



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique Et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université 20 août 1955 – Skikda

جامعة 20 أوت 1955 سكيكدة

Faculté de technologie

كلية التكنولوجيا

Département de génie des procédés

قسم هندسة الطرائق

Réf : D012124013D

Thèse

En vue de l'obtention du diplôme

Doctorat 3^{ème} Cycle - LMD

En Génie des Procédés

Option : Catalyse

Présentée par :

M^{lle} Bousba Dalila

Synthèse et caractérisation de catalyseurs supportés et leurs applications

Soutenue le : 26 / 06 / 2024

Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		Etablissement
Mr Bougdah Nabil	Professeur	Président	Université de Skikda
M ^{me} Sobhi Chafia	Professeur	Rapporteur	Université de Skikda
M ^{me} Zouaoui Emna	Professeur	Co-rapporteur	Université de Skikda
Mr Bendjeffal Hacene	Professeur	Examineur	ENSET-Skikda
M ^{me} Mechaty Fadia	MCA	Examinatrice	Université de Skikda
Mr Haddad Ahmed	MRA	Invité	CRTI - Alger

Année Universitaire 2023-2024

Dédicace

A moi...

A mes chers parents

A mes chers frères et sœurs et toute ma famille

A mes chères amies

A madame Pr. Rouïbah karîma

Remerciements

Ce travail a été réalisé en collaboration avec le centre de recherche des technologies industrielles (CRTI), Alger. Je souhaite exprimer ma sincère gratitude à Monsieur **AHMED HADDAD**, chercheur principal au CRTI, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et avoir mis à ma disposition les ressources nécessaires pour mener à bien ce travail. Sa précieuse assistance technique, son soutien scientifique et moral sont grandement appréciés.

J'adresse mes remerciements à madame **SOBHI CHAFIA** Professeur de l'Enseignement Supérieur à l'Université de Skikda, pour son aide, son soutien, ses conseils et sa modestie.

Mes remerciements s'adressent aussi, à madame **ZOUAOUI EMNA** Professeur de l'Enseignement Supérieur à l'Université de Skikda, co-directeur de thèse, Pour son précieux aide qui m'a apporté lors de la réalisation de cette thèse.

Je souhaite remercier particulièrement madame **ROUIBAH KARIMA** Professeur de l'Enseignement Supérieur à l'Université de Jijel, pour sa disponibilité, son soutien, ses qualités humaines et pour m'avoir aidé scientifiquement le long de mon parcours académique.

Je tiens à remercier monsieur **BOUGDAH NABIL** Professeur de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des Technologie de l'université 20 Aout 1955 Skikda, de l'honneur qu'il m'a témoigné en acceptant de présider le jury de cette thèse.

J'exprime ma reconnaissance à monsieur **BENDJEFFAL HACENE** maître de conférences A à l'Ecole Nationale Supérieure d'Enseignement Technologique (ENSET) pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude et pour avoir accepté d'être examinateur de ce travail.

Je tiens également à remercier madame **MECHATI FADIA** maître de conférences A à l'université 20 Aout 1955 Skikda, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner et de juger ce travail.

Je souhaite également remercier Monsieur le professeur **VASILE I. PARVULESCU** de l'université de Bucarest ainsi que tous les membres du laboratoire Catalyse, pour leur accueil chaleureux et leur assistance précieuse tout au long de mon stage.

Je tiens à remercier vivement madame **FERKOUS HANNA** maître de conférence A à l'université de Skikda et monsieur **BEN GUERBA YASSINE** Professeur de l'Enseignement Supérieur à l'université Ferhat Abbas Sétif et son équipe de recherche pour leur collaboration.

Je souhaite exprimer ma gratitude envers Madame **BOUASLA SOUAD**, maître de conférences A à l'École Nationale Supérieure d'Enseignement Technologique (ENSET), pour son aide et encouragement.

Et parce que la vie ne s'arrête pas au côté professionnel, je remercie énormément mes chers amies, **Abir, Ibtissem, Khadidja, Khouloud, Chahinez et Sarra** pour le soutien et l'encouragement.

Au terme de ce parcours, Je remercie mes chers parents pour tout ce qu'ils ont fait pour moi. Ils se sont beaucoup sacrifiés pour m'offrir l'environnement nécessaire afin que je puisse devenir ce je suis. Je remercie aussi les personnes qui me sont chères, mes frères et sœurs qui ont toujours été là pour moi.

Enfin, je remercie, toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant mon parcours scientifique.

Liste des abréviations

AGL: Acides Gras Libres

AOAC: Association of Official Analytical Chemists

BET : Brunauer-Emmett-Teller

DFT : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

DG : Diglycérides

DP : Dépôt- Précipitation

DRX : Diffraction des rayons X

EDX : Dispersion d'Energie X

Eg : Energie de gap

ER: Eley – Rideal

FTIR : Infrarouge a Transformée de Fourier

GGA : Approximation du Gradient Généralisé

GL : Glycérol

ISO: International Organization for Standardization

JCPDS : Joint Committee on Powder Diffraction Standard

L– H : Langmuir–Hinshelwood

LHHW: Langmuir – Hinshel-wood – Hougen Watson

LST : Linear Synchronous Transit

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

MG : Monoglycérides

pHpzc : pH du point de charge zéro

POA : Procédés d'Oxydation Avancés

QST : Quadratic Synchronous Transit

TG : Triglycérides

TPD : Désorption d'ammoniac / CO₂ Programmée en fonction de la Température

UV : Ultra-Violet

VM : Vert de Malachite

VSM : Vibrating-Sample Magnetometer

Résumé

Ce travail porte sur la synthèse, caractérisation et application des catalyseurs pour deux objectifs, production du biodiesel à partir d'huile de cuisson usagée et dégradation du polluant organique (vert de malachite). La première partie du travail est consacré à la synthèse du catalyseur NaOH/CoFe₂O₄. L'étude des propriétés structurales et textuelles de ce dernier a montré que les nanoparticules sont formés d'une seule phase cristalline CoFe₂O₄ avec de taille moyenne de l'ordre de 20,32 nm, une surface spécifique de 9,7249 m².g⁻¹ et volume poreux de égale 0,111996 cm³.g⁻¹, ainsi qu'une aimantation à saturation (Ms) de 52,88 emu/g. D'autre part la propriété basique du catalyseur est appropriée à la réaction de trans-estérification pour production du biodiesel. Le rendement du biodiesel est de 98,6 % aux conditions optimales, 3% masse du catalyseur, 15:1 méthanol/huile (fraction molaire), température 65°C pendant 60 minutes. L'énergie d'activation de la réaction est -0.37104 kJ/mol, ainsi qu'elle suit une cinétique de pseudo-premier ordre ainsi qu'elle est de nature exothermique, non spontanée et endergonique. Dans la deuxième partie de notre travail, nous avons élaboré le catalyseur supporté CuO/TiO₂ (avec deux pourcentages massiques en oxyde du cuivre 20% et 30%). les tests de caractérisations chimiques et physiques ont montrés la formation de la phase cristalline CuO à la surface du support TiO₂. Les catalyseurs 20%CuO/TiO₂ et 30%CuO/TiO₂ ont des surfaces spécifiques et volumes poreux de 4,4184 et 3,7860 m².g⁻¹; 0,014385 et 0,014130 cm³.g⁻¹ ainsi que des énergies de gap (Eg) de 1,53 et 1,51eV respectivement. La dégradation photocatalytique du colorant vert de malachite (VM) a atteint 98,90 % pour un dosage du 0,2 g/ 250 ml (catalyseur/solution du colorant). La cinétique de dégradation du VM est suivie le modèle pseudo premier ordre pour les concentrations 10, 20 et 40 ppm et le modèle pseudo second ordre pour la concentration 60 ppm.

Mots clés : catalyseur, trans-estérification, biodiesel, polluant, dégradation photocatalytique, cinétique.

Abstract

This work focuses on the synthesis, characterization and application of catalysts for two main objectives, production of biodiesel from cooking oil and the degradation of an organic pollutant (malachite green). The first part of the work is dedicated to the synthesis of NaOH/CoFe₂O₄ catalyst. The study of the structural and textual properties of the catalyst showed that nanoparticles with an average size of 20.32 nm are formed from a single crystalline phase CoFe₂O₄ with a specific surface and a pore volume of 9.7249 m².g⁻¹ and 0.111996 cm³.g⁻¹ respectively. The saturation magnetization (Ms) of catalyst is 52.88 emu/g. On the other hand, basic property of the catalyst is suitable for trans-esterification reaction. The biodiesel yield reached 98.6% at optimum conditions, 3 wt.% mass of catalyst, 15:1 methanol/oil (molar ratio), temperature 65°C for 60 minutes. Activation energy of reaction is -0.37104 kJ/mol and then the reaction follows pseudo-first order kinetics, as well as it is exothermic, non-spontaneous, and endergonic in nature. In the second part of our work, we are elaborated CuO/TiO₂ supported catalyst (with two mass percentages of copper oxide 20% and the 30%). the chemical and physical characterization tests showed the formation of CuO crystalline phase on the surface of TiO₂ support. 20%CuO/TiO₂ and 30%CuO/TiO₂ catalysts have specific surfaces and pore volumes of 4.4184, 3.7860 m².g⁻¹ and 0.014385, 0.014130 cm³.g⁻¹, as well as gap energies (E_g) of 1.53 and 1.51 eV respectively. The photocatalytic degradation of malachite green (VM) dye reached 98.90% for a dosage of 0.2 g/250 ml (catalyst/dye solution). The kinetics of VM degradation follows the pseudo first order model for 10, 20 and 40 ppm concentrations and the pseudo second order model for 60 ppm concentration.

Keywords: catalyst, trans-esterification, biodiesel, pollutant, photocatalytic degradation, kinetics.

ملخص

يركز هذا العمل على تحضير، توصيف وتطبيق محفزات لغرضين ، إنتاج وقود الديزل الحيوي من زيت الطهي المستخدم وإزالة الملوثات العضوية (الملكيت الأخضر). تم تخصيص الجزء الأول من العمل لتحضير المحفز. أظهرت دراسة الخصائص التركيبية والنسجية لهذا الأخير أن الجسيمات النانوية بمتوسط حجم 20.32 نانومتر تتكون من مظهر بلوري واحد CoFe_2O_4 بمساحة محددة وحجم مسام يبلغ 9.7249 متر مربع \(\text{g}\) و 0.111996 cm^3 \(\text{g}\) على التوالي ، بالإضافة إلى مغنطة تشبع (Ms) بلغت 52.88 emu/g. من ناحية أخرى ، فإن الخاصية القاعدية للمحفز مناسبة لتفاعل الأسترة العابرة لإنتاج وقود الديزل الحيوي. بلغ إنتاج وقود الديزل الحيوي 98.6٪ في الظروف المثلى ، 3 ٪ من كتلة المحفز ، 15:1 ميثانول / زيت (نسبة مولية) ودرجة الحرارة 65 درجة مئوية لمدة 60 دقيقة. طاقة تنشيط التفاعل تقدر بـ 0.37104 kJ/mol- كما ان التفاعل يتبع حركية شبه الدرجة الأولى وهو طارد للحرارة وغير عفوي ويحتاج للحرارة بطبيعته. في الجزء الثاني من عملنا، قمنا بتطوير المحفز المدعوم CuO/TiO_2 (بنسبتين مؤيتين من كتلة أكسيد النحاس 20٪ و30٪ على سطح الدعم TiO_2). أظهرت اختبارات الخصائص الكيميائية والفيزيائية تشكل المظهر البلوري CuO . تتميز المحفزات 30٪ CuO/TiO_2 و 20٪ CuO/TiO_2 بمساحات سطح و أحجام المسامات بلغت 4.4184، 3.7860 متر مربع \(\text{g}\) و 0.014385، 0.014130 سنتيمتر مكعب \(\text{g}\) بالإضافة إلى طاقات فجوة 1.53 و 1.51 إلكترون فولت على التوالي. بلغ التحلل التحفيزي الضوئي لصبغة الملكيت الأخضر 98.90 ٪ في شروط 0.2 غرام \(\text{mL}^{-1}\) (محفز \(\text{mL}^{-1}\) صبغ). تتبع حركية الإزالة نموذج شبه الدرجة الأولى بالنسبة للتراكيز 10، 20 و40 جزء في المليون و نموذج شبه الدرجة الثانية للتركيز 60 جزء في المليون.

الكلمات المفتاحية: المحفز ، الأسترة العابرة ، الديزل الحيوي ، الملوثات ، التحلل الضوئي ، الخواص الحركية.

Sommaire

Liste des abréviations	I
Résumé.....	III
Sommaire.....	VI
Liste des tableaux.....	XI
Liste des figures	XIII
Introduction générale.....	1

Chapitre I : Etude bibliographique

Partie 1: Catalyse

1.1 Définition.....	4
1.2 Catalyse hétérogène.....	5
1.2.1 Co-précipitation.....	5
1.2.2 Imprégnation.....	6
1.2.3 Dépôt- précipitation (DP).....	6
1.3 Intérêt de la catalyse hétérogène.....	7

Partie 2: Trans-estérification hétérogène

2.1 Introduction.....	9
2.2 Biodiesel produit par réaction de trans-estérification.....	9
2.2.1 Trans-estérification homogène.....	12
2.2.2 Trans-estérification enzymatique.....	12
2.2.3 Trans-estérification hétérogène.....	13
2.3 Différentes étapes de production du biodiesel par trans-estérification hétérogène...13	
2.3.1 Prétraitement.....	13
2.3.2 Trans-estérification.....	14
2.3.3 Purification du biodiesel.....	14
2.4 Mécanisme réactionnel de trans-estérification par catalyse hétérogène.....	14
2.5 Catalyseurs hétérogènes pour la réaction de trans-estérification.....	16
2.6 Variables de la réaction de trans-estérification.....	17
2.7 Huiles végétales.....	19
2.7.1 Huiles végétales de cuisson comme source du biodiesel	20

2.8 Nanoparticules magnétiques ferrite cobalt CoFe_2O_4	22
2.8.1 Propriétés des nanoparticules CoFe_2O_4	22
2.8.2 Applications des nanoparticules CoFe_2O_4	23
2.9 Application des catalyseurs hétérogènes pour la production du biodiesel partir des huiles de cuisson usagée.....	24

Partie 3: Photocatalyse hétérogène

3.1 Introduction.....	26
3.2 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène.....	26
3.2.1 Effet de masse du catalyseur.....	26
3.2.2 Effet de concentration du polluant.....	27
3.2.3 Effet du pH.....	27
3.2.4 Effet d'accepteurs d'électrons.....	28
3.2.5 Effet de l'intensité lumineuse et du temps d'irradiation.....	28
3.3 Dioxyde de titane TiO_2	28
3.4 Oxyde de cuivre CuO	30
3.5 Application du CuO/TiO_2 dans la photocatalyse.....	31
Références.....	33

Chapitre II : Etude expérimentale et techniques de caractérisation

Introduction	46
--------------------	----

Partie 1: Production du biodiesel

1.1 Elaboration des matériaux catalytiques.....	47
1.2 Caractérisation de l'huile de cuisson usagée.....	49
1.2.1 Teneur en eau et matières volatiles (%).....	49
1.2.2 Acides gras libres (%) et indice d'acidité (mg KOH/g).....	50
1.2.3 Indice de saponification (mg KOH/g).....	51
1.2.4 Indice de réfraction.....	51
1.2.5 Densité (g.cm^{-3}), viscosité cinématique (mm^2/s) et dynamique (mPa.s).....	52
1.3 Protocole expérimental de trans-estérification.....	52

1.4 Caractérisation du biodiesel.....	53
---------------------------------------	----

Partie 2 : Dégradation photocatalytique

2.1 Elaboration des matériaux catalytiques.....	55
2.2 Vert de malachite.....	56
2.3 Test photocatalytique.....	57

Partie 3 : Etude cinétique, thermodynamique et computationnelle

3.1 Modèle de cinétique pseudo premier ordre et deuxième ordre.....	59
3.2 Étude Thermodynamique	60
3.3 Étude computationnelle	61

Partie 4 : Techniques de caractérisation des catalyseurs

4.1 Diffraction des rayons X (DRX).....	63
4.2 Spectroscopie infrarouge (FTIR).....	64
4.3 Spectroscopie UV-Visible du solide.....	65
4.4 Spectroscopie RAMAN.....	66
4.5 Microscopie électronique et analyse élémentaires (MEB/EDX).....	67
4.6 Analyse texturales (BET).....	68
4.7 Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM).....	68
4.8 Désorption d'ammoniac / CO ₂ programmée en en fonction de la température (TPD NH ₃ /CO ₂).....	69
4.9 pH du point de charge nulle (pHpzc).....	70
Références.....	71

Chapitre III : Production du biodiesel par la réaction de trans-estérification

III.1 Introduction.....	73
III.2 Caractéristiques de l'huile de caisson usagée.....	73

III.3 Caractérisation du catalyseur NaOH/CoFe ₂ O ₄	74
III.3.1 Diffraction des rayons X (DRX).....	74
III.3.2 Spectroscopie FTIR.....	75
III.3.3 Spectroscopie RAMAN.....	76
III.3.4 Microscopie électronique et analyse élémentaires (MEB/EDX).....	77
III.3.5 Analyse texturales (BET).....	79
III.3.6 Désorption d'ammoniac / CO ₂ programmée en en fonction de la température (TPD NH ₃ /CO ₂).....	81
III.3.7 Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM).....	83
III.4 Activité catalytique.....	85
III.5 Étude cinétique.....	87
III.6 Étude thermodynamique.....	88
III.7 Propriétés et qualité du biodiesel.....	90
III.8 Récupération et réutilisation du catalyseur.....	91
III.9 Analyse DFT.....	92
Références.....	94

Chapitre IV : Dégradation photocatalytique du vert de malachite

IV.1 Introduction.....	98
IV.2 Caractérisation des catalyseurs 20CuO/TiO ₂ et 30CuO/TiO ₂	98
IV.2.1 Détermination du pH PZC des catalyseurs 20CuO/TiO ₂ et 30CuO/TiO ₂	98
IV.2.2 Diffraction des rayons X (DRX).....	99
IV.2.3 Spectroscopie infrarouge (FTIR).....	100
IV.2.4 Microscopie électronique à balayage et analyse élémentaires (MEB/EDX).....	101
IV.2.5 Analyse texturales (BET).....	102
IV.2.6 Analyse UV-Visible du solide.....	104

IV.3 Dégradation photocatalytique du vert de malachite (VM).....	104
IV.3.1 Effet du catalyseur.....	104
IV.3.2 Effet de concentration du polluant (VM).....	106
IV.3.4 Effet du Na_2CO_3	107
IV.4 Mécanisme de dégradation photocatalytique.....	108
IV.5 Modélisation de la cinétique de dégradation photocatalytique.....	109
Références.....	113
Conclusion générale.....	116

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau II.1 : Différents catalyseurs hétérogènes utilisés pour la trans-estérification des huiles végétales	17
Tableau II.2 : Propriétés certaines huiles de cuisson.....	21

Chapitre II

Tableau II. 1 : Produits chimiques utilisés pour la préparation des matériaux catalytiques..	47
Tableau II. 2 : Produits chimiques utilisés pour la caractérisation d'huile de cuisson usagée.....	49
Tableau II. 3 : Indice d'acidité d'une matière grasse en fonction de la masse d'échantillon.....	50
Tableau II. 4 : Produits chimiques utilisés pour la réaction de trans-estérification.....	52
Tableau II.5 : Méthodes et équipement pour caractérisation du biodiesel.....	54
Tableau II. 6 : Produits chimiques utilisés pour la préparation des matériaux catalytiques...	55
Tableau II.7 Caractéristiques du colorant étudié.....	57

Chapitre III

Tableau III.1 : Caractéristiques physico-chimiques de l'huile de cuisson usagée.....	73
Tableau III.2: Surface spécifique, volume poreux et la taille moyenne des pores des nanoparticules CoFe_2O_4 et $\text{NaOH/CoFe}_2\text{O}_4$	80
Tableau III.3 : Résultats des analyses TPD- CO_2 , TPD- NH_3 des nanoparticules CoFe_2O_4 et $\text{NaOH/CoFe}_2\text{O}_4$	83

Tableau III.4 : Propriétés magnétique des nanoparticules CoFe_2O_4 et $\text{NaOH/CoFe}_2\text{O}_4$	84
Tableau III.5 : Paramètres thermodynamique pour la réaction de trans-estérification l'huile de cuisson usagée.....	89
Tableau III.6 : Propriétés du biodiesel.....	90

Chapitre IV

Tableau IV.1: Surface spécifique, volume poreux et la taille moyenne des pores des catalyseurs 20CuO/TiO_2 et 30CuO/TiO_2	103
Tableau IV.2: Paramètres cinétiques de dégradation de VM en présence de catalyseur 20CuO/TiO_2	114
Tableau IV.3: Paramètres cinétiques de dégradation de VM en présence de catalyseur 30CuO/TiO_2	114

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 : Profils d'énergie d'une réaction non catalysée et d'une réaction	4
Figure I.2 : Exemple de réaction catalytique d'addition des réactifs $A + B \rightarrow P$	7
Figure I.3 : Pourcentage des processus catalytiques industriels et des types des catalyseurs utilisés.....	8
Figure I.4 : Réaction de trans-estérification.....	10
Figure I.5 : Structure générale des AGL.....	11
Figure I.6 : Formation du savon.....	11
Figure I.7 : Etapes de production du biodiesel.....	15
Figure I.8 : Huiles végétales.....	19
Figure I.9: Formes cristallines, anatase, rutile et brookite.....	29
Figure I.10 : Différentes applications de l'oxyde de titane (TiO_2).....	30

Chapitre II

Figure II.1 : Protocole de synthèse de $CoFe_2O_4$	48
Figure II.2 : Protocole de synthèse de $NaOH/ CoFe_2O_4$	48
Figure II.3 : Protocole expérimental de production de biodiesel par trans-estérification.....	53
Figure II.4 : Equipements utilisés pour la caractérisation.....	54
Figure II.5 : Protocole de synthèse de CuO/TiO_2	56
Figure II.6: Spectre d'absorption de VM en solution aqueuse [10 ppm].....	57
FigureII.7 : dégradation photocatalytique de VM sous irradiation solaire.....	58
Figure II.8: Modèle moléculaire après optimisation géométrique par module DMol ₃	62
Figure II.9 : Analyse DRX et les valeurs de la distance interréticulaire d selon la Loi de Bragg.....	64

Figure II.10 : Spectromètre FTIR Tensor II – Bruker.....	65
Figure II.11 : Spectromètre UV-Visible SPECORD 250.....	66
Figure II.12 : Spectromètre Raman HORIBA HR800 UV.....	67
Figure II.13 : Appareil MICROMERITICS ASAP 2020.....	68
Figure II.14 : Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) Lake Shore, Westerville.....	69
Figure II.15 : Appareil AutoChem II 2920 – Micromeritics.....	70

Chapitre III

Figure III.1: Spectre DRX de CoFe_2O_4 et $\text{NaOH/CoFe}_2\text{O}_4$	75
Figure III.2: Spectre FTIR de CoFe_2O_4 et $\text{NaOH/CoFe}_2\text{O}_4$	76
Figure III.3: Spectres RAMAN des nanoparticules CoFe_2O_4 et $\text{NaOH/CoFe}_2\text{O}_4$	77
Figure III.4: Images MEB et spectres EDX de CoFe_2O_4 et $\text{NaOH/CoFe}_2\text{O}_4$	79
Figure III.5: Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des nanoparticules CoFe_2O_4 et $\text{NaOH/CoFe}_2\text{O}_4$	81
Figure III.6: Profils de désorption d'ammoniac / CO_2 programmée en en fonction de la température (TPD NH_3/CO_2) de CoFe_2O_4 et $\text{NaOH/CoFe}_2\text{O}_4$	82
Figure III.7: A) Propriété magnétique de nanoparticules magnétiques CoFe_2O_4 et $\text{NaOH/CoFe}_2\text{O}_4$, Image de séparation magnétique de catalyseur $\text{NaOH/CoFe}_2\text{O}_4$	84
Figure III.8: Effet de temps du contact, masse du catalyseur et méthanol/huile rapport molaire.....	87
Figure III.9: Modèle cinétique pseudo-premier ordre, effet de temps du contact, masse du catalyseur, méthanol/huile rapport molaire et température.....	88
Figure III.10: Graphe d'Arrhenius pour déterminer l'énergie d'activation de la réaction de trans-estérification, (B) Graphe d'Eyring-Polanyi pour déterminer les échanges d'enthalpie (ΔH) et entropie (ΔS).....	89
Figure III.11: Analyse FTIR de l'huile de cuisson usagée et du biodiesel.....	91

Figure III.12: Réutilisation de catalyseur magnétique NaOH/CoFe₂O₄ pour la production du biodiesel.....92

Figure III.13: Diagrammes énergétiques illustrant les profils énergétiques potentiels pour la transestérification d'un modèle triglycéride (C₂₉H₅₀O₆).....93

Chapitre IV

Figure IV.1: pH_{pzc} des catalyseurs 20 CuO/TiO₂ et 30CuO/TiO₂.....99

Figure IV.2: Diffractogrammes DRX des catalyseurs 20CuO/TiO₂ et30CuO/TiO₂.....100

Figure IV.3: Spectres IR des catalyseurs 20CuO/TiO₂ et30CuO/TiO₂.....100

Figure IV.4: Images MEB de 20CuO/TiO₂ et 30CuO/TiO₂.....101

Figure IV.5: Spectres EDX de 20CuO/TiO₂ et 30CuO/TiO₂.....102

Figure IV.6: Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des catalyseurs 20CuO/TiO₂ et 30CuO/TiO₂.....103

Figure IV.7: Spectres UV-Vis, Energie de gap optique des catalyseurs 20CuO/TiO₂ et 30CuO/TiO₂.....104

Figure IV.8: Effet du catalyseur, m=0,2g, m=0,4g ; m=0.6g.....105

Figure IV.9: Effet de concentration du VM, C₀ = 10 ppm, C₀= 20 ppm, C₀= 40 ppm, C₀= 60 ppm.....106

Figure IV.10: Effet du Na₂CO₃, m =1g, m=3g, m=5g.....107

Figure IV.11: Mécanisme de dégradation du VM109

Figure IV.12: Cinétique de dégradation pseudo-premier ordre pour les concentrations 10 ppm, 20 ppm et 40 ppm110

Figure IV.13: Cinétique de dégradation pseudo-deuxième ordre pour la concentration 60 ppm111

Figure IV.14: Modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood pour les concentrations C₀= 10, 20 et 40 ppm.....111

Introduction générale

Introduction générale

Au cours des dernières décennies, la catalyse joue un rôle important dans la vie moderne afin de mettre notre civilisation sur la voie d'un développement durable, où environ 90 % des procédés chimiques industriels impliquant l'utilisation de la catalyse, notamment la catalyse hétérogène [1]. De ce fait, les catalyseurs hétérogènes ayant une surface avec des propriétés physico-chimiques appropriées permettent de réaliser des réactions chimiques à basse température et en temps limité, ce qui minimise les quantités d'énergie nécessaires aux réactions [2, 3].

Parmi les réactions utilisant la catalyse hétérogène, il y a la réaction de transestérification des huiles végétales en biodiesel. Cette réaction catalytique permet de transformer les triglycérides présents directement dans les huiles en esters à température $<100^{\circ}\text{C}$, pression atmosphérique et temps courte. D'autre part, l'un des objectifs de ce type de réaction est de substituer les énergies conventionnelles par des énergies renouvelables, ainsi que l'utilisation du biodiesel réduit les émissions de polluants dans l'atmosphère.

