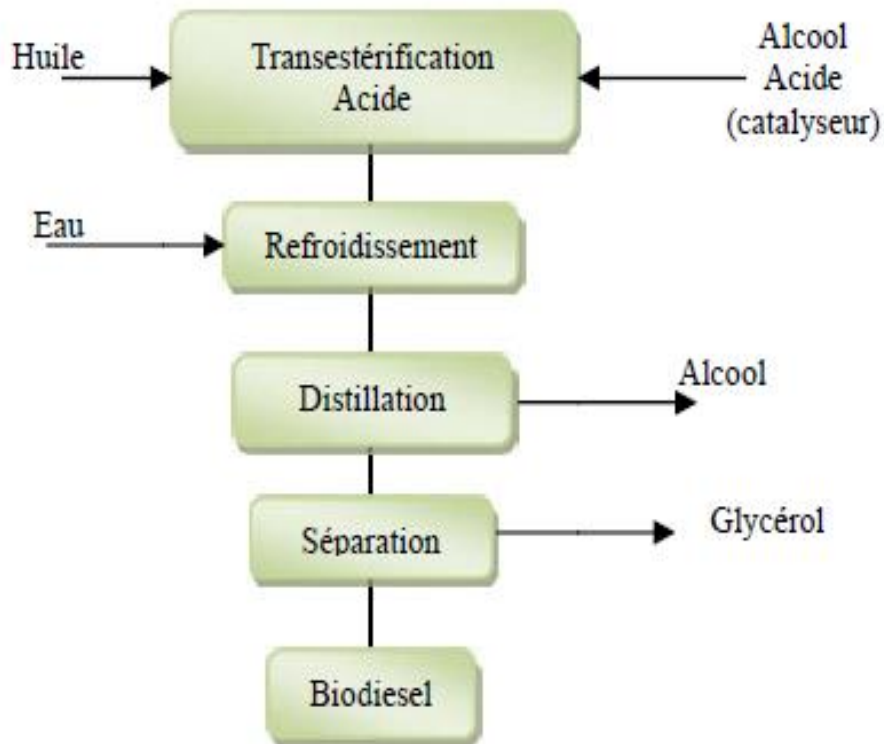


**Figure III-7** : Mécanisme réactionnel de la transestérification en milieu basique [28].

- **Les catalyseurs acides**

Les catalyseurs acides sont conseillés pour des huiles ayant de teneurs en acides gras et en eau très élevées. Ce type de catalyseurs est rarement utilisé du fait de leur moindre réactivité et des risques élevés de corrosion des installations industrielles. La transestérification acide (Figure III-8) donne un rendement en esters alkyliques de l'ordre de 90 à 95 % [29].





