



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université 20 août 1955-SKIKDA

Faculté de Technologie

Département de Pétrochimie

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Filière : Industries Pétrochimiques

Spécialité : Génie Pétrochimique

Thème:

**Élaboration et application d'un catalyseur hétérogène
Ni/P-SiO₂ dans l'estérification d'une huile de friture
usagée**

Réalisé par :

- Talhi Ali
- Ayachi Nadjmeddine

Encadré par :

Dr. Mechaty Fedia

Année Universitaire 2025/2026

Remerciements

Avant tout, nous remercions Dieu le Tout-Puissant de nous avoir donné la force, le courage et la patience nécessaires pour mener à bien ce modeste travail.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude et nos sincères remerciements à notre encadreuse, **Dr. Mechaty Fedia**, pour avoir accepté de diriger ce travail, pour sa disponibilité, ses précieux conseils et ses orientations tout au long de la réalisation de ce mémoire.

Nous adressons également nos vifs remerciements au **Dr. Saadi Chahrazzad**, pour son aide, ses orientations et le soutien qu'elle nous a apportés durant ce travail.

Nos remerciements s'adressent aussi à **Madame la responsable du laboratoire Hamida Selama**, pour son accueil chaleureux et l'aide précieuse qu'elle nous a accordée durant la réalisation de la partie expérimentale.

Nous remercions enfin l'ensemble des **docteurs et professeurs** du département de Génie de pétrochimie de l'Université du 20 Août 1955 – Skikda, pour la qualité de la formation qu'ils nous ont prodiguée tout au long de notre cursus.

À toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à l'aboutissement de ce travail, nous adressons nos plus sincères remerciements.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

À ma chère mère,

Toi qui m'as donné la vie, qui m'as entouré de ton amour et de ta tendresse, et qui n'as jamais cessé de prier pour ma réussite. Aucune dédicace ne saurait exprimer la profondeur de mes sentiments et de ma reconnaissance pour tous les sacrifices que tu as consentis. Que Dieu te préserve et t'accorde santé, bonheur et longue vie.

À mon cher père,

Toi qui m'as appris le sens de l'effort, de la patience et de la persévérance, et qui n'as ménagé aucun sacrifice pour mon éducation et mon avenir. Que ce travail soit le témoignage de ma profonde gratitude et de mon plus grand respect. Que Dieu te préserve et t'accorde santé, bonheur et longue vie.

À ma chère sœur,

Pour ta tendresse, ton soutien sans faille et tes encouragements précieux tout au long de mon parcours. Je te souhaite une vie pleine de réussite et de bonheur.

À mon cher frère,

Pour ton affection, ta présence et ton appui constant. Que la vie t'offre tout le succès et toute la joie que tu mérites.

À toute ma famille et à tous mes amis,

Pour leur soutien moral et leurs encouragements qui m'ont accompagné durant toutes ces années.

Talhi Ali

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

À ma très chère mère,

Source inépuisable de tendresse, de patience et d'amour, tu n'as jamais cessé de me soutenir et de prier pour moi. Aucun mot ne saurait exprimer ma reconnaissance pour tous les sacrifices que tu as consentis. Que ce travail soit le témoignage de ma profonde gratitude. Que Dieu te préserve et t'accorde santé, bonheur et longue vie auprès de nous.

À la mémoire de mon cher père,

Toi qui aurais tant aimé partager ce moment avec moi, ton souvenir demeure à jamais gravé dans mon cœur. Ce modeste travail est aussi le fruit de ton amour et de tes sacrifices. Que Dieu, le Tout-Puissant, t'accueille en Sa sainte miséricorde et te réserve une place dans Son vaste paradis.

À mes deux chères sœurs,

Pour votre affection, votre soutien constant et vos encouragements précieux. Je vous souhaite à toutes deux tout le bonheur et toute la réussite que vous méritez.

À toute ma famille et à tous mes amis,

Pour leur présence et leur soutien indéfectible tout au long de ce parcours.

Ayachi Nadjmeddin

Résumé

Résumé

Ce mémoire porte sur la préparation, la caractérisation et le test catalytique d'un catalyseur Ni/P-SiO₂ destiné à l'estérification des acides gras libres présents dans une huile végétale usagée. Le support phosphaté P/SiO₂ a été préparé par imprégnation du gel de silice avec l'acide phosphorique H₃PO₄, puis calciné à 500 °C. Le catalyseur Ni/P-SiO₂ a ensuite été obtenu par dépôt du nitrate de nickel hexahydraté Ni(NO₃)₂·6H₂O sur ce support, avant d'être calciné à 400, 500 et 600 °C afin d'étudier l'effet de la température de calcination. Les solides préparés ont été caractérisés par FTIR, puis testés dans l'estérification d'une huile de friture usagée par le méthanol à 60–65 °C pendant 2 heures. L'activité catalytique a été évaluée par la diminution de l'indice d'acide. Les résultats montrent que les catalyseurs Ni/P-SiO₂ permettent une réduction importante de l'acidité, comprise entre 85,5 % et 94,5 %. Le meilleur résultat est obtenu avec le catalyseur calciné à 500 °C, avec un taux de réduction de 94,5 %. Le support P/SiO₂ sans nickel présente une activité plus faible, avec une réduction de 40,1 %, confirmant le rôle important du nickel dans l'amélioration des performances catalytiques.

Mots-clés : catalyse hétérogène ; Ni/P-SiO₂ ; silice phosphatée ; nickel ; estérification ; huile végétale usagée ; indice d'acide ; FTIR.

Abstract

This work focuses on the preparation, characterization and catalytic testing of a Ni/P-SiO₂ catalyst for the esterification of free fatty acids present in waste vegetable oil. The phosphated support P/SiO₂ was prepared by impregnating silica gel with phosphoric acid H₃PO₄, followed by calcination at 500 °C. The Ni/P-SiO₂ catalyst was then obtained by depositing nickel hexahydrate nitrate Ni(NO₃)₂·6H₂O onto this support, before being calcined at 400, 500 and 600 °C in order to study the effect of calcination temperature. The prepared solids were characterized by FTIR and then tested in the esterification of waste frying oil with methanol at 60–65 °C for 2 hours. The catalytic activity was evaluated by monitoring the decrease in acid value. The results showed that the Ni/P-SiO₂ catalysts achieved a significant reduction in acidity, ranging from 85.5% to 94.5%. The best performance was obtained with the catalyst calcined at 500 °C, giving an acidity reduction of 94.5%. In comparison, the P/SiO₂ support without nickel showed a lower activity, with a reduction of 40.1%, confirming the important role of nickel in improving the catalytic performance.

Keywords: heterogeneous catalysis; Ni/P-SiO₂; phosphated silica; nickel; esterification; waste vegetable oil; acid value; FTIR.

ملخص

يركز هذا العمل على تحضير وتوصيف واختبار محفز Ni/P-SiO_2 من أجل تفاعل أسترة الأحماض الدهنية الحرة الموجودة في زيت نباتي مستعمل. تم تحضير الحامل الفوسفاتي P/SiO_2 عن طريق تشريب هلام السيليكا بحمض الفوسفوريك H_3PO_4 ، ثم تكلّسه عند 500°C . بعد ذلك، تم تحضير المحفز Ni/P-SiO_2 بترسيب نترات النيكل سداسية الماء $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ على هذا الحامل، ثم تكلّسه عند درجات حرارة مختلفة: 400°C و 500°C و 600°C ، بهدف دراسة تأثير درجة حرارة التكلّس على الأداء التحفيزي. تم توصيف المواد المحضرة باستعمال تقنية FTIR، ثم اختبارها في تفاعل أسترة زيت قلي مستعمل بالميثانول عند درجة حرارة $60-65^\circ\text{C}$ لمدة ساعتين. تم تقييم النشاط التحفيزي من خلال متابعة انخفاض مؤشر الحموضة. أظهرت النتائج أن محفزات Ni/P-SiO_2 حققت انخفاضاً مهماً في الحموضة تراوح بين 85.5% و 94.5% . وقد تم الحصول على أفضل نتيجة باستعمال المحفز المكلس عند 500°C ، حيث بلغ معدل خفض الحموضة 94.5% . وبالمقارنة، أظهر الحامل P/SiO_2 بدون نيكل نشاطاً أقل، بنسبة خفض بلغت 40.1% ، مما يؤكد الدور المهم للنيكل في تحسين الأداء التحفيزي.

الكلمات المفتاحية: التحفيز غير المتجانس؛ Ni/P-SiO_2 ؛ السيليكا الفوسفاتية؛ النيكل؛ الأسترة؛ الزيت النباتي المستعمل؛ مؤشر الحموضة؛ FTIR.

Liste des abréviations

AGL	: Acides Gras Libres
ASTM	: American Society for Testing and Materials
BET	: Brunauer–Emmett–Teller (méthode de mesure de surface spécifique)
CNRS	: Centre National de la Recherche Scientifique
DRX	: Diffraction des Rayons X
EMAG	: Esters Méthyliques d'Acides Gras
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier)
H₃PO₄	: Acide phosphorique
IA	: Indice d'Acide
KOH	: Hydroxyde de potassium
NiO	: Oxyde de nickel
Ni(NO₃)₂·6H₂O	: Nitrate de nickel hexahydraté
Ni/P-SiO₂	: Catalyseur nickel sur silice phosphatée
P/SiO₂	: Silice phosphatée (support)
SiO₂	: Dioxyde de silicium (Silice)
TPD	: Temperature Programmed Desorption (Désorption à température programmée)

Liste des Figures

N°	Titre	Page
Figure III.1	Schéma illustré du procédé de synthèse du support phosphaté P/SiO ₂ .	47
Figure III.2	Aspect visuel de la poudre fine et homogène de gel de silice activé obtenue après séchage et broyage.	49
Figure III.3	Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) Shimadzu IRSpirit équipé de l'accessoire ATR, utilisé pour la caractérisation infrarouge des échantillons.	50
Figure III.4	Mise en suspension de 1 g de support phosphaté dans 100 mL d'eau distillée pour la détermination du pH de surface.	51
Figure III.5	Pesée de l'éprouvette vide ($P_0 = 36,645$ g).	53
Figure III.6	Pesée de l'éprouvette remplie de poudre ($P_1 = 77,645$ g).	53
Figure III.7	Pesée de l'échantillon avant calcination ($P_3 = 85,613$ g).	54
Figure III.8	Pesée du résidu après calcination ($P_2 = 74,074$ g).	54
Figure III.9	Schéma illustré du procédé de synthèse du catalyseur Ni/P-SiO ₂ .	57
Figure III.10	Solution verte homogène obtenue après dissolution complète de nickel dans l'eau distillée, sous agitation magnétique pendant 10 minutes.	58
Figure III.11	Imprégnation du support phosphaté P/SiO ₂ par la solution de nickel, sous agitation magnétique pendant 30 minutes.	59
Figure III.12	Schéma illustratif des principales étapes de l'estérification de l'huile usagée.	62
Figure III.13	Vue d'ensemble du dispositif de décantation : ampoule à décanter de 250 mL fixée sur support.	64
Figure III.14	Détail de la séparation des deux phases dans l'ampoule à décanter : phase supérieure (huile estérifiée) et phase inférieure.	64

N°	Titre	Page
Figure III.15	Huile estérifiée récupérée après réaction avec le catalyseur Ni/P-SiO ₂ calciné à 400 °C.	65
Figure III.16	Huile estérifiée récupérée après réaction avec le catalyseur Ni/P-SiO ₂ calciné à 500 °C.	65
Figure IV.1	Spectre FTIR du support phosphaté P/SiO ₂ sans nickel.	71
Figure IV.2	Spectre FTIR du catalyseur Ni/P-SiO ₂ .	72
Figure IV.3	Effet de la température de calcination du catalyseur Ni/P-SiO ₂ sur le taux de réduction de l'acidité.	76
Figure IV.4	Comparaison du taux de réduction de l'acidité entre le support P/SiO ₂ sans nickel et les catalyseurs Ni/P-SiO ₂ .	77

Liste des Tableaux

N°	Titre	Page
Tableau I.1	Comparaison entre la catalyse homogène et la catalyse hétérogène.	12
Tableau III.1	Matériels de laboratoire utilisés pour la préparation du support phosphaté P/SiO ₂ .	46
Tableau III.2	Produits chimiques utilisés pour la préparation du support phosphaté P/SiO ₂ .	46
Tableau III.3	Résultats de la mesure de la teneur en humidité du support P/SiO ₂ .	51
Tableau III.4	Résultats de la mesure de la densité apparente du support P/SiO ₂ .	53
Tableau III.5	Matériels de laboratoire utilisés pour la préparation du catalyseur Ni/P-SiO ₂ .	55
Tableau III.6	Produits chimiques utilisés pour la préparation du catalyseur Ni/P-SiO ₂ .	56
Tableau III.7	Conditions opératoires de la calcination des trois portions de catalyseur Ni/P-SiO ₂ .	60
Tableau III.8	Matériels de laboratoire utilisés pour la réaction d'estérification de l'huile usagée.	61
Tableau III.9	Produits chimiques utilisés pour la réaction d'estérification de l'huile usagée.	61
Tableau IV.1	Résultats des caractérisations physico-chimiques du support SiO ₂ .	68
Tableau IV.2	Quantités utilisées pour la préparation du support phosphaté P/SiO ₂ .	69
Tableau IV.3	Quantités utilisées pour la préparation du catalyseur Ni/P-SiO ₂ .	70
Tableau IV.4	Conditions opératoires pour l'optimisation de la température de calcination.	75
Tableau IV.5	Résultats de l'optimisation de la température de calcination.	75

N°	Titre	Page
Tableau IV.6	Comparaison entre le support P/SiO ₂ sans nickel et les catalyseurs Ni/P-SiO ₂ .	77

Sommaire

Introduction générale.....	1
CHAPITRE I — Généralités sur la catalyse et les catalyseurs.....	5
Introduction.....	6
I.1. Généralités sur la catalyse.....	6
I.1.1. Définition de la catalyse	6
I.1.2. Le catalyseur : définition et principales caractéristiques	7
I.1.3. Énergie d'activation et rôle du catalyseur.....	9
I.2. Types de catalyse	10
I.2.1. Catalyse homogène.....	10
I.2.2. Catalyse hétérogène	11
I.2.3. Catalyse enzymatique	11
I.2.4. Comparaison entre les différents types de catalyse	12
I.3. Catalyse hétérogène	13
I.3.1. Principe général	13
I.3.2. Étapes d'une réaction catalytique hétérogène.....	14
I.3.3. Adsorption	15
I.3.4. Modèles cinétiques	16
I.4. Catalyseurs hétérogènes supportés	16
I.4.1. Définition.....	16
I.4.2. Constituants d'un catalyseur supporté	17
I.4.3. Avantages des catalyseurs supportés	17
I.5. Le support catalytique : la silice (SiO ₂)	18
I.5.1. Généralités sur la silice	18
I.5.2. Propriétés physico-chimiques.....	19
I.5.3. Chimie de surface de la silice	21
I.5.4. Intérêt de la silice comme support catalytique.....	21
I.6. La phase active : le nickel (Ni)	22
I.6.1. Propriétés générales du nickel	22
I.6.2. Applications catalytiques du nickel	22
I.6.3. Avantages et limites du nickel.....	23
I.7. Le phosphore comme agent de modification acide de la silice.....	23
I.7.1. Rôle de l'acide phosphorique dans l'activation de la silice	23
I.7.2. Effet des espèces phosphatées sur l'acidité de surface	24

I.7.3. Intérêt du support phosphaté P/SiO ₂ pour le dépôt du nickel	24
I.8. Préparation des catalyseurs supportés.....	24
I.8.1. Méthode d'imprégnation.....	25
I.8.2. Coprécipitation	26
I.8.3. Échange ionique.....	26
I.8.4. Méthode sol-gel	26
I.8.5. Choix de la méthode utilisée dans ce travail.....	27
I.9. Traitements thermiques des catalyseurs supportés	27
I.9.1. Séchage	27
I.9.2. Calcination.....	28
I.9.3. Remarque sur la réduction	28
I.10. La catalyse dans la réaction d'estérification	29
I.10.1. Généralités sur l'estérification.....	29
I.10.2. Rôle des catalyseurs dans l'estérification	29
I.10.3. Intérêt des catalyseurs hétérogènes.....	29
I.10.4. Intérêt du catalyseur Ni/P-SiO ₂ pour cette réaction	30
Conclusion.....	30
CHAPITRE II — Huiles végétales usagées et réaction d'estérification.....	32
Introduction.....	33
II.1. Généralités sur les huiles	33
II.1.1. Définition et origine	33
II.1.2. Composition chimique des huiles.....	34
II.1.3. Classification des huiles	35
II.1.4. Propriétés physico-chimiques.....	36
II.2. Les huiles usagées	37
II.2.1. Définition et sources.....	37
II.2.2. Modifications des huiles lors de l'utilisation.....	38
II.2.3. Impact environnemental	38
II.2.4. Intérêt des huiles usagées comme matière première	38
II.3. Prétraitement des huiles usagées	39
II.3.1. Filtration	39
II.3.2. Décantation.....	39
II.3.3. Déshydratation.....	39
II.3.4. Désacidification par estérification.....	39
II.4. Réaction d'estérification.....	39

II.4.1. Définition.....	39
II.4.2. Types d'estérification	40
II.4.3. Mécanisme réactionnel.....	40
II.4.4. Aspects thermodynamiques.....	40
II.4.5. Aspects cinétiques	41
II.4.6. Paramètres opératoires.....	41
II.5. Catalyseurs utilisés en estérification.....	41
II.5.1. Catalyseurs homogènes	41
II.5.2. Catalyseurs hétérogènes	42
CHAPITRE III — Matériels et méthodes.....	44
Introduction.....	45
III.1. Préparation du support phosphaté P/SiO ₂	45
III.1.1. Rinçage à l'eau distillée.....	47
III.1.2. Traitement au méthanol.....	48
III.1.3. Séchage	48
III.1.4. Broyage	48
III.1.5. Caractérisation du catalyseur	49
III.1.5.1. Caractérisation infrarouge.....	49
III.1.5.2. Caractérisation physico-chimique.....	50
III.1.5.2.1. Détermination du pH	50
III.1.5.2.2 Détermination de la teneur en humidité.....	51
III.1.5.2.3 Détermination de la densité apparente.....	52
III.1.5.2.4 Détermination du taux de résidu après calcination	53
III.1.6. Imprégnation à l'acide phosphorique	54
III.1.7. Calcination	54
III.2. Préparation du catalyseur Ni/P-SiO ₂	55
III.2.1. Dissolution du nitrate de nickel hexahydraté dans l'eau distillée	57
III.2.2. Imprégnation du support phosphaté P/SiO ₂ par la solution de nickel	58
III.2.3. Séchage à l'étuve.....	59
III.2.4. Calcination à différentes températures.....	59
III.3. Estérification de l'huile usagée.....	60
III.3.1. Prétraitement de l'huile usagée	62
III.3.2. Réaction d'estérification sous reflux.....	63
III.3.3. Décantation et récupération du produit	63
Conclusion.....	43

CHAPITRE IV — Résultats et discussion	67
Introduction	68
IV.1. Analyse physico-chimique du support SiO ₂ avant phosphatation.....	68
IV.2. Préparation du support phosphaté P/SiO ₂	69
IV.3. Préparation du catalyseur Ni/P-SiO ₂	69
IV.4. Caractérisation par spectroscopie infrarouge FTIR	71
IV.4.1. Spectre FTIR du support P/SiO ₂ sans nickel.....	71
IV.4.2. Spectre FTIR du catalyseur Ni/P-SiO ₂	72
IV.4.3. Comparaison entre le support P/SiO ₂ et le catalyseur Ni/P-SiO ₂	73
IV.5. Détermination de l'indice d'acide.....	73
IV.6. Choix de la masse d'huile pour les essais catalytiques	74
IV.7. Optimisation de la température de calcination du catalyseur.....	74
IV.8. Comparaison avec le support P/SiO ₂ sans nickel.....	77
Conclusion.....	65
Conclusion générale	80
References bibliographiques	83

Introduction générale

La catalyse occupe une place essentielle dans la chimie moderne et dans de nombreux procédés industriels. Elle permet d'accélérer les réactions chimiques, d'améliorer leur sélectivité et de réduire les conditions opératoires nécessaires, notamment la température et la pression. Grâce à ces avantages, elle contribue au développement de procédés plus efficaces, plus économiques et plus respectueux de l'environnement. Parmi les différents types de catalyse, la catalyse hétérogène présente un intérêt particulier, car le catalyseur solide peut être facilement séparé du milieu réactionnel, récupéré et éventuellement réutilisé [1–3]. Dans un contexte marqué par les enjeux énergétiques et environnementaux actuels, l'utilisation de catalyseurs hétérogènes apparaît comme une approche importante pour limiter la consommation de matières premières, réduire la formation de sous-produits indésirables et favoriser des procédés chimiques plus durables [4].

L'importance économique de la catalyse est considérable. En effet, la valeur des catalyseurs commercialisés dans le monde représente plusieurs milliards de dollars par an, tandis que les produits issus de procédés catalytiques occupent une place majeure dans l'industrie chimique et pétrochimique [2]. Au-delà de son intérêt économique, la catalyse est aujourd'hui considérée comme l'un des piliers de la chimie verte. L'un des principes fondamentaux énoncés par Anastas et Warner repose précisément sur l'utilisation de procédés catalytiques plus sélectifs et moins générateurs de déchets, en remplacement des procédés stœchiométriques classiques [5].

Parmi les nombreuses réactions catalysées, l'estérification occupe une place importante. Cette réaction, qui met en jeu un acide carboxylique et un alcool pour former un ester et de l'eau, constitue une étape clé dans la fabrication de plusieurs produits à valeur ajoutée, tels que les plastifiants, les arômes, les lubrifiants biosourcés et certains biocarburants [6,7]. Traditionnellement réalisée en milieu homogène à l'aide d'acides minéraux tels que l'acide sulfurique, cette réaction tend désormais à être conduite en présence de catalyseurs hétérogènes. Ces derniers présentent plusieurs avantages, notamment une séparation plus facile du milieu réactionnel, une réduction des problèmes de corrosion, une possibilité de réutilisation et une meilleure compatibilité avec les principes de la chimie verte [8,9].

Dans ce contexte, le présent travail porte sur la préparation, la caractérisation et le test catalytique d'un système à base de nickel supporté sur une silice modifiée par l'acide phosphorique, noté Ni/P-SiO₂. Dans ce catalyseur, la silice joue le rôle de support, tandis que le traitement par l'acide phosphorique permet de modifier sa surface et d'introduire des espèces phosphatées à caractère acide. Le nickel, déposé ensuite par imprégnation, constitue la phase active du matériau. Le choix de ce système catalytique repose sur plusieurs considérations,

notamment le coût relativement faible du nickel par rapport aux métaux nobles [10], l'effet bénéfique des espèces phosphatées sur l'acidité de surface du support [11,12], ainsi que les propriétés texturales intéressantes de la silice, qui en font un support largement utilisé dans les réactions en phase liquide [13,14].

Par ailleurs, la gestion des huiles végétales usagées constitue aujourd'hui un enjeu environnemental, sanitaire et économique important. Ces huiles, issues principalement des opérations de friture, subissent au cours de leur utilisation des transformations chimiques telles que l'oxydation, l'hydrolyse et la polymérisation, conduisant notamment à la formation d'acides gras libres. Lorsqu'elles sont rejetées directement dans l'environnement ou dans les réseaux d'assainissement, elles peuvent provoquer une pollution importante des sols et des eaux, en formant notamment un film à la surface de l'eau qui limite les échanges gazeux nécessaires à la vie aquatique [1,3].

Face à cette problématique, la valorisation des huiles usagées représente une voie intéressante dans le cadre de l'économie circulaire. Leur conversion en produits à valeur ajoutée, notamment en esters méthyliques d'acides gras, permet de transformer un déchet organique en une ressource exploitable, tout en contribuant à la réduction de la pollution et à la limitation de la dépendance aux ressources fossiles [2,4].