Autres procédés chimiques ont été appliqués dans le domaine de la protection de l'environnement, notamment la pollution des eaux. C'est le cas des procédés d'oxydation avancée. Parmi lesquels, la photocatalyse hétérogène au TiO_2 comme photocatalyseur actif qui a été efficacement exploitée pour la décomposition des molécules organiques non-biodégradables telles que les colorants synthétiques constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine. Le dioxyde de titane (TiO_2) a été largement utilisé dans les réactions photocatalytiques en raison de son faible coût, sa non-toxicité ainsi que sa grande surface spécifique qui conduit souvent à une activité catalytique plus importante et qui permet aussi la dispersion d'autres phases actives [4].

L'objet principal de cette thèse est d'élaborer et caractériser des catalyseurs supportés judicieusement choisis, puis de tester leurs activités catalytiques dans les réactions de production du biodiesel et dans la photodégradation d'un polluant organique sous l'irradiation solaire. Notre choix s'est porté sur $\text{NaOH/CoFe}_2\text{O}_4$ pour la production du biodiesel via la transestérification de l'huile de cuisson usagée et CuO/TiO_2 ($\text{CuO} = 20$ et 30 % pourcentage massique respectivement) pour la dégradation du colorant vert de malachite (VM).

Ce manuscrit est subdivisé en quatre chapitres.

Le premier chapitre dédiée à l'étude bibliographique, elle est divisée en trois parties,

- Dans une première partie, nous présenterons brièvement les notions de base de catalyse et de catalyse hétérogène ainsi que les principales méthodes de synthèse des catalyseurs hétérogènes, ainsi que l'intérêt de la catalyse hétérogène.
- La deuxième partie est consacrée à une synthèse bibliographique relative à la trans-estérification hétérogène, biodiesel produit par réaction de trans-estérification, types de réaction de trans-estérification, les étapes nécessaires pour produire le biodiesel via la trans-estérification hétérogène ainsi que le mécanisme réactionnel, les catalyseurs utilisés et les variables de ce type de réaction. En outre, dans cette partie nous exposerons le catalyseur étudié (ferrite cobalt CoFe_2O_4), ses caractéristiques et ses utilisations.
- La troisième partie sera ensuite consacrée à la photocatalyse hétérogène, les facteurs influençant la photocatalyse hétérogène, semiconducteurs TiO_2 et CuO , de plus l'application de CuO/TiO_2 en photocatalyse

Le deuxième chapitre présente une étude expérimentale des travaux réalisés et les techniques de caractérisation utilisées, ce chapitre contiendra quatre parties,

- La première partie est consacrée production du biodiesel, élaboration du catalyseur supporté $\text{NaOH}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, caractérisation de l'huile de cuisson usagée et le protocole expérimentale de production du biodiesel par trans-estérification.
- La seconde partie concerne la dégradation photocatalytique, élaboration des catalyseurs supportés $20\%\text{CuO}/\text{TiO}_2$ et $30\%\text{CuO}/\text{TiO}_2$ et le protocole expérimental de la dégradation photocatalytique du vert de malachite.
- La troisième partie dévoile les modèles cinétiques ainsi que les paramètres thermodynamiques.
- La quatrième partie montre l'ensemble des techniques utilisées pour la caractérisation de nos catalyseurs : DRX, FTIR, RAMAN, MEB/EDX, BET, VSM, TPD NH_3/CO_2 , Spectroscopie UV-visible du solide et pHpzc.

Le troisième chapitre est consacré aux discussions et interprétations de différents résultats concernant la caractérisation du catalyseur $\text{NaOH}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ et son activité pour la production du biodiesel ainsi que les résultats cinétiques et thermodynamique de la réaction.

Le quatrième chapitre est consacré aux discussions et interprétations de différents résultats concernant la caractérisation des catalyseurs $20\%\text{CuO}/\text{TiO}_2$ et $30\%\text{CuO}/\text{TiO}_2$ et leurs activités pour la photodégradation du colorant vert de malachite ainsi que les résultats cinétiques de réaction.

Nous finalisons ce manuscrit par une conclusion générale relatant les principaux résultats obtenus de ce travail.

Références

- [1] J. Haber, « The Role of Catalysis in Determining Men's Quality of Life », *Top Catal*, vol. 52, n° 8, p. 970- 981, juill. 2009, doi: 10.1007/s11244-009-9247-8.
- [2] X.-F. Yang, A. Wang, B. Qiao, J. Li, J. Liu, et T. Zhang, « Single-Atom Catalysts: A New Frontier in Heterogeneous Catalysis », *Acc. Chem. Res.*, vol. 46, n° 8, p. 1740- 1748, août 2013, doi: 10.1021/ar300361m.
- [3] R. Schlögl, « Heterogeneous Catalysis », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 54, n° 11, p. 3465- 3520, mars 2015, doi: 10.1002/anie.201410738.
- [4] S. L. N. Zulmajdi, N. I. I. Zamri, H. M. Yasin, E. Kusrini, J. Hobley, et A. Usman, « Comparative study on the adsorption, kinetics, and thermodynamics of the photocatalytic degradation of six different synthetic dyes on TiO₂ nanoparticles », *Reac Kinet Mech Cat*, vol. 129, n° 1, p. 519- 534, févr. 2020, doi: 10.1007/s11144-019-01701-x.

Chapitre I

Partie 1: Catalyse

1.1 Définition

En 1835, le chimiste suédois de l'Académie des sciences de Stockholm nommé J.J. Berzelius a introduit le terme catalyse ou pouvoir catalytique, qui se définit par la capacité d'une substance chimique à susciter des affinités entre réactifs [1]. En 1895 Ostwald a proposé une définition du catalyseur: « un catalyseur est un matériau qui accélère une réaction chimique sans affecter la position d'équilibre et la thermodynamique de la réaction". Jusqu'à aujourd'hui, la catalyse est définie par un phénomène qui accélère les réactions dans des conditions plus douces de température et de pression, sans influencer leurs positions d'équilibre et leurs thermodynamiques chimiques au moyen d'une substance chimique dite catalyseur qui ne subit aucune modification au cours de la réaction et qu'il doit être retrouvé inaltéré à la fin de réaction [2]. Ce dernier forme avec les réactifs des liaisons non covalentes et les laisse réagir pour former des nouveaux produits qui se détachent de la surface du catalyseur.

D'autre part, le catalyseur montre une voie énergétique plus favorable en réduisant l'énergie nécessaire pour avancer le long de la voie de réaction par rapport à la réaction non catalysée (**figure I.1**) [3].

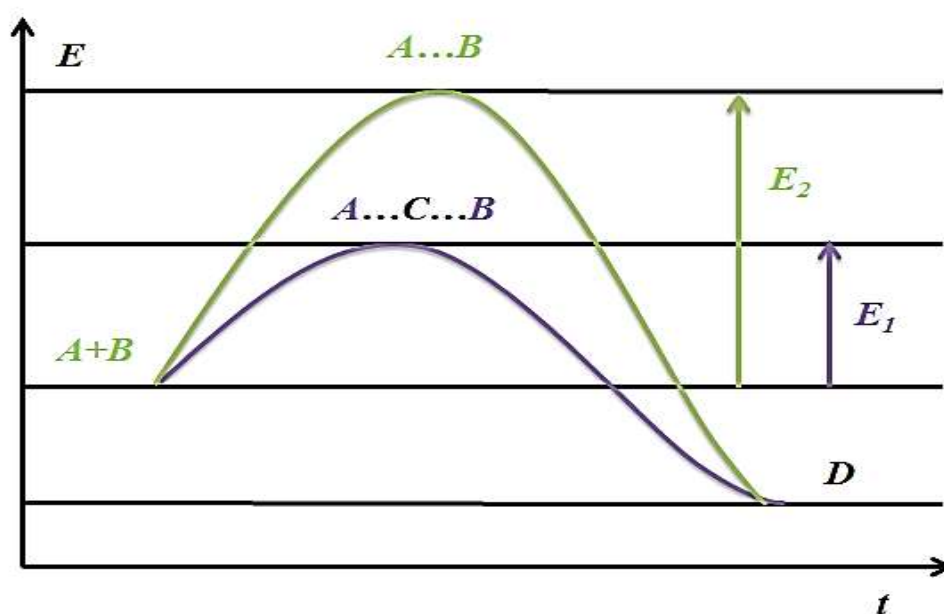


Figure I.1 : Profils d'énergie d'une réaction non catalysée et d'une réaction catalysée (A et B : réactifs, C : catalyseur, D : produit, E_1 : énergies d'activation de réaction non catalysée, E_2 : énergies d'activation de réaction catalysée).

Selon le type du catalyseur et le milieu réactionnel, on distingue trois grands types de catalyse :

- Catalyse homogène : le catalyseur est soluble dans le milieu réactionnel est forme avec les réactifs une seul phase liquide ou gazeuse.
- Catalyse hétérogène : le catalyseur est insoluble dans le milieu réactionnel, dans ce cas le catalyseur est solide et les réactifs liquides et/ou gazeux.
- Catalyse enzymatique : le catalyseur est une enzyme, elle a une structure basée sur des protéines.

1.2 Catalyse hétérogène

En catalyse hétérogène, le catalyseur se présente généralement sous la forme d'un solide poreux massique ou supporté. À l'interface réactive, les réactifs à l'état liquide ou gazeux se transforment généralement en produits. Ainsi, elle sera plus performante lorsque le catalyseur présente une surface spécifique très importante.

Le processus de conversion peut se résumer en cinq étapes (**figure I.2**) [4]:

1. Approche des réactifs à la surface du catalyseur.
2. Adsorption des réactifs à la surface poreuse du catalyseur.
3. Réaction chimique entre les espèces adsorbées.
4. Désorption des produits formés.
5. Diffusion des produits dans le milieu réactionnel.

D'autre part, les performances catalytiques des catalyseurs, notamment leur activité, stabilité, sélectivité et morphologie, dépendent fortement des approches de synthèse et des conditions opératoires telles que les précurseurs chimiques, les traitements thermiques et le choix du support pour les catalyseurs supportés. Parmi les méthodes de préparation des catalyseurs, se trouve la méthode sol-gel, hydrothermale et co-précipitation pour les catalyseurs massiques à base des oxydes métalliques. Ainsi que les procédures d'imprégnation et de déposition précipitation pour celles des catalyseurs supportés [5, 6].

1.2.1 Co-précipitation

La co-précipitation est l'une des techniques les plus convenables pour la synthèse des oxydes métalliques à l'échelle nanométrique. Cette simple technique ne nécessite pas d'équipement coûteux ni de conditions de réaction strictes. Le processus de cette méthode consiste à dissoudre les précurseurs qui peuvent être inorganiques sous forme de sels métalliques ou de substances organiques avec des concentrations appropriées, puis d'ajouter un agent précipitant (NH_4OH , NaOH , KOH ...ect) à la solution pour ajuster le pH afin de conduire à la formation d'hydroxydes. Ces derniers sont ensuite filtrés, séchés et calcinés

pour former des oxydes. Donc, la concentration et type de précurseur, le pH de la solution, le temps, et le traitement thermique des matériaux sont les principaux paramètres qui pourraient être contrôlés dans cette technique [7, 8].

1.2.2 Imprégnation

Parmi les nombreuses méthodes de préparation des catalyseurs métalliques supportés, l'imprégnation est considérée la plus utile, la moins chère, et la plus simple. Principalement, on distingue deux types différents d'imprégnation [9]:

- ✚ Imprégnation sec: où la quantité de solution de précurseur est limitée juste pour remplir le volume poreux.
- ✚ Imprégnation humide: où la quantité de solution du précurseur est supérieure au volume des pores du support utilisée, ensuite le support imprégné est filtré, laissant un excès de liquide contenant tout précurseur qui n'a pas été retenu par le support.

Dans les deux cas, le liquide contenant des espèces métalliques dissoutes pénètre dans les pores. Ensuite, il diffuse et s'adsorbe dans les pores. Enfin, la poudre est imprégnée, séchée et soumise à un traitement thermique pour obtenir le catalyseur métallique final.

1.2.3 Dépôt- précipitation (DP)

La méthode de dépôt- précipitation est une simple technique de préparation des catalyseurs supportés. Généralement, le précurseur est déposé sur le support par précipitation en ajoutant un agent précipitant dans la solution de précurseur. Cette méthode présente l'avantage d'adsorption rapide du précurseur métallique ainsi que la dispersion élevée des particules métalliques sur le support. Les principaux paramètres lors de la précipitation par dépôt sont le pH, l'agent de précipitation, le temps et la température. Le pH présente un effet important sur les interactions du précurseur métallique et du support ainsi que la taille des particules métalliques [9 -11].

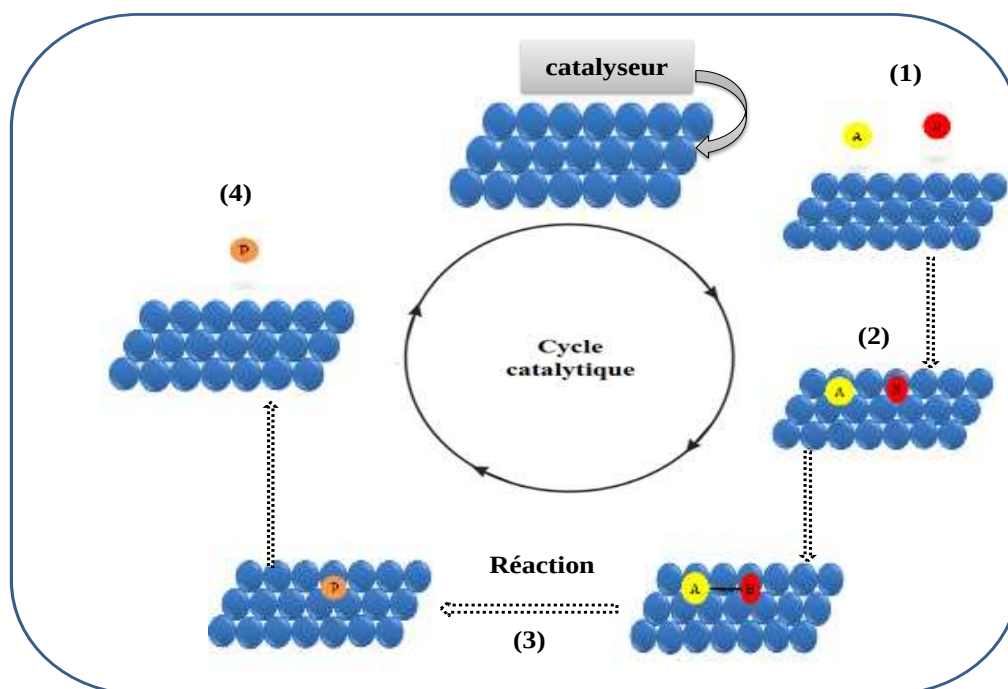


Figure I.2 : Exemple de réaction catalytique d'addition des réactifs $A + B \rightarrow P$

- (1) Approche des réactifs, (2) adsorption des réactifs (A et B) sur la surface du catalyseur, (3) réaction de A et B et formation de produit (P) lié au catalyseur, (4) P se détache du catalyseur.

1.3 Intérêt de la catalyse hétérogène

La catalyse est un domaine important de la chimie, elle joue un rôle majeur dans la vie moderne où environ 90% des procédés chimiques industriels impliquant au moins une étape catalytique pour la fabrication des produits chimiques variés, tels que pétrochimiques et pharmaceutiques. Aussi que la protection de l'environnement par la conception des nouveaux matériaux catalytiques qui réduisent ou éliminent l'utilisation et la génération de substances dangereuses polluant l'air et l'eau. Économiquement, l'utilisation du catalyseur permet d'économiser l'énergie et de réduire le temps de réaction avec une conversion et sélectivité importante des réactifs en produits souhaités [12, 3].

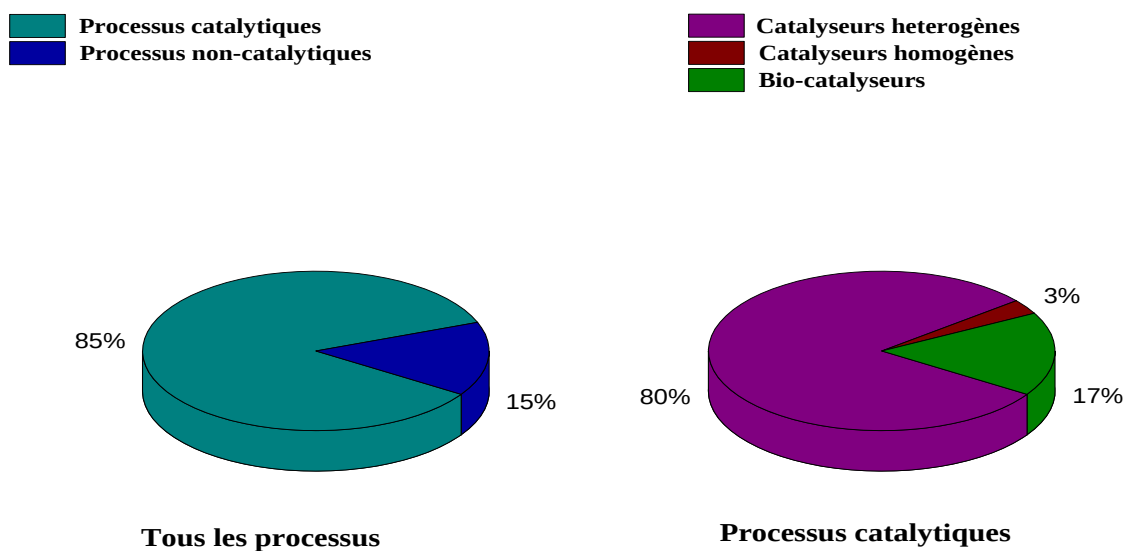


Figure I.3 : Pourcentages des processus catalytiques industriels et des types des catalyseurs utilisés [13].

Partie 2: Trans-estérification hétérogène

2.1 Introduction

L'épuisement des réserves mondiales du pétrole, l'augmentation de la demande d'énergie et le prix du pétrole brut ainsi que les préoccupations environnementales croissantes sont les principaux facteurs conduisant à la recherche de sources d'énergie alternatives. Récemment, le biodiesel a été considéré comme le meilleur candidat pour remplacer le carburant diesel. De plus, le biodiesel est une source d'énergie biodégradable, durable et non toxique, il peut être produit à partir des huiles végétales, de graisses animales et d'huile de micro-algues. Il est caractérisé par la viscosité appropriée, le point d'éclair élevé ($> 130^{\circ}\text{C}$), et le plus important l'indice d'octane et l'efficacité de combustion élevée [14-16].

Étant donné que les huiles végétales sont de nature renouvelable, le biodiesel est produit à partir des huiles de base telles que l'huile de soja, de tournesol, de noix de coco et de palme [17]. Cependant, la production du biodiesel à partir des huiles végétales comestibles peut entraîner certains problèmes tels que la perturbation d'équilibre d'approvisionnement alimentaire, ce qui augmente à la fois le coût des huiles alimentaires et du biodiesel [18].

Afin de surmonter ces inconvénients, de nombreux chercheurs sont intéressés aux huiles végétales non comestibles qui ne sont pas propres à la consommation humaine et qui pourraient présenter un grand avantage économique en raison de réduction de pollution environnementale ainsi que leurs coût raisonnables [19].

Dans cette partie de thèse, nous présentons des généralités sur le biodiesel, la réaction de trans-estérification pour la production du biodiesel, les paramètres de réaction et les différentes propriétés des huiles et du biodiesel.

2.2 Biodiesel produit par réaction de trans-estérification

Parmi les méthodes disponibles pour la production du biodiesel on cite, les micro-émulsions, le craquage thermique et la réaction de trans-estérification qu'elle est bien connue.

Le procédé de trans-estérification permet la transformation des triglycérides en biodiesel et glycérine (ou glycérol) en présence du catalyseur à température appropriée. Il comprend trois réactions réversibles consécutives, comme présenté dans **la figure I.4**. En effet, trois molécules d'alcool réagissent avec une molécule de triglycéride présente dans l'huile végétale, pour produire trois molécules d'esters mono alkylés appelés biodiesel [20]. La réaction se déroule en 3 étapes successives :

1. Conversion des triglycérides (TG) en diglycérides (DG).

2. Diglycérides en monoglycérides (MG).

3. Monoglycérides en esters monoalkyliques et glycérol (GL).

Habituellement, le méthanol est l'alcool préféré pour produire le biodiesel en raison de sa meilleure réactivité et de son faible coût. Aussi, la température de réaction doit être légèrement supérieure au point d'ébullition de l'alcool pour permettre son évaporation ainsi qu'assurer un grand contact avec le catalyseur et les triglycérides.

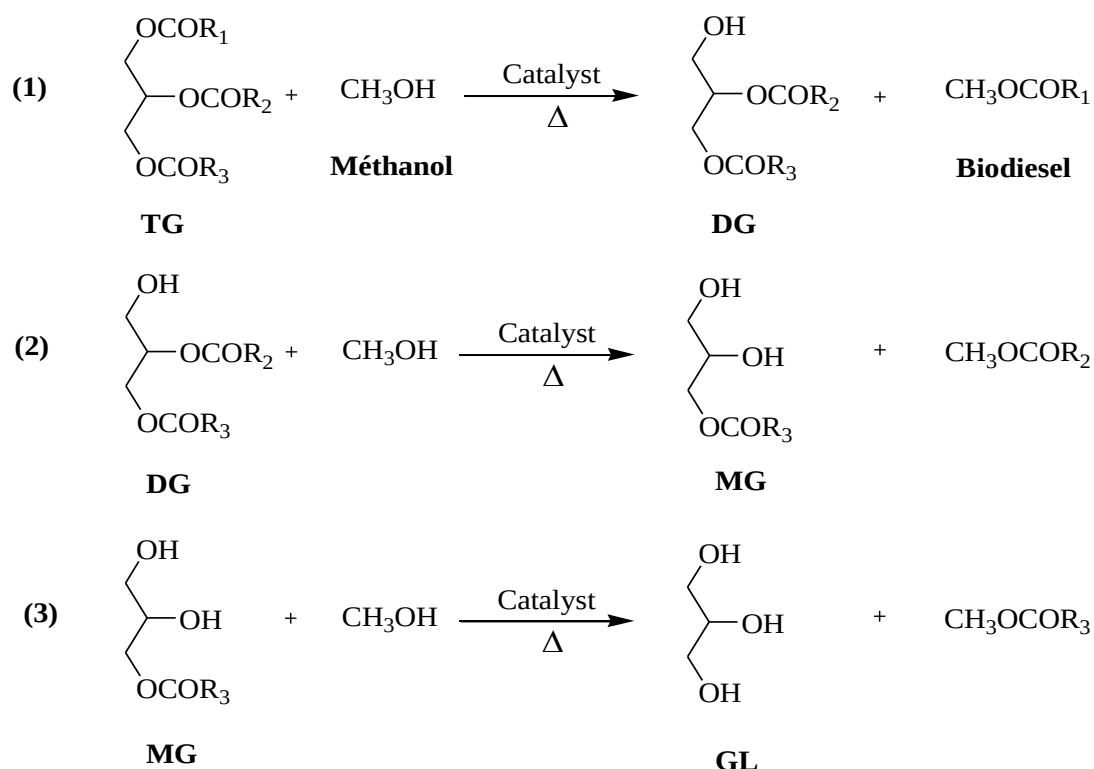


Figure I.4 : Réaction de trans-estérification (R1, R2, R3 sont des hydrocarbures à chaîne longue, parfois appelés chaînes d'acides gras).

D'autre part, les huiles et les graisses végétales peuvent contenir des impuretés telles que l'eau et les acides gras libres (AGL) en concentration élevée qui sont considérés indésirables lors de la trans-estérification catalysée par les alcalis à cause de la formation du savon (**équation (I.1)**), cela entraîne une diminution du rendement en biodiesel ainsi qu'une difficulté de séparation des esters du glycérol. A cet effet, dans le but d'éviter le problème de saponification, un prétraitement d'estérification catalysée par un acide est indispensable pour diminuer la teneur en AGL.

L'eau présente ou formée lors de la réaction de saponification, retarde la réaction de trans-estérification par l'hydrolyse des triglycérides en di-glycérides et forme plus d'AGL (équation (I.2)) [15 , 20].

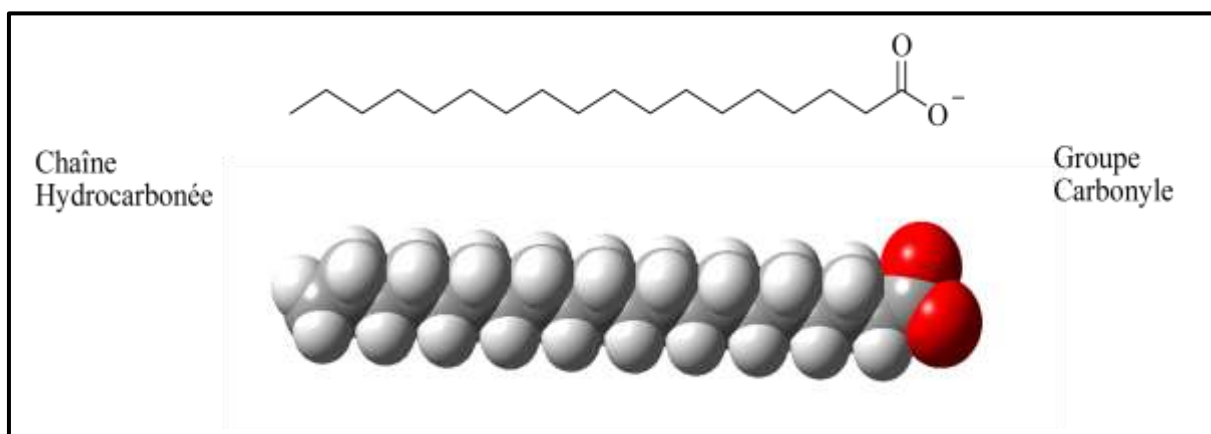
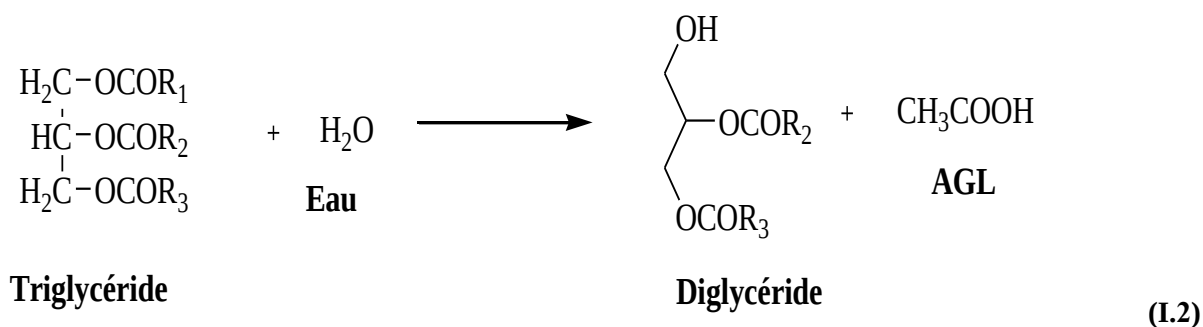
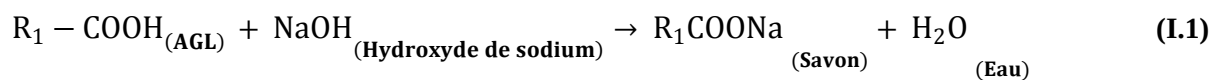


Figure I.5 : Structure générale des AGL.