**Figure III-8 :** Procédé de transestérification acide.

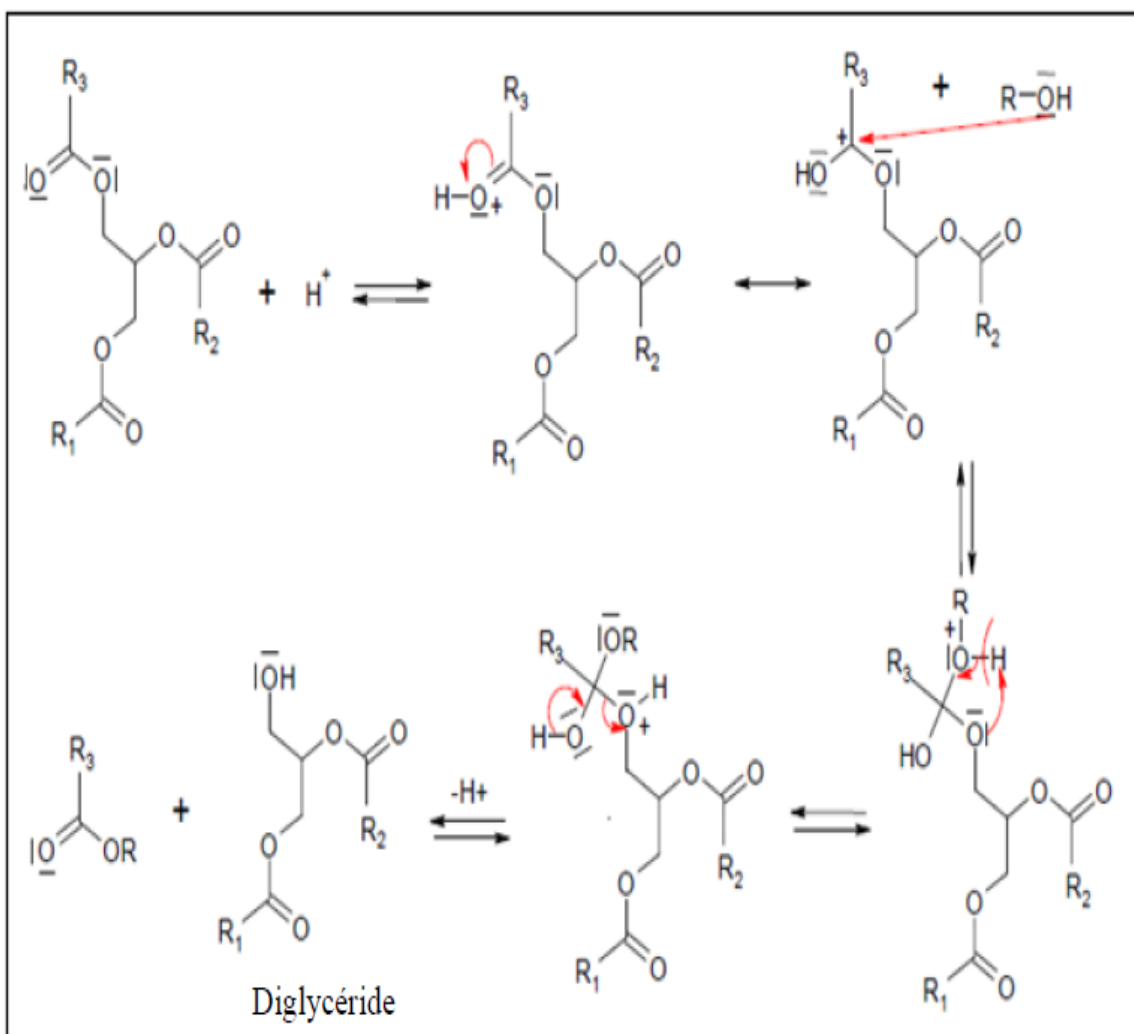
Parmi les catalyseurs acides homogènes, on distingue [23] :

- les acides de Bronsted (comme HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, acide paratoluènesulfonique, acide benzènesulfonique)
- les acides de Lewis (comme AlCl<sub>3</sub> et ZnCl<sub>2</sub>)
- les complexes métalliques acides comme les X (3-hydroxy-2-méthyl-4pyrone)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, avec X = Sn, Pb, Hg, Zn .

D'une part, les catalyseurs acides hétérogènes peuvent être répertoriés en cinq classes [23] :

- les zéolites acides : des zéolites échangeuses de protons H-MFI, H-FAU et H-BEA employées avec des silicates sans site acide fort, des complexes La/zéolite bêta ou encore des zéolites NH<sub>4</sub>CsY
- les hétéropolyacides : H<sub>n</sub>XM<sub>12</sub>O<sub>40</sub> et H<sub>n</sub>XW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (avec X = P, Si et M = Mo, W) et leurs sels [30-33].
- les oxydes métalliques : ZrO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O/ZrO<sub>2</sub>) et SnO
- les résines échangeuses d'ions et les acides sulfoniques immobilisés
- les complexes cyanure-Fe/Zn