La réaction d'estérification est particulièrement adaptée au traitement des huiles usagées riches en acides gras libres. Ces derniers peuvent être convertis en esters méthyliques en présence d'un alcool, généralement le méthanol, et d'un catalyseur acide approprié. L'efficacité du procédé dépend fortement des propriétés du catalyseur utilisé, notamment son activité, sa stabilité, son acidité de surface et sa capacité à fonctionner en présence d'eau et d'impuretés [2,15].

L'objectif principal de ce mémoire est donc de préparer un catalyseur hétérogène Ni/P-SiO₂, de mettre en évidence certaines caractéristiques de surface par spectroscopie infrarouge FTIR, puis d'évaluer son activité dans la réaction d'estérification d'une huile végétale usagée. L'influence de la température de calcination du catalyseur est particulièrement étudiée, à travers la comparaison de solides calcinés à 400, 500 et 600 °C. Les performances catalytiques sont évaluées par la diminution de l'indice d'acide et le calcul du taux de réduction de l'acidité après réaction.

Ce mémoire est structuré en quatre chapitres. Le premier chapitre présente les notions générales relatives à la catalyse, aux catalyseurs hétérogènes supportés, à la silice, au nickel, ainsi qu'à la réaction d'estérification. Le deuxième chapitre est consacré aux huiles végétales usagées, à leur composition, à leur dégradation et à leur valorisation par estérification. Le

troisième chapitre décrit le protocole expérimental adopté pour la préparation du support P/SiO₂, du catalyseur Ni/P-SiO₂ et la mise en œuvre de la réaction d'estérification. Enfin, le quatrième chapitre présente les résultats obtenus, notamment la caractérisation FTIR, l'évaluation de l'activité catalytique et la discussion de l'effet de la température de calcination. Le mémoire se termine par une conclusion générale et des perspectives.

CHAPITRE I

Généralités sur la catalyse et les catalyseurs

Introduction

Ce premier chapitre présente les notions bibliographiques nécessaires à la compréhension du travail réalisé, qui porte sur la préparation d'un catalyseur à base de nickel supporté sur une silice modifiée par l'acide phosphorique, noté Ni/P-SiO₂, et son application dans la réaction d'estérification des acides gras libres présents dans une huile végétale usagée.

Dans un premier temps, les généralités sur la catalyse sont abordées, en mettant l'accent sur la catalyse hétérogène, ses principes, ses avantages et les propriétés essentielles d'un bon catalyseur, notamment l'activité, la sélectivité et la stabilité. Ensuite, les catalyseurs supportés sont présentés à travers le rôle du support, de la phase active et des espèces modificatrices de surface.

Une attention particulière est accordée à la silice, utilisée comme support, à l'acide phosphorique, employé pour modifier la surface de la silice et introduire des sites acides, ainsi qu'au nickel, déposé comme phase active par imprégnation. Enfin, ce chapitre présente la réaction d'estérification, son intérêt dans la valorisation des huiles végétales usagées, ainsi que l'intérêt du système catalytique Ni/P-SiO₂ pour cette application.

I.1. Généralités sur la catalyse

I.1.1. Définition de la catalyse

La catalyse désigne l'augmentation de la vitesse d'une réaction chimique sous l'action d'une substance, appelée catalyseur, qui n'apparaît pas dans le bilan stœchiométrique de la réaction et qui est, en théorie, retrouvée intacte à la fin du processus. Le catalyseur intervient en modifiant le chemin réactionnel : il forme avec les réactifs des intermédiaires de plus basse énergie qui se transforment ensuite en produits, libérant le catalyseur sous sa forme initiale. Cette description correspond au cycle catalytique, notion centrale en catalyse [1,3].

Il convient de distinguer la catalyse de quelques notions voisines mais distinctes.

L'autocatalyse correspond à une réaction dans laquelle l'un des produits joue le rôle de catalyseur, ce qui se traduit par une vitesse de réaction qui augmente d'abord avec l'avancement avant de diminuer. L'inhibition est l'effet inverse de la catalyse : un inhibiteur ralentit la réaction, généralement en interagissant avec les sites actifs ou en piégeant les

intermédiaires. L'initiation enfin, par exemple dans les réactions radicalaires, ne relève pas de la catalyse car l'initiateur est consommé stœchiométriquement [4].

I.1.2. Le catalyseur : définition et principales caractéristiques

a. Définition

Un catalyseur est une espèce chimique qui, ajoutée en faible quantité au milieu réactionnel, modifie la vitesse d'une réaction sans en déplacer l'équilibre thermodynamique. Il participe à la réaction par formation d'intermédiaires actifs, mais est régénéré à chaque cycle catalytique. Cette régénération continue est précisément ce qui permet à un catalyseur de transformer des quantités de réactifs très supérieures à sa propre quantité molaire. Le nombre de cycles qu'un catalyseur peut effectuer avant désactivation est une grandeur importante appelée Turn Over Number (TON) [2,4].

b. Caractéristiques d'un bon catalyseur

Un bon catalyseur doit présenter simultanément trois qualités essentielles, qui seront détaillées plus loin : il doit être actif (vitesse de transformation élevée), sélectif (orientation vers le produit désiré sans formation de sous-produits indésirables), et stable dans le temps et vis-à-vis des conditions opératoires (température, pression, présence d'impuretés). À ces trois critères s'ajoutent des considérations pratiques : le catalyseur doit être facile à préparer de façon reproductible, économiquement viable, et idéalement régénérable lorsqu'il se désactive [2,18].

Trois grandeurs caractérisent fondamentalement la performance d'un catalyseur : son activité, sa sélectivité et sa stabilité. Ces trois propriétés ne sont pas indépendantes ; elles sont gouvernées par la nature chimique de la phase active, par l'état de division (dispersion) du métal sur le support, et par la texture (surface spécifique, porosité) du matériau. Une difficulté récurrente en catalyse appliquée est qu'il existe souvent un compromis entre ces propriétés : par exemple, augmenter la dispersion d'un métal peut améliorer l'activité mais réduire la sélectivité ou la stabilité [4].

➤ . *Activité*

L'activité catalytique mesure la quantité de réactif transformée par unité de masse (ou de surface) de catalyseur et par unité de temps. Plusieurs grandeurs permettent de la quantifier :

- Le taux de conversion X , qui exprime la fraction de réactif consommée : $X = (n_0 - n)/n_0$, où n_0 est la quantité initiale de réactif et n la quantité restante.

- La vitesse spécifique r , exprimée en $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ou en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, qui rapporte la vitesse de transformation à la masse ou à la surface du catalyseur.
- La fréquence de rotation (Turn Over Frequency, TOF), qui exprime le nombre de molécules transformées par site actif et par seconde. Cette grandeur est particulièrement utile pour comparer des catalyseurs de natures différentes car elle élimine l'effet du nombre de sites actifs [4,19].
- Le nombre de cycles catalytiques (Turn Over Number, TON), qui correspond au nombre total de molécules qu'un site actif peut transformer avant désactivation. C'est une mesure de la durée de vie du catalyseur [18].

Une activité élevée permet d'opérer avec une masse de catalyseur réduite et/ou à plus basse température, ce qui se traduit par des économies d'énergie et de matière. L'activité d'un catalyseur dépend de nombreux paramètres : nature et concentration des sites actifs, accessibilité de ces sites, conditions opératoires (température, pression, composition du milieu) [2,15].

➤ *Sélectivité*

Lorsqu'une réaction peut conduire à plusieurs produits, la sélectivité d'un catalyseur exprime sa capacité à orienter la transformation vers un produit donné. Elle est définie par le rapport entre la quantité de produit désiré formée et la quantité totale de réactif converti : $S = \frac{n(\text{produit désiré})}{n(\text{produit désiré}) + n(\text{sous-produits})}$. La sélectivité est souvent une propriété plus difficile à atteindre que l'activité, et elle constitue généralement le critère principal de choix d'un catalyseur industriel [4,20].

On distingue plusieurs types de sélectivité :

- La sélectivité chimique (ou chimio sélectivité), qui correspond à la préférence pour une fonction chimique parmi plusieurs présentes dans la molécule (par exemple, hydrogénation préférentielle de $\text{C}=\text{O}$ par rapport à $\text{C}=\text{C}$) [21].
- La régiosélectivité, qui correspond à la préférence pour une position particulière dans une molécule donnée (par exemple, addition de Markovnikov vs anti-Markovnikov).
- La stéréosélectivité, qui distingue entre stéréoisomères (cis/trans, R/S). La stéréosélectivité est particulièrement importante en chimie pharmaceutique [22].

- La sélectivité de forme (« shape selectivity »), spécifique aux catalyseurs à porosité contrôlée comme les zéolithes, qui favorise certaines molécules en fonction de leur taille et de leur forme géométrique [21,23].

Dans le cas de l'estérification, la sélectivité est généralement bonne car la réaction principale est souvent thermodynamiquement et cinétiquement favorisée. Néanmoins, des réactions parasites peuvent intervenir : déshydratation des alcools en éthers, polymérisation, oxydation, ce qui justifie l'emploi de catalyseurs sélectifs [24,25].

➤ *Stabilité*

La stabilité traduit la résistance du catalyseur à la perte progressive de ses performances dans les conditions opératoires. Elle dépend de la stabilité chimique de la phase active (résistance à l'oxydation, à la sulfuration, à l'hydrolyse), de la stabilité texturale (résistance au frittage thermique, à la dissolution du support) et de la résistance mécanique (résistance à l'attrition dans les lits fluidisés, à la compression dans les lits fixes) [18].

La durée de vie économiquement acceptable d'un catalyseur industriel se compte généralement en mois, voire en années. Le catalyseur de synthèse de l'ammoniac, par exemple, peut fonctionner pendant 5 à 10 ans avant remplacement. Les catalyseurs de craquage catalytique, en revanche, se désactivent en quelques secondes par dépôt de coke et sont régénérés en continu par combustion dans un réacteur séparé. Le compromis entre activité initiale et durée de vie est l'un des paramètres clés du dimensionnement industriel [18,26].

Pour évaluer la stabilité d'un catalyseur en laboratoire, on réalise généralement des tests de longue durée à conditions opératoires constantes, ou des tests accélérés à conditions plus sévères. Les techniques de caractérisation post-réaction (DRX, MEB, BET, ATG) permettent ensuite d'identifier les causes de la désactivation : frittage, empoisonnement, cokéfaction, perte de phase active [18].

I.1.3. Énergie d'activation et rôle du catalyseur

L'effet du catalyseur peut être schématisé sur un diagramme énergétique de la réaction. En l'absence de catalyseur, les réactifs doivent franchir une barrière énergétique élevée (E_a) pour atteindre l'état de transition à partir duquel ils peuvent évoluer vers les produits. En présence d'un catalyseur, un nouveau chemin réactionnel est ouvert, comportant un ou plusieurs intermédiaires de plus basse énergie, ce qui conduit à une énergie d'activation apparente E_a' significativement plus faible ($E_a' < E_a$). Selon la loi d'Arrhenius, $k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$, où k est la

constante de vitesse, A le facteur préexponentiel, R la constante des gaz parfaits et T la température absolue, une diminution de l'énergie d'activation se traduit par une augmentation exponentielle de la constante de vitesse [1,3].

À titre d'exemple, la décomposition du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) présente une énergie d'activation d'environ 75 kJ/mol en absence de catalyseur. En présence de Pt finement divisé, cette énergie tombe à 49 kJ/mol, et en présence de la catalase (enzyme), elle ne vaut plus que 8 kJ/mol, ce qui correspond à une accélération de la réaction de plusieurs ordres de grandeur à température ambiante [4].

Il est essentiel de souligner que le catalyseur ne modifie pas la position de l'équilibre thermodynamique : il accélère de manière équivalente les réactions directe et inverse, conformément au principe de microréversibilité. Il ne peut donc rendre possible une réaction thermodynamiquement défavorable ($\Delta G > 0$), mais permet d'atteindre l'équilibre plus rapidement et dans des conditions opératoires plus douces. Cette propriété est fondamentale dans le cas de l'estérification, qui est une réaction équilibrée : un catalyseur permet d'atteindre rapidement la conversion d'équilibre, mais il faudra faire appel à d'autres stratégies (excès de réactif, élimination de l'eau formée) pour déplacer l'équilibre vers les produits [2].

I.2. Types de catalyse

Selon la nature du catalyseur et son état physique par rapport aux réactifs, on distingue principalement trois types de catalyse : la catalyse homogène, la catalyse hétérogène et la catalyse enzymatique. Chacune présente des avantages et des limites selon la réaction étudiée, les conditions opératoires et les objectifs du procédé [2].

I.2.1. Catalyse homogène

La catalyse homogène se caractérise par la présence du catalyseur et des réactifs dans une même phase, généralement liquide. Les catalyseurs homogènes peuvent être des acides minéraux, tels que H_2SO_4 , HCl ou HNO_3 , des bases comme NaOH ou KOH , des sels métalliques solubles ou encore des complexes organométalliques [1,2].

Ce type de catalyse présente plusieurs avantages, notamment une activité élevée, car les sites actifs sont directement accessibles aux réactifs, ainsi qu'une bonne sélectivité liée à la nature bien définie des espèces catalytiques. De plus, les mécanismes réactionnels sont souvent mieux maîtrisés, ce qui facilite l'optimisation du procédé.

Cependant, la catalyse homogène présente également des inconvénients importants. La séparation du catalyseur du milieu réactionnel est souvent difficile et coûteuse. De plus, certains catalyseurs homogènes, en particulier les acides minéraux, peuvent entraîner des problèmes de corrosion et générer des effluents nécessitant un traitement spécifique. Ces limitations réduisent son intérêt pour certains procédés industriels continus [2,26].

I.2.2. Catalyse hétérogène

La catalyse hétérogène met en jeu un catalyseur et des réactifs présents dans des phases différentes. Le cas le plus courant correspond à un catalyseur solide en contact avec des réactifs liquides ou gazeux. La réaction se déroule alors à la surface du solide, au niveau des sites actifs accessibles aux molécules réactives [1,4].

Ce type de catalyse présente plusieurs avantages pratiques. Le catalyseur peut être séparé facilement du milieu réactionnel par filtration, décantation ou centrifugation. Il peut également être récupéré, régénéré et réutilisé, ce qui améliore l'intérêt économique et environnemental du procédé. La catalyse hétérogène est aussi bien adaptée aux procédés continus, notamment en lit fixe, en lit fluidisé ou en réacteur à boue.

Ses limites résident principalement dans une activité spécifique parfois plus faible que celle des catalyseurs homogènes, car seuls les sites de surface participent à la réaction. Des phénomènes de diffusion dans les pores peuvent également limiter l'accès des réactifs aux sites actifs. Malgré cela, la catalyse hétérogène reste largement utilisée dans le raffinage, la pétrochimie, la dépollution et la chimie fine. Elle constitue le cadre principal du présent travail [2,26].

I.2.3. Catalyse enzymatique

La catalyse enzymatique repose sur l'utilisation d'enzymes, qui sont des protéines naturelles capables d'accélérer des réactions biochimiques avec une grande efficacité et une excellente sélectivité. Elle se déroule généralement dans des conditions douces, proches des conditions physiologiques, notamment à température modérée, pression atmosphérique et pH voisin de la neutralité [2].

Les enzymes présentent une activité et une sélectivité élevées, en particulier pour les réactions nécessitant une grande spécificité. Cependant, leur utilisation peut être limitée par leur faible stabilité thermique, leur sensibilité au pH, aux solvants organiques et à certains métaux, ainsi que par leur coût relativement élevé. Les lipases, par exemple, sont capables de catalyser

des réactions d'estérification et de transestérification. Cette voie, bien qu'intéressante, n'a pas été retenue dans le cadre de ce travail [24].

I.2.4. Comparaison entre les différents types de catalyse

La comparaison entre catalyse homogène et catalyse hétérogène montre que la catalyse homogène présente généralement une activité et une sélectivité élevées, ainsi qu'une meilleure maîtrise mécanistique. En revanche, la catalyse hétérogène offre des avantages importants en matière de séparation, de récupération, de stabilité et de réutilisation du catalyseur. Elle est également plus compatible avec les exigences de la chimie verte et les procédés industriels continus.

Dans le cas de l'estérification des huiles végétales usagées, le choix d'un catalyseur hétérogène est donc particulièrement justifié. Il permet de réduire les problèmes de corrosion associés aux acides minéraux, de faciliter la séparation du catalyseur après réaction et d'envisager sa réutilisation. Ces avantages expliquent le choix du système catalytique Ni/P-SiO₂ étudié dans ce travail.

Tableau I.1 : Comparaison entre la catalyse homogène et la catalyse hétérogène.

Critère de comparaison	Catalyse homogène	Catalyse hétérogène
Phase du catalyseur	Identique à celle des réactifs (généralement liquide)	Différente de celle des réactifs (solide en contact avec un fluide)
Nature des espèces actives	Acides, bases ou complexes organométalliques dissous	Métaux, oxydes ou sulfures, supportés ou massiques
Accessibilité des sites actifs	Tous les centres métalliques sont accessibles aux réactifs	Seuls les sites de surface participent à la réaction
Activité et sélectivité	Élevées et bien maîtrisées sur le plan mécanistique	Variables, dépendant de la structure et de la porosité du solide
Conditions opératoires	Températures et pressions modérées	Plus sévères, températures souvent élevées
Stabilité thermique	Faible	Élevée

Critère de comparaison	Catalyse homogène	Catalyse hétérogène
Séparation et récupération	Difficiles (distillation, neutralisation, extraction)	Aisées (filtration, décantation, centrifugation)
Réutilisation du catalyseur	Limitée, voire impossible	Possible sur plusieurs cycles
Corrosivité et toxicité	Souvent élevées (H_2SO_4 , HCl , HF)	Réduites, plus compatibles avec la chimie verte
Mise en œuvre industrielle	Procédés discontinus (batch)	Procédés continus (lits fixes, lits fluidisés)
Domaines d'application typiques	Chimie fine, pharmacie, polymérisations	Pétrochimie, raffinage, dépollution, biocarburants

Pour notre application en estérification, le choix de la catalyse hétérogène se justifie par plusieurs arguments : possibilité de séparation aisée du catalyseur, réutilisation du catalyseur sur plusieurs cycles, absence de corrosion comparée à H_2SO_4 , possibilité de fonctionnement en continu, et meilleure compatibilité avec les exigences de la chimie verte [24,25].

I.3. Catalyse hétérogène

I.3.1. Principe général

La catalyse hétérogène se caractérise par le fait que le catalyseur et les réactifs se trouvent dans des phases différentes : le catalyseur est généralement un solide poreux, tandis que les réactifs sont en phase fluide (liquide ou gazeuse). La réaction se déroule à l'interface entre les deux phases, c'est-à-dire à la surface du catalyseur, où sont localisés les sites actifs responsables de l'activation des molécules de réactifs [1,4].

Le principe fondamental repose sur la capacité de la surface du solide à adsorber les réactifs, à les activer en affaiblissant certaines liaisons chimiques, à favoriser leur réaction au sein de la couche adsorbée, puis à libérer les produits formés. Cette succession d'étapes permet

de contourner les chemins réactionnels à haute énergie d'activation que suivraient les réactifs en phase homogène, et explique l'efficacité des catalyseurs hétérogènes à des températures relativement modérées [26,28].

L'activité d'un catalyseur hétérogène est conditionnée par la nature chimique des sites actifs (acides, basiques, métalliques, redox), par leur densité à la surface du solide, ainsi que par la texture du catalyseur (surface spécifique, porosité, distribution de taille des pores) qui détermine l'accessibilité de ces sites aux molécules de réactifs. La compréhension de ce principe est essentielle pour la conception rationnelle des catalyseurs et pour l'interprétation de leurs performances en réaction [1,4,28].

I.3.2. Étapes d'une réaction catalytique hétérogène

Une réaction catalysée par un solide poreux comporte sept étapes successives, qui peuvent toutes constituer une étape limitante de la cinétique globale [4,26] :

- Étape 1 — Diffusion externe : transfert des réactifs de la phase fluide (sein du fluide) vers la surface externe du grain de catalyseur, à travers la couche limite de fluide qui entoure le grain. Cette étape est gouvernée par la vitesse du fluide et le diamètre des grains [4].
- Étape 2 — Diffusion interne : pénétration des réactifs à l'intérieur du réseau poreux jusqu'aux sites actifs. Selon la taille des pores et des molécules, cette diffusion peut être moléculaire (pores larges), de Knudsen (pores intermédiaires) ou configurationnelle (pores très étroits, comme dans les zéolithes) [4,26].
- Étape 3 — Adsorption des réactifs sur les sites actifs, qui peut être physique (physisorption) ou chimique (chimisorption).
- Étape 4 — Réaction de surface : formation des intermédiaires et des produits par réarrangement des espèces adsorbées. C'est l'étape proprement chimique du processus.
- Étape 5 — Désorption des produits, qui libère les sites actifs pour un nouveau cycle catalytique.
- Étape 6 — Diffusion interne des produits vers l'extérieur des pores.
- Étape 7 — Diffusion externe des produits dans la phase fluide.

Aux températures élevées et avec des grains de catalyseur de grande taille, ce sont généralement les étapes de transfert de matière (diffusion externe et/ou interne) qui limitent la

cinétique globale. À basse température et pour des grains finement divisés, c'est la chimie de surface (étapes 3, 4, 5) qui domine. La détection de l'étape limitante est essentielle pour interpréter correctement les résultats cinétiques : un test classique est l'étude de l'effet du diamètre des grains sur la conversion (test de Madon-Boudart) [1,4].

I.3.3. Adsorption

L'adsorption est l'étape clé qui distingue la catalyse hétérogène : c'est elle qui permet d'activer les molécules de réactifs et de les faire réagir à des températures et pressions modérées [28]. On distingue deux types d'adsorption selon la nature des interactions impliquées :

a. Physisorption

La physisorption repose sur les forces de van der Waals (interactions dipôle-dipôle, dipôle induit, dispersion de London). Elle est non spécifique, peu énergétique (chaleur d'adsorption ΔH_{ad} inférieure à 40 kJ/mol), entièrement réversible et peut conduire à l'adsorption en multicouches. Elle joue un rôle important dans la mesure de la surface spécifique par la méthode B.E.T. (Brunauer, Emmett, Teller) à partir de l'adsorption d'azote à 77 K, mais elle ne conduit pas à la transformation chimique des réactifs [3,4].

b. Chimisorption

La chimisorption met en jeu de véritables liaisons chimiques entre l'adsorbat et les sites de surface. Elle est spécifique, plus énergétique (ΔH_{ad} supérieure à 80 kJ/mol, pouvant dépasser 400 kJ/mol pour la chimisorption dissociative), et peut être irréversible. Elle est limitée à la formation d'une monocouche et constitue la première étape véritable de la catalyse. La chimisorption peut être moléculaire (la molécule reste intacte mais polarisée) ou dissociative (la molécule se dissocie en deux fragments adsorbés). L'hydrogène, par exemple, s'adsorbe dissociativement sur le nickel en deux atomes H adsorbés [28,29].

Les isothermes d'adsorption (Langmuir, Freundlich, Temkin) permettent de modéliser quantitativement la chimisorption en reliant la quantité adsorbée à la pression partielle (ou concentration) de l'adsorbat à température constante. L'isotherme de Langmuir, en particulier, suppose une adsorption en monocouche sur des sites équivalents et indépendants, et constitue la base des modèles cinétiques de Langmuir-Hinshelwood et d'Eley-Rideal qui décrivent les réactions de surface [4,29].

I.3.4. Modèles cinétiques

Deux mécanismes principaux décrivent la réaction de surface entre deux réactifs A et B pour donner un produit C :

- Le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood, dans lequel les deux réactifs s'adsorbent d'abord sur la surface, puis réagissent en surface. C'est le mécanisme le plus courant en catalyse hétérogène.
- Le mécanisme d'Eley-Rideal, dans lequel un seul réactif s'adsorbe et réagit avec une molécule de l'autre réactif venant directement de la phase fluide.
- Le mécanisme de Mars-van Krevelen, spécifique aux réactions d'oxydation sur oxydes métalliques, dans lequel le réactif est oxydé par l'oxygène de réseau du catalyseur, qui est ensuite régénéré par l'oxygène gazeux [21,23].

Le choix du modèle cinétique le plus approprié dépend du système étudié et est généralement validé par confrontation avec les données expérimentales [4,29].