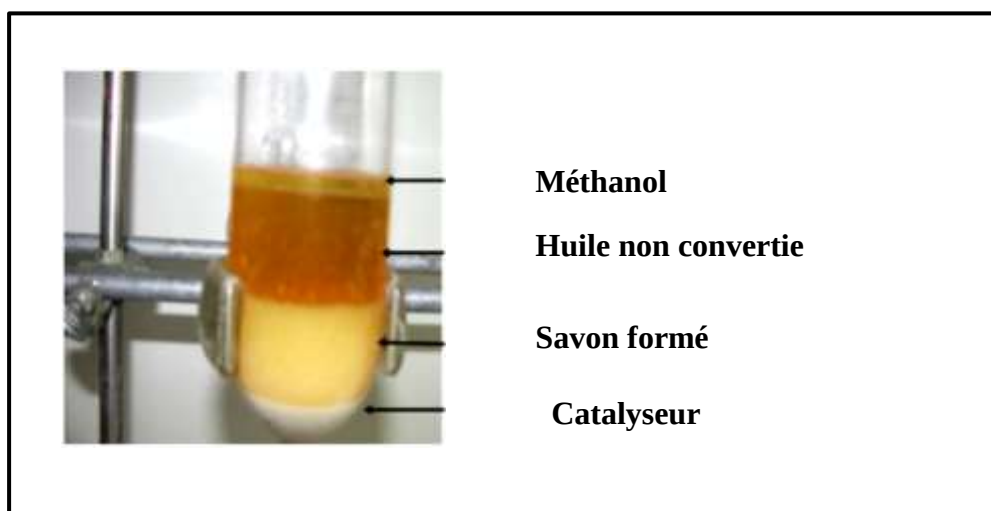


Figure I.6 : Formation du savon [21].

Généralement on distingue 3 types de réaction de trans-estérification selon le catalyseur mise en jeu:

2.2.1 Trans-estérification homogène

Ce type de trans-estérification consiste à utiliser des catalyseurs homogènes alcalins ou acides pour la production du biodiesel.

Les catalyseurs homogènes alcalins comprennent NaOH, CH₃ONa, KOH, et CH₃OK. Ces catalyseurs sont couramment utilisés pour plusieurs raisons; promouvoir la réaction de trans-estérification à basse température et à pression atmosphérique, en plus une conversion élevée peut être obtenue en temps minimal. Cependant, cette trans-estérification conventionnelle est limitée pour les huiles avec AGL < 0,5 % (en poids), car des teneurs élevées en AGL provoquent la réaction de saponification et la difficulté de séparation des produits. En plus, il présente d'autres inconvénients tels que la formation des émulsions et la nécessité d'une grande quantité d'eau pour neutraliser les esters méthyliques (éliminer le catalyseur).

En revanche, les catalyseurs homogènes acides comprennent l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfonique organique sont d'autres types de catalyseurs utilisés pour la réaction de trans-estérification homogène. Ces catalyseurs nécessitent plus du temps et de température pour effectuer une réaction de conversion complète par rapport aux catalyseurs alcalins homogènes. Ils sont insensibles à la présence d'AGL dans la charge et peuvent produire du biodiesel à partir de charges avec des concentrations en AGL élevées. Cependant, la trans-estérification catalysée par un acide n'est pas un processus approprié pour les applications commerciales à cause de temps, de température de réaction, et de rapport molaire alcool/huile élevés ainsi que la difficulté de séparation du catalyseur et problèmes liés au phénomène de corrosion [22-24].

2.2.2 Trans-estérification enzymatique

Les enzymes sont des catalyseurs biologiques qui permettent la réalisation de réaction de trans-estérification, ils divisent en deux grandes catégories: les lipases extracellulaires et les lipases intracellulaires. Ils sont compatibles avec différentes qualité de matière première en plus qu'ils sont réutilisables. Ils ont la capacité d'estérifier à la fois les AGL et les triglycérides en une seule étape, aussi ils peuvent être catalysés des matières premières à haute teneur en AGL et en eau utilisant moins d'énergie (la température reste entre 20 et 70°C) et peu d'étapes de processus pour produire le biodiesel. Mais, l'approche enzymatique pour la production du biodiesel n'a pas reçu beaucoup d'attention commerciale en raison de ses

nombreux inconvénients, notamment : le temps de réaction plus long, la concentration du catalyseur plus élevée, la perte d'activité, et le coût de production élevé [25-27].

2.2.3 Trans-estérification hétérogène

La réaction de trans-estérification hétérogène est une autre voie catalytique alternative viable pour la production du biodiesel à partir de différentes matières premières. Les catalyseurs hétérogènes sont des catalyseurs solides, efficaces et pratiques pour la production du biodiesel à l'échelle industrielle par rapport aux catalyseurs homogènes et enzymatiques. Ils pourraient donner des produits de haute qualité; ils sont aussi facilement séparés du produit, réutilisables et peuvent être utilisés dans des processus continus avec activité et sélectivité plus élevées sans formation du savon. En plus, ils ont un effet environnemental indésirable relativement faible. Les catalyseurs hétérogènes sont regroupés en deux catégories:

- ✚ Catalyseurs acides : présentent l'avantage d'être compatibles avec la charge d'alimentation à haute teneur en AGL et de favoriser les deux réactions, l'estérification et la trans-estérification simultanément.
- ✚ Catalyseurs basiques : ont une force basique relativement élevée et une faible solubilité dans le méthanol. Généralement, la trans-estérification catalysée par des Catalyseurs basiques est plus rapide que celle catalysée par des catalyseurs acides.

Cependant, la formation des trois phases catalyseur, huile et alcool est un problème principal lors de l'utilisation des catalyseurs hétérogènes à cause des limitations de transfert de masse qui réduisent la vitesse de réaction. Ces limitations peuvent être résolues en utilisant un co-solvant qui augmente la miscibilité de l'huile et du solvant [17, 22, 28, 29].

2.3 Différentes étapes de production du biodiesel par trans-estérification hétérogène

Aujourd'hui, le biodiesel est produit par le procédé de trans-estérification hétérogène en raison de ses avantages cités précédemment. **La figure (I.7)** montre un organigramme simplifié présente les étapes essentielles du processus de trans-estérification hétérogène.

2.3.1 Prétraitement

Les matières premières qui peuvent être des huiles végétales (comestibles ou non comestibles) ou des graisses animales utilisées pour la production du biodiesel contiennent des triglycérides, acides gras libres, eau, impuretés solides et d'autres contaminants avec différentes proportions.

La présence de l'eau dans l'échantillon conduit souvent à l'hydrolyse ainsi que la teneur élevée en AGL conduit à la saponification ce qui résulte un faible rendement en biodiesel. Donc, le premier prétraitement est le chauffage d'échantillon (environ de 100 °C) pour

éliminer les traces d'eau. Les solides en suspension, les phospholipides et les autres impuretés peuvent être éliminés par lavage à l'eau chaude, centrifugation ou filtration par papier [30].

Si la teneur en AGL > 1 , une étape de prétraitement est nécessaire pour réduire la teneur élevée en AGL avant la réaction de trans-estérification. Pour cela plusieurs techniques sont proposées ; distillation à la vapeur, extraction par alcool et l'estérification par catalyseur acide [15].

2.3.2 Trans-estérification

Une fois les réactifs, catalyseur, huile et alcool sont mélangés et agités dans le réacteur, la réaction de trans-estérification se commence. Un système de chauffage et d'agitation est nécessaire pour la réaction. Les conditions de température, masse du catalyseur, pourcentage huile/alcool et temps de réaction sont des paramètres important influe sur la quantité du biodiesel produit.

2.3.3 Purification du biodiesel

A la fin de la réaction, le catalyseur et deux produits majeurs sont présents: le biodiesel et le glycérol. Le catalyseur est séparé par centrifugation et les deux autres phases sont séparées par décantation alors que le glycérol est beaucoup plus dense que le biodiesel. Après la séparation du glycérol, le biodiesel est principalement contaminé par la glycérine résiduelle, l'excès d'alcool et les traces du catalyseur. Donc, il doit être purifié avant l'utilisation. Cette opération s'effectue par lavage du biodiesel à l'eau distillée chaude car le glycérol et l'alcool sont très solubles dans l'eau. D'autres approches sont adoptées pour la purification du biodiesel comme le lavage avec un adsorbant solide et l'eau, le lavage à sec et l'extraction par membrane [24].

2.4 Mécanisme réactionnel de trans-estérification par catalyse hétérogène

En catalyse hétérogène, le mécanisme réactionnel principal suit des principes similaires à ceux de la catalyse homogène, sauf en catalyse hétérogène la réaction se déroule à la surface du catalyseur solide. Dans ce contexte, D. M. Marinković et al. [31] ont rapporté que l'adsorption des réactifs (triglycérides et méthanol) et la désorption des produits (biodiesel et glycérol) ont lieu à la surface du catalyseur solide. Deux mécanismes de base, Eley – Rideal (ER) et Langmuir – Hinshel-wood – Hougen Watson (LHHW), représentent la trans-estérification hétérogène. Selon le premier mécanisme (ER), la réaction est effectuée par le prélèvement direct des espèces à la surface du catalyseur, alors que dans le deuxième mécanisme (LHHW), les réactifs sont d'abord adsorbés sur la surface du catalyseur puis réagissent, suivis de la désorption du produit.

D'autre part, E. Martinez-Guerra et al. [32] ont expliqué le mécanisme de la transestérification dans le cas des oxydes métalliques. Alors, la structure métallique des oxydes est composée des ions métalliques positifs (cations) qui possèdent une acidité de Lewis et se comportent comme des accepteurs d'électrons. Ainsi que d'ions oxygène négatifs (anions) qui se comportent comme des accepteurs de protons et sont donc des bases de Brønsted influe sur l'adsorption des réactifs.

Dans la méthanolyse des huiles, le catalyseur solide fournit des sites d'adsorption pour le méthanol, dans lesquels les liaisons (O–H) se rompent en anions méthyle et en cations hydrogène. Ensuite, les anions méthyles réagissent avec les molécules de triglycérides pour donner des esters méthyliques (biodiesel).

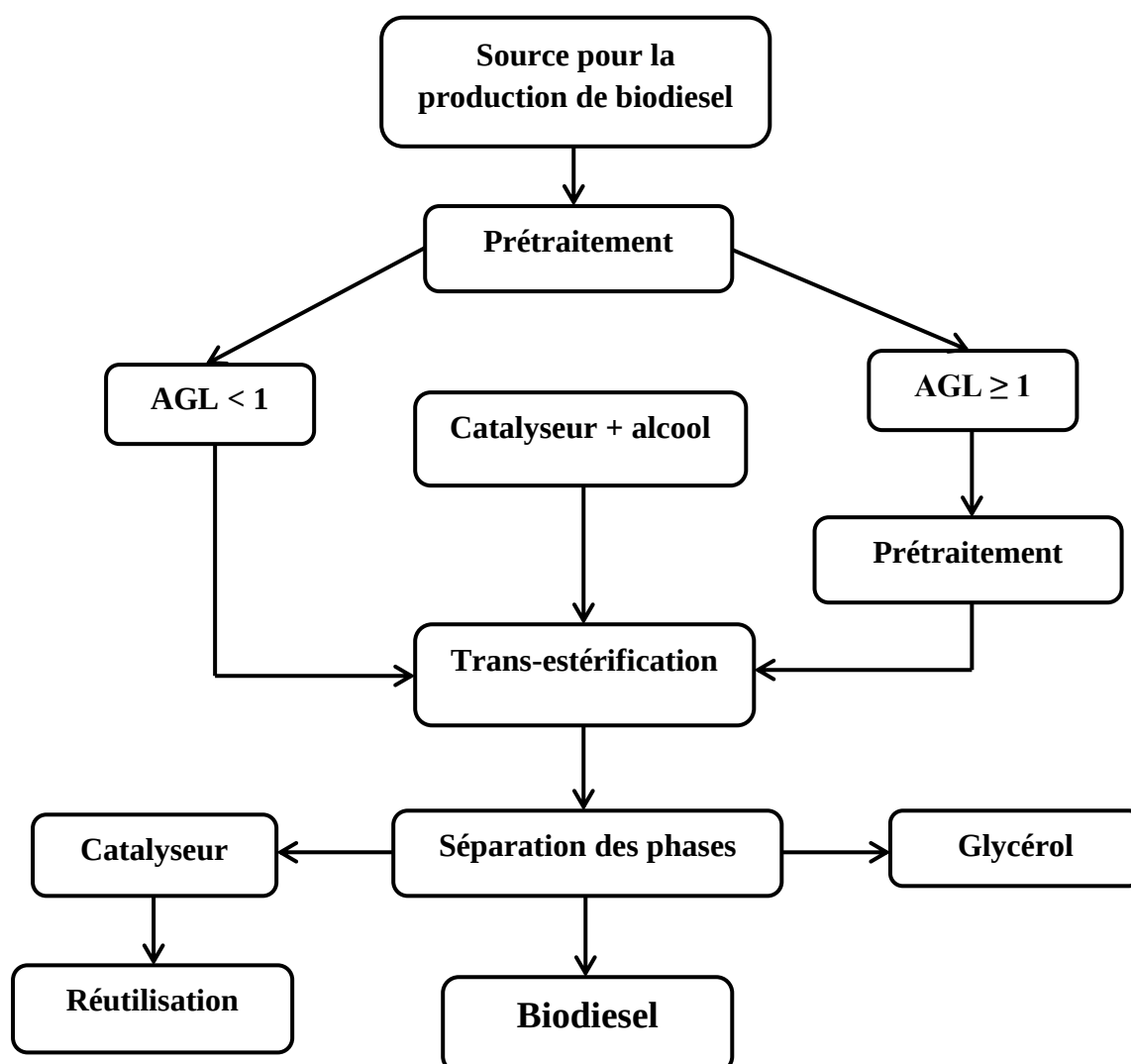


Figure I.7 : Etapes de production du biodiesel.

2.5 Catalyseurs hétérogènes pour la réaction de trans-estérification

L'efficacité des catalyseurs hétérogènes conventionnels a été rapportée dans la littérature (**tableau II.1**). Les catalyseurs acides sont signalés comme étant utiles et efficace car ils contiennent différentes forces d'acidité de Lewis alors que les catalyseurs basiques sont largement préféré en raison de son activité et ses sites basiques forts [17].

En revanche, Les problèmes de transfert de masse associés aux catalyseurs hétérogènes peuvent être résolus en utilisant des promoteurs de structure ou des supports du catalyseur qui fournissent une surface importante et des pores plus spécifiques pour les espèces actives. Parmi les catalyseurs hétérogènes utilisés pour la production du biodiesel on peut citer : les oxydes métalliques, zéolithes, les catalyseurs supportés du métal alcalin/ion métallique et les hydrotalcites qu'ils ont des surfaces relativement importantes, et des performances catalytiques généralement plus élevées [33].

Tableau II.1 : Différents catalyseurs hétérogènes utilisés pour la trans-estérification des huiles végétales.

Matière première	Catalyseur	Conversion%	Ref
Huile de soja	WO ₃ /ZrO ₂ , Zircon-alumine et oxyde d'étain sulfaté	90	[34]
Huile de soja	La/Zeolite beta	48,9	[35]
Huile de palme	Mg–Al–Co ₃ (Hydrotalcite)	86,6	[36]
Huile de colza	CaTiO ₃ , CaMnO ₃ , Ca ₂ Fe ₂ O ₅ , CaZrO ₃ , CaO–CeO ₂	90	[37]
Huile de jatropha curcas	La ₂ O ₃	97,6	[38]
Huile végétale	MgO/MgFe ₂ O ₄	91,2	[39]
Huile de tournesol	CaO/ SBA-15	95	[40]
Huile de soja	MgO, ZnO, Al ₂ O ₃	82	[41]
Huile de soja	CaCO ₃	97	[42]
Huile de jatropha curcas	CaO	93	[43]
Huile de soja	CaFeAl oxide mixte	90	[44]
Huile de colza	Mg–Al HT	90,5	[45]
Huile de soja	CaO–SnO ₂	89,3	[46]
Huile de tournesol	Mg–Al hydrotalcite	62–77	[47]
Huile d'olive non comestible	Na-SiO ₂ @CeO ₂	97	[48]

2.6 Variables de la réaction de trans-estérification

La masse du catalyseur, le type d'alcool et son rapport molaire à l'huile, la température de réaction, et le temps de réaction sont les principaux paramètres affectant la réaction de trans-estérification et jouent un rôle clé pour optimiser le rendement en biodiesel.

Masse du catalyseur

L'influence de la masse du catalyseur sur la conversion de l'huile est rapportée par H. Li et al [49]. La conversion de l'huile en biodiesel a été augmentée à 98,56 % avec l'ajout de 6 % en poids du catalyseur. Néanmoins, la conversion a diminué à 92,85 % pour une quantité élevée du catalyseur (10 % en poids). O. Ilgen [50] est varié la quantité du catalyseur de 0,5 à

6 % en poids. Par conséquent, le rendement en biodiesel est augmenté de 77,16 % à 91,60 % avec l'augmentation de quantité du catalyseur de 0,5 % à 1,5 % en poids.

L'augmentation de la conversion de l'huile en biodiesel lors de l'utilisation d'une quantité de catalyseur élevée peut s'expliquer par l'augmentation du nombre de sites actifs améliorant l'accessibilité des triglycérides et du méthanol aux sites actifs. Cependant, la réduction de conversion à une masse du catalyseur plus élevée due à la résistance du transfert de masse et la mauvaise diffusion entre le système tri-phasique méthanol/huile/catalyseur [49, 51].

Pourcentage Méthanol / Huile

En raison de la nature réversible de la réaction de trans-estérification, une grande quantité d'alcool est nécessaire pour maintenir la réaction dans le sens direct [52]. Parmi les différents alcools, le méthanol et l'éthanol sont les plus couramment utilisés. Précisément, le méthanol est préféré grâce à son faible coût et ses avantages physiques et chimiques. D'une part Yg Lu et al. [44] ont indiqué que le rendement le plus élevé en biodiesel était d'environ 90 % à un rapport molaire de 12:1 (rapport molaire méthanol / huile). Alors qu'au-dessus de ce rapport la conversion est diminuée, cela due à l'entraînement de la réaction dans le sens inverse. D'autre part, le choix de l'alcool et son impact important sur l'économie du procédé a été étudié par R. D. Micic et al. [53]. Les résultats de l'influence de différents alcools (méthanol, éthanol et 1-propanol) sur le rendement en biodiesel a révélé que la trans-estérification en présence l'éthanol et le propanol consomme plus d'alcool et d'énergie par rapport au méthanol.

Température de réaction

La température de réaction est aussi un facteur important dans le processus de trans-estérification. L'augmentation de la température entraîne la réduction de la viscosité d'huile, ce qui se traduit par un meilleur mélange de l'huile avec l'alcool. Cependant, la température plus élevée diminue le rendement du biodiesel en raison de l'évaporation du méthanol et l'hydrolyse des esters méthyliques d'acides gras en acide et alcool [52]. Comme l'ont rapporté H. M. A. Hassan et al. [54], l'augmentation de la température de trans-estérification de 40 à 65 °C a entraîné une augmentation remarquable du rendement de 65 à 96.1 %. Tandis qu'une augmentation de la température au-dessus de 65 °C a diminué le rendement en biodiesel.

Temps de réaction

La réaction de trans-estérification dépend également du temps de réaction pour une conversion maximale de l'huile en biodiesel. S.A. Abo El-Enin et al. [55] ont montré que le rendement est augmenté à 90 % avec l'augmentation du temps de réaction de 1 à 3 h. Cependant, I. W. Khan et al. [48] ont rapporté que le rendement en biodiesel a été augmenté en augmentant le temps de réaction aux 120 min. Néanmoins, le rendement de conversion a

été progressivement diminué en augmentant le temps de réaction au-delà de 120 min, ce qui peut être dû à la reconversion du biodiesel en triglycéride.

2.7 Huiles végétales

Les huiles végétales (**figure I.8**) représentent une ressource renouvelable utilisable pour la consommation humaine ou une matière première fiable pour accéder à de nouveaux produits. Ils peuvent être classés en deux catégories principales :

- ✚ Les huiles utilisées pour la consommation humaine ;
- ✚ Les huiles utilisées comme matière première fiable pour la production de plusieurs types de produits oléo-chimiques pour des applications multiples dans l'industrie.

La production, le rendement et la superficie des cultures oléagineuses ont augmenté au cours des 30 dernières années, alors qu'en 2015, la production mondiale des principales huiles végétales a atteint 177.5 millions de tonnes [56, 57]. Tandis que les huiles du palmier, soja, colza, coton, tournesol, palmiste, olive et noix de coco sont considérés les principales huiles végétales.

Généralement, les huiles végétales se constituent des triglycérides alors que leur teneur en acides gras est caractéristique de chaque huile végétale. Pour cette raison, ils sont considérés comme candidats favorables pour la production du biodiesel, Comme nous l'avons mentionné précédemment. Ainsi que la production du biolubrifiants par modification chimique de leurs propriétés afin d'atteindre des performances élevées [58]. Aussi, les huiles végétales peuvent être utilisées pour la production de composites polymères incorporant des particules ou des fibres organiques ou inorganiques comme indiqué par G. Lligadas et al. [59]. D'autre études ont envisagé l'utilisation des huiles végétales comme fluides caloporteurs et de stockage thermique dans les applications solaires [60].



Figure I.8 : Huiles végétales.

2.7.1 Huiles végétales de cuisson comme source du biodiesel

Au cours des années, la demande des huiles végétales pour la consommation humaine a été considérablement augmentée. Ainsi, leurs utilisations comme source de production du biodiesel peuvent être plus coûteuses. Par conséquent, la contribution des huiles non comestibles telles que les huiles de cuisson usée sera importante en tant que source alternative, à faible coût, et préventive de la pollution de l'environnement. Ainsi qu'ils sont faciles à collecter auprès d'autres industries telles que l'utilisation domestique et la restauration.

L'huile végétale est subie de nombreuses transformations lors de la cuisson, ce qui altère ses propriétés physico-chimiques. La durée de cuisson, la température de friture et les types d'aliments pour lesquels l'huile a été utilisée sont les principaux facteurs affectant les propriétés des huiles végétales [61]. **Le tableau (II.2)** ci-dessous résume les propriétés de certaines huiles de cuisson.

Tableau II.2 : Propriétés physico-chimique certaines huiles de cuisson [61].

La source d'huile	Source de collection	Usage	Usage (jours)	pH	Température de congélation (°C)	Densité à 20°C (kg/m ³)	Viscosité à 40°C (mm ² /s)	Indice d'iode (cg/g)	Acid value	Masse moléculaire (g/mol)
Huile de tournesol	Restaurant	Poisson et frites	14	5,34	-5,15	920,4	31,381	111,1	2,29	51,94
Margarine de dépôt	Boulangerie	Beignets	14	5,13	4,9	917,18	40,927	54,9	2,87	534,01
Huile de tournesol	Traiteur	Frites	14	6,14	-6,3	919,8	43,521	116,7	0,72	55,18
Huile de palme	Traiteur	Poisson et frites	14	5,73	12,3	904,3	44,254	81,7	0,66	135,66
Huile de tournesol	Restaurant	Frites	7	6,61	-3,4	923,2	35,236	110,3	1,44	395,28
Huile de palme	Traiteur	Frites et saucisses	14	6,19	14,7	913,4	38,407	54,2	1,13	586,05

2.8 Nanoparticules magnétiques ferrite cobalt CoFe_2O_4

Les nanoparticules magnétiques ont été largement étudiées pour leur potentiel d'application dans plusieurs domaines. Ces dernières années, la synthèse des nanoparticules de ferrite spinelle (AB_2O_4) reconnues par MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Ni}, \text{Mn}$ etc.) a été augmenter en raison de leurs propriétés magnétiques, catalytiques et électriques. En plus, leurs petite taille, grande surface, et comportement super-paramagnétique permet de les utilisés dans les applications telles que, la purification de l'eau, biomédical, capteurs de gaz, et les applications des céramiques [62, 63].

La co-précipitation, la synthèse hydrothermale, la sonochimie, le sol-gel, et la méthode de décomposition thermique sont parmi les techniques qu'ont été utilisées pour la synthèse de nanoparticules magnétiques. Cependant, chaque technique donne des caractéristiques spécifiques aux nanoparticules tels que, la taille, la surface, et les propriétés magnétiques [64] [65]. D'autre part, les propriétés des nanoparticules de ferrite spinelle sont influencées par la distribution des cations entre les sites tétraédriques (A) et octaédriques (B) du réseau spinelle qui sont aussi dépendent de la méthode de synthèse [66].

Parmi les ferrites spinelles, la ferrite cobalt (CoFe_2O_4) est l'un des matériaux magnétiques bien connu. Il a une structure spinelle inverse à face cubique centrée où les ions Co^{2+} sont occupés les sites octaédriques (A) et les ions Fe^{3+} sont également partagés entre les sites octaédriques (B) et tétraédriques (A). Les propriétés de CoFe_2O_4 dépendent fortement de la méthode de synthèse ainsi que d'autres facteurs tels que la taille et la forme des particules, le degré de cristallinité, et la pureté de la phase [63].

2.8.1 Propriétés des nanoparticules CoFe_2O_4

La ferrite cobalt est un matériau magnétique présente une forte anisotropie, une coercivité élevée, magnétisation à saturation modérée ainsi qu'une excellente stabilité chimique et une résistance mécanique élevée.

K. Gandha et al. [67] ont synthétisé des nanoparticules cristallines de CoFe_2O_4 par la méthode hydrothermale en une seule étape. Une force coercitive et une magnétisation à saturation de 5,0 kOe et 73 emu/g respectivement à température ambiante sont mesurées pour les nanoparticules CoFe_2O_4 de 40 nm. De plus, S.I B. Kale et al. [63] ont rapporté une nouvelle synthèse de CoFe_2O_4 via la technique auto-combustion sol-gel. En conséquence, la taille des cristallites est de l'ordre de 21,6 nm et les valeurs de l'aimantation à saturation, l'aimantation rémanente et la coercivité sont avérées être 93,99 emu/gm, 39,56 emu/gm et 876,75 Oe respectivement. V. H. Ojha et al. [68] ont préparé des nanoparticules de ferrite

cobalt par la voie de co-précipitation à basse température (70°C). La taille moyenne des cristallites est de 14 nm ainsi que l'anisotropie effective et la constante d'anisotropie de surface constante sont de $6 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ et $1,08 \times 10^{-4} \text{ J/m}^2$ respectivement. Également, J. Saffari et al [69] ont rapporté le comportement ferromagnétique des nanoparticules de CoFe_2O_4 synthétisées via une réaction sonochimique. L'aimantation à saturation et la coercivité sont mesurées de 62 emu/g et 640 Oe à température ambiante. M. Houshiar et al. [70] ont étudié l'influence de la méthode de préparation sur les caractéristiques des nanoparticules CoFe_2O_4 en utilisant trois méthodes différentes ; combustion, co-précipitation et précipitation. Les résultats ont montré que la coercivité et la saturation de l'aimantation sont plus élevées dans le cas de la synthèse par combustion (2002 Oe et 56,7 emu/g respectivement) et moins élevées dans le cas de la synthèse par précipitation (233 Oe et 47,2 emu/g respectivement). Les tailles moyennes des cristallites sont de 69,5 nm, 49,5 nm et 34,7 nm pour la combustion, la co-précipitation, précipitation respectivement. Donc, différentes méthodes de synthèse de nanoparticules peuvent conduire à différentes tailles et propriétés magnétiques des particules.

2.8.2 Applications des nanoparticules CoFe_2O_4

Il existe des applications prometteuses de CoFe_2O_4 dans différents domaines. En outre, Il existe plusieurs études qu'ont été rapportées sur l'application de CoFe_2O_4 en tant que nanoparticules dans les domaines tels que ; le biomédical, les capteurs, le stockage d'énergie, les super-condensateurs et le traitement des eaux usées [62, 68]. A. Cheraghi et al. [71] ont rapporté le revêtement des nanoparticules CoFe_2O_4 avec le polyéthylène glycol (PEG) et leur application dans la production de médicaments anticancéreux. P. N. Anantharamaiah et al. [72] ont indiqué les applications magnétostrictives du cobalt-ferrite (CoFe_2O_4) et du CoFe_2O_4 substitué par Zn pour leurs utilisations pour des applications de capteurs de contrainte très sensibles.