La Figure III-9 présente un mécanisme réactionnel de transestérification en milieu acide [34]. La première étape correspond à la protonation de l'oxygène du groupement carbonyle d'une des trois fonctions ester du triglycéride. L'intermédiaire ainsi formé est soumis à une attaque nucléophile de l'alcool. Un phénomène de prototropie a ensuite lieu, améliorant le caractère nucléofuge du groupe-O-CH<sub>2</sub>-CH(OCOR<sub>2</sub>)-CH<sub>2</sub>OCOR<sub>1</sub>. Le départ du diglycéride est accompagné de la formation de l'ester protoné dont la déprotonation permet de régénérer le catalyseur. Toutes les réactions sont ici équilibrées. Selon ce mécanisme, un acide carboxylique peut être formé par une attaque nucléophile de l'eau présente dans le milieu réactionnel. Ceci confirme donc que la transestérification catalysée par un acide doit être préférentiellement effectuée en l'absence d'eau, afin d'éviter la formation concurrentielle d'acides carboxyliques.



**Figure III-9 :** Mécanisme réactionnel de la transestérification en milieu acide [34].

### III.5.3. Les hétéropolyanions comme catalyseurs dans la production du biodiesel

Grâce aux forts sites d'acides de Bronsted, les hétéropolyacides jouent un rôle très important dans la catalyse homogène. Récemment beaucoup d'études ont utilisé ces catalyseurs dans la production du biodiesel [31-35].

En 2007, Chai et al [31] ont trouvé que les catalyseurs hétéropolyanioniques  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  sont très efficaces pour la transestérification des huiles végétales par le méthanol. Le rendement en biodiesel est de 99 % dans des conditions relativement douces (60°C, pendant 45 min).

En 2008, Fenghua Cao, et al [33] ont utilisé l'hétéropolyacide phosphotungstique  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$  comme catalyseur dans la transestérification des huiles de cuisson usagées avec indice d'acide élevé et teneur en eau élevée. Le catalyseur  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  s'est avéré être un catalyseur efficace pour la production de carburant biodiesel avec un rendement voisin de 97% en utilisant une faible quantité de catalyseur et de méthanol. Cette méthode est une méthode environnementale et économique.

En 2008, Alsalmé et al [34] ont étudié les hétéropolyacides à base de tungstène, en milieu homogène et hétérogène comme catalyseurs. Ils ont remarqué que leur activité est plus importante que celle des catalyseurs classiques tels que  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . D'après les résultats obtenus, ces catalyseurs sont classés fonction de leur force acide :



En 2009, Bokade et al [35] ont étudié l'influence de plusieurs paramètres de la réaction de transestérification. Ils ont reporté que les hétéropolyacides à base de tungstène sont plus actifs que ceux à base de molybdène. L'activité des catalyseurs tungstiques varie de 90 à 95% même avec une teneur élevée d'acides libres (32%) et d'eau (5%) ou même avec un alcool de longue chaîne (84% de conversion avec l'octanol). La cinétique de cette réaction montre qu'il s'agit d'un mécanisme de second ordre.