I.4. Catalyseurs hétérogènes supportés

Selon leur mode de préparation et leur composition, les catalyseurs hétérogènes peuvent être classés en deux grandes catégories : les catalyseurs massiques et les catalyseurs supportés. Les catalyseurs massiques sont constitués essentiellement de la phase active elle-même, tandis que les catalyseurs supportés sont formés d'une phase active dispersée à la surface d'un solide appelé support [17,27]. Cette distinction est importante, car le mode de dispersion de la phase active influence directement l'activité, la stabilité et la sélectivité du catalyseur.

I.4.1. Définition

Un catalyseur supporté est constitué d'une phase active déposée et dispersée à la surface d'un support solide, généralement poreux. Le support possède souvent une faible activité catalytique propre, mais il joue un rôle essentiel dans la stabilisation et la dispersion de la phase active [17,27].

Le support permet d'augmenter la surface disponible pour la phase active, ce qui favorise une meilleure dispersion des espèces déposées et améliore leur accessibilité aux réactifs. Il contribue également à limiter l'agglomération des particules actives et à améliorer la stabilité mécanique et thermique du catalyseur. De plus, sa porosité facilite le transfert des réactifs vers les sites actifs et l'évacuation des produits formés.

Dans certains cas, le support peut également participer directement à la réaction, notamment lorsqu'il possède des propriétés acides ou basiques. On parle alors de catalyseur bifonctionnel, lorsque la phase active et le support apportent chacun une fonction catalytique complémentaire.

Cette configuration permet d'utiliser des quantités relativement faibles de phase active tout en obtenant de bonnes performances catalytiques. Les catalyseurs métalliques supportés sur silice, alumine, charbon actif ou zéolithes sont largement utilisés dans de nombreux procédés industriels [4,16,17]. Le système étudié dans ce travail appartient à cette famille : il s'agit d'un catalyseur à base de nickel déposé sur une silice phosphatée, noté Ni/P-SiO₂.

I.4.2. Constituants d'un catalyseur supporté

Un catalyseur supporté est généralement constitué de plusieurs éléments complémentaires : un support, une phase active et, dans certains cas, un agent modificateur ou promoteur. Le support assure la dispersion et la stabilité de la phase active, tandis que cette dernière est responsable de l'activité catalytique principale. L'agent modificateur permet, quant à lui, d'ajuster certaines propriétés du catalyseur, telles que l'acidité de surface, la stabilité thermique ou l'interaction entre la phase active et le support.

Dans le cas du catalyseur Ni/P-SiO₂ étudié dans ce travail, la silice joue le rôle de support, les espèces phosphatées issues de l'imprégnation par l'acide phosphorique contribuent à modifier l'acidité de surface, et le nickel constitue la phase active déposée par imprégnation. L'interaction entre ces différents constituants conditionne les propriétés finales du catalyseur et ses performances dans la réaction d'estérification des acides gras libres.

I.4.3. Avantages des catalyseurs supportés

La configuration supportée procure aux catalyseurs hétérogènes un ensemble d'atouts décisifs qui expliquent leur prédominance dans l'industrie pétrochimique et leur intérêt croissant pour la chimie verte. Ces avantages, qui résultent directement du rôle structurant du support, peuvent être regroupés en plusieurs catégories complémentaires [4,16,17].

- **Dispersion élevée de la phase active** : en répartissant la phase active sur la grande surface développée du support, on obtient des particules métalliques de taille nanométrique, ce qui maximise le nombre d'atomes accessibles aux réactifs. Pour une masse donnée de métal, l'activité catalytique est ainsi nettement supérieure à celle d'un catalyseur massique équivalent [16].
- **Économie en phase active** : de très faibles teneurs en métal (typiquement 0,1 à 20 % en masse) suffisent pour obtenir des performances catalytiques élevées, ce qui réduit

considérablement le coût global, en particulier lorsque la phase active est un métal noble (Pt, Pd, Rh) ou un métal de transition relativement coûteux comme le nickel [4,17].

- **Stabilité thermique et mécanique :** le support stabilise les particules métalliques en les maintenant éloignées les unes des autres, ce qui limite leur frittage à haute température. Il confère également au catalyseur la résistance mécanique nécessaire pour supporter les contraintes des lits fixes (compression) ou des lits fluidisés (attrition) [16].
- **Transfert de matière facilité :** la porosité contrôlée du support (micropores, mésopores, macropores) permet une diffusion efficace des réactifs vers les sites actifs et des produits vers la phase fluide, ce qui améliore la cinétique apparente et limite les phénomènes de limitations diffusionnelles [4,26].
- **Modulation des propriétés catalytiques :** le choix du support (silice, alumine, charbon actif, zéolithes...) et l'ajout éventuel de promoteurs permettent d'ajuster finement les propriétés acido-basiques, redox et électroniques du catalyseur en fonction de la réaction visée. Cette flexibilité est à la base de la conception des catalyseurs bifonctionnels, dans lesquels le support et la phase active assurent des fonctions complémentaires [16,17].
- **Séparation et réutilisation :** en tant que solide, le catalyseur supporté se sépare aisément du milieu réactionnel par simple filtration ou décantation, sans étape de neutralisation ni traitement coûteux des effluents. Il peut ainsi être récupéré, régénéré (par lavage et/ou calcination) et réutilisé sur plusieurs cycles, ce qui améliore l'économie globale du procédé et réduit son impact environnemental [24,25].
- **Adaptation aux procédés industriels continus :** la nature solide du catalyseur supporté permet sa mise en œuvre dans des réacteurs à lit fixe ou à lit fluidisé fonctionnant en continu, ce qui est généralement préférable, à l'échelle industrielle, aux procédés discontinus associés à la catalyse homogène [1,4].

L'ensemble de ces avantages explique le choix d'un catalyseur supporté de type Ni/P-SiO₂ dans le présent travail : la dispersion du nickel sur la silice, la modulation acide apportée par le phosphore, la séparation aisée du milieu réactionnel et la possibilité de réutilisation constituent autant d'atouts pour la réaction d'estérification des huiles usagées étudiée dans la suite du mémoire [24,25].

I.5. Le support catalytique : la silice (SiO₂)

I.5.1. Généralités sur la silice

Le support remplit plusieurs fonctions complémentaires : il offre une grande surface développée pour disperser la phase active sous forme de particules de taille nanométrique, il évite l'agglomération des particules métalliques par le maintien d'une distance suffisante entre elles, il confère au catalyseur une résistance mécanique et thermique adéquate, il facilite la diffusion des réactifs et des produits par sa porosité, et il peut, dans certains cas, participer directement à la réaction (support bifonctionnel apportant une fonction acide ou basique complémentaire). Les supports les plus utilisés industriellement sont, par ordre d'importance approximative [13,30] : l'alumine (γ - Al_2O_3), la silice (SiO_2), le charbon actif, les oxydes de titane (TiO_2) et de zirconium (ZrO_2), ainsi que les zéolithes (ZSM-5, Y, β) et les silices mésoporeuses ordonnées (MCM-41, SBA-15) [13].

La silice (SiO_2) est un oxyde inorganique présent à l'état naturel sous différentes formes cristallines (quartz, tridymite, cristobalite) et amorphes. Pour les applications catalytiques, on utilise la silice amorphe synthétique, obtenue par voie sol-gel, par précipitation ou par hydrolyse à la flamme. La silice présente plusieurs caractéristiques qui en font un support de choix pour de nombreuses réactions catalytiques [13,14].

Les principales formes de silice utilisées comme support catalytique sont :

- La silice gel (silica gel) : obtenue par acidification d'un silicate de sodium, elle présente une surface spécifique de 200 à 800 m^2/g et une porosité essentiellement mésoporeuse (3-15 nm). C'est la forme la plus utilisée industriellement.
- La silice fumée (fumed silica, type Aerosil) : obtenue par hydrolyse de SiCl_4 dans une flamme oxydrique, elle présente une surface de 150-400 m^2/g , formée par agrégation de nanoparticules non poreuses [13].
- La silice précipitée : obtenue par neutralisation de silicate de sodium, surface 50-300 m^2/g .
- Les silices mésoporeuses ordonnées (MCM-41, SBA-15) : synthétisées en présence de tensioactifs comme structurants, elles présentent une porosité organisée hexagonalement avec une surface pouvant dépasser 1000 m^2/g et une distribution de taille de pores très étroite [14].

I.5.2. Propriétés physico-chimiques

Les performances catalytiques d'un support dépendent fortement de ses propriétés physico-chimiques, notamment sa surface spécifique, sa porosité et sa stabilité thermique. La silice

amorphe présente des caractéristiques intéressantes qui en font un support largement utilisé pour la dispersion des phases actives métalliques [13,14].

a. Surface spécifique

La surface spécifique représente la surface totale développée par unité de masse d'un solide, exprimée en m^2/g . Dans le cas des supports poreux, elle comprend à la fois la surface externe des grains et la surface interne des pores. Elle est généralement déterminée par la méthode BET, basée sur l'adsorption physique de l'azote à basse température [3].

Pour les silices utilisées en catalyse, la surface spécifique peut varier de quelques centaines de m^2/g pour les gels de silice classiques jusqu'à plus de 1000 m^2/g pour certaines silices mésoporeuses ordonnées, telles que MCM-41 ou SBA-15. Une surface spécifique élevée est particulièrement importante, car elle favorise une meilleure dispersion de la phase active et augmente le nombre de sites accessibles aux réactifs [13,14].

b. Porosité

La porosité désigne l'ensemble des vides présents à l'intérieur d'un solide. Elle est généralement caractérisée par le volume poreux total et la distribution de taille des pores. Selon la classification de l'IUPAC, on distingue les micropores, dont le diamètre est inférieur à 2 nm, les mésopores, compris entre 2 et 50 nm, et les macropores, supérieurs à 50 nm [13].

La silice utilisée comme support catalytique présente généralement une structure principalement mésoporeuse. Cette mésoporosité est favorable aux réactions en phase liquide, car elle facilite la diffusion des molécules organiques vers les sites actifs et l'évacuation des produits formés. Dans le cas de l'estérification, cette propriété est importante pour permettre le contact entre les acides gras libres, le méthanol et les sites actifs du catalyseur [13,14].

c. Stabilité thermique

La stabilité thermique d'un support correspond à sa capacité à conserver sa structure et ses propriétés texturales lorsqu'il est soumis à des températures élevées. Cette propriété est importante lors des étapes de préparation du catalyseur, notamment le séchage et la calcination, ainsi que pendant certaines réactions catalytiques.

La silice amorphe présente une bonne stabilité thermique dans les conditions modérées à élevées. Elle peut toutefois subir, à très haute température, une déshydroxylation progressive et un phénomène de frittage, conduisant à une diminution de la surface spécifique et à une modification de la porosité [13]. Dans le cadre du présent travail, les températures de calcination utilisées restent compatibles avec la stabilité de la silice, ce qui justifie son choix comme support pour la préparation du catalyseur Ni/P-SiO₂ [13,14].

I.5.3. Chimie de surface de la silice

La surface de la silice amorphe est principalement constituée de groupements silanols Si–OH et de ponts siloxanes Si–O–Si. Les groupements silanols jouent un rôle important, car ils constituent des sites d’ancrage pour les espèces déposées lors de l’imprégnation. Ils peuvent interagir avec les précurseurs métalliques en solution et favoriser la fixation de la phase active à la surface du support [13,14].

On distingue généralement plusieurs types de silanols à la surface de la silice : les silanols isolés, les silanols vicinaux liés entre eux par des liaisons hydrogène, et les silanols géminés portant deux groupements hydroxyles sur le même atome de silicium. Ces groupements confèrent à la silice une acidité de surface modérée et une certaine réactivité vis-à-vis des espèces métalliques ou phosphatées.

Dans le cas du présent travail, ces groupements de surface sont importants, car ils peuvent interagir avec l’acide phosphorique lors de la préparation du support P/SiO₂. Cette modification de surface peut conduire à la formation de groupements de type Si–O–P, susceptibles d’apporter des sites acides favorables à la réaction d’estérification.

I.5.4. Intérêt de la silice comme support catalytique

La silice présente un intérêt particulier comme support catalytique dans la réaction d’estérification étudiée. Sa surface spécifique élevée permet une bonne dispersion des espèces actives, notamment les espèces de nickel déposées par imprégnation. Sa structure poreuse, principalement mésoporeuse, facilite le transfert des réactifs et des produits au sein du matériau.

De plus, les groupements silanols présents à la surface de la silice permettent l’ancrage des espèces phosphatées et des espèces nickéliques. Le traitement par l’acide phosphorique permet de modifier la surface du support et d’introduire des sites acides pouvant favoriser l’activation des acides gras libres. Enfin, la silice possède une bonne stabilité thermique dans les conditions de préparation et de réaction utilisées, ainsi qu’un coût raisonnable et une disponibilité importante [13,14,25,31].

Ainsi, le choix de la silice comme support dans le système Ni/P-SiO₂ est justifié par ses propriétés texturales, sa stabilité et sa capacité à être modifiée par des espèces phosphatées, ce qui en fait un support adapté à la préparation d’un catalyseur hétérogène destiné à l’estérification des huiles végétales usagées.

I.6. La phase active : le nickel (Ni)

I.6.1. Propriétés générales du nickel

Le nickel est un métal de transition appartenant au groupe 10 du tableau périodique (numéro atomique 28, masse atomique 58,69 g/mol). Sa configuration électronique $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$ lui confère une grande aptitude à former des liaisons avec divers adsorbats (H_2 , CO, oléfines, hétéroatomes), ce qui en fait un excellent catalyseur pour de nombreuses réactions. Le nickel cristallise dans le système cubique à faces centrées (CFC), avec un paramètre de maille de 3,52 Å. Il fond à 1455 °C, ce qui assure une bonne stabilité thermique. Il est ferromagnétique en dessous de la température de Curie (358 °C), propriété parfois exploitée pour la séparation magnétique [10,29].

Les états d'oxydation principaux du nickel sont 0 (forme métallique), +II (le plus courant en chimie de coordination, NiO, NiCl_2 , etc.) et plus rarement +III ou +IV. C'est essentiellement le nickel à l'état Ni^0 (métallique) qui constitue la phase active dans la plupart des catalyseurs Ni/ SiO_2 , bien que dans certains cas les espèces NiO ou Ni^{2+} supportées puissent participer à la réaction [10,32].

I.6.2. Applications catalytiques du nickel

Le nickel est utilisé industriellement dans de très nombreuses réactions catalytiques, parmi lesquelles :

- L'hydrogénation des huiles végétales pour la production de margarine et de matières grasses solides (catalyseur Ni de Sabatier).
- L'hydrogénation des hydrocarbures aromatiques en cyclohexane et dérivés.
- Le reformage à la vapeur du méthane (steam reforming) pour la production d'hydrogène et de gaz de synthèse, sur catalyseur Ni/ Al_2O_3 .
- La méthanation de CO et de CO_2 (réaction de Sabatier) pour la purification du gaz de synthèse ou la production de gaz naturel synthétique.
- Le reformage à sec du méthane ($\text{CO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2$) pour la valorisation conjointe du CO_2 et du méthane.
- La déshydrogénation des paraffines en oléfines.
- De plus en plus, des réactions de chimie fine et de conversion de la biomasse, dont l'estérification.

I.6.3. Avantages et limites du nickel

Comparé aux métaux nobles (Pt, Pd, Rh, Ru), le nickel présente l'avantage majeur d'un coût bien plus faible (environ 100 fois moins cher que le platine au cours actuel) et d'une disponibilité industrielle importante, ce qui justifie son emploi à grande échelle. Le nickel constitue un excellent compromis entre activité catalytique et coût pour de nombreuses réactions, en particulier celles qui ne nécessitent pas la sélectivité exceptionnelle des métaux nobles [10,16].

En revanche, le nickel présente plusieurs limitations :

- Sensibilité à la désactivation par frittage thermique au-dessus de 500-600 °C, ce qui limite les températures opératoires.
- Empoisonnement par les composés soufrés (H_2S , thiols, thiophènes), même à très faibles teneurs (quelques ppm), nécessitant une purification de la charge.
- Sensibilité à l'oxydation à l'air, ce qui complique le stockage et la manipulation après réduction.
- Dans certaines réactions, formation préférentielle de coke, ce qui limite la durée de vie du catalyseur.

La maîtrise de la dispersion du nickel sur le support et la limitation du frittage par addition de promoteurs sont donc des enjeux majeurs lors de la préparation. C'est précisément l'un des intérêts de l'ajout de phosphore dans notre système [11,12].

I.7. Le phosphore comme agent de modification acide de la silice

I.7.1. Rôle de l'acide phosphorique dans l'activation de la silice

L'acide phosphorique H_3PO_4 est couramment utilisé pour modifier la surface de certains supports oxydes, notamment la silice. Dans le cas de la silice, cette modification repose sur l'interaction entre les groupements silanols de surface $Si-OH$ et les espèces phosphatées issues de l'acide phosphorique. Cette interaction peut conduire à la formation de liaisons de type $Si-O-P$, ainsi qu'à l'apparition de groupements phosphates ou $P-OH$ à la surface du support [11,12].

Cette modification permet d'augmenter le caractère acide de la silice, qui est naturellement faiblement acide. Les sites acides formés peuvent jouer un rôle important dans les réactions nécessitant une catalyse acide, comme l'estérification des acides gras libres. Ainsi, dans le

présent travail, le phosphore n'est pas introduit directement comme phase active principale, mais comme agent de modification de la surface de la silice avant le dépôt du nickel.

I.7.2. Effet des espèces phosphatées sur l'acidité de surface

La présence d'espèces phosphatées à la surface de la silice peut améliorer les propriétés acides du support. Les groupements P-OH peuvent agir comme sites acides de Brønsted, capables de céder un proton au réactif, tandis que certaines espèces phosphates peuvent contribuer à la formation de sites acides de Lewis. Ces sites sont particulièrement intéressants pour l'estérification, car ils favorisent l'activation du groupement carbonyle des acides carboxyliques, facilitant ainsi leur réaction avec l'alcool [8,11].

Dans le cas de l'estérification des acides gras libres présents dans une huile usagée, l'acidité de surface du catalyseur constitue un paramètre essentiel. Elle permet d'accélérer la conversion des acides gras libres en esters méthyliques en présence de méthanol. La modification phosphatée de la silice représente donc une étape importante dans la préparation du catalyseur étudié.

I.7.3. Intérêt du support phosphaté P/SiO₂ pour le dépôt du nickel

Le support phosphaté P/SiO₂ présente un double intérêt. D'une part, il apporte des sites acides favorables à la réaction d'estérification. D'autre part, il peut améliorer l'interaction entre le support et les espèces de nickel déposées ultérieurement par imprégnation. Cette interaction peut favoriser une meilleure dispersion du nickel à la surface du support et contribuer à la stabilité du catalyseur après calcination [11,12].

Dans ce travail, la silice est d'abord activée par l'acide phosphorique afin d'obtenir un support phosphaté P/SiO₂. Le nickel est ensuite déposé sur ce support par imprégnation à partir d'un précurseur de nickel, puis le solide obtenu est calciné à différentes températures. Le système obtenu, noté Ni/P-SiO₂, combine ainsi les propriétés acides apportées par les espèces phosphatées et l'effet de la phase à base de nickel déposée sur le support.

Ce type de catalyseur hétérogène présente un intérêt particulier pour l'estérification, car il permet d'éviter les inconvénients des catalyseurs homogènes acides classiques, tels que la corrosion, la difficulté de séparation et la production d'effluents acides. Il s'inscrit donc dans une approche plus propre et plus compatible avec les principes de la chimie verte [8,9].

I.8. Préparation des catalyseurs supportés

La méthode de préparation joue un rôle déterminant dans les propriétés finales d'un catalyseur supporté. Elle influence notamment la dispersion de la phase active, la taille des particules

métalliques, les interactions entre le métal et le support, l'accessibilité des sites actifs ainsi que la stabilité du matériau obtenu. Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour préparer des catalyseurs métalliques supportés, parmi lesquelles l'imprégnation, la coprécipitation, l'échange ionique et la méthode sol-gel [16,17].

I.8.1. Méthode d'imprégnation

L'imprégnation est l'une des méthodes les plus simples et les plus utilisées pour la préparation des catalyseurs supportés. Elle consiste à mettre en contact un support solide poreux avec une solution contenant le précurseur de la phase active. Ce précurseur peut être un sel métallique, tel qu'un nitrate, un chlorure, un acétate ou un sulfate. Après imprégnation, le solide est généralement séché afin d'éliminer le solvant, puis calciné pour décomposer le précurseur et stabiliser les espèces actives à la surface du support [16,17].

Dans le cas des catalyseurs à base de nickel, le nitrate de nickel hexahydraté $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est fréquemment utilisé comme précurseur métallique. Après séchage et calcination, il conduit généralement à la formation d'espèces oxydées du nickel, principalement NiO ou Ni^{2+} , dispersées à la surface du support.

a. Imprégnation à humidité naissante

L'imprégnation à humidité naissante consiste à utiliser un volume de solution égal ou très proche du volume poreux du support. La solution contenant le précurseur métallique pénètre alors dans les pores du matériau par capillarité. Après évaporation du solvant, le précurseur reste déposé à l'intérieur des pores et à la surface du support. Cette méthode présente plusieurs avantages : elle est simple, économique, ne génère que peu d'effluents et permet un bon contrôle de la teneur en phase active. Toutefois, un séchage trop rapide peut provoquer une mauvaise répartition du précurseur et conduire à une distribution non homogène de la phase active [16].

b. Imprégnation en excès

Dans l'imprégnation en excès, le support est mis en contact avec un volume de solution supérieur à son volume poreux. Le précurseur métallique se fixe alors progressivement à la surface du support par adsorption ou par interaction électrostatique. Le surnageant est ensuite éliminé, puis le solide est séché et calciné. Cette méthode peut favoriser une meilleure homogénéité de la phase active, mais le contrôle de la teneur finale en métal est moins direct, car il dépend de l'équilibre d'adsorption entre la solution et la surface du support [17].

Dans le présent travail, la préparation du catalyseur repose sur une imprégnation séquentielle. La silice est d'abord modifiée par l'acide phosphorique H_3PO_4 afin d'obtenir un support phosphaté P/SiO_2 . Cette étape permet d'introduire des espèces phosphatées à la surface de la silice et d'améliorer son caractère acide. Ensuite, le nickel est déposé sur ce support par

imprégnation à partir d'une solution de nitrate de nickel hexahydraté. Le catalyseur obtenu, noté Ni/P-SiO₂, combine ainsi les propriétés acides du support phosphaté et la présence d'espèces de nickel dispersées à sa surface.

I.8.2. Coprécipitation

La coprécipitation consiste à précipiter simultanément, à partir d'une solution contenant les précurseurs du support et de la phase active, des hydroxydes, carbonates ou oxydes mixtes, par ajout d'un agent précipitant tel que NaOH, Na₂CO₃, NH₄OH ou l'urée. Le précipité obtenu est ensuite filtré, lavé, séché puis calciné [17,31].

Cette méthode permet généralement d'obtenir une répartition homogène de la phase active dans le solide et peut conduire à des teneurs métalliques élevées. Cependant, elle est plus complexe à maîtriser que l'imprégnation, car plusieurs paramètres doivent être contrôlés, notamment le pH, la température, la vitesse d'ajout de l'agent précipitant et la durée de vieillissement du précipité. De plus, elle génère des eaux de lavage et des effluents qui doivent être traités [16,17].

I.8.3. Échange ionique

L'échange ionique repose sur la présence de sites chargés à la surface du support. Ces sites peuvent échanger certains ions avec des cations métalliques présents en solution. Cette méthode est particulièrement adaptée aux supports zéolithiques, qui possèdent une capacité d'échange ionique importante. Elle permet souvent d'obtenir une très bonne dispersion de la phase active, mais elle limite généralement la teneur métallique accessible, car celle-ci dépend du nombre de sites échangeables disponibles [17,34].

Dans le cas de la silice, l'échange ionique est moins couramment utilisé que pour les zéolithes, car la capacité d'échange de la silice est plus faible. Toutefois, les groupements silanols de surface peuvent interagir avec certains cations métalliques, ce qui peut contribuer à leur fixation sur le support.