Cependant, D. Narsimulu et al. [73] ont montré l'application de nanostructures de ferrite cobalt (CoFe_2O_4) et de CoFe_2O_4 dopé au samarium (Sm) comme matériau d'anode efficace pour les batteries au lithium (Li)-ion. D'autre part, G. Nabi et al. [74] ont amélioré les performances du super-condensateur en utilisant des nanomatériaux d'électrode en CoFe_2O_4 dopé au cérium $\{\text{Ce}_x\text{Co}_2\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4 \text{ (} x = 0, 0,3, 0,5)\}$. En revanche, G. Qi et al. [75] ont appliqué des nanoparticules de CoFe_2O_4 dans le traitement des eaux usées pour l'absorption du Pb (II).

2.9 Application des catalyseurs hétérogènes pour la production du biodiesel à partir des huiles de cuisson usagée

La valorisation des huiles de cuisson usagées présente un intérêt particulier et joue un rôle significatif dans le secteur d'énergie, notamment la production du biodiesel. Cet intérêt est résumé en deux raisons principales :

- Le recyclage des huiles de cuisson usagée permet de réduire son rejet dans l'environnement et donc, minimiser son mauvais effet sur la nature (la flore et la faune) à cause de sa faible solubilité dans l'eau.
- Les huiles de cuisson usagée peuvent être utilisées sans aucun traitement comme matières premières principales, ainsi que son faible coût par rapport aux autres huiles végétales.

Plusieurs catalyseurs hétérogènes ont été proposés pour la production du biodiesel à partir des huiles de cuisson usagées. Parmi eux, l'oxyde de calcium CaO est attiré plus d'attention en tant que catalyseur basique hétérogène pour la production du biodiesel. T. Maneerung et al. [76] ont profité du fumier du poulet car il contient une teneur importante en composés de calcium synthétiser oxyde de calcium. Le catalyseur CaO synthétisé a présenté une activité catalytique élevée pour la production du biodiesel à partir de la réaction de trans-estérification, alors que jusqu'à 90 % de rendement en biodiesel a été obtenu dans des conditions de réaction optimales de 7,5 % en poids de catalyseur, 15:1 rapport molaire méthanol: huile et 65 °C. De sa part, M.J. Borah et al. [77] ont utilisé une série de nano-catalyseurs CaO dopés au Zn (concentration de 0,5 à 2 % en poids de Zn^{2+}) dans la trans-estérification d'huile de cuisson usagée. Par conséquent, la conversion en biodiesel a atteint 96,74 % dans les conditions de réaction; 20:1 rapport molaire méthanol/huile, 5 % en poids du catalyseur et une température de réaction de 65 °C pendant 4 h. Aussi, plusieurs recherches ont démontré que la combinaison de CaO avec d'autres oxydes métalliques peut fournir une conversion en biodiesel plus élevée. A. M. Dehkordi et al. [78] ont utilisé des oxydes mixtes CaO et ZrO_2 avec divers rapports molaires Ca- à -Zr dans la réaction de trans-estérification. Un rendement en biodiesel de 92,1 % a atteint pour le catalyseur CaO- ZrO_2 avec un rapport molaire Ca-à-Zr de 0,5 dans les conditions de 10 % en poids du catalyseur, 30:1 rapport molaire méthanol/huile et 65 °C pendant 2 h. Cependant, N.A.M. Shohaimi et al. [79] ont étudié la performance du catalyseur CaO/ Al_2O_3 pour la production de biodiesel. Ils ont obtenu un rendement en biodiesel de 30,91 % dans les conditions de 3 % en poids du catalyseur, 12:1 rapport méthanol/huile et 65 °C pendant 3 h. A.M. Rabie et al. [80] ont rapporté que la diatomite en tant que support de composite CaO et MgO est un catalyseur hétérogène prometteur pour une production efficace du biodiesel. Le rendement en biodiesel

atteint 96,47 % après 2 h à 90 °C en utilisant 6 % en poids du catalyseur et un rapport huile/méthanol de 1:15.

Autres catalyseurs hétérogènes ont également présenté une efficacité de conversion élevée des huiles de cuisson en biodiesel. G.Baskar et al. [81] ont indiqué les performances importantes du nano-composite d'oxyde de zinc dopé au cuivre (CZO) pour la production du biodiesel. 97,71 % du rendement en biodiesel atteint à une température de 55 °C pendant 50 min, 12 % en poids du catalyseur et un rapport huile/méthanol de 1:8 (v/v). M. Yadav et al. [82] ont utilisé l'oxyde de zinc imprégné de potassium comme un nouveau catalyseur hétérogène pour la réaction de trans-estérification. Une conversion élevée en biodiesel de 98 % a été obtenue avec 2,5 % en poids du catalyseur, 1:18 rapport molaire huile/méthanol et 65 °C pendant 50 min de réaction. M. A. Gonçalves et al. [83] ont rapporté une conversion de 95,4 % d'huile de cuisson en biodiesel à 164 °C pour 4 h temps de réaction, un rapport molaire alcool/huile de 40:1 et un dosage du catalyseur de 10 %. A. Naeem et al. [84] ont utilisé le catalyseur hétérogène Na-SiO₂@TiO₂ dans la réaction de trans-estérification, un rendement du biodiesel de 98 % a été atteint. D'autre part, A.H. Al-Muhtaseb et al. [85] ont indiqué que 92,3 % du biodiesel a été obtenu en utilisant le catalyseur Zn-MgO-ZrO₂ dans les conditions optimales de 80 °C, un rapport molaire méthanol/huile de 12:1 et 4 wt % de quantité du catalyseur pendant 4 h. En outre, Y. Ma et al. [86] ont rapporté l'utilisation de FeCl₃-résine modifiée comme catalyseur hétérogène. Un taux de conversion d'environ 92 % a été atteint dans les conditions optimales de 10:1 rapport molaire méthanol/huile, teneur en catalyseur de 8 % et 90 °C pendant 2 h de réaction.

Partie 3: Photocatalyse hétérogène

3.1 Introduction

La photocatalyse hétérogène est l'un des procédés d'oxydation avancée (POA) efficaces pour la dégradation de divers polluants organiques dans les eaux usées afin de les décomposer en leurs formes plus simples correspondantes, production d'hydrogène, purification de l'air et l'activité antibactérienne. Au cours de processus se déroule une réaction chimique induite par la photo-irradiation en présence d'un catalyseur solide qui ne subit à aucune modification de sa composition ou de sa structure, en revanche impliquant la génération et l'utilisation d'espèces transitoires redox puissantes, principalement le radical hydroxyle ($\text{HO}^\bullet$). De plus, ce processus ne repose sur l'utilisation d'aucun produit chimique ou gaz susceptible d'augmenter le risque de pollution secondaire, il présente alors plusieurs avantages tels que, le faible coût et l'efficacité intéressante.

Pour la dégradation photocatalytique des polluants, spécifiquement les colorants (cas à étudier), le composé organique est d'abord adsorbé sur la surface du photocatalyseur où se produit la réaction d'oxydo-réduction. Le mécanisme de base consiste à l'irradiation du système avec une énergie supérieure à la bande interdite du photocatalyseur, et donc un électron de la bande de valence (VB) est excité par photo-irradiation vers une bande de conduction (CB) vacante pour former un couple électron (e^-)-trou (h^+) respectivement réducteur et oxydant des espèces chimiques. Cependant, les produits de la réaction sont ensuite désorbés de la surface du photocatalyseur et ramenés dans la phase liquide [87].

3.2 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

3.2.1 Effet de masse du catalyseur

La masse du catalyseur en suspension dans la réaction photocatalytique est un paramètre influant sur l'efficacité, la capacité totale de dégradation du polluant (colorant) bien que le coût. Cette influence a été étudiée et rapportée par les chercheurs [88]. Alors que, l'augmentation de masse du catalyseur s'accompagne d'une augmentation du nombre de sites actifs à sa surface et entraînant une augmentation du nombre de radicaux $\text{HO}^\bullet$ formé pouvant participer à la dégradation du polluant. En plus, une quantité appropriée du catalyseur peut contribuer une activité photocatalytique ainsi qu'une efficacité de dégradation plus élevée car plus de surface active est disponible pour l'absorption des composés organiques, plus de radicaux et d'ions oxydatifs peuvent être générés pour la réaction de dégradation. Cependant, lorsque la masse du catalyseur augmente au-dessus de la valeur optimale, cela peut entraîner

l'agglomération des particules du catalyseur provoquant une réduction des sites actifs et inhiber la pénétration d'irradiation à travers les échantillons, d'où une diminution de l'efficacité photocatalytique.

3.2.2 Effet de concentration du polluant

La concentration initiale du polluant est un facteur important qui doit être pris en compte. Le processus de photocatalyse dépend également de l'adsorption du polluant à la surface du catalyseur et donc, la quantité du polluant adsorbé à la surface du photocatalyseur est de haute importance car dans le procédé de photocatalyse seule la quantité de polluant adsorbée à la surface du catalyseur contribue à la réaction photocatalytique et non celle contenue dans de la solution. Généralement, l'efficacité de dégradation diminue avec l'augmentation de la concentration du polluant, ce phénomène pourrait s'expliquer par la saturation des sites actifs. Donc, plus de molécules de polluant sont adsorbées sur la surface du catalyseur, moins de photons atteignent la surface du catalyseur. Par conséquent, moins de radicaux hydroxyles ($\text{HO}^\bullet$) sont générés, entraînant ainsi un pourcentage de dégradation moindre [89].

3.2.3 Effet du pH

Dans la réaction photocatalytique, le pH de la solution est le paramètre clé affectant la génération de radicaux $\text{HO}^\bullet$. D'autre part, l'interprétation de l'influence du pH est très difficile, car l'effet du pH est non seulement sur la génération des radicaux hydroxyles, mais aussi sur les propriétés de surface du catalyseur et la charge de surface et l'ionisation des molécules du polluant. Selon la nature du polluant qui doit être adsorbé à la surface d'un catalyseur, l'adsorption peut être faible ou élevée dans les milieux acides et basiques, alors la charge de surface du catalyseur dépend du pH de la solution étudié, cela pourrait être décrit en raison du point de charge zéro (pH_{zpc}). Dans la perspective pH_{zpc} , la charge de surface est nulle où $\text{pH} = \text{pH}_{\text{zpc}}$, la surface est chargée positivement à $\text{pH} < \text{pH}_{\text{zpc}}$ ou négativement à $\text{pH} > \text{pH}_{\text{zpc}}$ [90].

Dans le cas où les molécules sont d'origine cationique, à $\text{pH} > \text{pH}_{\text{zpc}}$ une forte attraction électrostatique des cations sur la surface du catalyseur s'accompagne d'une amélioration d'adsorption des molécules du polluant ainsi que l'efficacité de dégradation. Cependant, à $\text{pH} < \text{pH}_{\text{zpc}}$ plus de H^+ sont disponibles pour l'adsorption sur la surface du catalyseur empêchant donc la photoexcitation des particules et réduisant la génération de radicaux libres et par conséquent, la diminution de dégradation photocatalytique. Par contre, les molécules d'origine anionique présentent une haute efficacité de dégradation à $\text{pH} < \text{pH}_{\text{zpc}}$ [89, 91]. De même, des types de catalyseurs peuvent avoir tendance à s'agglomérer dans des

conditions acides. Ainsi, la surface disponible pour l'adsorption des colorants et l'absorption des photons serait réduite [88].

3.2.4 Effet d'accepteurs d'électrons

Les accepteurs d'électrons ou agents oxydants ont une grande influence sur la dégradation photocatalytique des polluants organiques. Des travaux précédents indiquent que le persulfate d'ammonium $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ et le carbonate de sodium (Na_2CO_3) conduisent à la formation photo-activée de radicaux $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $-\text{OH}$, SO^{-4} et $\text{CO}_3^-/\text{HCO}_3^-$ au cours de la réaction qui contribuent à oxydation plus rapide du polluant. Alors que le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et l'oxygène dissous dans la solution sont des paramètres importants couramment utilisés comme accepteurs d'électrons dans les réactions photocatalytiques en raison de la formation de radicaux $\text{HO}^\bullet$ très réactifs et qui contribuent à une oxydation plus rapide des polluants et garantissent la présence d'un nombre suffisant de piègeurs d'électrons pour piéger l'électron de bande de conduction excité. Cependant, une plus grande quantité de H_2O_2 et d'oxygène dissous au-delà des dosages optimaux peut entraîner un effet inverse sur la réaction photocatalytique [88, 92, 93].

3.2.5 Effet de l'intensité lumineuse et du temps d'irradiation

L'intensité de la lumière et le temps d'irradiation influencent fortement sur la dégradation des polluants organiques. Là que la dégradation photocatalytique s'améliore en augmentant le temps d'irradiation en raison d'augmenter le temps de contact entre le photocatalyseur et le polluant sous irradiation [89].

D'autre part, l'efficacité de dégradation photocatalytique dépend du taux d'électrons excités de la bande de valence à la bande de conduction qui dépend aussi de l'intensité lumineuse. Le photocatalyseur absorbe une énergie lumineuse égale ou supérieure à l'énergie de la bande interdite. Donc, à une intensité lumineuse plus élevée, le nombre de photons augmente par unité de temps et de surface unitaire et donc, le catalyseur absorbe plus de photons produisant plus de paires électron-trou dans la surface du catalyseur, cela augmente la concentration en radicaux hydroxyles et le taux de dégradation photocatalytique [94, 95].

3.3 Dioxyde de titane TiO_2

Le dioxyde de titane est un oxyde métallique de type semi-conducteur qui se produit naturellement dans la nature, il a une formule chimique de TiO_2 et une configuration électronique de $[\text{Ar}] 4s^2 3d^2$. Il se trouve sous une forme sphérique avec de petits pores, insoluble dans l'eau aux conditions normales. Ainsi qu'il présente une grande stabilité chimique et non-toxicité [96, 97]. Il existe différentes méthodes utilisées pour la synthèse de TiO_2 , on cite la déposition chimique en phase vapeur, la précipitation chimique,

l'hydrothermal et la méthode sol-gel sont les plus appliquées. Cependant, ces méthodes sont limitées par la température, la pression élevées et l'utilisation des produits chimiques toxiques. En revanche, d'autres techniques de synthèse environnementales et moins coûteuses ont été développés grâce à la chimie verte et la méthode micro-onde [98].

Le TiO_2 se trouve sous trois polymorphes ; rutile, anatase et brookite dépendent généralement de leur forme cristallographique (**figure I.9**). Le rutile et l'anatase présentent des propriétés physiques très similaires où l'anatase se convertit en phase rutile avec une augmentation de température de calcination. Donc, le rutile est la phase stable, par contre l'anatase et la brookite sont métastables [99, 100].

Le dioxyde de titane (TiO_2) est un matériau possible à appliquer dans divers domaines où il a appliquée pour améliorer les performances des cellules solaires sensibilisées par les colorants dans le champ d'énergie [101]. Il est également devenu parmi les nanomatériaux les plus performantes pour les applications environnementales, telles que la photocatalyse et les traitements de l'eau afin de résoudre les problèmes environnementaux [102, 103]. Dans le domaine alimentaire, il utilisé comme additif alimentaire (E171), colorant alimentaire ainsi qu'il peut également être utilisé dans les boissons solides selon les exigences de production. En revanche, le TiO_2 est considéré comme un matériau efficace dans le domaine d'agriculture pour la dégradation des pesticides, la protection des plantes et la détection des résidus ainsi que la régénération des plantes [104, 105]. Il est aussi appliqué en pharmacie, en particulier en chimie pharmaceutique, ainsi qu'en médecine [98] (**figure I.10**).

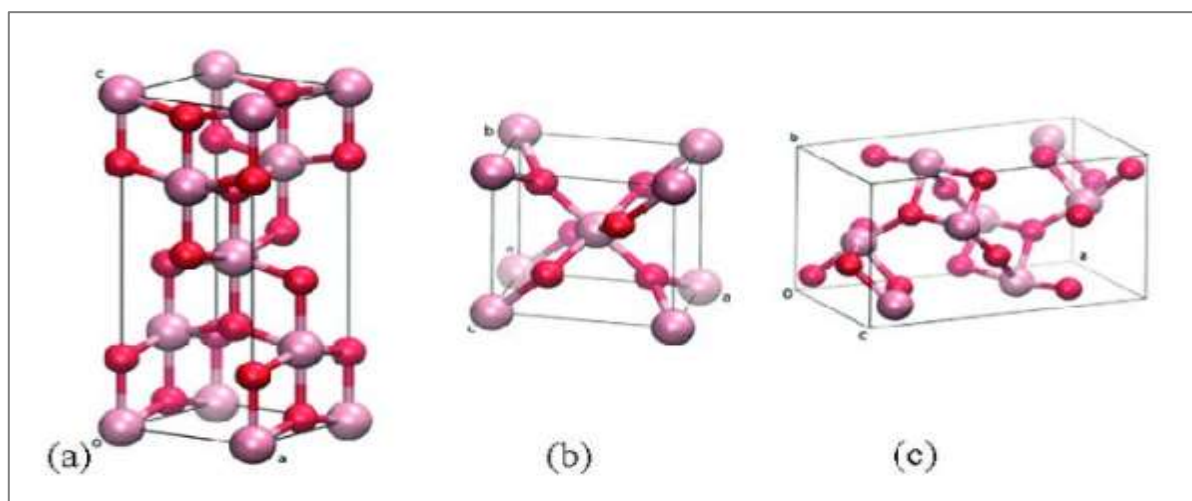


Figure I.9: Formes cristallines (a) anatase, (b) rutile et (c) brookite[106].

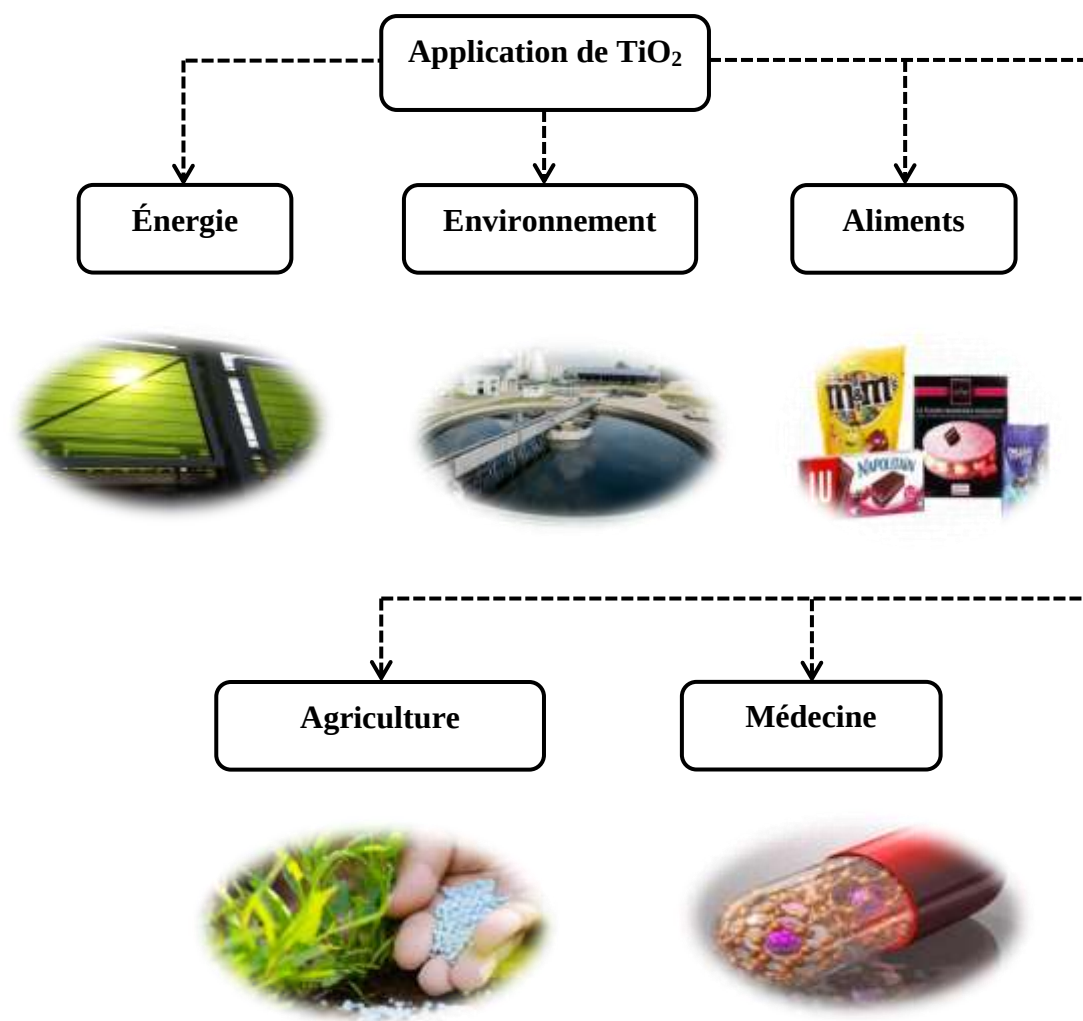


Figure I.10 : Différentes applications de l'oxyde de titane (TiO_2).

3.4 Oxyde de cuivre CuO

L'oxyde du cuivre (CuO) est un oxyde métallique de transition de type p avec une structure monoclinique et une bande interdite étroite ($E_g = 1,2 \text{ eV}$). Ce semi-conducteur existe sous différentes morphologies ; sous forme de nanofils, nanosphères, nanocages, nanotiges, nanofleurs et nanoparticules. Pratiquement, les nanoparticules de CuO dont la taille est comprise entre 1 et 100 nm peuvent être synthétisées par différentes méthodes telles que la méthode sonochimique, la technique sol-gel et la méthode électrochimique [107, 109, 110]. De plus, CuO est un matériau facilement disponible et économique avec un temps de réaction court dans des conditions normales, ainsi que l'avantage de sa synthèse par voie chimie verte [111]. Il est l'un des plus importants nanomatériaux dans les technologies modernes en raison

de ses propriétés importantes ; super conductivité thermique, absorption solaire élevée, faible émittance thermique, propriétés électriques relativement bonnes, volume de surface élevé, stabilité élevée et activité antimicrobienne. En général, les nanostructures de CuO est effectivement remarquables dans les domaines des capteurs, matériaux énergétiques, émissions de champ, élimination des polluants inorganiques, réactions d'oxydation, la séparation huile-eau, et la photocatalyse [112, 113].

Par conséquent, les recherches précédentes ont indiqué que la combinaison du TiO₂ avec d'oxyde CuO a montré des propriétés optiques et photocatalytiques prometteuses, par rapport au TiO₂ ou CuO seul [114]. Donc, dans cette partie du travail, nous nous intéressons à la synthèse du catalyseur supporté oxyde de cuivre sur l'oxyde de dioxyde de titane CuO/TiO₂ et son application dans une réaction photocatalytique pour la dégradation de colorant verte de malachite.

3.5 Application du CuO/TiO₂ dans la photocatalyse

L'évolution de diverses industries provoque des grands problèmes liés à la pollution de l'eau. Alors que la fabrication des colorants représente une part relativement importante de l'ensemble des industries chimiques. La production mondiale de colorants est environ de 800.000 tonnes/an [13]. Ils sont largement utilisés pour modifier les caractéristiques de couleur ainsi que pour améliorer l'apparence de divers produits; textile, impression papier, alimentaire, pharmaceutique, cuir et cosmétique. En particulier, les industries textiles produisent des colorants aromatiques et hétérocycliques constitués d'une structure moléculaire aromatique très complexe qui présentent le problème de dégradation lorsqu'ils sont présents dans les eaux usées [115]. Ces colorants affectent directement ou indirectement sur la santé humaine et tous les organismes vivants de l'écosystème car de nombreux colorants libérés sont toxiques, cancérogènes ou mutagènes pour les formes de vie. Par conséquent, sans traitement adéquat, ces colorants peuvent rester dans l'environnement pendant une longue période.

Récemment, les procédés d'oxydation avancés (POA) sont largement utilisés pour l'élimination des colorants organiques. Parmi eux, la photocatalyse hétérogène a été développée pour une élimination très efficace de ces colorants organiques. Ce procédé présente plusieurs avantages significatifs, notamment un faible coût de réalisation, une température de fonctionnement ambiante et une dégradation complète des colorants organiques [116]. Parmi les oxydes métalliques de transition utilisés comme catalyseurs hétérogènes pour la dégradation photocatalytique des colorants, CuO et TiO₂ présentent un

intérêt particulier en raison de leurs propriétés catalytiques importantes [109, 102], alors que plusieurs études ont rapporté leur combinaison pour améliorer l'efficacité de dégradation. S. Slamet et al. [117] ont utilisé des réseaux de nanotubes de TiO_2 dopés au CuO pour la dégradation de la tartrazine sous irradiation UV et donc la dégradation de la tartrazine a atteint 80 %. Yuqi Li [118] ont obtenu 100 % de dégradation du Brilliant Blue FCF sous irradiations de lumière visible et UV en utilisant les nanocomposites CuO/TiO_2 . M.K. Date et al. [119] ont démontré une activité de photodégradation plus élevée des réseaux en utilisant de nanotiges à hétérostructure hybride tridimensionnelle (3D) $\text{CuO} / \text{TiO}_2$ (NR) pour la dégradation de la rhodamine B sous l'irradiation d'une lampe à arc mercure-xénon de 500 W. I. H. Chowdhury et al. [120] ont indiqué une efficacité de photodégradation d'environ 93 % du bleu de méthylène en utilisant des microsphères mésoporeuses de CuO-TiO_2 sous UV irradiation. Tandis que, J.Y. Bae et al. [121] ont rapporté une photodégradation d'environ 95 % du bleu de méthylène en utilisant de nanosphères creuses composites $\text{CuO} - \text{TiO}_2$ sous irradiation de lumière visible à partir d'une lampe Hg/Xe de 500 W. En revanche, Z. Liu et al. [122] ont étudié l'effet de CuO -incorporé TiO_2 avec 4% en poids de CuO . Par conséquent, la dégradation de méthyl orange est environ de 10% plus que de TiO_2 seul sous irradiation UV dans un même temps. Cependant, Y. Mingmongkol et al. [123] ont rapporté la dégradation du bleu de méthylène en utilisant une nanocomposite CuO-TiO_2 avec divers rapports $\text{CuO}:\text{TiO}_2$. Parmi eux, 0,10% CuO-TiO_2 a montré une efficacité de dégradation du bleu de méthylène atteignant 100% sous 30 min d'irradiation UV-A. D'autre part, C. Djebbari et al. [124] ont indiqué que la photodégradation du colorant vert de malachite en présence d'un catalyseur 5 % CuO/TiO_2 était plus rapide sous irradiation micro-ondes que sous irradiation solaire.