### **III.6. Conclusion**

- Le biodiesel reste un carburant sûr, biodégradable et non toxique, faciles à transporter, disponible, qui présente une efficacité à la combustion plus élevée renouvelable et qu'on gagnerait à utiliser dans les moteurs diesel non modifiés ainsi que dans diverses applications à base de combustibles.
- Le Biodiesel est un excellent carburant de remplacement du diesel qui constitue probablement la meilleure solution aux problèmes d'émission de gaz à effet de serre et de pollution urbaine.
- L'avantage majeur du biodiesel par rapport à d'autres alternatives telles que le gaz naturel ou l'électricité, est qu'il peut être utilisé sans modifications dans diverses applications à base de combustibles en particulier dans les moteurs diesel déjà existants.
- Les hétéropolyacides sont des catalyseurs efficaces pour la production de carburant biodiesel avec des rendements élevés en raison des forts sites d'acides de Bronsted.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] G.Knothe. The history of vegetable oil-based Diesel fuels, The Biodiesel Handbook (2005).
- [2] K.Khiari, Thèse de Doctorat, Université Bretagne Loire (2016).
- [3] S.K. Hoekman, A. Broch, C. Robbins. Review of biodiesel composition, properties, and specifications, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 16, n° 1 (2012).
- [4] A. Filemon, J. Uriarte, Biofuels from plant oils, Asean Foundation, supported by National Academy of Science and Technology, Government of Japan (2010).
- [5] G. Vermeersch, Sofiproteol, avenue George-V. Biocarburants : la Commission propose d'encourager leur utilisation, Vol. 9, n° 3 (2002).
- [6] Codex Alimentarius .Avant-projet de norme pour les huiles végétales portant un nom scientifique. Compréhension des mécanismes des maladies et potentiel thérapeutique. Actualité en chimie, Annexe V (1993).
- [7] D.Ballerini, N.Alazard-Toux. Les Biocarburants, Etats de lieux, Perspectives et enjeux du développement. Institut Français du Pétrole (IFP). France. Technip (2006) p348.
- [8] A. Demirbas, Biodiesel: A realistic fuel alternative for Diesel engines, Springer-Verlag, London (2008).
- [9] F. Ma, Hanna, M. A. Biodiesel production : a review. Bioresource Technology70 (1999) 1-15.
- [10] A .Abbaszaadeh. Ghobadian, B., Omidkhah, M. R., & Najafi, G. Current biodiesel production technologies: A comparative review, Energy Conversion and Management, 63 (2012) 138–148.
- [11] D.Shay. Diesel fuel from vegetable oil: status and opportunities, Biomass Bioenergy, 4(4), (1993) 227–42.
- [12] Y .Sharma, B. Singh. Development of biodiesel: Current scenario.Renewable and Sustainable Energy Reviews, 13 (2009) 1646-1651.

- [13] H.Hazar, H. Aydin. Performance and emission evaluation of a CI engine fueled with preheated raw rapeseed oil (RRO)–diesel blends. *Applied Energy*, 87 (2010) 786–790.
- [14] A. K. Agarwal. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. *Progress in energy and combustion science*, 33(3), (2007) 233-271.
- [15] M. Canakci, A. N. Ozsezena, A.Turkcan. Combustion analysis of preheated crude sunflower oil in an IDI diesel engine. *Biomass and bioenergy*, 33 (2009) 760 – 767.
- [16] A. S. Ramadhas, Jayaraj, S. Muraleedharan. Use of vegetable oils as I.C. engine fuels - A review. *Renewable Energy*, 29 (2004) 727–742.
- [17] M. Balat, H. Balat. A critical review of bio-diesel as a vehicular fuel. *Energy Conversion and Management*, 49 (2008) 2727–2741.
- [18] A.Boukhalkhal, Thèse de Doctorat, Université Djillali Liabes – Sidi Bel Abbes (2018).
- [19] S. Awad. Contribution à l'étude de la valorisation énergétique des résidus gras et de leur combustion dans les moteurs à combustion interne. Nantes: Ecole des Mines de Nantes (2011).
- [20] B. Hamad, Thèse de doctorat, université Claude Bernard- Lyon I (2009).
- [21] L. P. Koh, J. Ghazoul. Biofuels, biodiversity, and people: Understanding the conflicts and finding opportunities. *Biological conservation*, 141 (2008) 2450 –2460.
- [22] M. Ahmad, M.A. Khan, M. Zafar, *Practical Handbook on Biodiesel Production and Properties*: CRC Press (2012).
- [23] R. Richard, Thèse de doctorat, Université de Toulouse (2011).
- [24] T. Issariyaku, Thèse de doctorat Department of chemical engineering of the university Saskatchewan. Canada (2006).
- [25] M. Iso, B. Chen, M .Eguchi, T. Kudo, S. Shrestha. Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*; 16(1), (2001) 53-58.