I.8.4. Méthode sol-gel

La méthode sol-gel consiste à former un réseau d'oxyde par hydrolyse et condensation contrôlées d'un précurseur moléculaire, tel que le tétraéthoxysilane TEOS ou le tétraméthoxysilane TMOS. Lorsque le précurseur métallique est introduit au cours de la formation du gel, la phase active peut être incorporée directement dans la matrice du support, ce qui favorise une bonne dispersion [13,14].

Le procédé sol-gel comprend généralement plusieurs étapes : hydrolyse du précurseur, condensation, gélification, vieillissement, séchage et calcination. Cette méthode permet un bon contrôle de la texture du matériau, notamment la surface spécifique, le volume poreux et la

distribution de taille des pores. Cependant, elle reste plus coûteuse et plus longue que l'imprégnation, ce qui limite son utilisation à grande échelle [13,14].

I.8.5. Choix de la méthode utilisée dans ce travail

Dans ce travail, la méthode d'imprégnation a été retenue pour la préparation du catalyseur Ni/P-SiO₂ en raison de sa simplicité, de sa reproductibilité et de son adaptation aux moyens expérimentaux disponibles. Cette méthode permet également de préparer le catalyseur en deux étapes distinctes : d'abord la modification de la silice par l'acide phosphorique afin d'obtenir le support phosphaté P/SiO₂, puis le dépôt du nickel sur ce support par imprégnation humide.

Ce choix permet d'étudier l'intérêt de la phosphatation de la silice dans l'amélioration du caractère acide du support, ainsi que l'effet de la température de calcination sur les propriétés du catalyseur final. Les solides obtenus sont ensuite évalués dans la réaction d'estérification des acides gras libres présents dans une huile végétale usagée.

I.9. Traitements thermiques des catalyseurs supportés

Après l'imprégnation du support par le précurseur métallique, le catalyseur doit subir des traitements thermiques permettant d'éliminer le solvant, de décomposer le précurseur et de stabiliser les espèces actives à la surface du support. Ces traitements influencent fortement les propriétés finales du catalyseur, notamment la dispersion de la phase active, l'interaction métal-support, la texture du matériau et l'accessibilité des sites catalytiques [4,17].

Dans le cas du catalyseur Ni/P-SiO₂ étudié dans ce travail, les principales étapes de traitement sont le séchage et la calcination. La réduction sous hydrogène peut être utilisée dans certains systèmes catalytiques à base de nickel afin de former du nickel métallique Ni⁰, mais elle n'est pas retenue dans le protocole expérimental de ce travail.

I.9.1. Séchage

Le séchage consiste à éliminer le solvant utilisé lors de l'imprégnation, généralement l'eau, par évaporation à température modérée. Cette étape est habituellement réalisée entre 80 et 120 °C pendant plusieurs heures. Elle permet d'obtenir un solide sec dans lequel le précurseur métallique reste déposé à la surface et dans les pores du support [16].

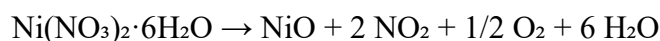
La température et la durée du séchage doivent être contrôlées, car elles influencent la distribution du précurseur dans le matériau. Un séchage trop rapide peut entraîner une migration des espèces dissoutes vers la surface externe des grains, ce qui conduit à une répartition non homogène de la phase active. À l'inverse, un séchage progressif favorise une meilleure dispersion du précurseur dans le réseau poreux du support [16].

Dans le présent travail, le séchage intervient après l'imprégnation de la silice phosphatée P/SiO₂ par la solution de nitrate de nickel. Cette étape permet d'éliminer l'eau résiduelle et de stabiliser provisoirement les espèces de nickel avant la calcination.

I.9.2. Calcination

La calcination est un traitement thermique réalisé généralement sous air, à des températures comprises entre 350 et 600 °C. Elle permet de décomposer le précurseur métallique, d'éliminer les espèces volatiles et de stabiliser les phases formées à la surface du support [4,16].

Dans le cas du nitrate de nickel hexahydraté Ni(NO₃)₂·6H₂O, la calcination conduit principalement à la formation d'espèces oxydées du nickel, notamment NiO ou des espèces Ni²⁺ dispersées à la surface du support. Cette transformation peut être représentée de manière simplifiée par l'équation suivante :

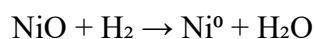


La calcination joue également un rôle important dans l'ancrage des espèces métalliques sur le support. Dans le système Ni/P-SiO₂, les espèces de nickel peuvent interagir avec les groupements silanols de la silice et avec les espèces phosphatées introduites par le traitement à l'acide phosphorique. Ces interactions peuvent influencer la dispersion du nickel, la stabilité du catalyseur et ses propriétés catalytiques en estérification.

La température de calcination doit être soigneusement choisie. Une température trop faible peut conduire à une décomposition incomplète du précurseur, tandis qu'une température trop élevée peut provoquer le frittage des particules, la diminution de la surface spécifique et la modification de la porosité du support [4,16]. C'est pourquoi, dans ce travail, plusieurs températures de calcination sont étudiées afin d'évaluer leur effet sur les performances du catalyseur Ni/P-SiO₂.

I.9.3. Cas particulier de la réduction des catalyseurs métalliques

Dans certains catalyseurs à base de nickel, une étape de réduction sous hydrogène est réalisée après calcination afin de transformer l'oxyde de nickel NiO en nickel métallique Ni⁰ selon la réaction :

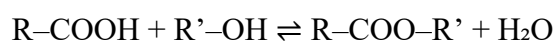


Cette étape est particulièrement importante dans les réactions nécessitant une fonction métallique, comme l'hydrogénation ou le reformage [16,32]. Cependant, dans le cadre du présent travail, le catalyseur est destiné à la réaction d'estérification, qui nécessite principalement des sites acides capables d'activer le groupement carbonyle des acides carboxyliques. Ainsi, le catalyseur préparé est utilisé après séchage et calcination, sans étape de réduction sous hydrogène.

I.10. La catalyse dans la réaction d'estérification

I.10.1. Généralités sur l'estérification

L'estérification est une réaction réversible entre un acide carboxylique $R-COOH$ et un alcool $R'-OH$ conduisant à la formation d'un ester $R-COO-R'$ et d'eau. Le schéma général de cette réaction est le suivant :



Cette réaction nécessite généralement la présence d'un catalyseur acide afin d'atteindre une vitesse suffisante dans des conditions opératoires modérées [6]. Elle est largement utilisée dans l'industrie chimique pour la production de plastifiants, d'arômes, de solvants, de lubrifiants biosourcés et d'esters méthyliques d'acides gras.

Dans le cas des huiles végétales usagées, l'estérification présente un intérêt particulier, car ces huiles peuvent contenir des acides gras libres formés lors des cycles répétés de chauffage et d'oxydation. Ces acides gras libres peuvent être convertis en esters méthyliques en présence de méthanol et d'un catalyseur acide approprié.

I.10.2. Rôle des catalyseurs dans l'estérification

Le mécanisme de l'estérification en catalyse acide repose sur l'activation du groupement carbonyle de l'acide carboxylique. Le catalyseur acide protonne le groupement carbonyle, ce qui rend le carbone plus électrophile et facilite l'attaque nucléophile de l'alcool. Après plusieurs étapes de transfert de proton, une molécule d'eau est éliminée et l'ester est formé [6,8].

Les catalyseurs homogènes acides, tels que l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique ou l'acide para-toluènesulfonique, sont efficaces pour cette réaction. Cependant, leur utilisation présente plusieurs inconvénients, notamment la corrosion des équipements, la difficulté de séparation du catalyseur, la nécessité d'une neutralisation finale et la production d'effluents acides [6,9]. Pour ces raisons, les catalyseurs hétérogènes acides sont de plus en plus étudiés comme alternatives plus propres et plus faciles à récupérer.

I.10.3. Intérêt des catalyseurs hétérogènes

Les catalyseurs hétérogènes présentent plusieurs avantages dans les réactions d'estérification. Ils peuvent être séparés du milieu réactionnel par filtration ou décantation, ce qui facilite leur récupération et leur éventuelle réutilisation. Ils limitent également les problèmes de corrosion et réduisent la formation d'effluents acides par rapport aux catalyseurs homogènes classiques [8,9].

Plusieurs familles de catalyseurs hétérogènes ont été étudiées pour l'estérification, notamment les résines échangeuses d'ions sulfonées, les zéolithes acides, les hétéropolyacides supportés, les oxydes mixtes acides, les phosphates métalliques et les supports modifiés par des espèces acides. Dans ce contexte, les supports phosphatés présentent un intérêt particulier, car les groupements phosphates peuvent introduire des sites acides favorables à la formation des esters.

I.10.4. Intérêt du catalyseur Ni/P-SiO₂ dans l'estérification des acides gras libres

Le catalyseur Ni/P-SiO₂ présente un intérêt particulier pour la réaction d'estérification des acides gras libres présents dans les huiles végétales usagées. Ce système associe les propriétés texturales de la silice, les sites acides apportés par les espèces phosphatées et l'effet des espèces de nickel déposées à la surface du support [58].

La silice joue le rôle de support solide, offrant une surface favorable à la dispersion des espèces actives. Le traitement par l'acide phosphorique permet d'introduire des groupements phosphatés susceptibles de générer des sites acides, favorables à l'activation des fonctions carboxyliques des acides gras libres. Ces sites acides facilitent l'interaction entre les acides gras et le méthanol, ce qui favorise la formation des esters méthyliques [59].

L'introduction du nickel peut contribuer à modifier les propriétés de surface du support phosphaté et à améliorer l'activité catalytique du matériau. L'association entre les espèces nickéliques et les sites acides du support P/SiO₂ peut ainsi créer un effet synergique favorable à la réaction d'estérification [58].

Ainsi, le catalyseur Ni/P-SiO₂ constitue un système hétérogène intéressant pour la valorisation des huiles végétales usagées, car il combine une bonne stabilité du support, une acidité de surface adaptée et une séparation facile du catalyseur après réaction [60].

Conclusion

Ce premier chapitre a permis de présenter les bases bibliographiques nécessaires à la compréhension du travail réalisé. Les notions fondamentales de la catalyse et du catalyseur ont été définies, en mettant l'accent sur l'activité, la sélectivité et la stabilité, qui constituent les principales propriétés recherchées dans un catalyseur. Les différents types de catalyse ont ensuite été abordés, avec une attention particulière portée à la catalyse hétérogène en raison de ses avantages en matière de séparation, de récupération et de réutilisation du catalyseur.

Les catalyseurs hétérogènes supportés ont également été présentés, en décrivant le rôle du support, de la phase active et des espèces modificatrices de surface. Dans le cadre de ce travail, la silice est utilisée comme support, l'acide phosphorique comme agent de modification acide

de surface et le nickel comme phase déposée sur le support phosphaté. La méthode d'imprégnation, retenue pour la préparation du catalyseur Ni/P-SiO₂, a été décrite ainsi que les principaux traitements thermiques nécessaires, notamment le séchage et la calcination.

Enfin, la réaction d'estérification a été présentée en insistant sur son intérêt pour la valorisation des huiles végétales usagées contenant des acides gras libres. L'utilisation d'un catalyseur hétérogène acide tel que Ni/P-SiO₂ apparaît comme une voie intéressante pour convertir ces acides gras libres en esters méthyliques, tout en limitant les inconvénients associés aux catalyseurs homogènes classiques. Le chapitre suivant sera consacré à la description du protocole expérimental adopté pour la préparation du catalyseur et la réalisation des tests catalytiques d'estérification.

CHAPITRE II

Huiles végétales usagées et réaction d'estérification

Introduction

Ce deuxième chapitre présente les notions générales relatives aux huiles végétales usagées et à leur valorisation par estérification. Il aborde d'abord la définition des huiles, leur origine, leur composition chimique ainsi que leurs principales propriétés physico-chimiques.

Une attention particulière est accordée aux huiles usagées, notamment celles issues de la friture, qui peuvent contenir des acides gras libres responsables d'une acidité élevée. Leur rejet dans l'environnement peut provoquer des problèmes de pollution, ce qui rend leur valorisation nécessaire.

Enfin, ce chapitre présente la réaction d'estérification, qui permet de convertir les acides gras libres en esters en présence d'un alcool et d'un catalyseur acide. Cette partie permet d'introduire l'intérêt du catalyseur Ni/P-SiO₂ préparé dans ce travail pour l'estérification d'une huile végétale usagée [35,36].

II.1. Généralités sur les huiles

II.1.1. Définition et origine

Les huiles sont des substances grasses, liquides à température ambiante, constituées principalement de triglycérides — esters formés à partir du glycérol et de trois acides gras. Elles se distinguent des graisses, qui sont solides à température ambiante, par leur composition en acides gras (les huiles contiennent généralement une plus grande proportion d'acides gras insaturés) et leur point de fusion. On classe les huiles selon leur origine en trois grandes catégories : huiles végétales (issues de plantes oléagineuses), huiles animales (issues de tissus animaux) et huiles minérales (issues du raffinage du pétrole). Pour la production de biodiesel, ce sont essentiellement les huiles végétales et, dans une moindre mesure, les graisses animales qui sont utilisées comme matières premières [35,36].

a. Huiles végétales

Les huiles végétales sont produites par extraction à partir de graines oléagineuses (colza, tournesol, soja, arachide, coton), de fruits (olive, palme) ou d'autres organes des plantes. Elles sont obtenues soit par pression mécanique à froid ou à chaud, soit par extraction au solvant (hexane), soit par une combinaison des deux procédés. Les principales huiles végétales

produites mondialement sont, par ordre d'importance, l'huile de palme, l'huile de soja, l'huile de colza, l'huile de tournesol et l'huile d'olive [36].

Leur composition en acides gras varie sensiblement selon l'espèce végétale, le climat de culture et les pratiques agricoles, ce qui influence directement leurs propriétés physico-chimiques et leur aptitude à diverses transformations. Les huiles végétales sont largement utilisées dans l'alimentation humaine, mais aussi dans l'industrie cosmétique, pharmaceutique et chimique, ainsi que comme matières premières pour la production de biodiesel. Les huiles usagées issues de la friture domestique ou industrielle, qui constituent la matière première de notre étude expérimentale, appartiennent essentiellement à cette catégorie [35,36].

b. Huiles animales

Les huiles animales sont obtenues à partir des tissus adipeux ou des organes d'animaux terrestres ou aquatiques. On distingue principalement les graisses animales terrestres (suif de bœuf, saindoux de porc, graisse de volaille) qui sont solides à température ambiante en raison de leur forte teneur en acides gras saturés, et les huiles de poissons (huile de hareng, de sardine, de foie de morue) qui sont liquides et riches en acides gras polyinsaturés de la famille des oméga-3 [35].

Leur composition est dominée par les acides palmitique (C16:0), stéarique (C18:0) et oléique (C18:1), ce qui leur confère un point de fusion relativement élevé. Les huiles animales trouvent diverses applications dans l'alimentation, la fabrication des savons, des bougies et des lubrifiants. Pour la production de biodiesel, elles présentent l'avantage d'être disponibles à faible coût en tant que sous-produits des industries agro-alimentaires (équarrissage, abattoirs), mais leur richesse en acides gras saturés peut entraîner des problèmes de fluidité à basse température dans les biocarburants obtenus [35,36].

II.1.2. Composition chimique des huiles

Les huiles végétales et animales sont des mélanges complexes dont les triglycérides constituent généralement plus de 95 % de la masse totale. Un triglycéride est une molécule formée par estérification d'un glycérol (propan-1,2,3-triol) avec trois molécules d'acides gras. Sa structure générale [35] peut être représentée comme suit :



où R_1 , R_2 et R_3 désignent les chaînes hydrocarbonées des acides gras, qui peuvent être identiques (triglycéride simple) ou différentes (triglycéride mixte). Dans la nature, les triglycérides mixtes sont largement prédominants [35].

Les acides gras présents dans les huiles peuvent être saturés (sans double liaison $C=C$), monoinsaturés (une double liaison) ou polyinsaturés (plusieurs doubles liaisons). Les principaux acides gras rencontrés dans les huiles alimentaires [35,36] sont :

- L'acide palmitique ($C_{16}:0$, saturé), abondant dans l'huile de palme et les graisses animales.
- L'acide stéarique ($C_{18}:0$, saturé), présent dans les graisses animales et certaines huiles tropicales.
- L'acide oléique ($C_{18}:1$, monoinsaturé), majoritaire dans l'huile d'olive et l'huile de colza.
- L'acide linoléique ($C_{18}:2$, polyinsaturé), majoritaire dans l'huile de tournesol et l'huile de soja.
- L'acide linolénique ($C_{18}:3$, polyinsaturé), présent en quantité notable dans l'huile de lin et l'huile de colza.

À côté des triglycérides, les huiles contiennent également de petites quantités de composés mineurs : phospholipides, stérols, tocophérols (vitamine E), caroténoïdes, cires, et acides gras libres (AGL ou « free fatty acids », FFA). La teneur en acides gras libres est particulièrement importante. Pour la valorisation des huiles usagées par estérification, la teneur en acides gras libres est un paramètre important, car elle permet d'évaluer l'acidité de l'huile et l'efficacité du traitement catalytique. [37,38].

II.1.3. Classification des huiles

Selon leur composition en acides gras et leur degré d'insaturation, les huiles végétales sont classées en trois catégories :

- Les huiles siccatives, riches en acides gras polyinsaturés (indice d'iode > 130), comme l'huile de lin. Elles sèchent à l'air en formant un film solide, ce qui les rend utiles dans les peintures et les vernis [36].
- Les huiles semi-siccatives (indice d'iode entre 100 et 130), comme l'huile de tournesol, de soja ou de coton. Elles polymérisent partiellement à l'air.

- Les huiles non siccatives (indice d'iode < 100), comme l'huile d'olive, d'arachide ou de colza. Elles ne polymérisent pas à l'air.

Pour la production de biodiesel, les huiles non siccatives ou semi-siccatives sont préférées car elles donnent des esters méthyliques plus stables à l'oxydation. Les huiles très insaturées (siccatives) tendent à former des dépôts dans les moteurs en raison de leur tendance à la polymérisation [35,39].

II.1.4. Propriétés physico-chimiques

Les huiles sont caractérisées par plusieurs paramètres physico-chimiques qui permettent d'évaluer leur qualité, leur état de conservation et leur aptitude à diverses transformations :

a. Densité

La densité (ou masse volumique) d'une huile désigne sa masse par unité de volume, exprimée en g/cm^3 ou kg/m^3 . Elle est généralement mesurée à $20\text{ }^\circ\text{C}$ à l'aide d'un densimètre, d'un pycnomètre ou d'un densimètre à oscillation. Pour les huiles végétales courantes, la densité à $20\text{ }^\circ\text{C}$ est comprise entre $0,89$ et $0,94\text{ g/cm}^3$, soit légèrement inférieure à celle de l'eau ($1,00\text{ g/cm}^3$), ce qui permet leur séparation par décantation lors des opérations de lavage [36,37].

La densité d'une huile diminue légèrement lorsque la température augmente et lorsque le degré d'insaturation s'élève. Elle constitue un paramètre de contrôle qualité, car une valeur anormalement élevée peut indiquer une oxydation avancée, la présence d'impuretés ou un mélange frauduleux. Pour le biodiesel obtenu après transestérification, la densité doit être conforme aux spécifications de la norme EN 14214 ($0,86\text{--}0,90\text{ g/cm}^3$ à $15\text{ }^\circ\text{C}$) [40,41].

b. Viscosité

La viscosité d'une huile traduit sa résistance à l'écoulement et résulte des forces de frottement internes entre ses molécules. On distingue la viscosité dynamique (η , exprimée en $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ou $\text{mPa}\cdot\text{s}$) et la viscosité cinématique ($\nu = \eta/\rho$, exprimée en mm^2/s ou cSt), cette dernière étant la plus couramment utilisée pour caractériser les huiles et les carburants. La viscosité est généralement mesurée à l'aide d'un viscosimètre capillaire (Ostwald, Ubbelohde) ou d'un viscosimètre rotatif [40].

Les huiles végétales présentent une viscosité élevée, généralement comprise entre 30 et $50\text{ mPa}\cdot\text{s}$ à $20\text{ }^\circ\text{C}$, soit environ 50 fois celle de l'eau. Cette viscosité diminue rapidement avec la température et augmente avec la longueur des chaînes carbonées des acides gras et avec leur

degré de saturation. La forte viscosité des huiles constitue le principal obstacle à leur utilisation directe comme carburants dans les moteurs Diesel : elle nuit à la pulvérisation du carburant dans la chambre de combustion, entraîne une combustion incomplète et provoque la formation de dépôts dans les injecteurs et sur les pistons. La transestérification permet précisément de réduire cette viscosité d'un facteur 8 à 10 en transformant les triglycérides en esters méthyliques, dont la viscosité (3–5 mm²/s à 40 °C) devient compatible avec les spécifications du carburant Diesel [40,41].

c. Indices chimiques de qualité

Les huiles sont également caractérisées par plusieurs indices chimiques permettant d'évaluer leur qualité, leur état de dégradation et leur aptitude à une transformation ultérieure.

L'indice d'acide, exprimé en mg de KOH par gramme d'huile, permet d'estimer la teneur en acides gras libres. Il est généralement faible dans une huile fraîche, mais peut augmenter dans les huiles usagées en raison des phénomènes d'hydrolyse et d'oxydation au cours des cycles de chauffage [37].

L'indice de saponification, exprimé en mg de KOH par gramme d'huile, correspond à la quantité de potasse nécessaire pour saponifier les triglycérides présents dans l'huile. Il donne une indication sur la masse moléculaire moyenne des acides gras constituant l'huile.

L'indice d'iode, exprimé en grammes d'iode pour 100 g d'huile, renseigne sur le degré d'insaturation des chaînes carbonées. Plus cet indice est élevé, plus l'huile contient d'acides gras insaturés.

Enfin, l'indice de peroxyde permet d'évaluer le degré d'oxydation de l'huile et donc son état de conservation. Ces différents paramètres sont importants pour caractériser une huile végétale usagée et suivre l'efficacité de son traitement par estérification [35,37].

II.2. Les huiles usagées

II.2.1. Définition et sources

Les huiles usagées, appelées également *waste cooking oils* (WCO), sont des huiles alimentaires ayant été utilisées pour la cuisson ou la friture et qui ne sont plus adaptées à un usage alimentaire [42,43]. Elles proviennent principalement des ménages, des restaurants, des cantines, des fast-foods et de certaines industries agroalimentaires. Les huiles issues de la friture représentent une source importante de déchets lipidiques, dont la collecte et la valorisation présentent un intérêt environnemental et économique.

II.2.2. Modifications des huiles lors de l'utilisation

Au cours de leur utilisation à haute température, généralement entre 160 et 200 °C, les huiles subissent plusieurs transformations chimiques qui modifient leur composition et leurs propriétés [37]. L'hydrolyse des triglycérides conduit à la formation d'acides gras libres, ce qui augmente l'indice d'acide. L'oxydation des chaînes insaturées favorise la formation d'hydroperoxydes, d'aldéhydes, de cétones et d'acides à courte chaîne. La polymérisation entraîne la formation de composés de masse moléculaire élevée, responsables de l'augmentation de la viscosité. D'autres phénomènes, tels que l'isomérisation et la cyclisation, peuvent également se produire lors des chauffages répétés.

Ces transformations expliquent la dégradation progressive des huiles de friture et leur perte de qualité. Elles entraînent notamment une augmentation de l'acidité, de la viscosité, de la teneur en eau et des composés polaires. Les huiles usagées peuvent également contenir des particules solides, des résidus alimentaires et des impuretés qui doivent être éliminés avant toute transformation chimique [37,38,44].

II.2.3. Impact environnemental

Le rejet des huiles usagées dans l'environnement pose plusieurs problèmes. Lorsqu'elles sont déversées dans les eaux, elles forment un film à la surface qui limite les échanges gazeux et perturbe la vie aquatique. Dans les réseaux d'assainissement, elles peuvent se solidifier et provoquer le colmatage des canalisations. Lorsqu'elles sont rejetées dans le sol, elles peuvent s'accumuler dans les couches superficielles et perturber l'équilibre des écosystèmes [42].