Références

- [1] R. Jin, G. Li, S. Sharma, Y. Li, et X. Du, « Toward Active-Site Tailoring in Heterogeneous Catalysis by Atomically Precise Metal Nanoclusters with Crystallographic Structures », *Chem. Rev.*, vol. 121, n° 2, p. 567-648, janv. 2021, doi: 10.1021/acs.chemrev.0c00495.
- [2] K. Kakaei, M. D. Esrafil, et A. Ehsani, « Introduction to Catalysis », in *Interface Science and Technology*, Elsevier, 2019, p. 1-21. doi: 10.1016/B978-0-12-814523-4.00001-0.
- [3] J. Védrine, « Heterogeneous Catalysis on Metal Oxides », *Catalysts*, vol. 7, n° 11, p. 341, nov. 2017, doi: 10.3390/catal7110341.
- [4] C. Xie et al., « Defect Chemistry in Heterogeneous Catalysis: Recognition, Understanding, and Utilization », *ACS Catal.*, vol. 10, n° 19, p. 11082-11098, oct. 2020, doi: 10.1021/acscatal.0c03034.
- [5] S. Esposito, « “Traditional” Sol-Gel Chemistry as a Powerful Tool for the Preparation of Supported Metal and Metal Oxide Catalysts », *Materials*, vol. 12, n° 4, p. 668, févr. 2019, doi: 10.3390/ma12040668.
- [6] D. W. Lee et B. R. Yoo, « Advanced metal oxide (supported) catalysts: Synthesis and applications », *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 20, n° 6, p. 3947-3959, nov. 2014, doi: 10.1016/j.jiec.2014.08.004.
- [7] N. Bader, A. A. Benkhayal, et B. Zimmermann, « co-precipitation as a sample preparation technique for trace element analysis: an overview ».
- [8] K. Babooram, « Novel solution routes to ferroelectrics and relaxors », in *Handbook of Advanced Dielectric, Piezoelectric and Ferroelectric Materials*, Elsevier, 2008, p. 852-883. doi: 10.1533/9781845694005.7.852.
- [9] B. A. T. Mehrabadi, S. Eskandari, U. Khan, R. D. White, et J. R. Regalbuto, « A Review of Preparation Methods for Supported Metal Catalysts », in *Advances in Catalysis*, Elsevier, 2017, p. 1-35. doi: 10.1016/bs.acat.2017.10.001.
- [10] P. Mäki-Arvela et D. Yu. Murzin, « Effect of catalyst synthesis parameters on the metal particle size », *Applied Catalysis A: General*, vol. 451, p. 251-281, janv. 2013, doi: 10.1016/j.apcata.2012.10.012.
- [11] P. Munnik, P. E. de Jongh, et K. P. de Jong, « Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts », *Chem. Rev.*, vol. 115, n° 14, p. 6687-6718, juill. 2015, doi: 10.1021/cr500486u.

-
- [12] I. Fechete, Y. Wang, et J. C. Védrine, « The past, present and future of heterogeneous catalysis », *Catalysis Today*, vol. 189, n° 1, p. 2-27, juill. 2012, doi: 10.1016/j.cattod.2012.04.003.
- [13] M. A. Hassaan et A. E. Nemr, « Health and Environmental Impacts of Dyes: Mini Review », p. 4.
- [14] A. Abbaszaadeh, B. Ghobadian, M. R. Omidkhah, et G. Najafi, « Current biodiesel production technologies: A comparative review », *Energy Conversion and Management*, vol. 63, p. 138-148, nov. 2012, doi: 10.1016/j.enconman.2012.02.027.
- [15] D. Y. C. Leung, X. Wu, et M. K. H. Leung, « A review on biodiesel production using catalyzed transesterification », *Applied Energy*, vol. 87, n° 4, p. 1083-1095, avr. 2010, doi: 10.1016/j.apenergy.2009.10.006.
- [16] R. M. Ali, M. R. Elkatory, et H. A. Hamad, « Highly active and stable magnetically recyclable CuFe₂O₄ as a heterogenous catalyst for efficient conversion of waste frying oil to biodiesel », *Fuel*, vol. 268, p. 117297, mai 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2020.117297.
- [17] G. Baskar et R. Aiswarya, « Trends in catalytic production of biodiesel from various feedstocks », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 57, p. 496-504, mai 2016, doi: 10.1016/j.rser.2015.12.101.
- [18] J. Kansedo, K. T. Lee, et S. Bhatia, « Cerbera odollam (sea mango) oil as a promising non-edible feedstock for biodiesel production », *Fuel*, vol. 88, n° 6, p. 1148-1150, juin 2009, doi: 10.1016/j.fuel.2008.12.004.
- [19] M. Balat, « Potential alternatives to edible oils for biodiesel production – A review of current work », *Energy Conversion and Management*, vol. 52, n° 2, p. 1479-1492, févr. 2011, doi: 10.1016/j.enconman.2010.10.011.
- [20] M. Chai, Q. Tu, M. Lu, et Y. J. Yang, « Esterification pretreatment of free fatty acid in biodiesel production, from laboratory to industry », *Fuel Processing Technology*, vol. 125, p. 106-113, sept. 2014, doi: 10.1016/j.fuproc.2014.03.025.
- [21] A. K. Endalew, Y. Kiros, et R. Zanzi, « Heterogeneous catalysis for biodiesel production from *Jatropha curcas* oil (JCO) », *Energy*, vol. 36, n° 5, p. 2693-2700, mai 2011, doi: 10.1016/j.energy.2011.02.010.
- [22] M. K. Lam, K. T. Lee, et A. R. Mohamed, « Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review », *Biotechnology Advances*, vol. 28, n° 4, p. 500-518, juill. 2010, doi: 10.1016/j.biotechadv.2010.03.002.
-

-
- [23] A. Martínez, G. E. Mijangos, I. C. Romero-Ibarra, R. Hernández-Altamirano, et V. Y. Mena-Cervantes, « In-situ transesterification of *Jatropha curcas* L. seeds using homogeneous and heterogeneous basic catalysts », *Fuel*, vol. 235, p. 277-287, janv. 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2018.07.082.
- [24] M. Tariq, S. Ali, et N. Khalid, « Activity of homogeneous and heterogeneous catalysts, spectroscopic and chromatographic characterization of biodiesel: A review », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, n° 8, p. 6303-6316, oct. 2012, doi: 10.1016/j.rser.2012.07.005.
- [25] L. Fjerbaek, K. V. Christensen, et B. Norddahl, « A review of the current state of biodiesel production using enzymatic transesterification », *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 102, n° 5, p. 1298-1315, avr. 2009, doi: 10.1002/bit.22256.
- [26] A. Gog, M. Roman, M. Toşa, C. Paizs, et F. D. Irimie, « Biodiesel production using enzymatic transesterification – Current state and perspectives », *Renewable Energy*, vol. 39, n° 1, p. 10-16, mars 2012, doi: 10.1016/j.renene.2011.08.007.
- [27] A.E. Ghaly, D. Dave, M.S. Brooks et S. Budge « Production of Biodiesel by Enzymatic Transesterification: Review », *American Journal of Biochemistry and Biotechnology*, vol. 6, n° 2, p. 54-76, avr. 2010, doi: 10.3844/ajbbsp.2010.54.76.
- [28] S. N. Nayak, C. P. Bhasin, et M. G. Nayak, « A review on microwave-assisted transesterification processes using various catalytic and non-catalytic systems », *Renewable Energy*, vol. 143, p. 1366-1387, déc. 2019, doi: 10.1016/j.renene.2019.05.056.
- [29] S. Basumatary, « Transesterification with heterogeneous catalyst in production of biodiesel: A Review », 2013.
- [30] Z. Yaakob, M. Mohammad, M. Alherbawi, Z. Alam, et K. Sopian, « Overview of the production of biodiesel from Waste cooking oil », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 18, p. 184-193, févr. 2013, doi: 10.1016/j.rser.2012.10.016.
- [31] D. M. Marinković et al., « Calcium oxide as a promising heterogeneous catalyst for biodiesel production: Current state and perspectives », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 56, p. 1387-1408, avr. 2016, doi: 10.1016/j.rser.2015.12.007.
- [32] E. Martinez-Guerra et V. G. Gude, « Transesterification of used vegetable oil catalyzed by barium oxide under simultaneous microwave and ultrasound irradiations », *Energy Conversion and Management*, vol. 88, p. 633-640, déc. 2014, doi: 10.1016/j.enconman.2014.08.060.
-

- [33] S. H. Dhawane, T. Kumar, et G. Halder, « Central composite design approach towards optimization of flamboyant pods derived steam activated carbon for its use as heterogeneous catalyst in transesterification of Hevea brasiliensis oil », *Energy Conversion and Management*, vol. 100, p. 277-287, août 2015, doi: 10.1016/j.enconman.2015.04.083.
- [34] S. Furuta, H. Matsushashi, et K. Arata, « Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure », *Catalysis Communications*, vol. 5, n° 12, p. 721-723, déc. 2004, doi: 10.1016/j.catcom.2004.09.001.
- [35] Q. Shu, B. Yang, H. Yuan, S. Qing, et G. Zhu, « Synthesis of biodiesel from soybean oil and methanol catalyzed by zeolite beta modified with La^{3+} », *Catalysis Communications*, vol. 8, n° 12, p. 2159-2165, déc. 2007, doi: 10.1016/j.catcom.2007.04.028.
- [36] W. Trakarnpruk et S. Porntangjitlikit, « Palm oil biodiesel synthesized with potassium loaded calcined hydrotalcite and effect of biodiesel blend on elastomer properties », *Renewable Energy*, vol. 33, n° 7, p. 1558-1563, juill. 2008, doi: 10.1016/j.renene.2007.08.003.
- [37] A. Kawashima, K. Matsubara, et K. Honda, « Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production », *Bioresource Technology*, vol. 99, n° 9, p. 3439-3443, juin 2008, doi: 10.1016/j.biortech.2007.08.009.
- [38] Q. Zhou et al., « Nano La_2O_3 as a heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis by transesterification of *Jatropha curcas* L. oil », *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 31, p. 385-392, nov. 2015, doi: 10.1016/j.jiec.2015.07.013.
- [39] S. Alaei, M. Haghighi, J. Toghiani, et B. Rahmani Vahid, « Magnetic and reusable $\text{MgO/MgFe}_2\text{O}_4$ nanocatalyst for biodiesel production from sunflower oil: Influence of fuel ratio in combustion synthesis on catalytic properties and performance », *Industrial Crops and Products*, vol. 117, p. 322-332, juill. 2018, doi: 10.1016/j.indcrop.2018.03.015.
- [40] M. C. G. Albuquerque et al., « CaO supported on mesoporous silicas as basic catalysts for transesterification reactions », *Applied Catalysis A: General*, vol. 334, n° 1-2, p. 35-43, janv. 2008, doi: 10.1016/j.apcata.2007.09.028.
- [41] W. M. Antunes, C. de O. Veloso, et C. A. Henriques, « Transesterification of soybean oil with methanol catalyzed by basic solids », *Catalysis Today*, vol. 133-135, p. 548-554, avr. 2008, doi: 10.1016/j.cattod.2007.12.055.

-
- [42] S. M. Smith et al., « Transesterification of soybean oil using bovine bone waste as new catalyst », *Bioresource Technology*, vol. 143, p. 686-690, sept. 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2013.06.087.
- [43] H. Zhu et al., « Preparation of Biodiesel Catalyzed by Solid Super Base of Calcium Oxide and Its Refining Process », *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 27, n° 5, p. 391-396, mai 2006, doi: 10.1016/S1872-2067(06)60024-7.
- [44] Y. Lu, Z. Zhang, Y. Xu, Q. Liu, et G. Qian, « CaFeAl mixed oxide derived heterogeneous catalysts for transesterification of soybean oil to biodiesel », *Bioresource Technology*, vol. 190, p. 438-441, août 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2015.02.046.
- [45] H. Zeng, Z. Feng, X. Deng, et Y. Li, « Activation of Mg–Al hydrotalcite catalysts for transesterification of rape oil », *Fuel*, vol. 87, n° 13-14, p. 3071-3076, oct. 2008, doi: 10.1016/j.fuel.2008.04.001.
- [46] W. Xie et L. Zhao, « Production of biodiesel by transesterification of soybean oil using calcium supported tin oxides as heterogeneous catalysts », *Energy Conversion and Management*, vol. 76, p. 55-62, déc. 2013, doi: 10.1016/j.enconman.2013.07.027.
- [47] I. Reyero, I. Velasco, O. Sanz, M. Montes, G. Arzamendi, et L. M. Gandía, « Structured catalysts based on Mg–Al hydrotalcite for the synthesis of biodiesel », *Catalysis Today*, vol. 216, p. 211-219, nov. 2013, doi: 10.1016/j.cattod.2013.04.022.
- [48] I. W. Khan, A. Naeem, M. Farooq, I. U. din, Z. A. Ghazi, et T. Saeed, « Reusable Na-SiO₂@CeO₂ catalyst for efficient biodiesel production from non-edible wild olive oil as a new and potential feedstock », *Energy Conversion and Management*, vol. 231, p. 113854, mars 2021, doi: 10.1016/j.enconman.2021.113854.
- [49] H. Li et al., « An efficient basic heterogeneous catalyst synthesis of magnetic mesoporous Fe@C support SrO for transesterification », *Renewable Energy*, vol. 149, p. 816-827, avr. 2020, doi: 10.1016/j.renene.2019.12.118.
- [50] O. Ilgen, « Dolomite as a heterogeneous catalyst for transesterification of canola oil », *Fuel Processing Technology*, vol. 92, n° 3, p. 452-455, mars 2011, doi: 10.1016/j.fuproc.2010.10.009.
- [51] Y.-M. Dai, J.-S. Wu, C.-C. Chen, et K.-T. Chen, « Evaluating the optimum operating parameters on transesterification reaction for biodiesel production over a LiAlO₂ catalyst », *Chemical Engineering Journal*, vol. 280, p. 370-376, nov. 2015, doi: 10.1016/j.cej.2015.06.045.
-

-
- [52] P. Verma et M. P. Sharma, « Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 62, p. 1063-1071, sept. 2016, doi: 10.1016/j.rser.2016.04.054.
- [53] R. D. Micic, M. D. Tomić, F. E. Kiss, E. B. Nikolić-Djorić, et M. Đ. Simikić, « Influence of reaction conditions and type of alcohol on biodiesel yields and process economics of supercritical transesterification », *Energy Conversion and Management*, vol. 86, p. 717-726, oct. 2014, doi: 10.1016/j.enconman.2014.06.052.
- [54] H. M. A. Hassan et al., « Biogenic-Mediated Synthesis of the Cs₂O–MgO/MPC Nanocomposite for Biodiesel Production from Olive Oil », *ACS Omega*, vol. 5, n° 43, p. 27811-27822, nov. 2020, doi: 10.1021/acsomega.0c02814.
- [55] S. A. Abo El-Enin, N. K. Attia, N. N. El-Ibiari, G. I. El-Diwani, et K. M. El-Khatib, « In-situ transesterification of rapeseed and cost indicators for biodiesel production », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 18, p. 471-477, févr. 2013, doi: 10.1016/j.rser.2012.10.033.
- [56] M. El-Hamidi et F. A. Zaher, « Production of vegetable oils in the world and in Egypt: an overview », *Bull Natl Res Cent*, vol. 42, n° 1, p. 19, déc. 2018, doi: 10.1186/s42269-018-0019-0.
- [57] T. Mielke, « World Markets for Vegetable Oils and Animal Fats: Dynamics of Global Production, Trade Flows, Consumption and Prices », in *Biokerosene*, M. Kaltschmitt et U. Neuling, Éd., Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2018, p. 147-188. doi: 10.1007/978-3-662-53065-8_8.
- [58] F. J. Owuna et al., « Chemical modification of vegetable oils for the production of biolubricants using trimethylolpropane: A review », *Egyptian Journal of Petroleum*, vol. 29, n° 1, p. 75-82, mars 2020, doi: 10.1016/j.ejpe.2019.11.004.
- [59] G. Lligadas, J. C. Ronda, M. Galià, et V. Cádiz, « Renewable polymeric materials from vegetable oils: a perspective », *Materials Today*, vol. 16, n° 9, p. 337-343, sept. 2013, doi: 10.1016/j.mattod.2013.08.016.
- [60] A. Gomna, K. E. N'Tsoukpoe, N. Le Pierrès, et Y. Coulibaly, « Review of vegetable oils behaviour at high temperature for solar plants: Stability, properties and current applications », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 200, p. 109956, sept. 2019, doi: 10.1016/j.solmat.2019.109956.
- [61] O. Awogbemi, E. I. Onuh, et F. L. Inambao, « Comparative study of properties and fatty acid composition of some neat vegetable oils and waste cooking oils », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 102, p. 109682, sept. 2019, doi: 10.1016/j.rser.2019.109682.
-

- International Journal of Low-Carbon Technologies, vol. 14, n° 3, p. 417-425, sept. 2019, doi: 10.1093/ijlct/ctz038.
- [62] S. Ayyappan, J. Philip, et B. Raj, « A facile method to control the size and magnetic properties of CoFe_2O_4 nanoparticles », Materials Chemistry and Physics, vol. 115, n° 2-3, p. 712-717, juin 2009, doi: 10.1016/j.matchemphys.2009.02.005.
- [63] S. B. Kale, S. B. Somvanshi, M. N. Sarnaik, S. D. More, S. J. Shukla, et K. M. Jadhav, « Enhancement in surface area and magnetization of CoFe_2O_4 nanoparticles for targeted drug delivery application », présenté à 2nd international conference on condensed matter and applied physics (ICC 2017), Bikaner, India, 2018, p. 030193. doi: 10.1063/1.5032528.
- [64] D. Zhao, X. Wu, H. Guan, et E. Han, « Study on supercritical hydrothermal synthesis of CoFe_2O_4 nanoparticles », The Journal of Supercritical Fluids, vol. 42, n° 2, p. 226-233, sept. 2007, doi: 10.1016/j.supflu.2007.03.004.
- [65] S. Munjal, N. Khare, C. Nehate, et V. Koul, « Water dispersible CoFe_2O_4 nanoparticles with improved colloidal stability for biomedical applications », Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 404, p. 166-169, avr. 2016, doi: 10.1016/j.jmmm.2015.12.017.
- [66] K. S. Rao, G. S. V. R. K. Choudary, K. H. Rao, et Ch. Sujatha, « Structural and Magnetic Properties of Ultrafine CoFe_2O_4 Nanoparticles », Procedia Materials Science, vol. 10, p. 19-27, 2015, doi: 10.1016/j.mspro.2015.06.019.
- [67] K. Gandha, K. Elkins, N. Poudyal, et J. Ping Liu, « Synthesis and characterization of CoFe_2O_4 nanoparticles with high coercivity », Journal of Applied Physics, vol. 117, n° 17, p. 17A736, mai 2015, doi: 10.1063/1.4916544.
- [68] V. H. Ojha et K. M. Kant, « Temperature dependent magnetic properties of superparamagnetic CoFe_2O_4 nanoparticles », Physica B: Condensed Matter, vol. 567, p. 87-94, août 2019, doi: 10.1016/j.physb.2019.04.035.
- [69] J. Saffari, D. Ghanbari, N. Mir, et K. Khandan-Barani, « Sonochemical synthesis of CoFe_2O_4 nanoparticles and their application in magnetic polystyrene nanocomposites », Journal of Industrial and Engineering Chemistry, vol. 20, n° 6, p. 4119-4123, nov. 2014, doi: 10.1016/j.jiec.2014.01.010.
- [70] M. Houshiar, F. Zebhi, Z. J. Razi, A. Alidoust, et Z. Askari, « Synthesis of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles using combustion, coprecipitation, and precipitation methods: A comparison study of size, structural, and magnetic properties », Journal of

- Magnetism and Magnetic Materials, vol. 371, p. 43-48, déc. 2014, doi: 10.1016/j.jmmm.2014.06.059.
- [71] A. Cheraghi, F. Davar, M. Homayoonfal, et A. Hojjati-Najafabadi, « Effect of lemon juice on microstructure, phase changes, and magnetic performance of CoFe_2O_4 nanoparticles and their use on release of anti-cancer drugs », *Ceramics International*, vol. 47, n° 14, p. 20210-20219, juill. 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.04.028.
- [72] P. N. Anantharamaiah, H. M. Shashanka, R. Kumar, J. A. Chelvane, et B. Sahoo, « Chemically enabling CoFe_2O_4 for magnetostrictive strain sensing applications at lower magnetic fields: Effect of Zn substitution », *Materials Science and Engineering: B*, vol. 266, p. 115080, avr. 2021, doi: 10.1016/j.mseb.2021.115080.
- [73] D. Narsimulu, B. N. Rao, G. Nagaraju, J. S. Yu, et N. Satyanarayana, « Enhanced energy storage performance of nanocrystalline Sm-doped CoFe_2O_4 as an effective anode material for Li-ion battery applications », *J Solid State Electrochem*, vol. 24, n° 1, p. 225-236, janv. 2020, doi: 10.1007/s10008-019-04484-2.
- [74] G. Nabi et al., « Role of cerium-doping in CoFe_2O_4 electrodes for high performance supercapacitors », *Journal of Energy Storage*, vol. 29, p. 101452, juin 2020, doi: 10.1016/j.est.2020.101452.
- [75] G. Qi, H. Ren, H. Fan, et Y. Liu, « Preparation of CoFe_2O_4 nanoparticles based on high-gravity technology and application for the removal of lead », *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 147, p. 520-528, juill. 2019, doi: 10.1016/j.cherd.2019.05.047.
- [76] T. Maneerung, S. Kawi, Y. Dai, et C.-H. Wang, « Sustainable biodiesel production via transesterification of waste cooking oil by using CaO catalysts prepared from chicken manure », *Energy Conversion and Management*, vol. 123, p. 487-497, sept. 2016, doi: 10.1016/j.enconman.2016.06.071.
- [77] M. J. Borah, A. Das, V. Das, N. Bhuyan, et D. Deka, « Transesterification of waste cooking oil for biodiesel production catalyzed by Zn substituted waste egg shell derived CaO nanocatalyst », *Fuel*, vol. 242, p. 345-354, avr. 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2019.01.060.
- [78] A. Molaei Dehkordi et M. Ghasemi, « Transesterification of waste cooking oil to biodiesel using Ca and Zr mixed oxides as heterogeneous base catalysts », *Fuel Processing Technology*, vol. 97, p. 45-51, mai 2012, doi: 10.1016/j.fuproc.2012.01.010.

- [79] N. A. M. Shohaimi et F. N. S. Marodzi « Transesterification of waste cooking oil in biodiesel production utilizing $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ heterogeneous catalyst », *MJAS*, vol. 22, n° 1, févr. 2018, doi: 10.17576/mjas-2018-2201-20.
- [80] A. M. Rabie, M. Shaban, M. R. Abukhadra, R. Hosny, S. A. Ahmed, et N. A. Negm, « Diatomite supported by CaO/MgO nanocomposite as heterogeneous catalyst for biodiesel production from waste cooking oil », *Journal of Molecular Liquids*, vol. 279, p. 224-231, avr. 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2019.01.096.
- [81] B. Gurunathan et A. Ravi, « Biodiesel production from waste cooking oil using copper doped zinc oxide nanocomposite as heterogeneous catalyst », *Bioresource Technology*, vol. 188, p. 124-127, juill. 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2015.01.012.
- [82] M. Yadav, V. Singh, et Y. C. Sharma, « Methyl transesterification of waste cooking oil using a laboratory synthesized reusable heterogeneous base catalyst: Process optimization and homogeneity study of catalyst », *Energy Conversion and Management*, vol. 148, p. 1438-1452, sept. 2017, doi: 10.1016/j.enconman.2017.06.024.
- [83] M. Arrais Gonçalves, E. Karine Lourenço Mares, J. Roberto Zamian, G. Narciso da Rocha Filho, et L. Rafael Vieira da Conceição, « Statistical optimization of biodiesel production from waste cooking oil using magnetic acid heterogeneous catalyst $\text{MoO}_3/\text{SrFe}_2\text{O}_4$ », *Fuel*, vol. 304, p. 121463, nov. 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2021.121463.
- [84] A. Naeem et al., « Kinetic and optimization study of sustainable biodiesel production from waste cooking oil using novel heterogeneous solid base catalyst », *Bioresource Technology*, vol. 328, p. 124831, mai 2021, doi: 10.1016/j.biortech.2021.124831.
- [85] A. H. Al-Muhtaseb et al., « Facile technique towards clean fuel production by upgrading waste cooking oil in the presence of a heterogeneous catalyst », *Journal of King Saud University - Science*, vol. 32, n° 8, p. 3410-3416, déc. 2020, doi: 10.1016/j.jksus.2020.10.001.
- [86] Y. Ma, Q. Wang, X. Sun, C. Wu, et Z. Gao, « Kinetics studies of biodiesel production from waste cooking oil using FeCl_3 -modified resin as heterogeneous catalyst », *Renewable Energy*, vol. 107, p. 522-530, juill. 2017, doi: 10.1016/j.renene.2017.02.007.
- [87] C.-H. Liao, C.-W. Huang, et J. C. S. Wu, « Hydrogen Production from Semiconductor-based Photocatalysis via Water Splitting », *Catalysts*, vol. 2, n° 4, p. 490-516, oct. 2012, doi: 10.3390/catal2040490.

- [88] U. G. Akpan et B. H. Hameed, « Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 170, n° 2-3, p. 520-529, oct. 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.05.039.
- [89] A. Rafiq et al., « Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor photocatalysts to clean industrial water pollution », *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 97, p. 111-128, mai 2021, doi: 10.1016/j.jiec.2021.02.017.
- [90] P. T. Lum, K. Y. Foo, N. A. Zakaria, et P. Palaniandy, « Ash based nanocomposites for photocatalytic degradation of textile dye pollutants: A review », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 241, p. 122405, févr. 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.122405.
- [91] M. A. Rauf, M. A. Meetani, et S. Hisaindee, « An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals », *Desalination*, vol. 276, n° 1-3, p. 13-27, août 2011, doi: 10.1016/j.desal.2011.03.071.
- [92] A. Kumar, « A Review on the Factors Affecting the Photocatalytic Degradation of Hazardous Materials », *MSEIJ*, vol. 1, n° 3, nov. 2017, doi: 10.15406/mseij.2017.01.00018.
- [93] H. Bel Hadjltaief, M. Ben Zina, M. E. Galvez, et P. Da Costa, « Photocatalytic degradation of methyl green dye in aqueous solution over natural clay-supported ZnO–TiO₂ catalysts », *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 315, p. 25-33, janv. 2016, doi: 10.1016/j.jphotochem.2015.09.008.
- [94] S. Ahmed, M. G. Rasul, W. N. Martens, R. Brown, et M. A. Hashib, « Advances in Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Phenols and Dyes in Wastewater: A Review », *Water Air Soil Pollut*, vol. 215, n° 1-4, p. 3-29, févr. 2011, doi: 10.1007/s11270-010-0456-3.
- [95] K. M. Reza, A. Kurny, et F. Gulshan, « Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review », *Appl Water Sci*, vol. 7, n° 4, p. 1569-1578, juill. 2017, doi: 10.1007/s13201-015-0367-y.
- [96] S. Bagheri, Z. A. Mohd Hir, A. T. Yousefi, et S. B. Abdul Hamid, « Progress on mesoporous titanium dioxide: Synthesis, modification and applications », *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 218, p. 206-222, déc. 2015, doi: 10.1016/j.micromeso.2015.05.028.