- [26] A. Bajaj, P. Lohan, P.N. Jha , R. Mehrotra. Biodiesel production through lipase catalyzed transesterification: An overview. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*; 62(1), (2010) 9-14.
- [27] P.T. Vasudevan , M. Briggs. Biodiesel production – current state of the art and challenges. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*; 35(5), (2008) 421-430.
- [28] J.M. Encinar, J.F. González, A. Rodríguez-Reinares, *Fuel Proce Tec* 88 (5), (2007) 513-522.
- [29] A. Murugesan. et.al, Production analysis of biodiesel from non-edible oil. A review. February (2008).
- [30] F. Chai, F. Cao, F. Zhai, Y.Chen, X.Wang, Z. Su. Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel using a Heteropolyacid Solid Catalyst. *Advanced Synthesis & Catalysis*; 349(7), (2007) 1057-1065.
- [31] L. Xu, Y.Wang, X.Yang, X. Yu, Y.Guo, J.H.Clark. Preparation of mesoporous polyoxometalate - tantalum pentoxide composite catalyst and its application for biodiesel production by esterification and transesterification. *Green Chemistry*; 10(7), (2008) 746-755.
- [32] F.Cao, Y.Chen, F. Zhai, J. Li, J.Wang, X.Wang, S.Wang, W.Zhu. Biodiesel production from high acid value waste frying oil catalyzed by superacid heteropolyacid. *Biotechnology and Bioengineering*; 101(1), (2008) 93-100.
- [33] A.Alsalme, E.F. Kozhevnikova, I.V.Kozhevnikov. Heteropolyacids as catalysts for liquid-phase esterification and transesterification. *Applied Catalysis A: General*; 349(1-2), (2008) 170-176.
- [34] U. Schuchardt, R. Sercheli, RM. Vargas. Transesterification of Vegetable Oils, a rev *Jour of the Brazilian Chem Soci* 9, (1998) 199-210.
- [35] V.V. Bokade, G.D, Yadav. Transesterification of Edible and Nonedible Vegetable Oils with Alcohols over Heteropolyacids Supported on Acid-Treated Clay, *Ind. Eng. Chem. Res* (2009).



***Conclusion générale***



## *Conclusion générale*

Les hétéropolyanions présentent des structures moléculaires particulières (Keggin, Wells-Dowson, Anderson) et des propriétés texturales intéressantes. Ils combinent les propriétés oxydo-réductrices et acido-basiques, ce qui leur confère une bifonctionnalité. Ils suscitent beaucoup d'intérêt dans plusieurs domaines (catalyse, médecine, électronique...).

Au cours de ce travail nous avons décrit la synthèse et la caractérisation de la structure des hétéropolyanions de type Keggin  $\text{PMo}_{12}$ ,  $\text{PW}_{12}$  et  $\text{SiW}_{12}$ . Les propriétés catalytiques de ces derniers ont été testées dans la réaction de synthèse du biodiesel à partir des huiles végétales.

Les principaux résultats obtenus selon la littérature sont les suivants :

- La synthèse des catalyseurs a été effectuée en solution à partir de mélange d'un molybdates ou tungstates de sodium et de silicates ou hydrogénophosphates de sodium en milieu acide. D'un point de vue moléculaire, la présence de l'entité de Keggin  $\text{XM}_{12}$  est confirmée par la spectroscopie infrarouge et par diffraction des rayons X.
- L'étude par analyse thermogravimétrique a montré que les hétéropolyacides  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  sont stables thermiquement jusqu'à une température de l'ordre de 350°C.
- Les hétéropolyacides sont des catalyseurs efficaces pour la production de carburant biodiesel avec des rendements élevés en raison des forts sites acides de Bronsted.

## ***Résumé***

Les polyoxométallates forment une famille de composés extrêmement variés. Parmi eux on retrouve ceux de structure de Keggin qui sont les plus étudiés en catalyse. Ils possèdent des propriétés acido-basiques et oxydo-réductrices qui dépendent de leur composition, et pour cela ils connaissent une large utilisation sur le plan industriel. Dans ce travail, ces catalyseurs seront appliqués dans la production du biodiesel.

**Mots clés :** polyoxométallates, hétéropolyanions, hétéropolyacide, Keggin, biodiesel.

## ***Abstract***

Polyoxometallates form a family of extremely varied compounds. Among them we find those of Keggin structure which are the most studied in catalysis. They have acid-base and redox properties which depend on their composition, and for this reason they are widely used industrially. In this work, these catalysts will be applied in the production of biodiesel.

**Keywords :** Polyoxometallates, heteropolyanions, heteropolyacid, Keggin, biodiesel.