Ainsi, la collecte et la valorisation des huiles usagées constituent une solution importante pour limiter leur impact environnemental. Leur transformation en produits à valeur ajoutée s'inscrit dans une démarche d'économie circulaire.

II.2.4. Intérêt des huiles usagées comme matière première

Les huiles usagées présentent un intérêt particulier comme matière première pour les procédés de valorisation. Contrairement aux huiles végétales fraîches, elles ne concurrencent pas directement l'alimentation humaine et sont généralement disponibles à faible coût [39]. De plus, leur conversion permet de réduire les problèmes liés à leur rejet dans l'environnement.

Dans le cadre de ce travail, l'intérêt des huiles usagées réside principalement dans leur teneur en acides gras libres. Ces derniers peuvent être convertis en esters méthyliques par réaction

d'estérification en présence de méthanol et d'un catalyseur acide. Cette approche permet donc de valoriser un déchet huileux tout en évaluant l'efficacité du catalyseur hétérogène préparé.

II.3. Prétraitement des huiles usagées

Avant la réaction d'estérification, les huiles usagées doivent subir un prétraitement afin d'éliminer les impuretés susceptibles de perturber la réaction ou de désactiver le catalyseur.

II.3.1. Filtration

La filtration permet d'éliminer les particules solides présentes dans l'huile, telles que les résidus alimentaires et les particules brûlées. Elle peut être réalisée à l'aide d'un papier filtre, d'un tamis ou par centrifugation.

II.3.2. Décantation

La décantation permet de séparer les phases éventuellement présentes dans l'huile, notamment l'eau libre et les impuretés lourdes. Cette étape peut être facilitée par un repos prolongé ou par un chauffage modéré.

II.3.3. Déshydratation

La déshydratation vise à éliminer l'eau contenue dans l'huile. Cette étape est importante, car la présence d'eau peut limiter l'efficacité de l'estérification et favoriser l'hydrolyse des esters formés. Elle peut être réalisée par chauffage modéré ou par adsorption sur un matériau déshydratant.

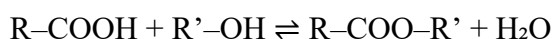
II.3.4. Désacidification par estérification

La désacidification consiste à réduire la teneur en acides gras libres de l'huile. Elle peut être réalisée par neutralisation chimique, mais cette méthode entraîne la formation de savons. Une alternative plus intéressante consiste à convertir les acides gras libres en esters par estérification acide, ce qui permet de réduire l'indice d'acide tout en valorisant la fraction acide de l'huile [38,47].

II.4. Réaction d'estérification

II.4.1. Définition

L'estérification est une réaction chimique entre un acide carboxylique et un alcool conduisant à la formation d'un ester et d'eau. Elle peut être représentée par l'équation générale suivante :



Dans le cas des huiles usagées, cette réaction concerne principalement les acides gras libres présents dans l'huile, qui peuvent réagir avec le méthanol pour former des esters méthyliques.

II.4.2. Types d'estérification

L'estérification de Fischer est la forme la plus classique. Elle correspond à la réaction directe entre un acide carboxylique et un alcool en présence d'un catalyseur acide. Cette réaction est réversible ; pour favoriser la formation de l'ester, on utilise généralement un excès d'alcool ou on élimine l'eau formée au cours de la réaction [45,47].

Il existe également d'autres voies, comme l'estérification par activation de l'acide ou l'estérification enzymatique. La transestérification, quant à elle, correspond à une réaction entre un ester et un alcool ; elle est différente de l'estérification directe et concerne surtout la transformation des triglycérides en esters.

II.4.3. Mécanisme réactionnel

En catalyse acide, l'estérification commence par l'activation du groupement carbonyle de l'acide carboxylique. Le catalyseur acide protonne le carbonyle, ce qui rend le carbone plus électrophile et facilite l'attaque nucléophile de l'alcool. Il se forme ensuite un intermédiaire réactionnel, suivi de transferts de protons, de l'élimination d'une molécule d'eau et de la formation de l'ester final [47].

Dans le cas d'un catalyseur hétérogène acide, les sites acides de Brønsted et/ou de Lewis présents à la surface du solide peuvent assurer cette activation. Pour le catalyseur Ni/P-SiO₂, les espèces phosphatées introduites sur la silice peuvent contribuer à l'acidité de surface, tandis que les espèces de nickel déposées peuvent modifier les propriétés superficielles du matériau [49,50].

II.4.4. Aspects thermodynamiques

L'estérification est une réaction réversible et limitée par l'équilibre. Pour augmenter la conversion vers l'ester, il est nécessaire de déplacer cet équilibre vers les produits. Cela peut être réalisé par l'utilisation d'un excès d'alcool, généralement le méthanol, ou par l'élimination de l'eau formée au cours de la réaction [45,47].

La température influence principalement la vitesse de réaction. Une augmentation de la température permet généralement d'accélérer la réaction, mais elle doit rester compatible avec la stabilité du catalyseur et avec le point d'ébullition de l'alcool utilisé.

II.4.5. Aspects cinétiques

La cinétique de l'estérification dépend de la nature du catalyseur, de l'acidité de surface, de la température, du rapport alcool/acide, de la teneur en eau et de l'agitation. En catalyse hétérogène, la réaction dépend également de l'adsorption des réactifs sur les sites actifs et de leur diffusion dans les pores du catalyseur [52,53].

Dans le cas des huiles usagées, la présence d'eau, d'impuretés et de longues chaînes carbonées peut ralentir la réaction ou limiter l'accès des molécules aux sites actifs. Un prétraitement de l'huile et un bon choix des conditions opératoires sont donc nécessaires pour améliorer l'efficacité de l'estérification [38,44].

II.4.6. Paramètres opératoires

Les principaux paramètres influençant l'estérification sont la température, le rapport molaire alcool/acide, la masse de catalyseur, le temps de réaction, l'agitation et la teneur en eau initiale. La température doit être suffisante pour assurer une bonne vitesse de réaction, tout en évitant l'évaporation excessive du méthanol. Le rapport alcool/acide est généralement choisi en excès afin de déplacer l'équilibre vers la formation de l'ester.

La quantité de catalyseur influence directement le nombre de sites actifs disponibles. Une masse trop faible peut limiter la conversion, tandis qu'une quantité trop élevée peut entraîner des problèmes de mélange ou de séparation. Enfin, l'agitation améliore le contact entre l'huile, le méthanol et le catalyseur, ce qui est particulièrement important dans les systèmes hétérogènes [45,50].

II.5. Catalyseurs utilisés en estérification

II.5.1. Catalyseurs homogènes

Historiquement, l'estérification a été réalisée en présence de catalyseurs homogènes acides comme l'acide sulfurique (H_2SO_4), l'acide chlorhydrique (HCl) ou l'acide para-toluènesulfonique (PTSA). Si ces catalyseurs sont efficaces et bon marché, leur usage présente plusieurs inconvénients majeurs [6,9] : corrosion sévère des équipements (nécessitant des matériaux résistants coûteux), formation de sous-produits par réactions secondaires (oxydation, déshydratation, sulfonation), difficulté de séparation du catalyseur des produits, neutralisation finale qui génère des sels à éliminer, et impact environnemental négatif. Pour ces raisons, la recherche s'oriente depuis plusieurs décennies vers des catalyseurs hétérogènes [6,9].

II.5.2. Catalyseurs hétérogènes

De nombreux catalyseurs hétérogènes ont été testés pour l'estérification :

Les résines échangeuses d'ions sulfonées (Amberlyst-15, Nafion), très acides mais limitées en température (< 130 °C).

Les zéolithes acides (HY, HZSM-5, H β), efficaces mais sensibles à l'eau formée.

Les hétéropolyacides supportés (acide phosphotungstique, phosphomolybdique sur silice ou zéolithes), très acides et stables thermiquement.

Les oxydes mixtes acides (sulfates de zircon $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, phosphates métalliques).

Les argiles modifiées (argiles pontées, montmorillonite acidifiée).

Plus récemment, des catalyseurs métalliques supportés modifiés par des éléments générant une acidité de surface, comme le système P-Ni/SiO₂ étudié dans le présent travail [8,9].

II.5.3. Intérêt du catalyseur Ni/P-SiO₂

Dans le cadre de cette étude, le catalyseur Ni/P-SiO₂ présente plusieurs avantages susceptibles de favoriser la réaction d'estérification. La silice constitue un support stable possédant une surface spécifique élevée permettant une bonne dispersion des espèces déposées. Le traitement préalable par l'acide phosphorique introduit des groupements phosphatés à la surface du support, susceptibles de générer des sites acides de Brønsted et de Lewis favorables à l'activation des acides carboxyliques [6,8,9].

Le nickel est ensuite déposé sur le support phosphaté par imprégnation. La présence des espèces de nickel peut modifier les propriétés de surface du matériau et contribuer à la stabilité du catalyseur après calcination. L'association entre la silice phosphatée et les espèces de nickel conduit ainsi à un matériau hétérogène susceptible de présenter une activité intéressante pour l'estérification des acides gras libres.

Le choix de ce système repose également sur le coût modéré du nickel, la simplicité de préparation par imprégnation et la possibilité de récupération et de réutilisation du catalyseur après réaction. L'étude expérimentale portera principalement sur l'effet de la température de calcination et des conditions opératoires sur les performances du catalyseur en estérification.

II.6. Relation avec notre étude expérimentale

Les éléments bibliographiques présentés dans ce chapitre constituent le fondement scientifique du présent travail. L'étude expérimentale vise à préparer un catalyseur

hétérogène Ni/P-SiO₂ et à évaluer son activité dans la réaction d'estérification d'une huile végétale usagée.

Le choix de cette matière première repose sur sa disponibilité, son faible coût et sa teneur relativement élevée en acides gras libres, qui en fait un substrat particulièrement adapté à l'étude de l'estérification. La conversion de ces acides gras libres en esters permet de réduire l'acidité de l'huile tout en valorisant ce déchet organique.

Les performances du catalyseur seront évaluées à travers l'influence des paramètres opératoires, notamment la température de réaction, la quantité de catalyseur, le rapport méthanol/huile et le temps de réaction. L'efficacité du traitement sera appréciée principalement par le suivi de l'indice d'acide et du taux de conversion des acides gras libres.

Conclusion

Ce chapitre a présenté les principales caractéristiques des huiles végétales usagées ainsi que les transformations qu'elles subissent au cours de leur utilisation. Les impacts environnementaux liés à leur rejet et les possibilités de valorisation ont également été abordés.

La réaction d'estérification a ensuite été étudiée à travers son mécanisme, ses aspects thermodynamiques et cinétiques, ainsi que les principaux paramètres influençant son déroulement. L'intérêt des catalyseurs hétérogènes pour cette réaction a été mis en évidence, en particulier celui du système Ni/P-SiO₂ étudié dans ce travail.

L'ensemble de ces éléments justifie le choix de l'estérification comme voie de valorisation des huiles usagées et constitue la base scientifique de l'étude expérimentale présentée dans le chapitre suivant.

CHAPITRE III

Matériels et méthodes

Introduction

Ce chapitre est consacré à la description du protocole expérimental mis en œuvre pour la préparation du catalyseur Ni/P-SiO₂ et son application à la réaction d'estérification d'une huile végétale usagée.

Le travail expérimental se compose de trois parties principales. La première partie concerne la préparation du support phosphaté P/SiO₂ à partir d'un gel de silice commercial, préalablement traité puis imprégné par l'acide phosphorique H₃PO₄. La deuxième partie décrit le dépôt du nickel sur ce support phosphaté par imprégnation, suivi d'un séchage et d'une calcination à différentes températures afin d'obtenir les catalyseurs finaux. Enfin, la troisième partie présente le test catalytique de ces solides dans la réaction d'estérification de l'huile usagée, ainsi que les étapes de récupération du produit estérifié.

Chaque étape expérimentale est accompagnée des matériels utilisés, des produits chimiques employés, ainsi que des conditions opératoires retenues.

III.1. Préparation du support phosphaté P/SiO₂

Le support phosphaté P/SiO₂ est préparé à partir d'un gel de silice commercial, qui subit d'abord un traitement préliminaire avant d'être imprégné par l'acide phosphorique H₃PO₄, puis calciné. L'objectif de cette préparation est d'obtenir un support solide modifié par des espèces phosphatées, susceptibles d'améliorer le caractère acide de la surface de la silice.

Ce support phosphaté constitue ensuite la matrice destinée au dépôt du nickel pour la préparation du catalyseur Ni/P-SiO₂. Le protocole adopté comporte plusieurs étapes successives : rinçage à l'eau distillée, désorption au méthanol, séchage, broyage, caractérisation physico-chimique, imprégnation par l'acide phosphorique et calcination.

Avant de décrire ces différentes étapes, le tableau III.1 récapitule les matériels de laboratoire utilisés pour la préparation du support phosphaté P/SiO₂, tandis que le tableau III.2 présente les produits chimiques mis en œuvre.

Tableau III.1 : Matériels de laboratoire utilisés pour la préparation du support phosphaté P/SiO_2 .

N°	Matériel	Caractéristiques / Usage
1	Bécher en verre	250 mL et 500 mL — contenant pour le rinçage et la désorption
2	Agitateur magnétique	À vitesse réglable — homogénéisation des suspensions
3	Barreau magnétique	Longueur 3 cm, recouvert PTFE
4	Boîte de Pétri	En verre, 10 cm — séchage du gel
5	Étuve	Réglée à 110–120 °C — séchage du support
6	Mixeur (broyeur)	Broyeur de laboratoire — obtention de poudre fine
7	pH-mètre	Électrode combinée — mesure du pH de surface
8	Éprouvette graduée	50 mL — mesure de la densité apparente
9	Creuset en porcelaine	Pour la calcination et la mesure des cendres
10	Dessiccateur	Avec gel de silice — refroidissement à l'abri de l'humidité
11	Four à moufle	Jusqu'à 1 100 °C — calcination du support
12	Balance analytique	Précision $\pm 0,001$ g — pesées de précision
13	Spatule en inox	Manipulation des poudres
14	Pipette graduée	Volume variable — dosage de la solution d'imprégnation
15	Verre de montre	Couvrir les béchers et limiter l'évaporation

Tableau III.2 : Produits chimiques utilisés pour la préparation du support phosphaté P/SiO₂.

N°	Produit chimique	Formule	Pureté / État	Rôle
1	Gel de silice	SiO ₂	Commercial, qualité analytique	Support de base
2	Eau distillée	H ₂ O	—	Solvant et milieu de rinçage
3	Méthanol	CH ₃ OH	≥ 99 %	Solvant de désorption
4	Acide phosphorique	H ₃ PO ₄	85 % en masse	Précurseur du phosphore et générateur de sites acides

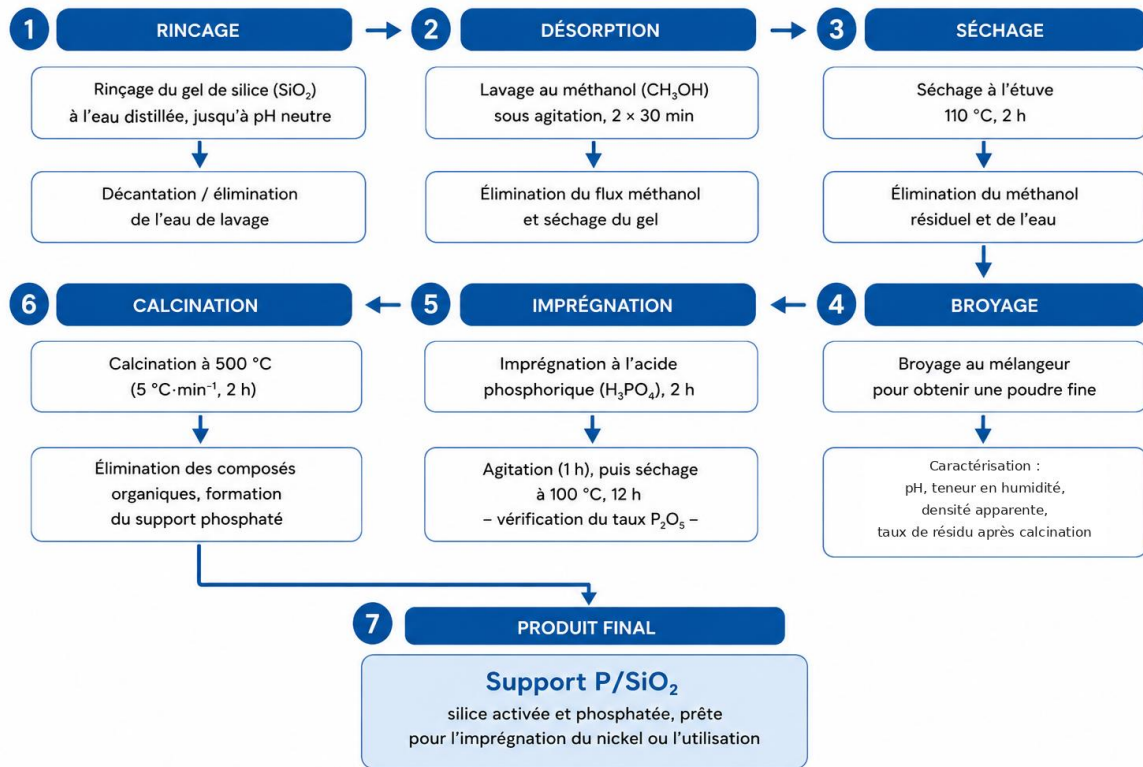


Figure III.1 : Schéma illustré du procédé de synthèse du support phosphaté P/SiO₂.

III.1.1. Rinçage à l'eau distillée

Une quantité connue de gel de silice est versée dans un bécher. De l'eau distillée est ajoutée dans un volume correspondant au double du volume de gel de silice présent dans le bécher.

L'ensemble est placé sur un agitateur magnétique et laissé sous agitation pendant une durée de dix minutes. À l'issue de ces dix minutes, l'eau distillée est retirée puis remplacée par une nouvelle quantité d'eau distillée. Cette opération de rinçage est répétée trois fois consécutivement, en respectant à chaque fois la même procédure. L'objectif de cette étape est d'éliminer les impuretés solubles et les particules fines initialement présentes à la surface du gel de silice.

III.1.2. Traitement au méthanol

Après le rinçage à l'eau distillée, le gel de silice est remplacé dans un bécher, puis mis en contact avec du méthanol (CH_3OH). L'ensemble est maintenu sous agitation magnétique pendant 20 minutes. Cette étape permet d'éliminer les impuretés organiques éventuellement adsorbées à la surface du gel de silice et de faciliter l'élimination de l'eau résiduelle présente dans les pores du matériau. Grâce à sa volatilité, le méthanol favorise également le séchage ultérieur du support.

III.1.3. Séchage

Après avoir versé la solution de méthanol sur le gel de silice et procédé à l'agitation pendant vingt minutes, le gel de silice est récupéré et transféré délicatement dans une boîte de Pétri, en veillant à ce qu'il soit étalé uniformément sur le fond. La boîte de Pétri contenant le gel de silice est ensuite placée dans une étuve préalablement chauffée à 120 °C. Le gel de silice est laissé sécher à cette température pendant une durée de deux heures complètes. Cette étape permet d'éliminer le méthanol résiduel ainsi que l'eau adsorbée, libérant ainsi les groupements silanols (Si-OH) de surface qui pourront réagir avec l'acide phosphorique lors de l'étape d'imprégnation.

III.1.4. Broyage

Après avoir retiré la boîte de Pétri de l'étuve à l'issue des deux heures de séchage à 120 °C, le gel de silice est laissé refroidir à température ambiante. Il est ensuite broyé à l'aide d'un mixeur jusqu'à l'obtention d'une poudre fine et homogène. Sur cette poudre, plusieurs paramètres physico-chimiques essentiels sont mesurés : le pH de surface, la teneur en humidité résiduelle, la densité apparente, ainsi que le taux de résidu après calcination.



Figure III.2 : Aspect visuel de la poudre fine et homogène de gel de silice activé obtenue après séchage et broyage.

III.1.5. Caractérisation du catalyseur

III.1.5.1. Caractérisation infrarouge

Les analyses par spectroscopie infrarouge ont été effectuées au laboratoire de recherche de l'université Ferhat-Abbas Sétif-1, à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR de marque Shimadzu (modèle IRSpirit) couplé à un accessoire ATR à réflexion unique (QATR-S). Cette configuration autorise l'enregistrement direct des spectres d'échantillons solides, liquides ou pulvérulents, sans étape de préparation préalable. Les acquisitions ont été réalisées dans le domaine du moyen infrarouge ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) afin d'identifier les bandes de vibration caractéristiques des groupements fonctionnels présents à la surface du support P/SiO₂ et du catalyseur Ni/P-SiO₂.



Figure III.3 : Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) Shimadzu IR Spirit équipé de l'accessoire ATR, utilisé pour la caractérisation infrarouge des échantillons.

III.1.5.2. Caractérisation physico-chimique

III.1.5.2.1. Détermination du pH

La mesure du pH du support permet de caractériser la nature acido-basique de la surface du solide en suspension dans l'eau. Ce paramètre influence le comportement du support lors de sa mise en contact avec la solution réactionnelle, notamment en termes d'interactions de surface et de stabilité des espèces adsorbées.

a. Mode opératoire

Dans 100 mL d'eau distillée, on introduit 1 g du support solide. Après agitation, le mélange est laissé au repos pendant 24 heures, puis le pH de la solution surnageante est mesuré à température ambiante à l'aide d'un pH-mètre.



Figure III.4 : Mise en suspension de 1 g de support phosphaté dans 100 mL d'eau distillée pour la détermination du pH de surface.

III.1.5.2.2 Détermination de la teneur en humidité

La teneur en humidité (H) correspond à la fraction massique d'eau résiduelle présente dans le support après séchage. Sa détermination est réalisée selon la norme ASTM D2867-99 relative à la mesure de l'humidité dans les charbons actifs et adsorbants.

a. Mode opératoire

Une masse de 5 g d'échantillon est placée dans un creuset préalablement taré. Le creuset contenant l'échantillon est introduit dans une étuve réglée à 110 °C pendant 6 heures. Après refroidissement dans un dessiccateur, le creuset est pesé à nouveau. La teneur en humidité est calculée par la relation suivante :

$$H (\%) = (m_1 - m_2) / m_1 \times 100 \quad (\text{III.1})$$

Avec :

- m_1 : masse du creuset rempli avant séchage (g) ;
- m_2 : masse du creuset rempli après séchage (g).

Tableau III.3 : Résultats de la mesure de la teneur en humidité du support P/SiO₂.

Paramètre	Valeur mesurée
m_1 (g)	5,000
m_2 (g)	4,938

III.1.5.2.3 Détermination de la densité apparente

La densité apparente (DA) correspond à la masse d'un volume donné de poudre, incluant à la fois le volume des particules solides et celui des espaces interparticulaires. Elle constitue une grandeur importante pour le dimensionnement du lit catalytique et pour le calcul des charges réactionnelles.

a. Mode opératoire

L'opération consiste à utiliser une éprouvette graduée de 50 mL, préalablement pesée à vide. L'éprouvette est ensuite remplie avec la poudre de support jusqu'au trait de jauge de 50 mL, puis pesée de nouveau. La densité apparente est calculée par la relation suivante :

$$DA = (P_1 - P_0) / 50 \quad (III.2)$$

avec :

- DA : densité apparente (g/mL) ;
- P_0 : masse de l'éprouvette vide (g) ;
- P_1 : masse de l'éprouvette remplie de poudre (g).



Figure III.5 : Pesée de l'éprouvette vide (P_0 = 36,645 g).

Figure III.6 : Pesée de l'éprouvette remplie de poudre (P_1 = 77,645 g).

Tableau III.4 : Résultats de la mesure de la densité apparente du support P/SiO₂.

Paramètre	Valeur mesurée
P_1 (g)	77,645
P_0 (g)	36,646

III.1.5.2.4 Détermination du taux de résidu après calcination

Le taux de résidu après calcination, parfois appelé taux de cendre, correspond à la fraction massique de matière non volatile restant après combustion complète d'un échantillon à haute température. Il s'exprime en pourcentage de la masse initiale et permet d'estimer la teneur en matière minérale stable du support.

a. Mode opératoire

Une masse connue d'échantillon est placée dans un creuset préalablement taré, puis calcinée dans un four à moufle à une température comprise entre 550 et 600 °C, jusqu'à élimination totale de la matière organique. Après refroidissement dans un dessiccateur, le résidu est pesé. Le taux de résidu est calculé par la relation suivante :

$$Tc (\%) = (P_2 / P_3) \times 100 \quad (\text{III.3})$$

Avec :

- Tc : taux de cendre (%) ;
- P_2 : masse après calcination (g) ;
- P_3 : masse avant calcination (g).