- [97] M. A. Irshad et al., « Synthesis, characterization and advanced sustainable applications of titanium dioxide nanoparticles: A review », *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 212, p. 111978, avr. 2021, doi: 10.1016/j.ecoenv.2021.111978.
- [98] D. Ziental et al., « Titanium Dioxide Nanoparticles: Prospects and Applications in Medicine », *Nanomaterials*, vol. 10, n° 2, p. 387, févr. 2020, doi: 10.3390/nano10020387.
- [99] Y. Lan, Y. Lu, et Z. Ren, « Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications », *Nano Energy*, vol. 2, n° 5, p. 1031-1045, sept. 2013, doi: 10.1016/j.nanoen.2013.04.002.
- [100] D. A. H. Hanaor et C. C. Sorrell, « Review of the anatase to rutile phase transformation », *J Mater Sci*, vol. 46, n° 4, p. 855-874, févr. 2011, doi: 10.1007/s10853-010-5113-0.
- [101] K. Fan, W. Zhang, T. Peng, J. Chen, et F. Yang, « Application of TiO₂ Fusiform Nanorods for Dye-Sensitized Solar Cells with Significantly Improved Efficiency », *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, n° 34, p. 17213-17219, sept. 2011, doi: 10.1021/jp204725f.
- [102] Y. Wang, Y. He, Q. Lai, et M. Fan, « Review of the progress in preparing nano TiO₂: An important environmental engineering material », *Journal of Environmental Sciences*, vol. 26, n° 11, p. 2139-2177, nov. 2014, doi: 10.1016/j.jes.2014.09.023.
- [103] B. B. Kefi, L. L. El Atrache, H. Kochkar, et A. Ghorbel, « TiO₂ nanotubes as solid-phase extraction adsorbent for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples », *Journal of Environmental Sciences*, vol. 23, n° 5, p. 860-867, mai 2011, doi: 10.1016/S1001-0742(10)60481-0.
- [104] Y. Wang et al., « The Application of Nano-TiO₂ Photo Semiconductors in Agriculture », *Nanoscale Res Lett*, vol. 11, n° 1, p. 529, déc. 2016, doi: 10.1186/s11671-016-1721-1.
- [105] S. Chutipaijit et T. Sutjaritvorakul, « Titanium dioxide (TiO₂) Nanoparticles Induced Callus Induction and Plant Regeneration of Indica Rice Cultivars (suphanburi1 and suphanburi90) ».
- [106] F. Scarpelli, T. F. Mastropietro, T. Poerio, et N. Godbert, « Mesoporous TiO₂ Thin Films: State of the Art », in *Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment*, D. Yang, Éd., InTech, 2018. doi: 10.5772/intechopen.74244.
- [107] S. Sundar, G. Venkatachalam, et S. Kwon, « Biosynthesis of Copper Oxide (CuO) Nanowires and Their Use for the Electrochemical Sensing of Dopamine », *Nanomaterials*, vol. 8, n° 10, p. 823, oct. 2018, doi: 10.3390/nano8100823.

- [108] J. Singh, G. Kaur et M. Rawat « A Brief Review on Synthesis and Characterization of Copper Oxide Nanoparticles and its Applications », *J Bioelectron Nanotechnol*, vol. 1, n° 1, 2016, doi: 10.13188/2475-224X.1000003.
- [109] M. Yang et J. He, « Fine tuning of the morphology of copper oxide nanostructures and their application in ambient degradation of methylene blue », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 355, n° 1, p. 15-22, mars 2011, doi: 10.1016/j.jcis.2010.11.022.
- [110] A. S. Lanje, S. J. Sharma, R. B. Pode, et R. S. Ningthoujam, « Synthesis and optical characterization of copper oxide nanoparticles », 2010.
- [111] G. Manjari, S. Saran, T. Arun, A. Vijaya Bhaskara Rao, et S. P. Devipriya, « Catalytic and recyclability properties of phytogenic copper oxide nanoparticles derived from *Aglaia elaeagnoidea* flower extract », *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 21, n° 5, p. 610-618, juill. 2017, doi: 10.1016/j.jscs.2017.02.004.
- [112] V. Usha, S. Kalyanaraman, R. Thangavel, et R. Vettumperumal, « Effect of catalysts on the synthesis of CuO nanoparticles: Structural and optical properties by sol–gel method », *Superlattices and Microstructures*, vol. 86, p. 203-210, oct. 2015, doi: 10.1016/j.spmi.2015.07.053.
- [113] Q. Zhang et al., « CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications », *Progress in Materials Science*, vol. 60, p. 208-337, mars 2014, doi: 10.1016/j.pmatsci.2013.09.003.
- [114] P. Hajipour et al., « Surface modification of TiO₂ nanoparticles with CuO for visible-light antibacterial applications and photocatalytic degradation of antibiotics », *Ceramics International*, vol. 47, n° 23, p. 33875-33885, déc. 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.08.300.
- [115] S.-A. Ong, O.-M. Min, L.-N. Ho, et Y.-S. Wong, « Comparative Study on Photocatalytic Degradation of Mono Azo Dye Acid Orange 7 and Methyl Orange under Solar Light Irradiation », *Water Air Soil Pollut*, vol. 223, n° 8, p. 5483-5493, oct. 2012, doi: 10.1007/s11270-012-1295-1.
- [116] L. Liu et al., « Treatment of industrial dye wastewater and pharmaceutical residue wastewater by advanced oxidation processes and its combination with nanocatalysts: A review », *Journal of Water Process Engineering*, vol. 42, p. 102122, août 2021, doi: 10.1016/j.jwpe.2021.102122.
- [117] S. Slamet, L. F. Pelawi, M. Ibadurrohman, R. Yudianti, et R. Ratnawati, « Simultaneous Decolorization of Tartrazine and Production of H₂ in a Combined Electrocoagulation and Photocatalytic Processes using CuO-TiO₂ Nanotube Arrays:

- Literature Review and Experiment », Indonesian J. Sci. Technol, vol. 7, n° 3, p. 385-404, oct. 2022, doi: 10.17509/ijost.v7i3.51315.
- [118] Y. Li, « Electrochemical Photocatalytic degradation of Brilliant Blue FCF as food dye by CuO–TiO₂ nanocomposite under visible and UV-light irradiations », Int. J. Electrochem. Sci., p. ArticleID:210928, sept. 2021, doi: 10.20964/2021.09.39.
- [119] M. K. Date et al., « Three-Dimensional CuO/TiO₂ Hybrid Nanorod Arrays Prepared by Electrodeposition in AAO Membranes as an Excellent Fenton-Like Photocatalyst for Dye Degradation », Nanoscale Res Lett, vol. 15, n° 1, p. 45, déc. 2020, doi: 10.1186/s11671-020-3266-6.
- [120] I. H. Chowdhury, S. Ghosh, S. Basak, et M. K. Naskar, « Mesoporous CuO-TiO₂ microspheres for efficient catalytic oxidation of CO and photodegradation of methylene blue », Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. 104, p. 103-110, mai 2017, doi: 10.1016/j.jpcs.2017.01.010.
- [121] J. Y. Bae et S. G. Jang, « Preparation and Characterization of CuO—TiO₂ Composite Hollow Nanospheres with Enhanced Photocatalytic Activity Under Visible Light Irradiation », j nanosci nanotechnol, vol. 19, n° 10, p. 6363-6368, oct. 2019, doi: 10.1166/jnn.2019.17050.
- [122] Z. Liu et C. Zhou, « Improved photocatalytic activity of nano CuO-incorporated TiO₂ granules prepared by spray drying », Progress in Natural Science: Materials International, vol. 25, n° 4, p. 334-341, août 2015, doi: 10.1016/j.pnsc.2015.07.005.
- [123] Y. Mingmongkol, D. Trung Tri Trinh, D. Channei, W. Khanitchaidecha, et A. Nakaruk, « Decomposition of dye pigment via photocatalysis process using CuO-TiO₂ nanocomposite », Materials Today: Proceedings, vol. 47, p. 3441-3444, 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2021.03.330.
- [124] C. Djebbari, E. zouaoui, N. Ammouchi, C. Nakib, D. Zouied, et K. Dob, « Degradation of Malachite green using heterogeneous nanophotocatalysts (NiO/TiO₂, CuO/TiO₂) under solar and microwave irradiation », SN Appl. Sci., vol. 3, n° 2, p. 255, févr. 2021, doi: 10.1007/s42452-021-04266-4.

Chapitre II

Introduction

Ce chapitre est divisé en quatre parties :

Partie 1 consiste à :

- Présenter l'ensemble des réactifs, matériels, et méthodes de synthèse des catalyseurs utilisés pour réaliser la réaction de trans-estérification ;
- Expliquer le protocole expérimental de la trans-estérification pour production du biodiesel ;
- Décrire les méthodes de caractérisation d'huile de cuisson usagée ainsi que du biodiesel.

Partie 2 consiste à :

- Présenter les réactifs et la méthode de synthèse des catalyseurs solides pour réaliser la dégradation photo-catalytique du vert de malachite;
- Expliquer le protocole expérimental de la dégradation photo-catalytique.

Partie 3 consiste à :

- Décrire les méthodes utilisés pour l'ensemble des études ; cinétique, thermodynamique et computationnelle.

Partie 4 consiste à :

- Présenter l'ensemble des techniques de caractérisation physico-chimique ayant permis de caractériser les différents catalyseurs élaborés au cours de ce travail.

Partie 1: Production du biodiesel

1.1 Elaboration des matériaux catalytiques

➤ Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés pour la synthèse de CoFe_2O_4 et $\text{NaOH}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ainsi que leurs propriétés sont récapitulés dans le **tableau II.1**.

Tableau II. 1 : Produits chimiques utilisés pour la préparation des matériaux catalytiques.

Produit	Formule Chimique	Pureté (%)	Fournisseur
Chlorure de fer (III) anhydre	FeCl_3	99	biochem chemopharma
Sulfate de cobalt (II) heptahydraté	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	99	biochem chemopharma
hydroxyde de Sodium	NaOH	98	Sigma-Aldrich

➤ Synthèse de CoFe_2O_4 par co-précipitation

Les nanoparticules CoFe_2O_4 ont été préparées par procédé de co-précipitation en utilisant le Chlorure de fer (III) anhydre (FeCl_3) et le Sulfate de cobalt (II) heptahydraté ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) comme précurseurs et l'hydroxyde de Sodium (NaOH) comme agent précipitant. Alors, 0,02 et 0,01 mol de FeCl_3 et $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ respectivement ont été dissous dans 50 ml de l'eau distillée séparément. Ensuite, le mélange des deux solutions est maintenu sous agitation pendant 10 min. Le pH de la solution résultante a été ajusté à 12 avec addition de NaOH (3 M) goutte à goutte. Le mélange formé est maintenu sous agitation pendant 30 min à 80 °C. Après refroidissement, le précipité formé a été séparé par filtration, lavé avec de l'eau distillée plusieurs fois et séché à 80 °C pendant 18h. La poudre obtenue a été calcinée à 750 °C pendant 4h (voir la **figure II.1**)

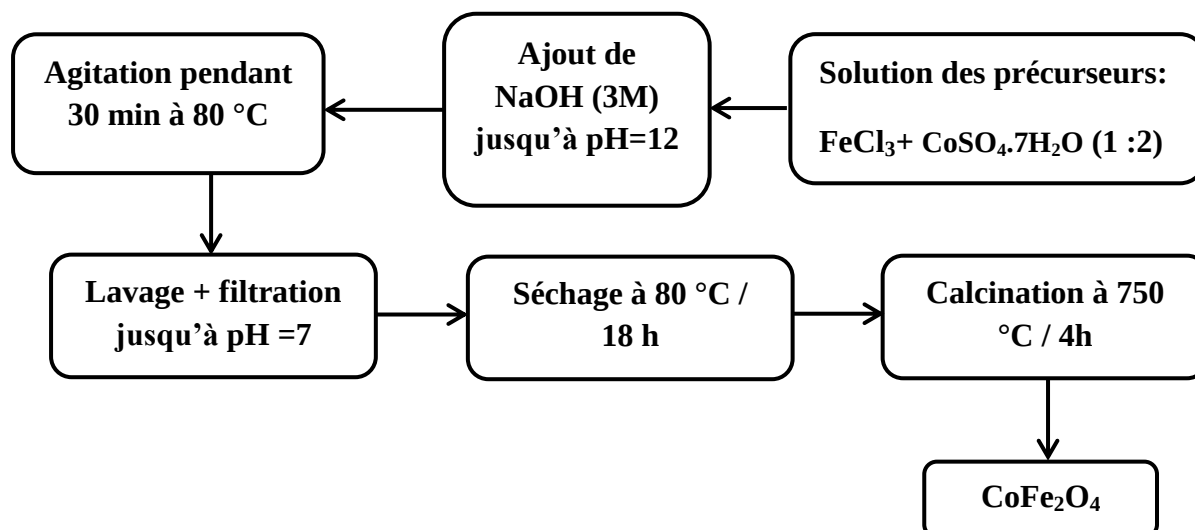


Figure II.1 : Protocole de synthèse de CoFe_2O_4 .

➤ **Synthèse de NaOH/ CoFe_2O_4 par imprégnation**

La préparation du matériau magnétique NaOH/ CoFe_2O_4 est décrite selon la méthode rapportée par M. Joorasty et al. [1]. 0,2 g de NaOH a été dissous dans 50 ml de l'eau distillée. Ensuite, CoFe_2O_4 poudre a été ajoutés à la solution avec un pourcentage massique NaOH/ CoFe_2O_4 1:4. Le mélange obtenu est maintenu sous agitation pendant 3 h à 60 °C et puis l'excès de l'eau est évaporé à 80 °C. Finalement, la poudre obtenue est séchée à 80 °C pendant 24 h et ensuite calcinée à 350 °C pendant 2 h (voir la figure II.2)

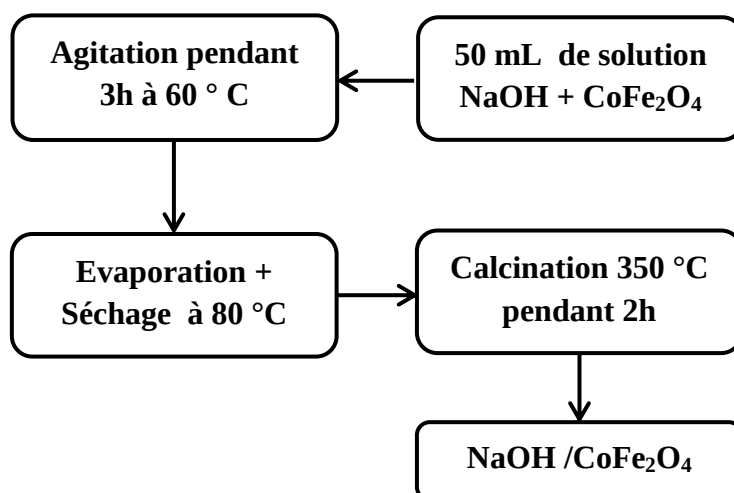


Figure II.2 : Protocole de synthèse de NaOH/ CoFe_2O_4 .

1.2 Caractérisation de l'huile de cuisson usagée

➤ Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés pour la caractérisation d'huile de cuisson usagée sont présentés dans le **tableau II.2**.

Tableau II. 2 : Produits chimiques utilisés pour la caractérisation d'huile de cuisson usagée.

Produit	Formule Chimique	Pureté (%)	Fournisseur
Ethanol	C ₂ H ₆ O	100	Analar Normapur
Hydroxyde de potassium	KOH	85	Sigma-Aldrich
phénophtaléine	C ₂₀ H ₁₄ O ₄	98	Sigma-Aldrich
Acide chlorhydrique	HCl	37	Analar Normapur

1.2.1 Teneur en eau et matières volatiles (%)

La quantité de l'eau présente dans la matière première est un facteur important pour la réaction de trans-estérification car la présence de l'eau influe négativement sur la réaction, tandis qu'il peut réagir avec le glycérol pour former les AGL. Donc, la quantité de l'eau doit être au-dessous de 0,06% [2, 3].

La quantité de l'eau et les matières volatiles présentent dans l'huile de cuisson usagée est déterminée selon la méthode AOAC 930.15 [4] .

Procédure :

Tout d'abord, on sèche le porte-échantillon vide dans l'étuve à 105 °C pendant 20 minutes, puis on le refroidit dans le dessiccateur. Ensuite, on pèse environ 5 à 10 grammes d'huile dans le porte-échantillon et on place l'ensemble dans l'étuve à 135 °C pendant 2 heures. Finalement, on refroidit l'échantillon séché dans le dessiccateur, puis on pèse l'ensemble (porte-échantillon + échantillon séché)

$$\text{Contenu en eau et matières volatiles (\%)} = \left(\frac{\%}{\%} \right) = \frac{W_s - (W_2 - W_1)}{W_s} \times 100 \quad (\text{II.1})$$

Où :

W_s : masse de porte échantillon ;

W_1 : masse de l'huile ;

W_2 : masse de porte échantillon + huile après séchage.

1.2.2 Acides gras libres (%) et indice d'acidité (mg KOH/g)

La teneur en acides gras libres (AGL) dans la matière première est un autre paramètre qui doit être connu pour réaliser la réaction de trans-estérification, car une haute teneur en AGL (>1% en poids) provoque le problème de saponification lors de la réaction, ce qui empêche la production du biodiesel [5]. Donc un prétraitement d'estérification est nécessaire pour réduire la teneur en AGL dans la charge initiale. La teneur en acides gras libres (AGL) présente dans l'huile de cuisson usagée et l'indice d'acidité sont déterminées selon la méthode AOAC 940. 28 & ISO 660 [4] .

Procédure :

La masse de l'échantillon est prise selon indice d'acidité (**tableau II.3**).

Tableau II. 3 : Indice d'acidité d'une matière grasse en fonction de la masse d'échantillon.

Indice d'acidité (mg KOH/g) attendu	Masse de l'échantillon (l'huile) (g)
<1	20
1 - 4	10
4 - 15	2,5
15 - 75	0,5

Dans notre cas, on a utilisé 10g de l'huile de cuisson usagée pour réaliser le test.

On prépare une solution d'indicateur phénolphthaléine en diluant 2 g de phénolphthaléine dans 100 ml d'éthanol, ainsi qu'une solution de KOH (0,1 M). On ajoute ensuite 2 à 3 gouttes de la solution de phénolphthaléine à 50 ml d'éthanol, puis on verse le KOH (0,1 M) goutte à goutte jusqu'à obtention d'une solution rose claire. On ajoute alors 50 ml de l'échantillon à tester à la solution d'éthanol et on chauffe le mélange avec agitation jusqu'à dilution complète de l'huile. Enfin, on procède à la titration avec le KOH (0,1 M) jusqu'à la formation d'une solution rose claire.

$$\text{Indice d'acidité (mg / KOH)} = \frac{M_{wKOH} \times N \times V}{W_s} \quad (\text{II.2})$$

$$\text{Acides gras libres tel que l'acide oléique (\%)} = \frac{\text{Indice_d'acidité (mgKOH / g)}}{1.99} \quad (\text{II.3})$$

Où :

W_s : masse d'échantillon ;

M_{wKOH} : masse moléculaire de KOH ;

N : normalité de KOH (0,1 N) ;

V : volume de solution KOH utilisé.

1.2.3 Indice de saponification (mg KOH/g)

L'indice de saponification c'est la mesure du poids moléculaire moyen des acides gras présents [6]. C'est la quantité de soude exprimée en milligramme nécessaire pour saponifier les esters dans 1 g d'huile [7].

Indice de saponification (mg KOH/g) de l'huile de cuisson usagée est déterminée selon la méthode AOAC 920.160 [4].

Procédure :

Pour préparer une solution de KOH éthanolique à 4%, on commence par faire refluer 200 ml d'éthanol avec 1,67 g de KOH et 1 g d'aluminium granulé pendant 30 minutes, puis on distille et collecte 180 ml d'alcool. Ensuite, on dissout 6 g de KOH dans 150 ml de l'alcool récupéré. On prépare également une solution de HCl 0,5 N et un indicateur de phénolphthaléine en dissolvant 2 g de phénolphthaléine dans 100 ml d'éthanol. On prend ensuite deux fioles de 250 ml, l'une étiquetée "échantillon" et l'autre "blanc", puis on met 5 g d'huile dans la fiole étiquetée "échantillon". On ajoute 50 ml de la solution de KOH éthanolique à 4% dans les deux fioles. On chauffe et on fait bouillir l'ensemble avec reflux jusqu'à ce que la saponification soit complète. Après refroidissement, on ajoute 1 ml de l'indicateur de phénolphthaléine et on procède à la titration avec le HCl 0,5 N.

$$\text{Indice de saponification (mgKOH / g)} = \frac{56.1(B - S)N}{W} \quad (\text{II.4})$$

Où :

B : Volume de solution HCl requis pour le blanc ;

S : Volume de solution HCl requis pour l'échantillon ;

N : normalité de solution HCl (0,5N) ;

W : masse d'échantillon (huile) ;

1.2.4 Indice de réfraction

L'indice de réfraction d'huile est le rapport de la vitesse de la lumière dans le vide par la vitesse de la lumière dans l'huile. Ce paramètre est lié au taux de saturation de l'huile, il augmente avec la longueur de la chaîne et le taux d'insaturation [8]. L'indice de réfraction est déterminé à l'aide d'un réfractomètre PI.

1.2.5 Densité (g.cm^{-3}), viscosité cinématique (mm^2/s) et dynamique (mPa.s)

La densité et la viscosité (cinématique (mm^2/s) et dynamique) sont les propriétés des matières grasses qui sont en grande partie à l'origine de la production de biodiesel. Ces deux paramètres sont affectés par les facteurs structurels tels que la longueur de la chaîne ainsi que le nombre et la nature des doubles liaisons [9]. La densité, la viscosité cinématique et dynamique de l'huile de cuisson usagée sont déterminées à l'aide d'un viscosimètre Stabinger SVM 3000

1.3 Protocole expérimental de trans-estérification

➤ Produits utilisés

Les produits chimiques utilisés pour la réaction de trans-estérification sont présentés dans le **Tableau II.4**.

Tableau II. 4 : Produits chimiques utilisés pour la réaction de trans-estérification.

Produit	Formule Chimique	Pureté (%)	Fournisseur
Huile de cuisson usagée	/	/	Restaurant (ville de Jijel)
Méthanol	CH_4O	99,7	Riedel-de Haen

➤ Procédé

L'huile de cuisson usagée collectée a été traitée par filtration et déshydratation à 110°C / 5 h pour éliminer les particules solide et l'eau respectivement.

La réaction de trans-estérification d'huile de cuisson usagée (**figure II.3**) a été réalisée dans un ballon à fond rond de 500 ml équipé d'un condenseur à reflux et d'un thermomètre et immergé dans le bain l'huile sous agitation magnétique 300 tr/min.

Initialement, le catalyseur 3% en poids et le méthanol avec un rapport molaire de 12: 1 ont été chargés dans le ballon à fond rond sous agitation à 65°C pendant 30 min. Ensuite, l'huile préchauffée a été ajoutée au mélange réactionnel. Différentes masses du catalyseur NaOH/ CoFe_2O_4 (1, 2, 3, 5, 7 et 9 % poids), temps de la réaction (30, 60, 90, 120, 150 et 180 min), rapport molaire méthanol/huile (6:1, 9: 1, 12:1 et 15:1) et température de réaction (60, 65, 70, 75, 80 et 85°C) ont été sélectionnés pour réaliser la réaction de trans-estérification. A la fin de réaction, le catalyseur a été séparé par un aimant et le mélange obtenu a été séparé à l'aide d'une ampoule à décanter où la couche supérieure représente la phase biodiesel tandis

que la couche inférieure représente le glycérol. Ensuite, le biodiesel a été lavé avec l'eau distillée chaude (60 °C) puis chauffé à 100 °C pendant 30 min pour éliminer le reste d'eau et le méthanol. Le rendement du biodiesel produit a été calculé par l'équation (II.5) [10] :

$$\text{Rendement en biodiesel (\%)} = (\text{Poids de biodiesel produit} / \text{Poids de d'huile de cuisson usagée initial}) \times 100 \quad (\text{II.5})$$

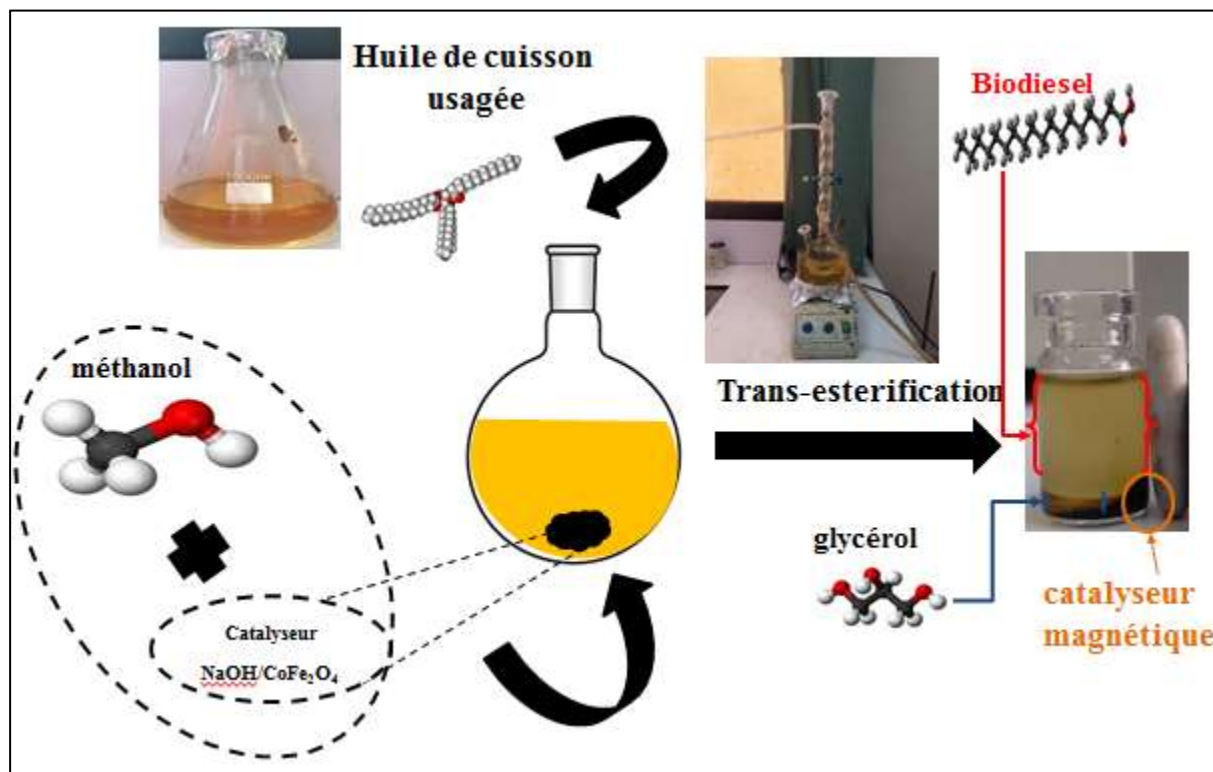


Figure II.3 : Protocole expérimental de production de biodiesel par trans-estérification.

1.4 Caractérisation du biodiesel

Les propriétés physicochimiques du biodiesel tel que la Densité ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), la viscosité cinématique (mm^2/s) et dynamique ($\text{mPa}\cdot\text{s}$), Le Point éclair ($^{\circ}\text{C}$), Le point trouble et le point d'écoulement, La couleur ASTM et L'indice de réfraction présentant grand intérêt.

Le biodiesel obtenu par trans-estérification de l'huile de cuisson usagée a été analysé par des méthodes spécifiques pour déterminer les caractéristiques physico-chimiques qui indiquent sa qualité par rapport aux spécifications de qualité requises par la norme standard pour le biodiesel [11]. **Le tableau II.5 et la figure II.4** présentent les méthodes spécifiques ainsi que les équipements utilisés pour déterminer les caractéristiques physico-chimiques du biodiesel issu d'huile de cuisson usagée.

Tableau II.5 : Méthodes et équipement pour caractérisation du biodiesel.

Propriété	Méthode	Equipment
Densité (g.cm^{-3})		
Viscosité (cinématique (mm^2/s) et Dynamique (mPa.s))	ASTM D7042	viscosimètre Stabinger SVM 3000
Point éclair ($^{\circ}\text{C}$)	ASTM D93	Testeur Herzog HFP 339
Point trouble ($^{\circ}\text{C}$)	ASTM D2500	Testeur normlabe
Point d'écoulement ($^{\circ}\text{C}$)	ASTM D 97	//
Couleur ASTM	ASTM D1500	Colorimètre normlabe
Indice de réfraction	/	réfractomètre PI

**viscosimètre Stabinger SVM 3000****Testeur de Point éclair Herzog HFP 339****Colorimètre normlabe****Réfractomètre PI****Testeur de point d'écoulement normlabe****Figure II.4 :** Equipements utilisés pour la caractérisation.