Figure III.7 : Pesée de l'échantillon avant calcination ($P_3 = 85,613$ g).



Figure III.8 : Pesée du résidu après calcination ($P_2 = 74,074$ g).

III.1.6. Imprégnation à l'acide phosphorique

La poudre de gel de silice obtenue à l'étape précédente est imprégnée par une solution d'acide phosphorique. Une masse de 35 g de poudre est placée dans un bécher de capacité adaptée. À l'aide d'une pipette graduée, 5,6 g d'acide phosphorique (H_3PO_4) sont ajoutés précisément, ce qui correspond à un rapport massique d'environ 16 % de H_3PO_4 par rapport au support. Le mélange est maintenu sous agitation magnétique pendant 30 minutes, jusqu'à obtention d'une pâte homogène. Cette pâte est ensuite placée à l'étuve pendant 2 heures à 110 °C : cette étape est appelée *préséchage*. Après ce préséchage, la pâte est laissée reposer pendant 12 heures supplémentaires dans les mêmes conditions ; cette dernière étape constitue le *séchage* proprement dit. Au cours de ces traitements thermiques, l'acide phosphorique se fixe à la surface du gel de silice par interaction avec les groupements silanols, conduisant à la formation de liaisons Si–O–P qui constitueront les sites acides du support final.

III.1.7. Calcination

Après les 12 heures de séchage à 110 °C, le matériau imprégné est introduit dans un four à moufle pour subir l'étape de calcination. Cette opération est conduite dans des conditions thermiques précises : la température est augmentée progressivement avec une rampe comprise entre 2 et 5 °C par minute, jusqu'à atteindre 500 °C. Cette température est ensuite maintenue constante pendant 2 heures. Le traitement de calcination permet d'éliminer les composés organiques résiduels et de stabiliser thermiquement les espèces phosphatées greffées à la

surface du support, conduisant à la formation du support phosphaté final P/SiO₂. Ce support, après refroidissement à température ambiante, sera utilisé comme matrice pour la préparation du catalyseur Ni/P-SiO₂ décrite dans la section suivante

III.2. Préparation du catalyseur Ni/P-SiO₂

Une fois le support phosphaté P/SiO₂ obtenu, l'étape suivante consiste à y déposer la phase active à base de nickel afin d'obtenir le catalyseur final Ni/P-SiO₂. La méthode adoptée est l'imprégnation par voie humide, suivie d'un séchage et d'une calcination différenciée à trois températures distinctes (400, 500 et 600 °C). Cette approche permet d'évaluer l'effet de la température de calcination sur les propriétés structurales et catalytiques du matériau final. Le procédé se décompose en cinq étapes successives, présentées ci-dessous et résumées dans le schéma de la figure III.9.

Les tableaux III.5 et III.6 ci-dessous récapitulent respectivement les matériels et les produits chimiques utilisés pour la préparation du catalyseur Ni/P-SiO₂ par imprégnation du support phosphaté.

Tableau III.5 : Matériels de laboratoire utilisés pour la préparation du catalyseur Ni/P-SiO₂.

N°	Matériel	Caractéristiques / Usage
1	Bécher en verre	100 mL et 250 mL — dissolution et imprégnation
2	Agitateur magnétique	À vitesse réglable — agitation pendant 30 min
3	Barreau magnétique	Longueur 3 cm, recouvert PTFE
4	Pipette graduée	Versement contrôlé de la solution de nickel
5	Boîte de Pétri	En verre — séchage du catalyseur imprégné
6	Étuve	Réglée à 110 °C — séchage 12 h

N°	Matériel	Caractéristiques / Usage
7	Balance analytique	Précision $\pm 0,001$ g — pesée des sels et du support
8	Spatule en inox	Division en trois portions et manipulation
9	Creuset en porcelaine	Calcination des trois portions
10	Four à moufle	Calcinations à 400, 500 et 600 °C — palier 3 h
11	Dessiccateur	Refroidissement à l'abri de l'humidité
12	Mortier en porcelaine	Désagrégement du catalyseur après calcination

Tableau III.6 : Produits chimiques utilisés pour la préparation du catalyseur Ni/P-SiO₂.

N°	Produit chimique	Formule	Pureté / État	Rôle
1	Support phosphaté	P/SiO ₂	Préparé au laboratoire (étape 2)	Support imprégné par le nickel
2	Nitrate de nickel hexahydraté	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	≥ 99 %, cristaux verts	Précurseur de la phase active (Ni)

N°	Produit chimique	Formule	Pureté / État	Rôle
3	Eau distillée	H ₂ O	—	Solvant de la solution d'imprégnation

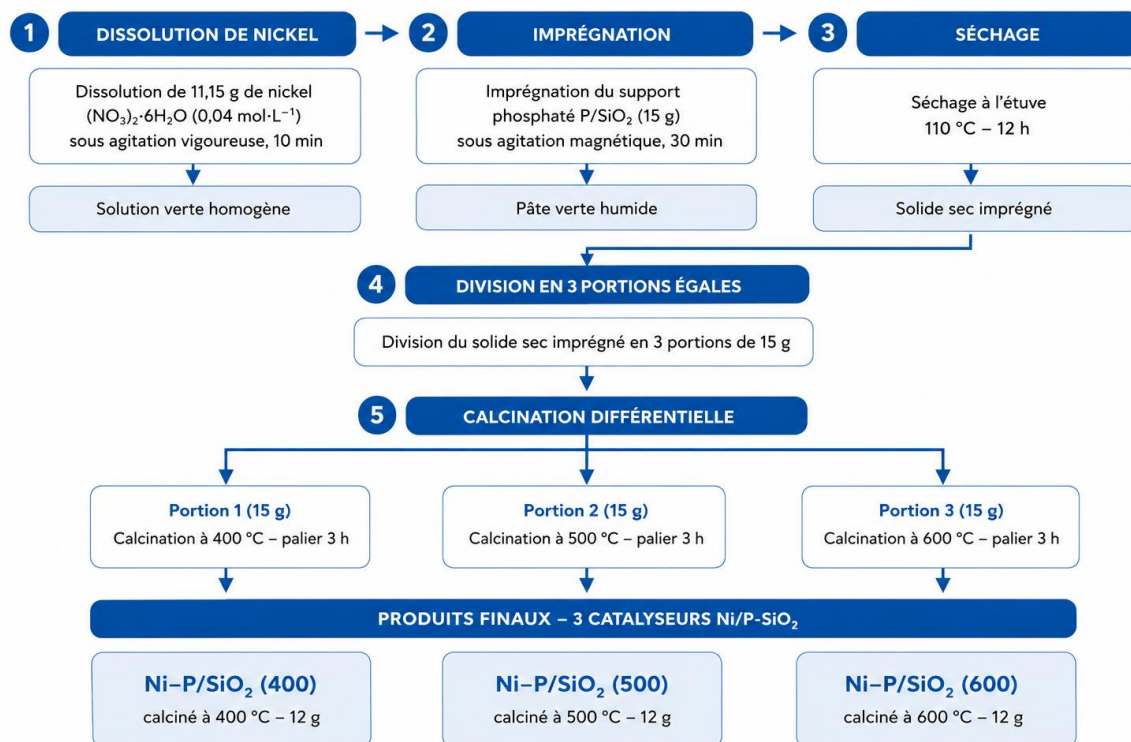


Figure III.9 : Schéma illustré du procédé de synthèse du catalyseur Ni/P-SiO₂.

III.2.1. Dissolution du nitrate de nickel hexahydraté dans l'eau distillée

Une masse de 17,5 g de nitrate de nickel hexahydraté Ni(NO₃)₂·6H₂O est précisément pesée à l'aide d'une balance analytique, puis transférée dans un bécher propre. Un volume de 30 mL d'eau distillée est ensuite ajouté. Le bécher est placé sur un agitateur magnétique et le mélange est maintenu sous agitation continue pendant 10 minutes, jusqu'à dissolution complète du sel de nickel. À l'issue de cette étape, on obtient une solution aqueuse homogène de couleur verte, caractéristique de la présence des ions nickel Ni²⁺ en solution.



Figure III.10 : *Solution verte homogène obtenue après dissolution complète de nickel dans l'eau distillée, sous agitation magnétique pendant 10 minutes.*

III.2.2. Imprégnation du support phosphaté P/SiO₂ par la solution de nickel

La solution verte obtenue à l'étape précédente est ajoutée progressivement, à l'aide d'une pipette, sur 35 g de poudre du support phosphaté P/SiO₂ préalablement calciné. L'ensemble est ensuite homogénéisé sous agitation magnétique pendant 30 minutes afin d'assurer un bon contact entre la solution de nickel et le support, ainsi qu'une répartition uniforme des espèces nickéliques à la surface du matériau.

À la fin de cette étape, le mélange obtenu se présente sous la forme d'une pâte verte humide, correspondant au support phosphaté imprégné par le précurseur de nickel. Ce solide humide est ensuite soumis à l'étape de séchage.



Figure III.11 : Imprégnation du support phosphaté P/SiO_2 par la solution de nickel, sous agitation magnétique pendant 30 minutes.

III.2.3. Séchage à l'étuve

Après 30 minutes d'agitation, la préparation est transférée dans une boîte de Pétri, puis placée dans une étuve réglée à $110\text{ }^{\circ}\text{C}$. L'échantillon est laissé sécher à cette température pendant 12 heures. Cette étape permet d'éliminer l'eau résiduelle contenue dans la pâte imprégnée et de favoriser la fixation des espèces de nickel à la surface du support phosphaté. À l'issue du séchage, un solide sec est obtenu, prêt à subir le traitement thermique de calcination.

III.2.4. Calcination à différentes températures

Après séchage, l'échantillon solide est retiré de l'étuve puis laissé refroidir à température ambiante. Il est ensuite divisé en trois portions d'environ 11 g chacune, afin d'étudier l'effet de la température de calcination sur les propriétés du catalyseur final.

Chaque portion est placée dans un creuset puis introduite dans un four à moufle. La première portion est calcinée à $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, la deuxième à $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ et la troisième à $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pour chaque traitement, la température est maintenue pendant 3 heures. Cette étape permet d'éliminer les composés volatils résiduels, de décomposer le précurseur de nickel et de stabiliser les espèces nickéliques déposées sur le support phosphaté.

Les trois solides obtenus, notés $Ni/P-SiO_2-400$, $Ni/P-SiO_2-500$ et $Ni/P-SiO_2-600$, sont ensuite utilisés comme catalyseurs dans la réaction d'estérification de l'huile végétale usagée.

Le tableau ci-dessous récapitule les conditions opératoires des trois calcinations effectuées :

Tableau III.7 : Conditions opératoires de la calcination des trois portions de catalyseur Ni/P-SiO₂.

Portion	Masse (g)	Température (°C)	Durée (h)	Catalyseur obtenu
1	11	400	3	Ni/P-SiO ₂ (400)
2	11	500	3	Ni/P-SiO ₂ (500)
3	11	600	3	Ni/P-SiO ₂ (600)

III.3. Protocole d'estérification de l'huile végétale usagée.

Une fois les trois catalyseurs Ni/P-SiO₂ préparés, ils sont mis en œuvre dans la réaction d'estérification d'une huile végétale usagée. L'objectif est de convertir les acides gras libres présents dans l'huile usagée en leurs esters méthyliques correspondants, en présence de méthanol et du catalyseur hétérogène. Le protocole expérimental se décompose en trois étapes successives — prétraitement de l'huile, réaction d'estérification sous reflux, puis décantation et récupération du produit — telles que résumées dans le schéma de la figure III.12. La caractérisation du produit estérifié, par détermination de son indice d'acide, fera l'objet du chapitre suivant.

Le tableau III.8 répertorie les matériels de laboratoire mis en œuvre pour la réaction d'estérification, et le tableau III.9 présente les produits chimiques utilisés.

Tableau III.8 : Matériels de laboratoire utilisés pour la réaction d'estérification de l'huile usagée.

N°	Matériel	Caractéristiques / Usage
1	Ballon en verre à col rodé	250 mL — réacteur d'estérification
2	Réfrigérant à reflux	Type Liebig ou à boules — condensation du méthanol
3	Plaque chauffante magnétique	Avec régulation de température (60–65 °C)
4	Barreau magnétique	Longueur 3 cm, recouvert PTFE
5	Thermomètre	0–150 °C — contrôle de la température réactionnelle
6	Support universel + pinces	Maintien du ballon et du réfrigérant
7	Bain d'huile ou bain-marie	Chauffage homogène du ballon
8	Papier filtre + entonnoir	Filtration du prétraitement de l'huile
9	Ampoule à décanter	250 mL — séparation des deux phases (24 h)
10	Bécher en verre	Récupération de la phase huileuse
11	Balance analytique	Pesée de l'huile (100 g) et du catalyseur
12	Pipette graduée	Dosage du méthanol
13	Étuve	Séchage final de l'huile estérifiée
14	Film d'aluminium	Conservation à l'abri de la lumière et de l'air

Tableau III.9 : Produits chimiques utilisés pour la réaction d'estérification de l'huile usagée.

N°	Produit chimique	Formule	Pureté / État	Rôle
1	Huile végétale usagée	Mélange de triglycérides	Filtrée et déshydratée	Substrat (réactif principal)
2	Méthanol	CH ₃ OH	≥ 99 %	Réactif (alcool en excès)
3	Catalyseur Ni/P-SiO ₂	Ni/P-SiO ₂	Préparé (calciné à 400, 500 ou 600 °C)	Catalyseur hétérogène acide
4	Eau distillée chaude	H ₂ O	—	Lavage de la phase huileuse

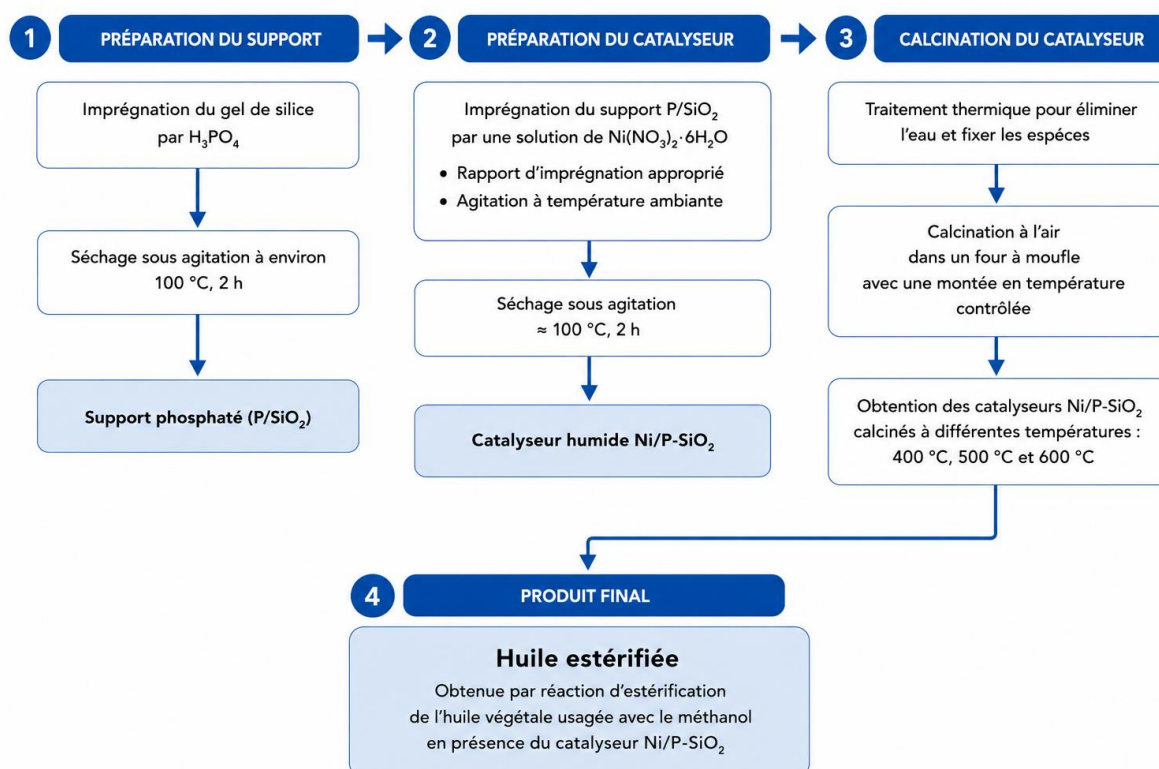


Figure III.12 : Principales étapes de l'estérification de l'huile usagée par le méthanol en présence du catalyseur Ni/P-SiO₂.

III.3.1. Prétraitement de l'huile usagée

Avant la réaction d'estérification, l'huile végétale usagée subit un prétraitement destiné à éliminer les impuretés solides et l'eau résiduelle, qui peuvent diminuer l'activité du catalyseur. L'huile est d'abord filtrée à l'aide d'un papier filtre afin de retenir les particules en suspension, telles que les résidus alimentaires et les fines de cuisson. Elle est ensuite chauffée à environ 105 °C pendant une durée suffisante afin de favoriser l'évaporation de l'eau qu'elle contient. À l'issue de ce traitement, l'huile prétraitée se présente sous forme d'un liquide plus clair et homogène, prêt à être utilisé dans la réaction d'estérification.

III.3.2. Réaction d'estérification sous reflux

La réaction d'estérification est réalisée dans un ballon en verre de capacité adaptée, équipé d'un réfrigérant à reflux et placé sur une plaque chauffante à agitation magnétique. Une masse de 100 g d'huile usagée prétraitée est introduite dans le ballon, puis le méthanol et le catalyseur Ni/P-SiO₂ sont ajoutés successivement.

Trois essais distincts sont réalisés, chacun correspondant à l'un des trois catalyseurs préparés, calcinés respectivement à 400, 500 et 600 °C. Cette comparaison permet d'évaluer l'effet de la température de calcination sur les performances catalytiques. Le mélange réactionnel est porté à une température comprise entre 60 et 65 °C, proche de la température d'ébullition du méthanol, puis maintenu sous agitation continue pendant environ deux heures. Le réfrigérant à reflux permet de condenser les vapeurs de méthanol et d'assurer leur retour dans le ballon, maintenant ainsi le milieu réactionnel sous reflux pendant toute la durée de l'expérience.

Remarque : la quantité de méthanol, la masse de catalyseur introduite et la durée exacte de réaction doivent être précisées selon les conditions opératoires réellement appliquées au laboratoire.

III.3.3. Décantation et récupération du produit

À la fin de la réaction, le mélange réactionnel est laissé refroidir jusqu'à température ambiante, puis transféré dans une ampoule à décanter de 250 mL. L'ampoule est maintenue verticalement sur un support pendant environ 24 heures afin de permettre la séparation des phases.

Après décantation, deux phases peuvent être observées. La phase supérieure, de coloration jaune dorée, correspond à l'huile estérifiée enrichie en esters méthyliques. La phase inférieure, plus sombre, contient principalement l'excès de méthanol, l'eau formée au cours de la réaction,

les impuretés résiduelles ainsi que les particules fines de catalyseur éventuellement entraînées. Cette phase inférieure est éliminée par ouverture du robinet de l'ampoule à décanter, tandis que la phase supérieure est récupérée séparément dans un bécher propre pour les analyses ultérieures.

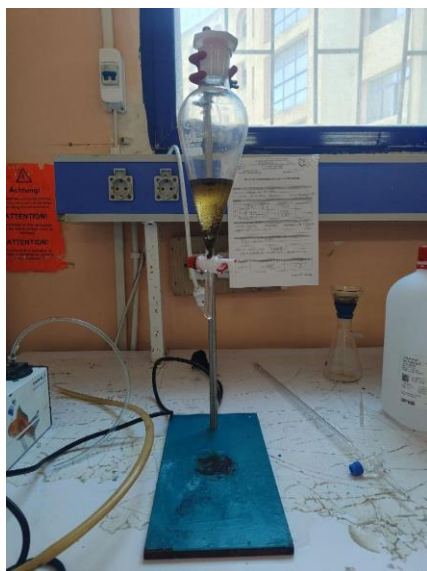


Figure III.13 : *Vue d'ensemble du dispositif de décantation : ampoule à décanter de 250 mL fixée sur support, contenant le mélange réactionnel après réaction.*



Figure III.14 : *Détail de la séparation des deux phases dans l'ampoule à décanter : phase supérieure jaune dorée (huile estérifiée) et phase inférieure sombre (glycérol, méthanol et résidu de catalyseur).*

La phase huileuse récupérée subit ensuite, si nécessaire, un lavage à l'eau chaude distillée pour éliminer les traces résiduelles de méthanol et de glycérol, suivi d'un séchage modéré à l'étuve afin d'éliminer toute humidité finale. Le produit ainsi obtenu — l'huile estérifiée — est conservé dans un bécher propre, scellé par un film d'aluminium, en attendant les analyses qui seront détaillées dans le chapitre suivant. Les figures III.15 et III.16 illustrent l'aspect des huiles récupérées après réaction avec deux catalyseurs distincts, calcinés respectivement à 400 °C et à 500 °C.

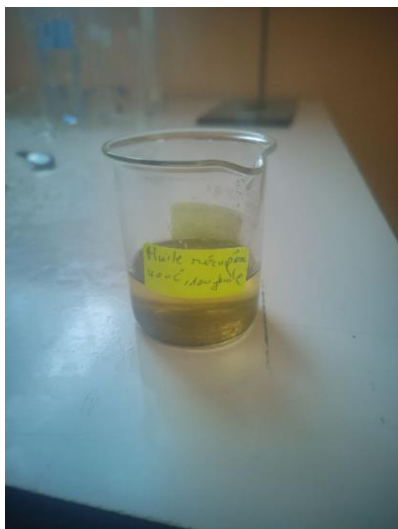


Figure III.15 : Huile estérifiée récupérée après réaction avec le catalyseur Ni/P-SiO₂.calciné à 400 °C (masse initiale d'huile : 100 g).



Figure III.16 : Huile estérifiée récupérée après réaction avec le catalyseur Ni/P-SiO₂.calciné à 500 °C, conservée sous papier d'aluminium en attendant les analyses ultérieures.

Conclusion

Ce chapitre a présenté l'ensemble du protocole expérimental mis en œuvre pour la préparation du catalyseur Ni/P-SiO₂ et son application à l'estérification d'une huile végétale usagée. Les différentes étapes expérimentales ont été décrites de manière détaillée : préparation du support phosphaté P/SiO₂, dépôt du nickel par imprégnation, séchage, calcination à différentes températures, puis test catalytique en estérification sous reflux.

Les matériels de laboratoire et les produits chimiques utilisés ont été récapitulés dans des tableaux dédiés, ce qui permet d'assurer une meilleure traçabilité et une bonne reproductibilité du travail expérimental. Les catalyseurs obtenus après calcination à 400, 500 et 600 °C ont été préparés afin d'étudier l'effet de la température de calcination sur leurs performances catalytiques.

La réaction d'estérification a été réalisée sous reflux, à une température comprise entre 60 et 65 °C, en présence de méthanol et du catalyseur Ni/P-SiO₂, sur 100 g d'huile usagée préalablement filtrée et déshydratée. Trois essais ont été effectués afin de comparer les performances des catalyseurs préparés. Après réaction, la séparation des phases par décantation

pendant 24 heures a permis de récupérer l'huile estérifiée, qui a été conservée à l'abri de l'air et de la lumière en attendant les analyses ultérieures.

L'ensemble de ce protocole constitue la base expérimentale nécessaire à l'analyse et à la discussion des résultats, notamment la caractérisation du support et du catalyseur, ainsi que l'évaluation de leurs performances dans la réaction d'estérification, qui feront l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE IV

Résultats et discussion

Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats expérimentaux obtenus lors de la préparation du catalyseur Ni/P-SiO₂ et de son application à l'estérification d'une huile végétale usagée.

Le travail expérimental est organisé en plusieurs étapes. Dans un premier temps, les résultats relatifs à la préparation du support phosphaté P/SiO₂ et du catalyseur Ni/P-SiO₂ sont présentés. Ensuite, l'efficacité catalytique est évaluée à travers la détermination de l'indice d'acide avant et après réaction, ce qui permet de calculer le taux de réduction de l'acidité de l'huile.

Dans cette étude, la masse d'huile a été fixée à 100 g pour l'ensemble des essais principaux d'estérification, afin de travailler dans des conditions expérimentales reproductibles et de comparer de manière cohérente les performances des catalyseurs préparés. L'étude des performances catalytiques est donc principalement orientée vers l'effet de la température de calcination du catalyseur, en comparant les catalyseurs Ni/P-SiO₂ calcinés à 400, 500 et 600 °C. Enfin, un essai témoin réalisé avec le support P/SiO₂ sans nickel permet de mettre en évidence l'apport du nickel dans l'activité catalytique observée.

IV.1. Analyse physico-chimique du support SiO₂ avant phosphatation

Tableau IV.1 : Résultats des caractérisations physico-chimiques du support SiO₂.

Papamètre analysé	Résultat obtenu
pH du support	6,2 ; 5,8 ; 5,9
pH moyen	5,97
Teneur en humidité	1,24 %
Densité apparente	0,820 g/mL
Taux de résidu après calcination	86,52 %
Perte de masse après calcination	13,48 %

Interprétation :

Les résultats des caractérisations physico-chimiques montrent que le support SiO₂ présente des propriétés favorables pour son utilisation comme support catalytique. Les valeurs de pH obtenues sont comprises entre 5,8 et 6,2, avec une moyenne d'environ 5,97, ce qui indique un

caractère faiblement acide. Cette acidité peut être attribuée à la présence de groupements silanols Si–OH à la surface de la silice.

La faible teneur en humidité, estimée à 1,24 %, montre que le support contient une quantité limitée d'eau résiduelle. Cette faible humidité est favorable à l'étape d'imprégnation, car elle permet une meilleure fixation des espèces actives sur la surface du matériau. La densité apparente de 0,820 g/mL traduit une texture poudreuse relativement légère, compatible avec une bonne dispersion du support lors de la préparation du catalyseur.

Enfin, le taux de résidu après calcination, égal à 86,52 %, indique une bonne stabilité thermique du support SiO₂. La perte de masse d'environ 13,48 % peut être attribuée principalement à l'élimination de l'eau adsorbée et des espèces volatiles. Ces résultats confirment que le support SiO₂ possède des caractéristiques adaptées à sa modification par phosphatation puis à l'imprégnation par la phase active cobaltée.

IV.2. Préparation du support phosphaté P/SiO₂

Le support phosphaté P/SiO₂ a été préparé par imprégnation du gel de silice avec l'acide phosphorique H₃PO₄, suivie d'un séchage et d'une calcination. Cette étape vise à modifier la surface de la silice par introduction d'espèces phosphatées, susceptibles de créer des sites acides favorables à la réaction d'estérification.

Tableau IV.2 : Quantités utilisées pour la préparation du support phosphaté P/SiO₂

Produit / paramètre	Quantité
Gel de silice SiO ₂	35 g
Acide phosphorique H ₃ PO ₄	6,4 g
Eau distillée	20 mL
Masse de support après imprégnation et séchage	55,937 g

IV.3. Préparation du catalyseur Ni/P-SiO₂

Le catalyseur Ni/P-SiO₂ a été préparé par imprégnation du support phosphaté P/SiO₂ avec une solution aqueuse de nitrate de nickel hexahydraté Ni(NO₃)₂·6H₂O. Après séchage, le solide

obtenu a été divisé en trois portions, calcinées respectivement à 400, 500 et 600 °C. Cette calcination différenciée permet d'étudier l'effet du traitement thermique sur les performances catalytiques.

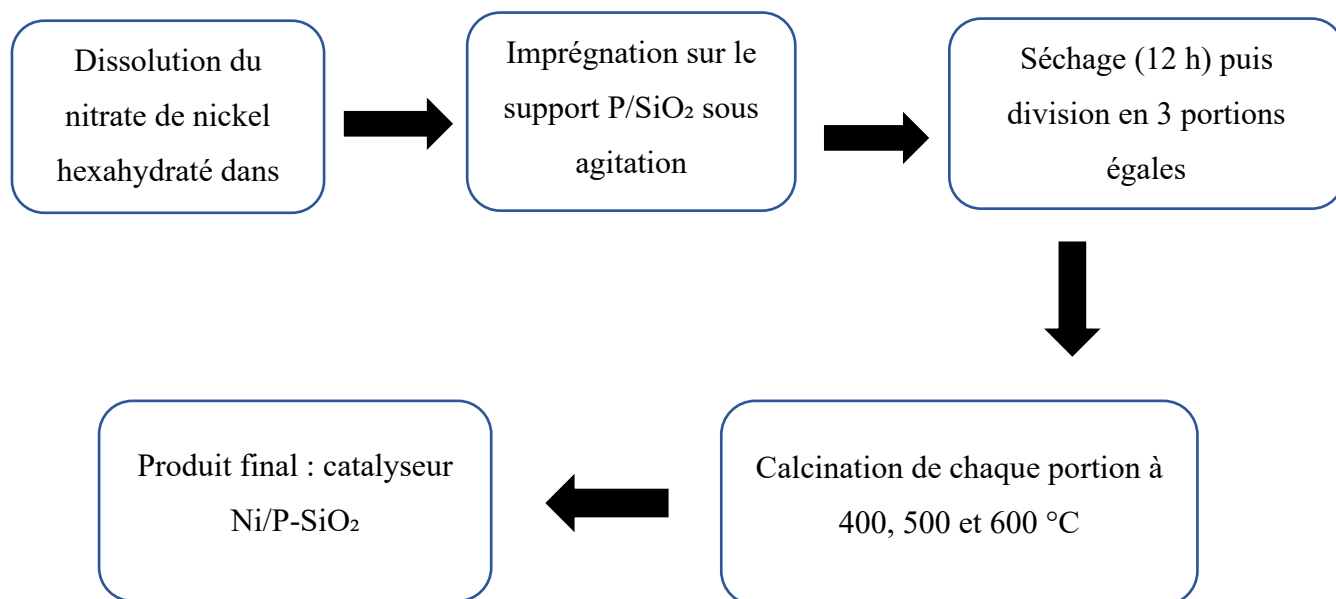


Tableau IV.3 : Quantités utilisées pour la préparation du catalyseur Ni/P-SiO₂

Produit	Quantité	Unité
Support phosphaté P/SiO ₂	35	G
Nitrate de nickel hexahydraté Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	17,4	G
Eau distillée	30	mL

Après séchage à 110 °C pendant 12 heures, le catalyseur obtenu a été laissé refroidir à température ambiante, puis divisé en trois fractions de masses proches. Chaque fraction a ensuite été calcinée dans un four à moufle pendant 3 heures, à une température différente, afin d'étudier l'effet du traitement thermique sur les propriétés catalytiques du matériau. Ainsi, la première fraction a été calcinée à 400 °C et notée Ni/P-SiO₂-400, la deuxième à 500 °C et notée Ni/P-SiO₂-500, tandis que la troisième a été calcinée à 600 °C et notée Ni/P-SiO₂-600. Les

solides obtenus ont été conservés dans des flacons hermétiques jusqu'à leur utilisation dans la réaction d'estérification.

IV.4. Caractérisation par spectroscopie infrarouge FTIR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été utilisée afin d'identifier les principaux groupements fonctionnels présents à la surface du support phosphaté P/SiO₂ et du catalyseur Ni/P-SiO₂. Les spectres obtenus permettent de mettre en évidence les vibrations caractéristiques du réseau siliceux, ainsi que les modifications induites par l'imprégnation phosphorique et le dépôt des espèces de nickel.

IV.4.1. Spectre FTIR du support P/SiO₂ sans nickel

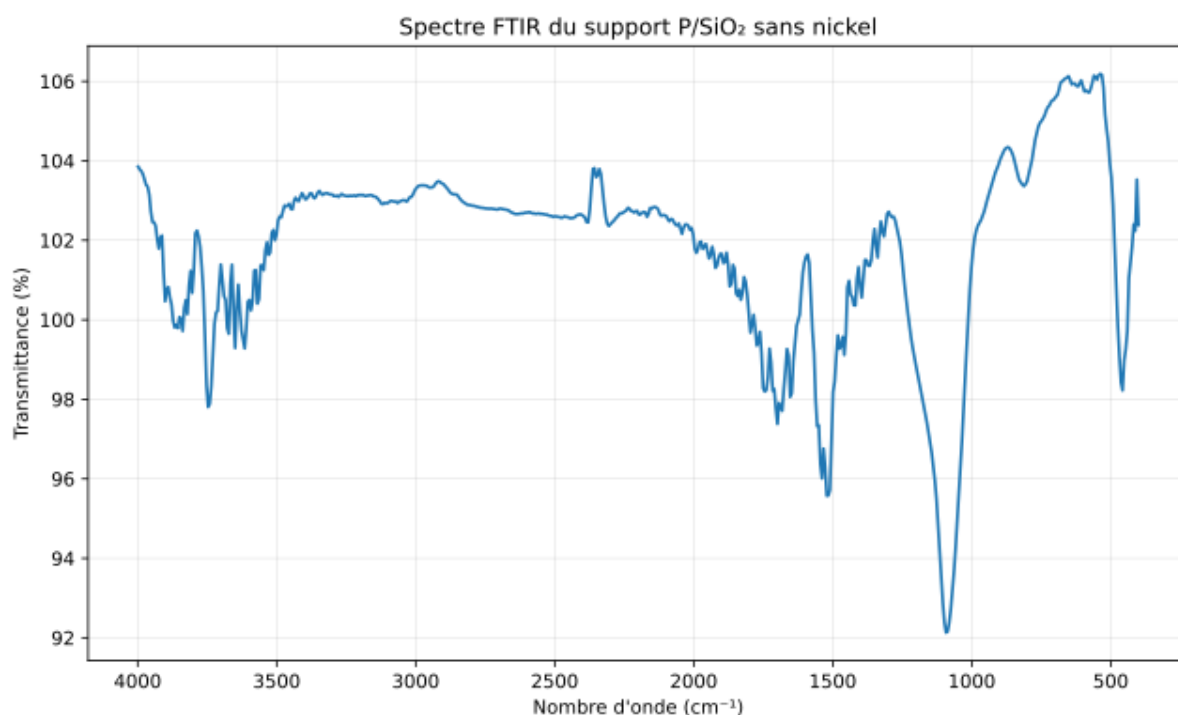


Figure IV.1 : Spectre FTIR du support phosphaté P/SiO₂ sans nickel

Le spectre FTIR du support phosphaté P/SiO₂ sans nickel présente les principales bandes caractéristiques de la silice modifiée. La bande observée vers 457 cm⁻¹ peut être attribuée aux vibrations de déformation des liaisons Si–O–Si du réseau siliceux. Une autre bande située autour de 800–812 cm⁻¹ correspond aux vibrations d'élongation symétrique des liaisons Si–O–Si.

La bande la plus importante apparaît dans la région 1000–1100 cm⁻¹, avec un minimum observé autour de 1092 cm⁻¹. Cette bande est généralement associée aux vibrations d'élongation

asymétrique des liaisons Si–O–Si. Dans le cas du support phosphaté, cette zone peut également être influencée par la présence d'espèces phosphatées introduites par l'acide phosphorique, notamment à travers la formation de liaisons de type Si–O–P. La présence de ces groupements peut contribuer au caractère acide du support, favorable à la réaction d'estérification.

Une faible contribution observée dans la région $1500\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ peut être liée à l'eau adsorbée ou aux vibrations de groupements hydroxyles de surface. Les variations observées dans la région des hautes fréquences peuvent également être associées aux groupements Si–OH résiduels présents à la surface de la silice.

IV.4.2. Spectre FTIR du catalyseur Ni/P-SiO₂

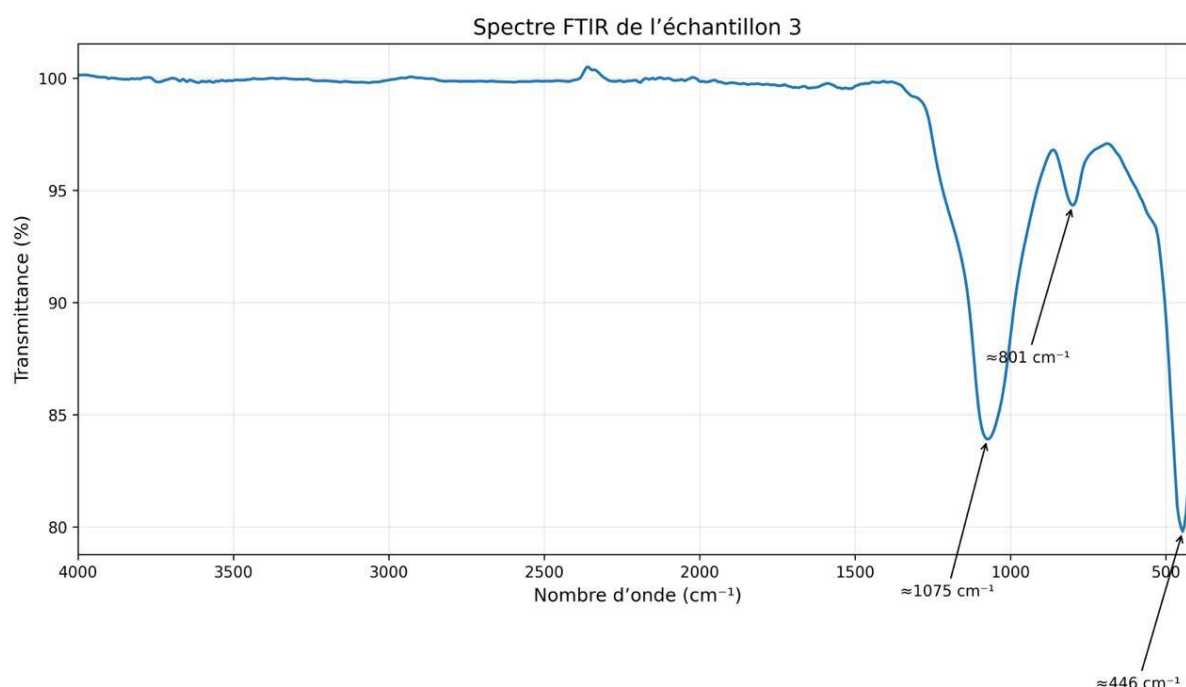


Figure IV.2 : Spectre FTIR du catalyseur Ni/P-SiO₂.

Après incorporation du nickel, le spectre FTIR du catalyseur Ni/P-SiO₂ conserve les principales bandes caractéristiques du support phosphaté. La présence des bandes autour de 446 cm^{-1} , 801 cm^{-1} et 1075 cm^{-1} montre que la structure générale du réseau siliceux est maintenue après l'imprégnation métallique et la calcination.

La bande située vers 446 cm^{-1} peut être attribuée principalement aux vibrations de déformation des liaisons Si–O–Si. Une contribution des vibrations Ni–O peut également être envisagée dans cette région de basses fréquences, mais elle reste difficile à distinguer clairement en raison du recouvrement avec les vibrations du réseau siliceux.

La bande observée autour de 801 cm^{-1} reste associée aux vibrations d'élongation symétrique des liaisons Si–O–Si. La bande intense située dans la région $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ apparaît autour de 1075 cm^{-1} pour le catalyseur Ni/P-SiO₂. Ce léger déplacement par rapport au support P/SiO₂ sans nickel, où la bande est observée autour de 1092 cm^{-1} , peut indiquer une interaction entre les espèces nickéliques et les groupements oxygénés du support phosphaté, notamment les liaisons Si–O–Si, Si–O–P ou les groupements hydroxyles de surface.

Ainsi, les modifications observées après dépôt du nickel, en particulier le déplacement de la bande principale vers les plus faibles nombres d'onde, suggèrent une modification de l'environnement chimique de surface du matériau. Toutefois, les bandes spécifiques du nickel restent peu visibles en FTIR, car elles peuvent être faibles ou superposées aux vibrations du support.

IV.4.3. Comparaison entre le support P/SiO₂ et le catalyseur Ni/P-SiO₂

La comparaison des deux spectres FTIR montre que le support P/SiO₂ et le catalyseur Ni/P-SiO₂ présentent les mêmes bandes principales du réseau siliceux, notamment autour de 450 cm^{-1} , 800 cm^{-1} et $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$. Cela indique que l'introduction du nickel ne provoque pas de destruction importante de la structure du support.

Cependant, l'incorporation du nickel entraîne un léger déplacement de la bande principale d'élongation asymétrique, passant d'environ 1092 cm^{-1} pour le support P/SiO₂ à environ 1075 cm^{-1} pour le catalyseur Ni/P-SiO₂. Ce déplacement peut être attribué à une interaction entre les espèces de nickel et les groupements oxygénés présents à la surface du support phosphaté. Ces interactions peuvent concerner les groupements Si–O–Si, Si–O–P ou les groupements hydroxyles de surface.

En conclusion, l'analyse FTIR confirme la présence des groupements caractéristiques du support phosphaté et met en évidence des modifications de surface après imprégnation du nickel. Ces résultats suggèrent la formation d'un catalyseur Ni/P-SiO₂ dans lequel les espèces nickéliques interagissent avec les sites oxygénés et acides du support. Cette interaction peut contribuer à l'amélioration de l'activité catalytique observée lors de l'estérification de l'huile végétale usagée.

IV.5. Détermination de l'indice d'acide

L'indice d'acide est un paramètre important permettant d'évaluer la teneur en acides gras libres présents dans l'huile. Il est exprimé en milligrammes de KOH nécessaires pour neutraliser les acides gras libres contenus dans 1 g d'huile.

Il est calculé selon la relation suivante :

$$IA = (V \times N \times 56,1) / m$$

avec :

V : volume de la solution de KOH consommé lors du titrage, en mL ;

N : normalité de la solution de KOH utilisée ;

56,1 : masse molaire de KOH, en g/mol ;

m : masse de l'échantillon titré, en g.

Le taux de réduction de l'acidité est ensuite calculé selon la relation suivante :

$$\text{Taux de réduction (\%)} = [(IA \text{ avant} - IA \text{ après}) / IA \text{ avant}] \times 100$$

Ce taux permet d'évaluer l'efficacité de la réaction d'estérification. Plus sa valeur est élevée, plus la diminution des acides gras libres est importante, ce qui traduit une meilleure conversion en esters méthyliques.

IV.6. Choix de la masse d'huile pour les essais catalytiques

Dans le cadre de cette étude, la masse d'huile végétale usagée a été fixée à 100 g pour l'ensemble des essais principaux d'estérification. Ce choix permet de travailler sur une quantité d'huile suffisamment représentative, tout en conservant des conditions expérimentales simples et reproductibles.

Ainsi, les essais catalytiques ont été réalisés en maintenant constants les principaux paramètres opératoires : masse d'huile, volume de méthanol, masse de catalyseur, température de réaction et durée de réaction. Cette démarche permet de comparer plus directement l'effet de la température de calcination du catalyseur sur la réduction de l'indice d'acide.

Un essai préliminaire a été réalisé avec une masse d'huile différente afin d'observer l'effet d'une variation de la charge d'huile sur la réduction de l'acidité. Toutefois, cet essai n'a pas été retenu comme base principale de comparaison, car la modification de la masse d'huile entraîne simultanément une variation des rapports méthanol/huile et catalyseur/huile, ce qui rend l'interprétation moins directe.

Pour cette raison, la suite de l'étude a été menée avec une masse fixe de 100 g d'huile usagée.

IV.7. Optimisation de la température de calcination du catalyseur

Après avoir fixé la masse d'huile à 100 g, l'effet de la température de calcination du catalyseur a été étudié. Trois catalyseurs Ni/P-SiO₂, calcinés respectivement à 400, 500 et 600 °C, ont été testés dans les mêmes conditions opératoires.

Tableau IV.4 : Conditions opératoires pour l'optimisation de la température de calcination

Catalyseur	Masse d'huile	Méthanol	Masse de catalyseur	Température de réaction	Durée
Ni/P-SiO ₂ -400	100 g	15 mL	5 g	60–65 °C	2 h
Ni/P-SiO ₂ -500	100 g	15 mL	5 g	60–65 °C	2 h
Ni/P-SiO ₂ -600	100 g	15 mL	5 g	60–65 °C	2 h

Les performances catalytiques ont été évaluées à partir de l'indice d'acide mesuré avant et après réaction. Afin d'assurer une comparaison cohérente entre les différents essais, les résultats sont discutés sur la base d'un même indice d'acide initial de l'huile, égal à 20,8 mg KOH/g.

Tableau IV.5 : Résultats de l'optimisation de la température de calcination

Catalyseur	Masse d'huile	IA avant (mg KOH/g)	IA après (mg KOH/g)	Taux de réduction (%)
Ni/P-SiO ₂ -400	100 g	20,8	3,0196	85,5
Ni/P-SiO ₂ -500	100 g	20,8	1,1464	94,5
Ni/P-SiO ₂ -600	100 g	20,8	1,8976	90,9

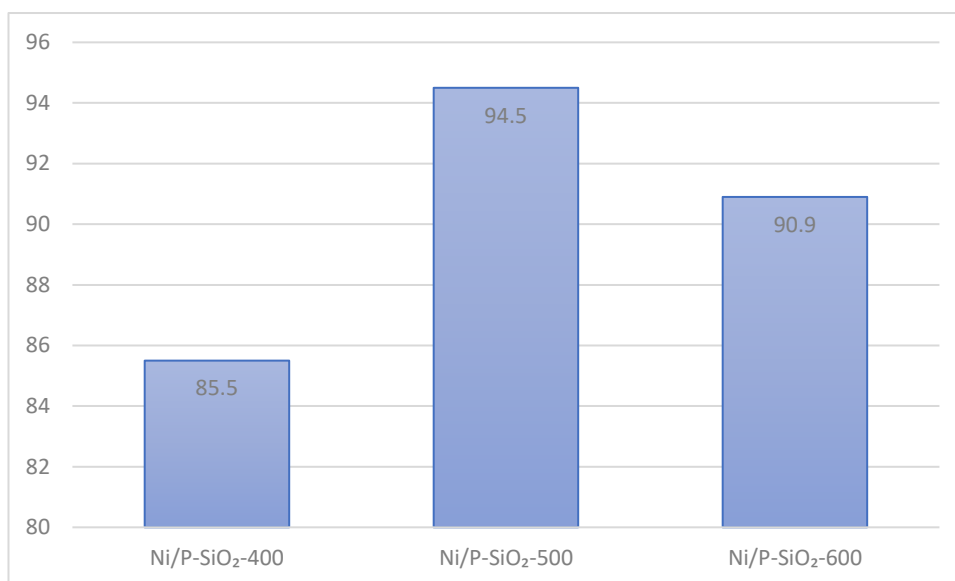


Figure IV.3 : Effet de la température de calcination du catalyseur Ni/P-SiO₂ sur le taux de réduction de l'acidité.

Interprétation

Les résultats montrent que la température de calcination du catalyseur influence significativement l'activité catalytique. Les trois catalyseurs Ni/P-SiO₂ permettent une réduction importante de l'acidité de l'huile usagée, avec des taux de réduction compris entre 85,5 % et 94,5 %.

Le catalyseur calciné à 400 °C présente un taux de réduction de 85,5 %. Cette performance, bien qu'intéressante, reste inférieure à celles obtenues à plus haute température, ce qui peut être attribué à une décomposition moins complète du précurseur de nickel et à une stabilisation encore insuffisante des espèces actives.

Le meilleur résultat est obtenu avec le catalyseur Ni/P-SiO₂ calciné à 500 °C, avec un indice d'acide final de 1,1464 mg KOH/g et un taux de réduction de 94,5 %. Cette température semble donc constituer un compromis favorable entre la formation des espèces actives de nickel, la stabilité des sites acides phosphatés et la conservation de la texture poreuse du support.