Partie 2: Dégradation photocatalytique

2.1 Elaboration des matériaux catalytiques

➤ Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés pour la synthèse des catalyseurs CuO/TiO_2 ainsi que leurs propriétés sont récapitulés dans le **tableau II.6**.

Tableau II. 6 : Produits chimiques utilisés pour la préparation des matériaux catalytiques.

Produit	Formule Chimique	Pureté (%)	Fournisseur
Nitrate de cuivre	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	98	Biochem
Dioxyde de titane	TiO_2	99	Chemopharma
hydroxyde de Sodium	NaOH	99	Biochem Chemopharma Prolabo

➤ Synthèse de CuO/TiO_2 par dépôt- précipitation

Les catalyseurs supportés CuO/TiO_2 sont préparés par la méthode dépôt – précipitation. Le TiO_2 est le support et le Nitrate de cuivre (II) trihydraté est le précurseur. Le pourcentage du CuO est ajusté à 20 et 30 % en poids. Le processus détaillé de préparation du catalyseur CuO supporté sur le TiO_2 est décrit selon le diagramme présenté dans la **figure II.5**.

Le nitrate du cuivre avec une concentration appropriée est dissous dans l'eau distillée, puis la solution est ajoutée au TiO_2 en suspension. Le mélange est maintenu sous agitation constante pendant 30 min à température ambiante. Ensuite une solution de NaOH (1,0 M) est lentement ajoutée jusqu'à ce que le $\text{pH} \approx 10$. Après une agitation vigoureuse du mélange pendant 3h, l'excès d'eau est évaporé à 80 °C. Les poudres obtenus sont lavés avec de l'eau distillée, filtrés puis séchés à 80 °C pendant 18 h. Les échantillons séchés sont calcinés à 400 °C sous air pendant 3 h avec un pas de 5 °C/min pour obtenir les catalyseurs final.

Les catalyseurs préparés sont nommés $x\text{CuO/TiO}_2$, où x est pourcentage en poids de CuO dans les catalyseurs ($x = 20\%$ et 30%).

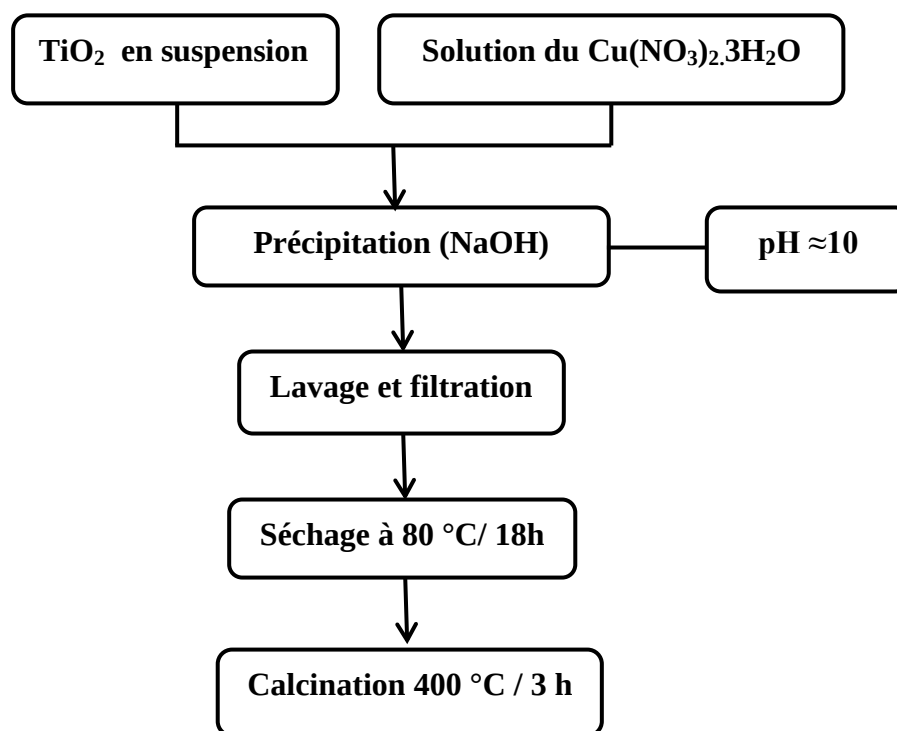
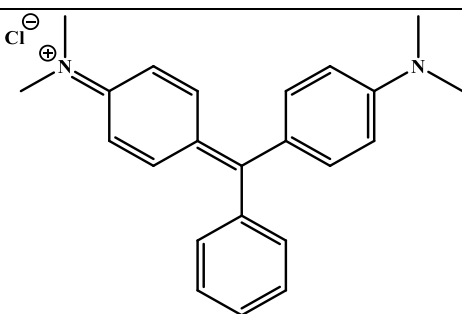


Figure II.5 : Protocole de synthèse de CuO/TiO₂.

2.2 Vert de malachite (VM)

Le vert de malachite (VM) également appelé vert d'aniline, vert de benzaldéhyde ou vert de Chine est un composé organique sous forme de poudre soluble dans l'eau et l'éthanol. Il est utilisé dans de nombreuses applications industrielles telles que la colorisation des matériaux comme la soie, le cuir et le papier .Cependant, il est hautement toxique, cancérigène et difficile à dégrader dans l'environnement. **Le tableau II.7** présente quelques caractéristiques du vert de malachite.

Tableau II.7 Caractéristiques du colorant étudié (VM).

Polluant organique	Formule chimique	Structure chimique	Masse moléculaire M (g/mol)
vert de malachite	$C_{23}H_{25}ClN_2$		364,911

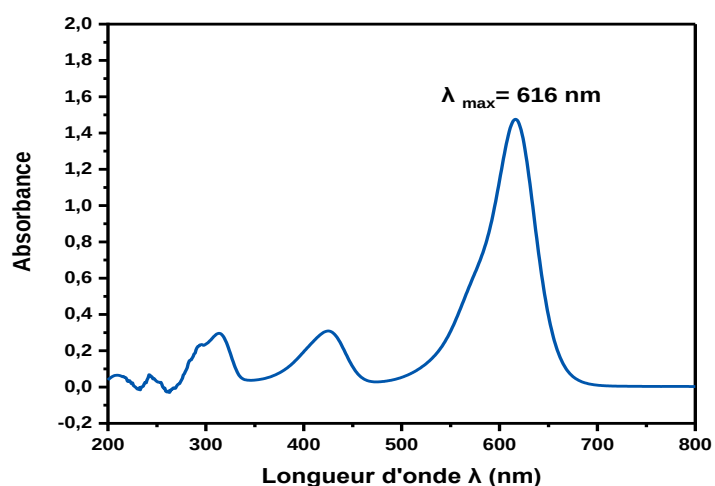
2.3 Test photocatalytique

➤ Préparation de solution

La solution aqueuse du VM 10 mg/l choisie pour la photodégradation a été préparée à partir d'une solution mère de concentration 1 g/l.

➤ Détermination de la longueur d'onde maximale ($\lambda_{\max}$)

Un balayage sur un intervalle allant de 200 à 800 nm a été réalisé pour une solution de du VM à une concentration de 10 ppm.

**Figure II.6:** Spectre d'absorption du VM en solution aqueuse [10 ppm].

D'après le spectre d'absorption, la longueur d'onde d'absorption maximale du VM est de 616 nm.

➤ Protocole expérimentale

La dégradation photocatalytique du VM a été étudiée sous irradiation solaire pour déterminer les performances des catalyseurs préparés pour la dégradation du colorant dans la solution (**figure II.7**). Donc, pour chaque expérience photocatalytique 0,2 g de catalyseurs 20 Cu/TiO₂ et 30 Cu/TiO₂ ont été introduits dans 250 ml de solution du VM 10 ppm séparément. Ensuite, les mélanges sont placés à l'obscurité sous agitation pour l'équilibre adsorption/désorption. Après l'ajout d'un volume de 3 ml H₂O₂, le mélange est placé sous irradiation solaire pendant 180 min. Pendant la réaction, des échantillons de 3 ml ont été prélevés chaque 15 min puis séparés par centrifugation et passé par spectroscopie UV-Vis (UV-1605) pour déterminer l'absorbance du VM dans la solution.

L'efficacité de la dégradation du colorant VM est calculée par l'équation suivante (II.6) :

$$\text{Efficacité de dégradation } \% = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad (\text{II.6})$$

Où A₀ et A sont l'absorbance initiale et l'absorbance au temps t du VM respectivement.

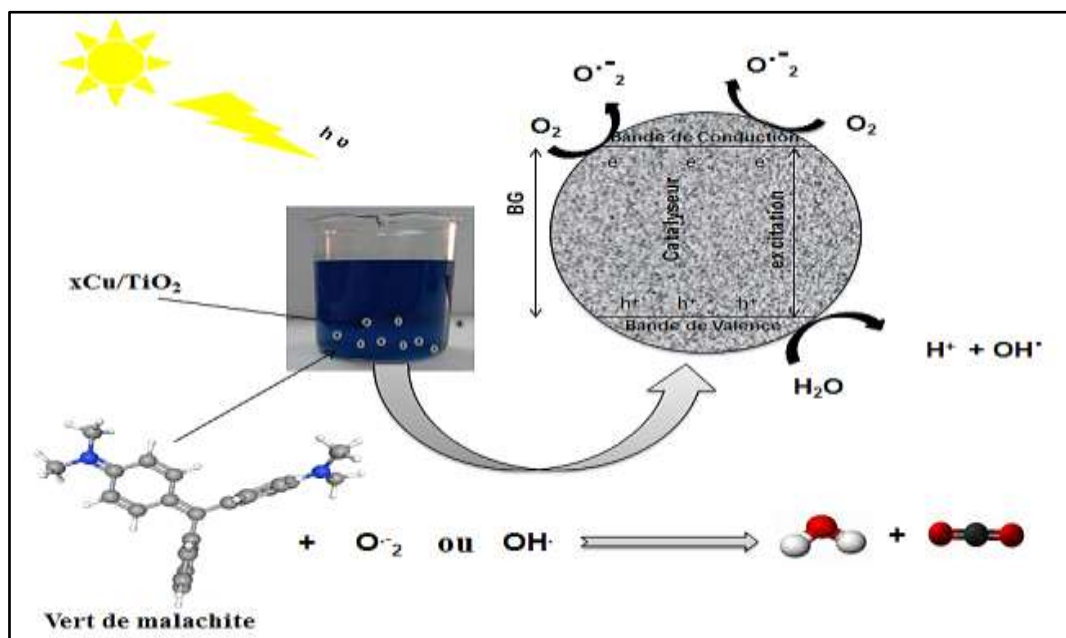


Figure II.7 : Dégradation photocatalytique du VM sous irradiation solaire.

Partie 3: Etude cinétique, thermodynamique et computationnelle

3.1 Modèle de cinétique pseudo premier ordre et deuxième ordre

L'influence de la concentration initiale en VM sur la vitesse de dégradation photocatalytique peut-être bien décrite par les modèles cinétique du pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre (**équation II.8 et II.9**).

$$r_0 = -\frac{dc}{dt} = k_{app} C_o \quad (\text{II.7})$$

$$\ln \frac{C_o}{C_t} = k_1.t \quad (\text{II.8})$$

$$\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} = k_2.t \quad (\text{II.9})$$

Où:

C_0 : concentration initial du VM à l'instant $t=0$ (ppm) ;

C : concentration initial du VM à l'instant $t=t$ (ppm) ;

k_1 : Constante de vitesse de cinétique pseudo-premier ordre (min^{-1}) ;

K_2 : Constante de vitesse de cinétique pseudo-deuxième ordre ($\text{ppm}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

D'autre part, la cinétique de Trans-estérification d'huile de cuisson usagée et le méthanol en présence du catalyseur NaOH/CoFe₂O₄ est décrite par un modèle de cinétique de pseudo-premier ordre selon **l'équation (II.10)**.

$$\ln(1-X) = -kt \quad (\text{II.10})$$

Où:

X : le rendement de biodiesel à l'instant t (min) ;

k : Constante de vitesse de cinétique pseudo-premier ordre (min^{-1}) déterminé à partir de pente de la courbe $\ln(1-X) = f(t)$.

3.2 Étude Thermodynamique

L'étude thermodynamique de la réaction de trans-estérification pour la production du biodiesel à partir de l'huile de cuisson usagée a été réalisée pour déterminer les paramètres thermodynamiques y compris ; changement d'enthalpie (ΔH), changement d'entropie d'activation de la réaction (ΔS), l'énergie de Gibbs (ΔG) et l'énergie d'activation (E_a).

- La relation entre la constante de vitesse de réaction (k), la température absolue (T) et l'énergie d'activation (E_a) est donnée par **l'équation d'Arrhenius (II.11)** [5].

$$k = A \exp(E_a / RT) \quad (\text{II.11})$$

Où :

K : la constante de vitesse de réaction ;

A : la constante d'Arrhenius ou constante pré-exponentielle ;

R : la constante molaire universelle des gaz (8,314 J/mol.K) ;

T : la température absolue (K) ;

E_a : l'énergie d'activation (J/mol).

- Les changements d'enthalpie (ΔH) et d'entropie (ΔS) d'activation de la réaction de trans-estérification ont été déterminés à partir de **l'équation d'Eyring-Polanyi (II.12)** [5]:

$$\ln \frac{k}{T} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} + \ln(K_B / h) \quad (\text{II.12})$$

Où :

K : constante de vitesse à la température T ;

k_B , h et R : constantes de Boltzmann, Planck et gaz parfait respectivement.

- L'énergie de Gibbs (ΔG) a été calculée à l'aide de la relation **(II.13)** :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{II.13})$$

3.3 Étude computationnelle

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode de calcul quantique utilisée dans les domaines de la physique du solide et de la chimie quantique pour la détermination de la structure électronique de la matière ainsi que l'état d'un système électronique en déterminant sa densité électronique [12]. Les calculs DFT ont été réalisés à l'aide du module DMol₃ présent dans le logiciel Materials Studio® par Accelrys Inc. En premier lieu, la géométrie des réactifs et des produits a été optimisée à l'aide de l'approximation du gradient généralisé au niveau de la fonction (GGA-BP) [13] afin d'assurer une meilleure fiabilité de calculs. On a ensuite utilisé l'ensemble de base double numérique avec des fonctions de polarisation (DNP) et des pseudo-potentiels semi-core pour améliorer la précision correspondre aux résultats expérimentaux. Pour les fonctions de base atomiques, une coupure globale des orbitales de 4,5 Å a été utilisée. Des exigences strictes en matière de convergence ont été également appliquées lors de l'optimisation de la géométrie, notamment en ce qui concerne l'énergie, la force maximale, le déplacement maximal et l'occupation des orbitales atomiques. La tolérance pour la convergence énergétique a été fixée à $2,0 \times 10^{-5}$ Ha ; la force maximale était de $4,0 \times 10^{-3}$ Ha/ Å, et le déplacement maximal pour l'occupation des orbitales était de $5,0 \times 10^{-3}$ Å. Le seuil de convergence des calculs self-consistent field (SCF) était de $1,0 \times 10^{-5}$ Ha. Les modèles moléculaires du catalyseur, des réactifs et des produits ont été construits après d'optimisation complète de la géométrie des réactifs (**figure II.8**). L'outil Reaction Preview du logiciel Materials Studio® a été utilisé pour spécifier les paires d'atomes à l'échelle globale, et un fichier 3D de la trajectoire a été généré pour illustrer la prédiction de la réaction basée sur les réactifs et les produits à la géométrie optimisée. La voie d'énergie minimale pour l'estérification a été déterminée en utilisant l'ensemble de la technique Linear Synchronous Transit (LST)/ Quadratic Synchronous Transit (QST) [14]. L'état de transition a été optimisé à l'aide de la fonction Transition State (TS) dans le composant DMol₃. Enfin, la fonction d'énergie des réactifs, des produits, et des états de transition ont été vérifiées à l'aide du module DMol₃.

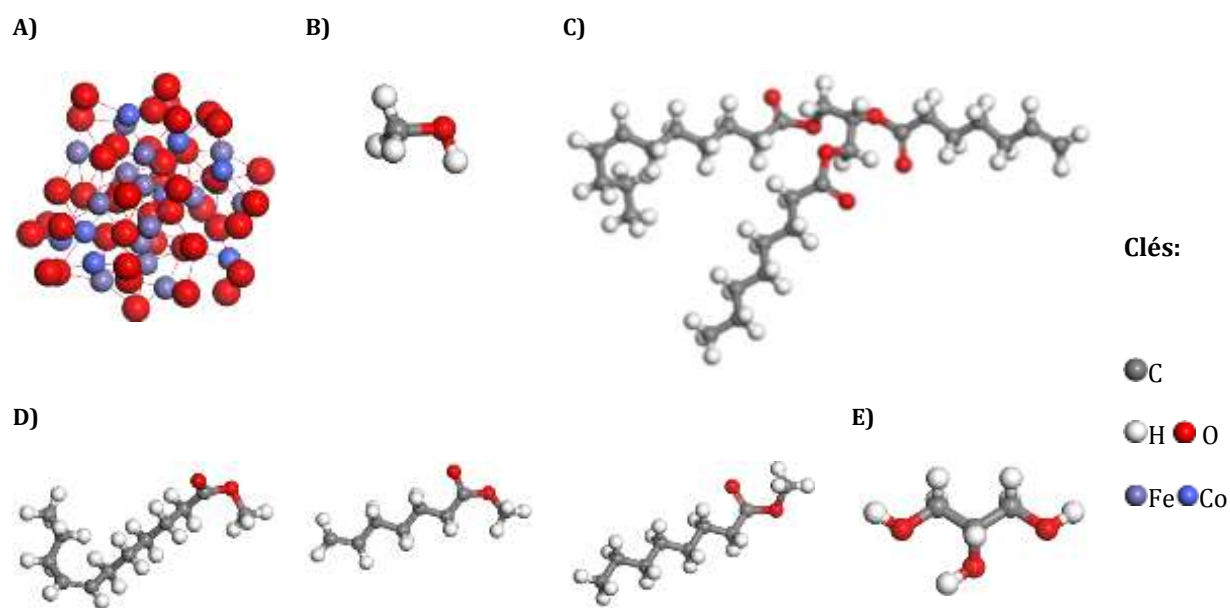


Figure II.8: Modèle moléculaire après optimisation géométrique par module DMol₃ : A) catalyseur magnétique, B) méthanol, C) modèle de triglycéride, D) modèles FAME, et E) glycérol.

Partie 4: Techniques de caractérisation des catalyseurs

4.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons x (DRX) est une technique d'analyse qui permet d'établir les différentes phases cristallines qui constituent l'échantillon solide par comparaison aux fiches internationales de diffraction JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard). Elle permet aussi d'avoir des renseignements sur la taille et l'orientation des cristaux dans le plan.

L'appareil utilisé est un diffractomètre Bruker 2D PHASER (centre de recherche en technologie industrielle, Alger, Algérie). Les diffractogrammes sont enregistrés à température ambiante dans une gamme de diffraction angulaire 2θ entre 0 et 80° .

Principe :

La préparation du matériau à analyser consiste à le broyer afin d'obtenir une poudre fine. L'échantillon préparé est déposé sur un porte échantillon cylindrique et maintenu au milieu de la chambre du diffractomètre et tourne autour d'un axe vertical.

Les ondes électromagnétiques (rayons x) de longueur λ appliqués sur l'échantillon interagissent avec le nuage électronique des atomes constituant le réseau cristallin du matériau caractérisé par des distances réticulaires d_{hkl} où h , k et l (d_{hkl} = distance interréticulaire de la famille du plan hkl). Les rayons diffractés sont enregistrés sous forme d'un signal. Alors, le traitement du signal permet de caractériser les phases cristallines et de déterminer les paramètres de la maille cristalline de l'échantillon analysé.

La loi de Bragg (**équation II.14**) montre que les angles de diffraction sont reliés aux caractéristiques du réseau cristallin et du rayonnement incident (longueur d'onde λ) (voir **la figure II.9**). Donc, chaque famille de plans réticulaires (hkl) sera associée au rayon diffracté.

$$2.d_{hkl}.\sin \theta = n.\lambda \quad (\text{II.14})$$

Avec :

d_{hkl} (Å) : la distance interréticulaire entre deux plans réticulaires de familles (hkl) ;

θ ($^\circ$) : l'angle formé par les faisceaux incidents et diffractés (angle de Bragg) ;

λ (Å) : la longueur d'onde du faisceau incident ;

n : ordre de diffraction de Bragg.

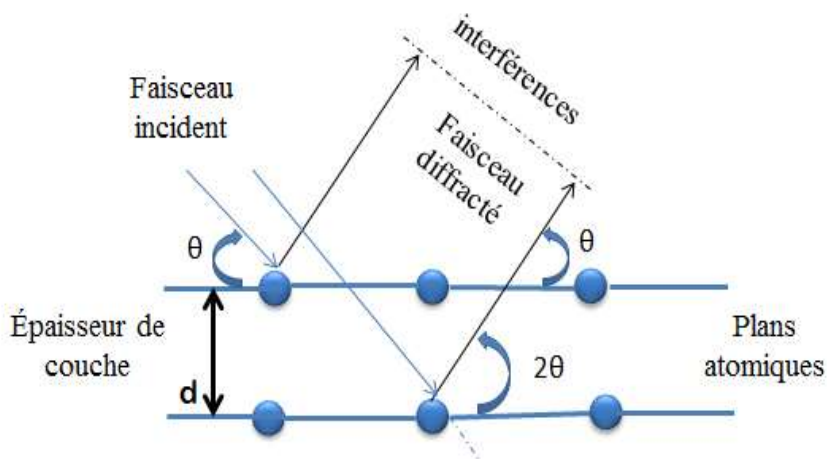


Figure II.9 : Analyse DRX et les valeurs de la distance interréticulaire d selon la Loi de Bragg.

4.2 Spectroscopie infrarouge (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra-Red spectroscopy) est l'une des techniques spectroscopiques d'absorption non destructive. Cette technique de caractérisation permet d'identifier les groupements fonctionnels présents dans l'échantillon à partir des modes vibratoires des liaisons moléculaires. Le domaine du rayonnement IR se décompose en trois parties: le proche, le moyen et le lointain IR. Nous nous intéressons plus particulièrement à la région du moyen IR $[4000 - 400 \text{ cm}^{-1}]$ qui correspond au domaine de vibration des molécules.

L'analyse infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été réalisée au laboratoire de la biochimie et catalyse de l'université de Bucarest en Roumanie. Les spectres ont été enregistrés dans le domaine $(4000 \text{ à } 500 \text{ cm}^{-1})$ à l'aide d'un spectromètre Tensor II – Bruker (**figure II.10**).

Principe :

Lors d'irradiation des molécules constituant un matériau par rayonnement électromagnétique IR, les liaisons moléculaires peuvent absorber partiellement et sélectivement ce rayonnement sous forme d'énergie. De ce fait, les molécules se transforment en leurs états excités, et donc les liaisons moléculaires vibrent selon des mouvements de différents types de vibrations. L'apparition d'une bande d'absorption caractéristique à une fréquence spécifique liée à l'énergie absorbée par chacune des liaisons chimiques.



Figure II.10 : Spectromètre FTIR Tensor II - Bruker.

4.3 Spectroscopie UV-Visible du solide

Cette technique spectroscopique d'absorption permet de déterminer l'énergie du gap optique (E_g) des échantillons solides (poudres).

Dans notre étude, l'analyse spectroscopie ultra-violet visible (UV-vis) de nos échantillons a été réalisée au laboratoire de la biochimie et catalyse de l'université de Bucarest en Roumanie dans la plage de 200-900 nm avec un spectromètre UV-Visible (SPECORD 250) (**figure II.11**). Les énergies du gap (E_g) ont été calculées en utilisant la formule de Tauc (**équation II.15**) :

$$F(R)h\nu = A(h\nu - E_g)^2 \quad (\text{II.15})$$

$$F(R) = \left[(1 - R)^2 / 2R \right] \quad (\text{II.16})$$

Avec:

$F(R)$: équation Kubelka-Munk ;

$h\nu$: énergie lumineuse;

A :constant ;

E_g : l'énergie de gap.

Principe :

Lorsqu'un faisceau de lumière d'intensité I_0 arrive sur la surface d'un échantillon, l'espèce chimique change son état d'énergie de E_n à l'état E_{n+1} grâce à l'absorption d'énergie ou l'inverse. En revanche, l'échantillon transmet une partie de lumière d'intensité I plus faible que l'intensité incidente I_0 . Donc, le photomètre mesure et compare l'intensité lumineuse émise par la source et réfléchi par l'échantillon.



Figure II.11 : Spectromètre UV-Visible SPECORD 250.

4.4 Spectroscopie RAMAN

La spectroscopie Raman est une méthode de caractérisation optique non destructive qui permet d'accéder aux niveaux vibrationnels et rotationnels des molécules et analyser la variation de polarisabilité des liaisons chimiques lors du mouvement des atomes. L'appareil utilisé est un spectromètre Raman HORIBA HR800 UV avec un laser 633 nm (**figure II.12**) au laboratoire de la biochimie et catalyse de l'université de Bucarest en Roumanie.

Principe :

Le principe de la spectroscopie Raman est basé sur l'excitation du matériau par un faisceau de lumière monochromatique de type laser. Ensuite, la radiation ciblée par le matériau est collectée puis analysée par un détecteur. On distingue deux types de signaux :

- Le premier correspond à la diffusion Rayleigh : dans ce cas la lumière diffusée est à la même fréquence que la radiation incidente ;
- Le deuxième correspond à la diffusion Raman Stokes (ou anti-Stokes) : dans ce cas les photons incidents sont diffusés avec changement de fréquence. Cette variation d'énergie de photon nous informe alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule analysée.

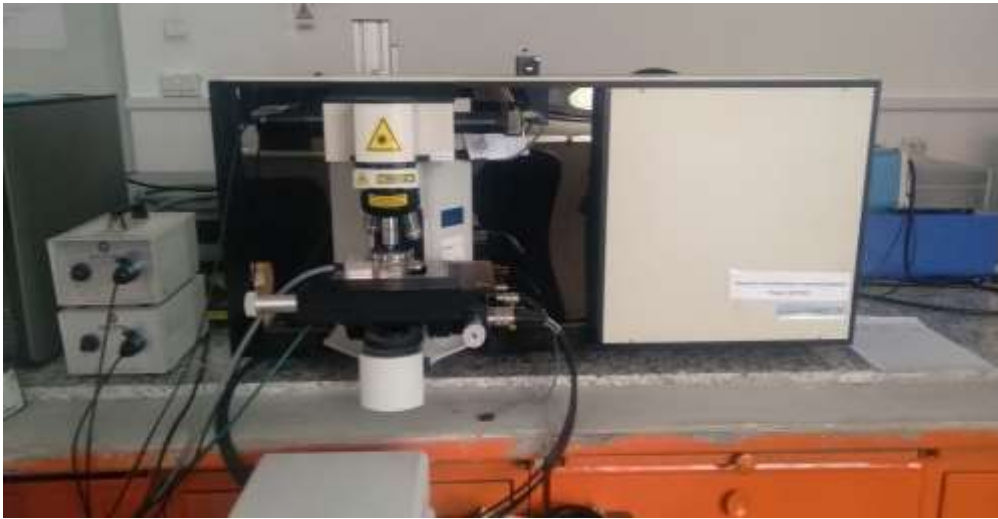


Figure II.12 : Spectromètre Raman HORIBA HR800 UV.