À 600 °C, le taux de réduction reste élevé, avec une valeur de 90,9 %, mais il est légèrement inférieur à celui obtenu à 500 °C. Cette diminution peut être liée à une calcination plus sévère, susceptible d'entraîner une diminution de la surface spécifique accessible ou un début de frittage des espèces déposées.

Ainsi, la température de calcination de 500 °C peut être considérée comme la température optimale dans les conditions opératoires étudiées.

IV.8. Comparaison avec le support P/SiO₂ sans nickel

Afin d'évaluer le rôle du nickel dans l'activité catalytique, un essai témoin a été réalisé avec le support phosphaté P/SiO₂ sans dépôt de nickel. Cet essai permet de distinguer l'activité propre du support phosphaté de celle des catalyseurs contenant le nickel.

Tableau IV.6 : Comparaison entre le support P/SiO₂ sans nickel et les catalyseurs Ni/P-SiO₂

Catalyseur	Masse d'huile	IA avant (mg KOH/g)	IA après (mg KOH/g)	Taux de réduction (%)
P/SiO ₂ sans nickel	100 g	20,8	12,468	40,1
Ni/P-SiO ₂ -400	100 g	20,8	3,0196	85,5
Ni/P-SiO ₂ -500	100 g	20,8	1,1464	94,5
Ni/P-SiO ₂ -600	100 g	20,8	1,8976	90,9

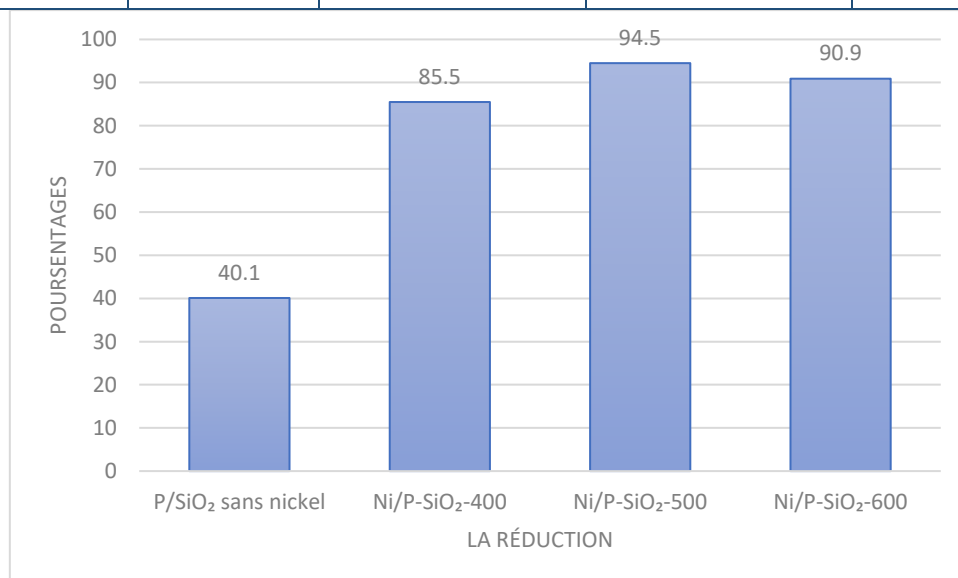


Figure IV.4 : Comparaison du taux de réduction de l'acidité entre le support P/SiO₂ sans nickel et les catalyseurs Ni/P-SiO₂.

Interprétation

Le support P/SiO₂ sans nickel présente une activité limitée, avec un taux de réduction de l'acidité de 40,1 %. Cette activité peut être attribuée aux sites acides introduits par l'acide phosphorique à la surface de la silice, notamment les groupements P–OH, ainsi qu'aux groupements silanols Si–OH présents sur le support.

Cependant, cette performance reste nettement inférieure à celles obtenues avec les catalyseurs Ni/P-SiO₂. L'introduction du nickel améliore fortement l'activité catalytique, puisque les taux de réduction passent de 40,1 % pour le support seul à 85,5–94,5 % pour les catalyseurs contenant le nickel.

Cette comparaison met en évidence le rôle important des espèces de nickel déposées sur le support phosphaté. L'amélioration des performances peut être attribuée à une synergie entre les sites acides du support P/SiO₂ et les espèces nickéliques formées après calcination. Parmi les catalyseurs étudiés, Ni/P-SiO₂-500 présente la meilleure performance, confirmant que la calcination à 500 °C constitue la condition la plus favorable dans cette étude.

Conclusion

Les résultats obtenus dans ce chapitre montrent que le catalyseur Ni/P-SiO₂ présente une activité intéressante dans la réaction d'estérification d'une huile végétale usagée. Dans cette étude, la masse d'huile a été fixée à 100 g pour les essais principaux, afin de travailler dans des conditions expérimentales reproductibles et de comparer de manière cohérente l'effet de la température de calcination du catalyseur.

La caractérisation par spectroscopie infrarouge FTIR a permis de mettre en évidence les principales bandes caractéristiques du support phosphaté P/SiO₂ et du catalyseur Ni/P-SiO₂. Les bandes observées autour de 450 cm⁻¹, 800 cm⁻¹ et 1000–1100 cm⁻¹ confirment la présence du réseau siliceux, attribué principalement aux vibrations des liaisons Si–O–Si. La modification de la bande principale dans la région 1000–1100 cm⁻¹ après dépôt du nickel suggère une interaction entre les espèces nickéliques et les groupements oxygénés du support phosphaté, notamment les liaisons Si–O–Si et Si–O–P. Ces résultats confirment que l'imprégnation du nickel n'a pas détruit la structure du support, mais a modifié son environnement de surface.

L'étude de l'influence de la température de calcination a montré que les trois catalyseurs Ni/P-SiO₂ permettent une réduction significative de l'acidité de l'huile. Le meilleur résultat est obtenu avec le catalyseur calciné à 500 °C, qui atteint un taux de réduction de 94,5 %. Cette performance indique que cette température constitue un compromis favorable entre la formation

des espèces actives de nickel, la stabilité des sites acides phosphatés et la conservation de la texture du support.

La comparaison avec le support P/SiO₂ sans nickel confirme l'importance de l'introduction du nickel dans l'amélioration de l'activité catalytique. En effet, le support seul présente une activité limitée, tandis que les catalyseurs Ni/P-SiO₂ montrent des taux de réduction nettement plus élevés, traduisant une synergie entre les espèces nickéliques et les sites acides du support phosphaté.

Ces résultats constituent une première base expérimentale intéressante pour l'évaluation du catalyseur Ni/P-SiO₂ dans l'estérification des acides gras libres contenus dans les huiles végétales usagées. Ils devront être complétés par des analyses physico-chimiques supplémentaires, telles que la BET, la DRX et la MEB, afin de relier plus précisément les performances catalytiques aux propriétés structurales et texturales des matériaux préparés.

Conclusion générale

Ce travail de fin d'études s'inscrit dans le cadre de la valorisation des huiles végétales usagées et de la recherche de catalyseurs hétérogènes performants et économiques. L'objectif principal était la préparation, la caractérisation et l'évaluation des performances catalytiques d'un catalyseur à base de nickel supporté sur une silice modifiée par l'acide phosphorique, noté Ni/P-SiO₂, dans la réaction d'estérification des acides gras libres contenus dans une huile de friture usagée.

La démarche expérimentale s'est déroulée en plusieurs étapes. Le support phosphaté P/SiO₂ a d'abord été élaboré à partir d'un gel de silice commercial traité puis imprégné par l'acide phosphorique, afin d'introduire des sites acides de surface. Le nickel a ensuite été déposé par imprégnation, puis le solide a été séché et calciné à trois températures différentes (400, 500 et 600 °C) pour obtenir les catalyseurs finaux. Ces matériaux ont enfin été testés dans la réaction d'estérification, l'activité catalytique étant évaluée à partir de la réduction de l'indice d'acidité de l'huile avant et après réaction.

La caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a confirmé la présence du réseau siliceux à travers les bandes caractéristiques des liaisons Si–O–Si, ainsi qu'une modification de l'environnement de surface après dépôt du nickel, traduisant une interaction entre les espèces nickéliques et les groupements oxygénés du support phosphaté. Ces observations ont montré que l'imprégnation du nickel n'a pas altéré la structure du support.

Sur le plan catalytique, les trois catalyseurs Ni/P-SiO₂ ont permis une réduction significative de l'acidité de l'huile usagée. Le meilleur résultat a été obtenu avec le catalyseur calciné à 500 °C, qui représente un compromis favorable entre la formation des espèces actives de nickel, la stabilité des sites acides phosphatés et la conservation de la texture du support. La comparaison avec le support P/SiO₂ seul, dépourvu de nickel, a mis en évidence le rôle déterminant du nickel et la synergie entre les espèces nickéliques et les sites acides du support dans l'amélioration de l'activité catalytique.

L'ensemble de ces résultats confirme l'intérêt du catalyseur Ni/P-SiO₂ comme système hétérogène prometteur pour la désacidification des huiles usagées par estérification, offrant une voie de valorisation à la fois économique et respectueuse de l'environnement. Ce travail constitue une première base expérimentale qui mériterait d'être approfondie, notamment par des analyses physico-chimiques complémentaires telles que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la mesure de la surface spécifique (BET), afin de mieux relier les performances catalytiques aux propriétés structurales et texturales des matériaux préparés. L'optimisation des conditions opératoires ainsi que l'étude de la stabilité

et de la réutilisation du catalyseur constitueraient également des perspectives intéressantes pour de futurs travaux.

References bibliographiques

- [1] G. Ertl, H. Knozinger, F. Schuth, and J. Weitkamp, Eds., *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2nd ed., 8 vols.. Weinheim: Wiley-VCH, 2008
- [2] J. Hagen, *Industrial Catalysis: A Practical Approach*, 3rd ed.. Weinheim: Wiley-VCH, 2015
- [3] J. M. Thomas and W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, 2nd ed.. Weinheim: Wiley-VCH, 2014
- [4] I. Chorkendorff and J. W. Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, 3rd ed.. Weinheim: Wiley-VCH, 2017
- [5] P. T. Anastas and J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*. New York: Oxford University Press, 1998
- [6] J. Lilja, D. Y. Murzin, T. Salmi, J. Aumo, P. Maki-Arvela, and M. Sundell, "Esterification of Different Acids over Heterogeneous and Homogeneous Catalysts and Correlation with the Taft Equation," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, vol. 182-183, pp. 555-563, 2002. doi: 10.1016/S1381-1169(01)00503-9 [Reference remplacee — date posterieure a 2021/2022]
- [7] F. Kalantar, A. Asghari, and M. Karbalaee-Mehrizi, "Heterogeneous Catalysts for Esterification and Transesterification: Recent Progress," *Appl. Catal. A*, vol. 643, art. 118765, 2022. doi: 10.1016/j.apcata.2022.118765
- [8] Y. Liu, B. Yang, J. Zhang et al., "Recent Advances in Heterogeneous Catalysts for Esterification: From Solid Acids to Bifunctional Materials," *Catalysts*, vol. 13, no. 3, art. 597, 2023. doi: 10.3390/catal13030597
- [9] X. Zheng, J. Wang, and Y. Liu, "Review on Performance and Preparation of Catalysts for Oxidative Esterification of Aldehydes or Alcohols to Esters," *ChemCatChem*, vol. 16, art. e202300976, 2024. doi: 10.1002/cctc.202300976
- [10] C. H. Bartholomew and R. J. Farrauto, *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, 2nd ed.. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2006
- [11] Y. Liu, L. Chen, X. Zhang et al., "Synergetic Effects of Hydrogenation and Acidic Sites in Phosphorus-Modified Nickel Catalysts," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 11, pp. 1387-1398, 2021. doi: 10.1039/D0CY01895G
- [12] R. Sotelo-Boyas, Y. Liu, and T. Minowa, "Phosphorus as a Promoter of a Nickel Catalyst to Obtain 1-Phenylethanol from Chemoselective Hydrogenation of Acetophenone," *Heliyon*, vol. 5, no. 6, art. e01931, 2019. doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e01931

- [13] U. Rashid, S. K. Bhuyan, M. Sneha, B. J. Bora, P. Sharma, and B. J. Medhi, "A Brief Overview of Recent Progress in Porous Silica as Catalyst Supports," *J. Compos. Sci.*, vol. 5, no. 3, art. 75, 2021. doi: 10.3390/jcs5030075
- [14] G. J. A. A. Soler-Illia and O. Azzaroni, "Multifunctional Hybrids by Combining Ordered Mesoporous Materials and Macromolecular Building Blocks," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 2, pp. 1107-1150, 2011. doi: 10.1039/c0cs00208a
- [15] J. C. Vedrine, "Heterogeneous Catalysis on Metal Oxides," *Catalysts*, vol. 7, no. 11, art. 341, 2017. doi: 10.3390/catal7110341
- [16] P. Munnik, P. E. de Jongh, and K. P. de Jong, "Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts," *Chem. Rev.*, vol. 115, no. 14, pp. 6687-6718, 2015. doi: 10.1021/cr500486u
- [17] K. P. de Jong, Ed., *Synthesis of Solid Catalysts*. Weinheim: Wiley-VCH, 2009
- [18] M. D. Argyle and C. H. Bartholomew, "Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review," *Catalysts*, vol. 5, no. 1, pp. 145-269, 2015. doi: 10.3390/catal5010145
- [19] F. Schmidt, "New Catalysts by Activation of Metals," *Appl. Catal. A*, vol. 280, pp. 89-103, 2005. doi: 10.1016/j.apcata.2004.09.003
- [20] A. Corma, H. Garcia, and F. X. Llabres i Xamena, "Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis," *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 8, pp. 4606-4655, 2010. doi: 10.1021/cr9003924
- [21] J. C. Vedrine, "Heterogeneous Catalysis on Metal Oxides," *ChemSusChem*, vol. 12, no. 3, pp. 577-588, 2019. doi: 10.1002/cssc.201800913
- [22] L. Liu and A. Corma, "Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles," *Chem. Rev.*, vol. 118, no. 10, pp. 4981-5079, 2018. doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00776
- [23] J. C. Vedrine, Ed., *Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis*. Amsterdam: Elsevier, 2018
- [24] M. F. Ribeiro, J. M. Silva, and A. Brito, "Recent Advances in Heterogeneous Catalysis for the Synthesis of Esters from Renewable Resources," *Catal. Today*, vol. 366, pp. 1-17, 2021. doi: 10.1016/j.cattod.2020.06.075
- [25] J. C. Vedrine, "Acid-Base Sites at the Surface of Catalysts: Their Role in Heterogeneous Catalysis," *Catalysts*, vol. 13, no. 7, art. 1086, 2023. doi: 10.3390/catal13071086

- [26] P. Trambouze and J.-P. Euzen, *Les Reacteurs Chimiques : De la Conception a la Mise en Oeuvre*. Paris: Editions Technip, 2002
- [27] J.-F. Le Page, *Catalyse de Contact : Conception, Preparation et Mise en Oeuvre des Catalyseurs Industriels*. Paris: Editions Technip, 1978
- [28] D. M. Ruthven, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. New York: John Wiley & Sons, 1984 [Reference remplacée — contenu incompatible avec le contexte]
- [29] C. Vogt and B. M. Weckhuysen, "The Concept of Active Site in Heterogeneous Catalysis," *Nat. Rev. Chem.*, vol. 6, pp. 89-111, 2022. doi: 10.1038/s41570-021-00340-y
- [30] G. C. Bond, C. Louis, and D. T. Thompson, *Catalysis by Gold*. London: Imperial College Press, 2006
- [31] Z. Boukha, C. Jimenez-Gonzalez, B. de Rivas, J. R. Gonzalez-Velasco, J. I. Gutierrez-Ortiz, and R. Lopez-Fonseca, "Synthesis, Characterisation and Performance Evaluation of Spinel-Derived Ni/Al₂O₃ Catalysts for Various Gas-Phase Reactions," *Appl. Catal. B*, vol. 93, pp. 288-298, 2010. doi: 10.1016/j.apcatb.2009.10.002 [Reference remplacée — date postérieure à 2021/2022]
- [32] B. Mile, D. Stirling, M. A. Zammitt, A. Lovell, and M. Webb, "The Location of Nickel Oxide and Nickel in Silica-Supported Catalysts," *J. Catal.*, vol. 114, no. 2, pp. 217-229, 1988. doi: 10.1016/0021-9517(88)90026-7
- [33] E. Iglesia, S. L. Soled, and R. A. Fiato, "Bimetallic Synergy in Cobalt-Ruthenium Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts," *J. Catal.*, vol. 137, no. 1, pp. 212-224, 1992. doi: 10.1016/0021-9517(92)90150-H
- [34] V. S. Marakatti and A. B. Halgeri, "Metal Ion-Exchanged Zeolites as Highly Active Solid Acid Catalysts for the Green Synthesis of Glycerol Carbonate from Glycerol," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 19, pp. 14286-14293, 2015. doi: 10.1039/C4RA15692A
- [35] H.-D. Belitz, W. Grosch, and P. Schieberle, *Food Chemistry*, 4th ed.. Berlin: Springer, 2009
- [36] F. D. Gunstone, *Vegetable Oils in Food Technology: Composition, Properties and Uses*, 2nd ed.. Oxford: Wiley-Blackwell, 2011
- [37] E. Choe and D. B. Min, "Chemistry of Deep-Fat Frying Oils," *J. Food Sci.*, vol. 72, no. 5, pp. R77-R86, 2007. doi: 10.1111/j.1750-3841.2007.00352.x
- [38] M. Salaheldeen, A. A. Mariod, M. K. Aroua, S. M. A. Rahman, M. E. M. Soudagar, and I. M. R. Fattah, "Current State and Perspectives on Transesterification of Triglycerides for

- Biodiesel Production," Catalysts, vol. 11, no. 9, art. 1121, 2021. doi: 10.3390/catal11091121
- [39] M. Athar and S. Zaidi, "A Review of the Feedstocks, Catalysts, and Intensification Techniques for Sustainable Biodiesel Production," J. Environ. Chem. Eng., vol. 8, no. 6, art. 104523, 2020. doi: 10.1016/j.jece.2020.104523
- [40] S. K. Hoekman, A. Broch, C. Robbins, E. Cenicerros, and M. Natarajan, "Review of Biodiesel Composition, Properties, and Specifications," Renew. Sustain. Energy Rev., vol. 16, no. 1, pp. 143-169, 2012. doi: 10.1016/j.rser.2011.07.143
- [41] G. Knothe and L. F. Razon, "Biodiesel Fuels," Prog. Energy Combust. Sci., vol. 58, pp. 36-59, 2017. doi: 10.1016/j.pecs.2016.08.001
- [42] W. H. Foo, W. Y. Chia, D. Y. Y. Tang, S. S. N. Koay, S. S. Lim, and K. W. Chew, "The Conundrum of Waste Cooking Oil: Transforming Hazard into Energy," J. Hazard. Mater., vol. 417, art. 126129, 2021. doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.126129
- [43] A. Mannu, S. Garroni, J. Ibanez Porras, and A. Mele, "Available Technologies and Materials for Waste Cooking Oil Recycling," Processes, vol. 8, no. 3, art. 366, 2020. doi: 10.3390/pr8030366
- [44] N. Mansir, S. H. Teo, U. Rashid, M. I. Saiman, Y. P. Tan, G. A. Alsultan, and Y. H. Taufiq-Yap, "Modified Waste Eggshell Derived Bifunctional Catalyst for Biodiesel Production from High FFA Waste Cooking Oil," Renew. Sustain. Energy Rev., vol. 82, pp. 3645-3655, 2018. doi: 10.1016/j.rser.2017.10.098
- [45] M. R. Quirino, G. L. Lucena, J. A. Medeiros et al., "Biodiesel Production from Waste Cooking Oil: A Perspective on Catalytic Processes," Processes, vol. 11, no. 7, art. 1952, 2023. doi: 10.3390/pr11071952
- [46] D. Topi, "Transforming Waste Vegetable Oils to Biodiesel -- Establishing of a Waste Oil Management System in Albania," SN Appl. Sci., vol. 2, art. 513, 2020. doi: 10.1007/s42452-020-2306-2
- [47] E. Lotero, Y. Liu, D. E. Lopez, K. Suwannakarn, D. A. Bruce, and J. G. Goodwin, "Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis," Ind. Eng. Chem. Res., vol. 44, no. 14, pp. 5353-5363, 2005. doi: 10.1021/ie049157g
- [48] G. Lourinho and P. Brito, "Advanced Biodiesel Production: Comparison Between Fischer-Tropsch Process and Transesterification of Triglycerides," Biofuels, vol. 11, no. 1, pp. 1-12, 2020. doi: 10.1080/17597269.2017.1334547

- [49] J. Chen, X. Bai, X. Zhan et al., "Recent Progress in Heterogeneous Acid Catalysts for Biodiesel Synthesis from Waste Cooking Oil: A Mini Review," *Front. Chem.*, vol. 11, art. 1187996, 2023. doi: 10.3389/fchem.2023.1187996
- [50] N. Mansir, Y. H. Taufiq-Yap, U. Rashid, and I. M. Lokman, "Investigation of Heterogeneous Solid Acid Catalyst Performance on Low Grade Feedstocks for Biodiesel Production," *Energy Convers. Manag.*, vol. 141, pp. 171-182, 2017. doi: 10.1016/j.enconman.2016.07.037
- [51] J. M. Fonseca, J. G. Teleken, V. de Cinque Almeida, and C. da Silva, "Biodiesel from Waste Frying Oils: Methods of Production and Purification," *Energy Convers. Manag.*, vol. 184, pp. 205-218, 2019. doi: 10.1016/j.enconman.2019.01.061
- [52] E. C. G. Aguiéiras, E. D. Cavalcanti-Oliveira, and D. M. G. Freire, "Current Status and New Developments of Biodiesel Production Using Fungal Lipases," *Fuel*, vol. 159, pp. 52-67, 2015. doi: 10.1016/j.fuel.2015.06.081
- [53] A. Jacob, B. Ashok, A. Alagumalai, O. H. Chyuan, and P. T. K. Le, "Critical Review on Third Generation Micro Algae Biodiesel Production," *Energy Convers. Manag.*, vol. 228, art. 113655, 2021. doi: 10.1016/j.enconman.2020.113655 [Reference remplacée — contenu incompatible avec le contexte]
- [54] J. Gardy, M. Rehan, A. Hassanpour, X. Lai, and A.-S. Nizami, "Advances in Nano-Catalysts Based Biodiesel Production from Non-Food Feedstocks," *J. Environ. Manage.*, vol. 249, art. 109316, 2019. doi: 10.1016/j.jenvman.2019.109316
- [55] B. Aghel, M. Mohadesi, M. H. Razmegir, A. Gouran, and S. Sahraei, "Biodiesel Production from Waste Cooking Oil in a Micro-Sized Reactor in the Presence of Cow Bone-Based KOH Catalyst," *Biomass Convers. Biorefinery*, vol. 13, pp. 8807-8817, 2023. doi: 10.1007/s13399-021-02090-x
- [56] F. Toldra-Reig, L. Mora, and F. Toldra, "Trends in Biodiesel Production from Animal Fat Waste," *Appl. Sci.*, vol. 10, no. 10, art. 3644, 2020. doi: 10.3390/app10103644
- [57] A. Sagirolu, S. Isbilir, M. H. Ozcan, H. A. Paluzar, and T. N. Toprakkiran, "Comparison of Biodiesel Productivities of Different Vegetable Oils by Acidic Catalysis," *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.*, vol. 17, no. 1, pp. 53-58, 2011. doi: 10.2298/CICEQ100405059S [Reference remplacée — date postérieure à 2021/2022]

- [58] A. A. Kiss, A. C. Dimian, and G. Rothenberg, "Solid acid catalysts for biodiesel production: Towards sustainable energy," *Adv. Synth. Catal.*, vol. 348, no. 1–2, pp. 75–81, 2006.
- [59] C. S. Caetano, I. M. Fonseca, A. M. Ramos, J. Vital, and J. E. Castanheiro, "Esterification of free fatty acids with methanol using heteropolyacids immobilized on silica," *Catal. Commun.*, vol. 9, no. 10, pp. 1996–1999, 2008.
- [60] K. Jacobson, R. Gopinath, L. C. Meher, and A. K. Dalai, "Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil," *Appl. Catal. B: Environ.*, vol. 85, no. 1–2, pp. 86–91, 2008.