4.5 Microscopie électronique et analyse élémentaires (MEB/EDX)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de caractérisation non destructive des échantillons solides. Elle est utilisée pour produire des images de la surface d'échantillon par principe des interactions électron-matière. Elle permet aussi d'obtenir des renseignements sur la morphologie de l'échantillon et les tailles des cristallites qui forment l'échantillon.

Le principe de fonctionnement MEB est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode (électrons primaires) et la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact électrons primaires. Les images sont réalisées par la collecte des électrons secondaires par un détecteur formé d'un scintillateur couplé à un photomultiplicateur.

La spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) couplée au MEB permet l'analyse qualitative et quantitative de la composition chimique des échantillons (éléments minéraux/métalliques présents dans l'échantillon). Dans notre étude, La microscopie électronique à balayage (MEB) et La spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) ont été réalisée au centre de recherche scientifique et techniques en analyses physico-chimiques CRAPC, université de Biskra.

4.6 Analyse texturales (BET)

La surface spécifique des échantillons étudiés a été mesurée à l'aide de la méthode BET (Brunauer-Emmett-Teller). Le principe de la méthode repose sur la physisorption d'un gaz à la surface du solide (dans notre cas le gaz utilisé est l'azote). La quantité du gaz physisorbée à la surface de matériau est mesurée dans des conditions spécifiques de température et de pression relative P/P_0 du gaz utilisé où P_0 est la pression de vapeur saturante du gaz.

Cette analyse a été effectuée au laboratoire de la biochimie et catalyse de l'université de Bucarest en Roumanie. L'appareil utilisé est un MICROMERITICS ASAP 2020 (**figure II.13**). Après un dégazage à 80°C sous vide pendant 600 min. La masse de l'échantillon a été mesurée avant et après l'analyse.



Figure II.13 : Appareil MICROMERITICS ASAP 2020.

4.7 Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM)

Le Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) est une technique de caractérisation utilisée pour déterminer les propriétés magnétiques (le moment magnétique) d'un matériau en fonction du champ magnétique appliqué.

Le principe de cette méthode repose sur la modification du champ magnétique d'un matériau aimanté, la vibration de ce dernier génère un champ électrique qui est amplifiée dans le VSM ce qui permet de déterminer les propriétés du matériau testé.

Le VSM utilisé pour la caractérisation de nos échantillons est de type Lake Shore, Westerville (**figure II.14**) à l'université de Badji Mokhtar Annaba.



Figure II.14 : Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) Lake Shore, Westerville.

4.8 Désorption d'ammoniac / CO₂ programmée en fonction de la température (TPD NH₃/CO₂)

La désorption d'ammoniac programmée en fonction de la température (TPD-NH₃) est une technique de caractérisation simple utilisée pour quantifier le nombre totale de sites acides à la surface d'un solide. Grâce à sa petite taille moléculaire et sa basicité, l'ammoniac peut pénétrer dans les pores de matériau solide ce qui permet de déterminer le nombre des sites acides présent. D'autre part, la désorption du dioxyde du carbone CO₂ programmée en fonction de la température (TPD- CO₂) permet de déterminer le nombre de sites basiques à la surface du solide grâce au caractère acide de dioxyde du carbone CO₂.

Ces deux techniques consistent à chauffer progressivement le solide à analyser qui est préalablement recouvert de molécules adsorbées (NH₃ / CO₂) pour poursuivre la désorption de ces molécules provoquée par augmentation de température. La TPD NH₃/CO₂ a été réalisée au laboratoire de la biochimie et catalyse de l'université de Bucarest en Roumanie en utilisant un appareil de type AutoChem II 2920 – Micromeritics (**figure II.15**).



Figure II.15 : Appareil AutoChem II 2920 - Micromeritics.

4.9 pH du point de charge nulle (pHpzc)

Le pH du point de charge zéro (pHpzc) correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge de la surface du matériau est nulle. Sa valeur a été déterminée par la méthode décrite par Rachida Cherrak [15]. Dans une série de 4 béchers sont introduits 20 ml de solution de NaOH ou HCl (0,1 mol/L). Le pH initial (pHi) de chaque solution a été ajusté à une valeur comprise entre 3 et 9,5. Ensuite, 20 mg d'échantillons ont été ajoutés dans chaque bécher. Après 24 h d'agitation à température ambiante, le pH final (pHf) de chaque solution a été noté. Le pHpzc est le point d'intersection de la courbe (pHf – pHi) en fonction de pH initial (pHi) et l'axe des abscisses.

Références

- [1] M. Joorasty, A. Hemmati, et A. Rahbar-Kelishami, « NaOH/clinoptilolite-Fe₃O₄ as a novel magnetic catalyst for producing biodiesel from *Amygdalus scoparia* oil: Optimization and kinetic study », *Fuel*, vol. 303, p. 121305, nov. 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2021.121305.
- [2] F. Yaşar, « Comparision of fuel properties of biodiesel fuels produced from different oils to determine the most suitable feedstock type », *Fuel*, vol. 264, p. 116817, mars 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2019.116817.
- [3] G. Sahu et al., « A Review on Biodiesel Production through Heterogeneous Catalysis Route », *ChemBioEng Reviews*, vol. 5, n° 4, p. 231-252, août 2018, doi: 10.1002/cben.201700014.
- [4] Manual of methods of analysis of foods, oil and fats, India, New Delhi, 2012.
- [5] R. M. Ali, M. R. Elkatory, et H. A. Hamad, « Highly active and stable magnetically recyclable CuFe₂O₄ as a heterogenous catalyst for efficient conversion of waste frying oil to biodiesel », *Fuel*, vol. 268, p. 117297, mai 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2020.117297.
- [6] A. M. Marina, Y. B. Che Man, S. A. H. Nazimah, et I. Amin, « Chemical Properties of Virgin Coconut Oil », *J Am Oil Chem Soc*, vol. 86, n° 4, p. 301-307, avr. 2009, doi: 10.1007/s11746-009-1351-1.
- [7] E. Elj. Elsadig, A. E. B. Ali, et M. I. Abdelgadir, « Comparative Study of some Physicochemical Properties of Extracted Oil from Modified and Non-modified Cottonseeds », *JFS*, vol. 4, n° 1, p. 1-11, févr. 2023, doi: 10.47941/jfs.1188.
- [8] M. A. Gonabad, M. S. Noghabi, et R. Niazmand, « Evaluation of Extraction Percentage and Physicochemical Properties of Walnut Oil », 2015.
- [9] G. Knothe et L. F. Razon, « Biodiesel fuels », *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 58, p. 36-59, janv. 2017, doi: 10.1016/j.pecs.2016.08.001.
- [10] A. De et S. S. Boxi, « Application of Cu impregnated TiO₂ as a heterogeneous nanocatalyst for the production of biodiesel from palm oil », *Fuel*, vol. 265, p. 117019, avr. 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2020.117019.
- [11] I. Barabas et I.-A. Todoru, « Biodiesel Quality, Standards and Properties », in *Biodiesel-Quality, Emissions and By-Products*, G. Montero, Éd., InTech, 2011. doi: 10.5772/25370.

- [12] G. Zhang et C. B. Musgrave, « Comparison of DFT Methods for Molecular Orbital Eigenvalue Calculations », J. Phys. Chem. A, vol. 111, n° 8, p. 1554-1561, mars 2007, doi: 10.1021/jp061633o.
- [13] T. Li et al., « A Density Functional Theory Study on the Acid-Catalyzed Transesterification Mechanism for Biodiesel Production from Waste Cooking Oils », J Americ Oil Chem Soc, vol. 96, n° 2, p. 137-145, févr. 2019, doi: 10.1002/aocs.12178.
- [14] T. A. Halgren et W. N. Lipscomb, « The synchronous-transit method for determining reaction pathways and locating molecular transition states », Chemical Physics Letters, vol. 49, n° 2, p. 225-232, juill. 1977, doi: 10.1016/0009-2614(77)80574-5.
- [15] R. CHERRAK, « Valorisation d'un Catalyseur Nano Composite et son Application pour la Dégradation Photocatalytique des Polluants Organiques », Université Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem, Algérie, 2018.

Chapitre III

III.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à évaluer les performances du nano-catalyseur NaOH/CoFe₂O₄ en terme d'activité catalytique, rendement et qualité du biodiesel produit par réaction de trans-estérification de l'huile de cuisson usagée. D'abord, Nous avons présenté les résultats de caractérisation physico-chimique du nano-catalyseur NaOH/CoFe₂O₄ ce qui nous a permis de savoir leurs propriétés structurelles et texturales. Ensuite, nous avons étudié l'influence de quelques paramètres physicochimiques sur la réaction de trans-estérification. D'autre part, Les études cinétique, thermodynamique, et computationnelle sont réalisées pour déterminer l'énergie d'activation (Ea) et la constante de vitesse (k) de la réaction. Nous comparerons ensuite les caractéristiques du biodiesel obtenus avec les caractéristiques standards pour estimer la qualité du biodiesel produit.

III.2 Caractéristiques de l'huile de cuisson usagée

Tous d'abord, des traitements préalables ont été appliqués afin d'assurer la pureté et l'adéquation de l'huile de cuisson usagée pour la réaction de trans-estérification. Premièrement, l'huile de cuisson usagée collecté a été filtré à travers un papier filtre pour éliminer toutes les impuretés solides. Ensuite, La teneur en eau de l'huile filtrée a été réduite par chauffage à 110°C pendant 5 heures. Les caractéristiques physico-chimiques résultantes de l'huile de cuisson usagée traitée sont présentées dans **le tableau III.1**.

Tableau III.1 : Caractéristiques physico-chimiques de l'huile de cuisson usagée.

Propriété	Valeur
teneur en eau et matières volatiles (%)	0,09
Acides gras libres (%)	0,2256
indice d'acidité (mg KOH/g)	0,4488
Indice de saponification (mg KOH/g)	180,69
Indice de réfraction à 20 °C	1,4761
Densité à 20 °C (g.cm ⁻³)	0,923
viscosité cinématique à 40 °C (mm ² /s)	46,714
viscosité dynamique à 40 °C (mPa.s)	42,714

III.3 Caractérisation du catalyseur NaOH/CoFe₂O₄

III.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X a été utilisée pour identifier les phases cristallines et estimer la taille cristalline des échantillons CoFe₂O₄ et de NaOH/ CoFe₂O₄.

Comme le montre la **figure III.1**, les diffractogrammes des rayons X du CoFe₂O₄ et du NaOH/ CoFe₂O₄ sont similaires. Tandis que, les pics caractéristiques à 18,37°; 30,16°; 35,59°; 37,24°; 43,25°; 53,54°; 57,16°; 62,72° et 74,29° (JCPDS N° 00-002-1045) ainsi que 18,39°; 30,06°; 35,45°; 37,31°; 43,37°; 53,88°; 57,16°; 62,72° et 74,22° (JCPDS N°00-003-0864) dans les diffractogrammes du CoFe₂O₄ et NaOH/ CoFe₂O₄, indiquent respectivement la présence de la structure spinelle cubique du CoFe₂O₄ [1, 2]. Cependant, le diffractogramme du catalyseur NaOH/ CoFe₂O₄ présente une diminution de l'intensité des pics majoritaires du CoFe₂O₄ ce que indique la distribution du NaOH dans le catalyseur [3]. Notons également qu'aucune phase secondaire n'a été détectée pour les deux échantillons.

En utilisant l'équation de Sherrer (**équation III.1**), les tailles moyennes des cristallites du CoFe₂O₄ et NaOH/ CoFe₂O₄ ont été estimés à 16,74 et 20,32 nm, respectivement.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{(III.1)}$$

Avec :

D : taille moyenne des cristallites ;

λ : la longueur d'onde des rayons X ;

θ : l'angle de diffraction de Bragg ;

k : facteur de correction ;

β : la pleine largeur à mi-hauteur (FWHM).

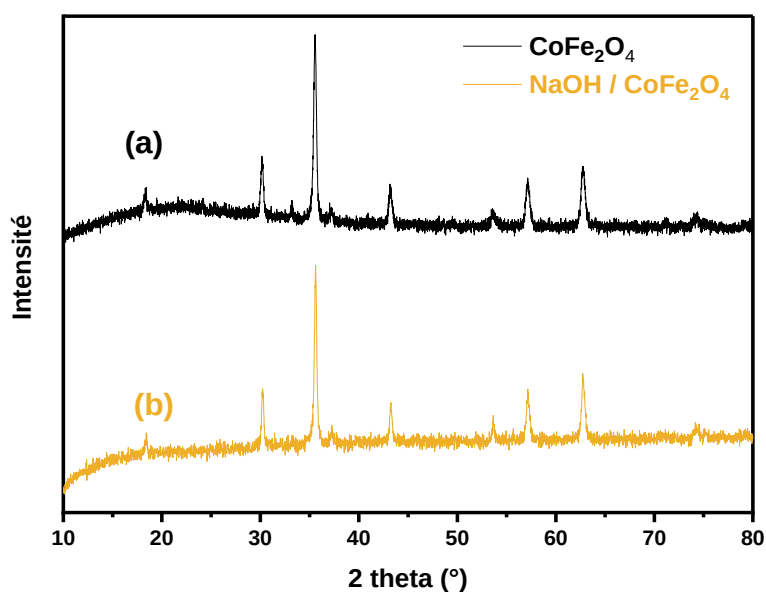


Figure III.1: Spectre DRX du CoFe_2O_4 et $\text{NaOH}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$

III.3.2 Spectroscopie FTIR

La Figure III.2 montre les spectres FT-IR superposés des échantillons CoFe_2O_4 et $\text{NaOH}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$. Les résultats ont révélé des bandes d'absorption à 590 cm^{-1} et 472 cm^{-1} , qui sont attribuées aux elongations des liaisons métal-oxygène dans les sites tétraédriques et octaédriques, respectivement. Cela confirme la formation du CoFe_2O_4 avec une structure de spinelle cubique. Ces résultats sont en accord avec la littérature [4, 5]. De plus, la large bande à environ 1650 cm^{-1} dans les deux spectres peut être attribuée à l'elongation de liaison O-H [5]. Notamment, les bandes présentes dans le spectre CoFe_2O_4 sont observées comme étant plus faibles que dans le spectre $\text{NaOH}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, indiquant l'imprégnation efficace de NaOH.

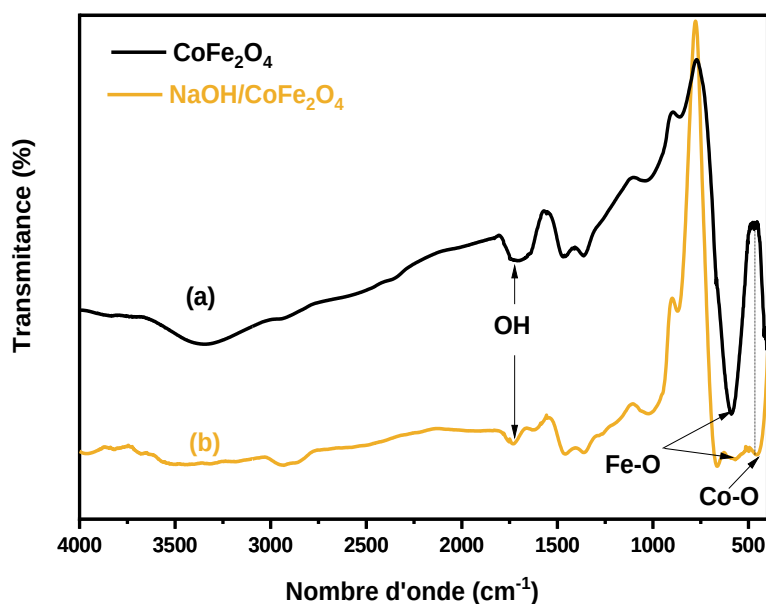


Figure III.2: Spectre FTIR du CoFe_2O_4 et $\text{NaOH/CoFe}_2\text{O}_4$.

III.3.3 Spectroscopie RAMAN

Dans notre cas, la spectroscopie Raman permet de savoir des informations sur la coordination des ions métalliques dans les nanocristaux CoFe_2O_4 et $\text{NaOH/CoFe}_2\text{O}_4$. En fait, il est clair que les spectres Raman des échantillons CoFe_2O_4 et $\text{NaOH/CoFe}_2\text{O}_4$ (**figure III.3**) sont assez similaires. Les pics observés à $\sim 167\text{ cm}^{-1}$, $\sim 301\text{ cm}^{-1}$, $\sim 466\text{ cm}^{-1}$ et $\sim 606\text{ cm}^{-1}$, $\sim 678\text{ cm}^{-1}$ confirme la synthèse de ferrite du cobalt CoFe_2O_4 [6]. Les pics à $\sim 167\text{ cm}^{-1}$, $\sim 301\text{ cm}^{-1}$ et $\sim 466\text{ cm}^{-1}$ sont attribués au mouvement de l'oxygène autour du site du réseau octaédrique, alors que les pics à $\sim 606\text{ cm}^{-1}$ et $\sim 678\text{ cm}^{-1}$ sont attribués au mouvement de l'oxygène autour des sites tétraédriques [7]. Ce résultat est conforme aux résultats précédemment obtenus par l'analyse DRX.

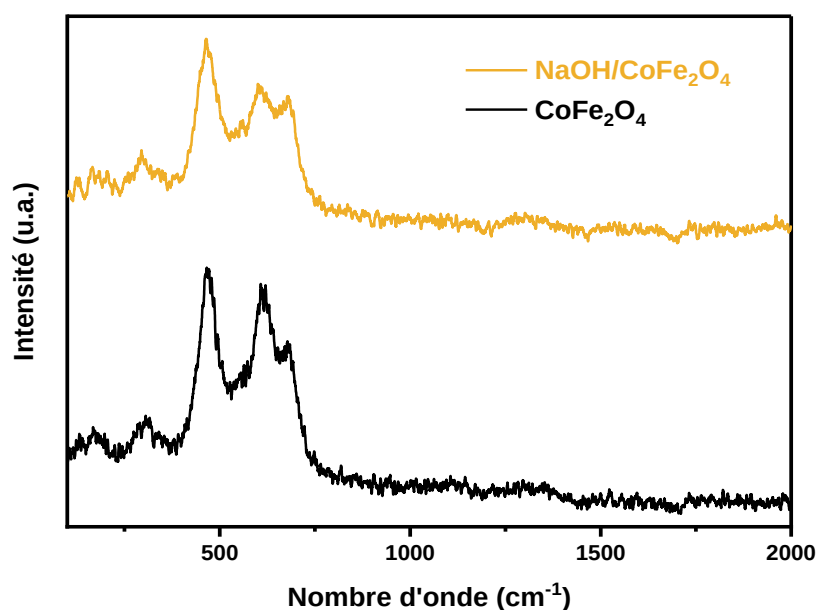


Figure III.3: Spectres RAMAN des nanoparticules CoFe_2O_4 et $\text{NaOH/CoFe}_2\text{O}_4$.

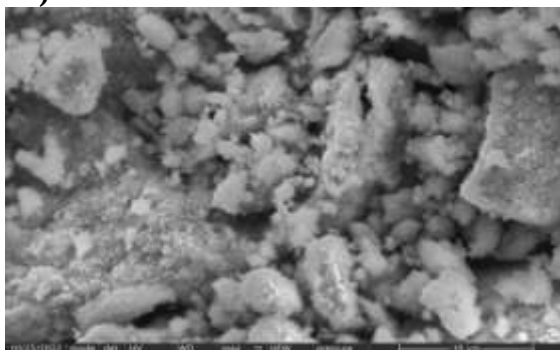
III.3.4 Microscopie électronique et analyse élémentaires (MEB/EDX)

Les analyses MEB et EDX ont été effectuées pour comprendre la morphologie et la composition élémentaire des catalyseurs magnétiques CoFe_2O_4 et $\text{NaOH/CoFe}_2\text{O}_4$. **La figure III.4 ((A1), (A2), (B1) et (B2))** montre que les structures des deux catalyseurs sont constituées de groupes de particules de formes et de tailles différentes, qui résultent probablement de l'interaction magnétique entre les particules. Les images MEB du CoFe_2O_4 présentent une surface spongieuse et collante [8], tandis que celles du $\text{NaOH/CoFe}_2\text{O}_4$ montrent une surface plus douce dépourvue de ces caractéristiques. En outre, les résultats EDX, illustrés à **la figure III.4 ((D1), (E1) et (D2), (E2))**, fournissent un aperçu supplémentaire de la composition élémentaire des catalyseurs. Les résultats indiquent que le rapport atomique Fe/Co est proche du rapport atomique nominal utilisé dans la préparation, ce qui montre l'efficacité de la méthode co-précipitation utilisée pour la synthèse du catalyseur. En revanche, les résultats pour $\text{NaOH/CoFe}_2\text{O}_4$ indiquent la présence de sodium (Na) à la surface du catalyseur, résultant de l'imprégnation de NaOH.

Généralement, ces informations sont essentielles pour comprendre le comportement du catalyseur lors des réactions catalytiques et pour maximiser leur efficacité.

1) CoFe_2O_4

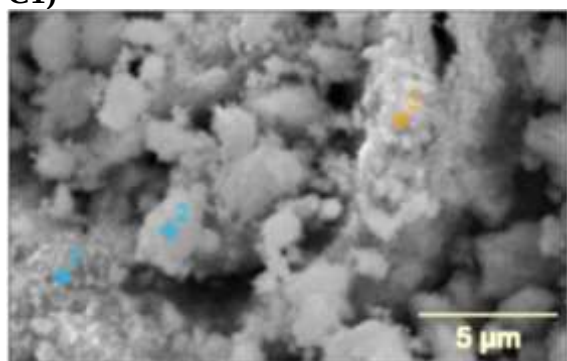
A1)



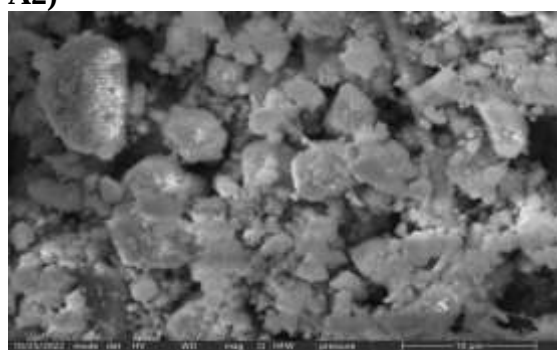
B1)



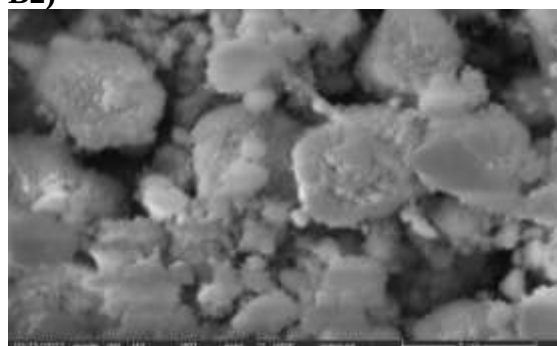
C1)

2) $\text{NaOH}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$

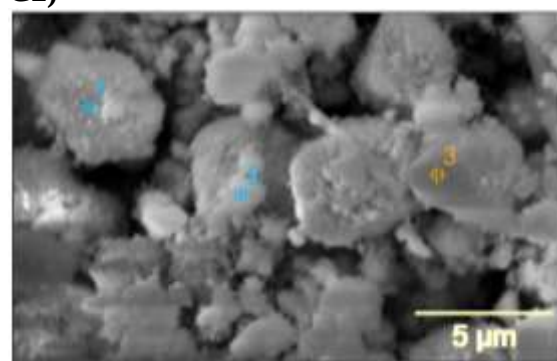
A2)



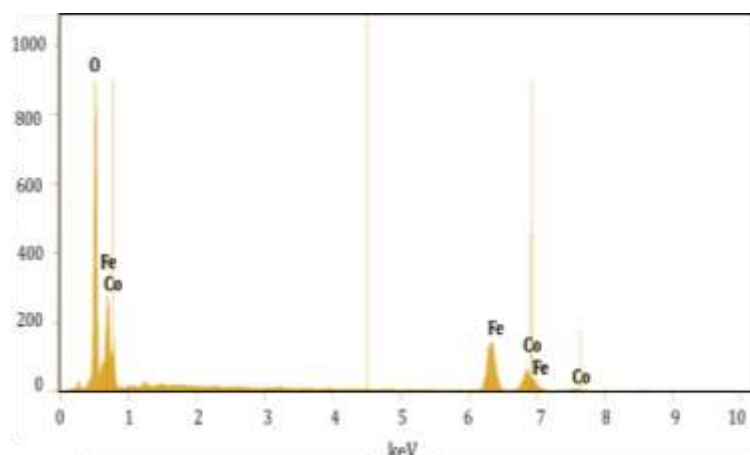
B2)



C2)



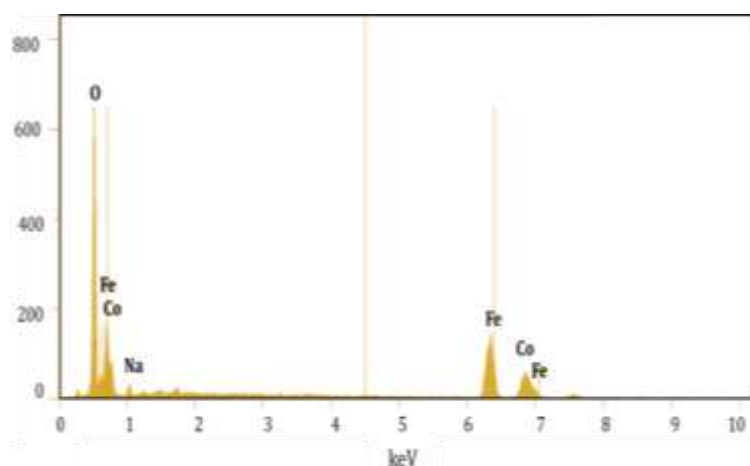
D1)



E1)

Element	Point	Weight %	Atom %
O	1	26.29	55.82
	2	23.96	52.84
	3	23.10	51.56
Fe	1	52.97	32.22
	2	49.25	31.12
	3	54.97	35.15
Co	1	20.74	11.96
	2	26.79	16.04
	3	21.93	13.29

D2)



E2)

Element	Point	Weight %	Atom %
O	1	22.82	50.79
	2	24.47	52.81
	3	19.03	44.89
Na	1	0.79	1.22
	2	1.49	2.24
	3	1.29	2.12
Fe	1	54.34	34.66
	2	49.09	30.35
	3	55.01	37.18
Co	1	22.05	13.33
	2	24.94	14.61
	3	24.68	15.81

Figure III.4: Images MEB du 1) CoFe_2O_4 : (A1: 5000x grossissement), (B1 et C1: 10000x grossissement), et 2) $\text{NaOH}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (A2: 5000x grossissement), (B2 et C2: 10000x grossissement), et spectres EDX D1) et E1) du CoFe_2O_4 et D2) et E2) du $\text{NaOH}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$.

III.3.5 Analyse texturales (BET)

La surface spécifique et le volume poreux des nanoparticules CoFe_2O_4 et $\text{NaOH}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ sont données dans le **tableau III.2**. Il s'avère que la surface spécifique et le volume poreux du $\text{NaOH}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ diminuent considérablement après l'imprégnation du NaOH . Cette diminution peut s'expliquer par l'introduction du NaOH sur le support CoFe_2O_4 qui peut endommager ses propriétés texturales, ce qui entraîne une diminution de sa surface spécifique et son volume poreux des pores [9]. D'autre part, la taille des pores du catalyseur $\text{NaOH}/\text{CoFe}_2\text{O}_4 \sim 46 \text{ nm}$ est supérieur au diamètre des pores de la molécule d'huile de

triglycéride (~ 5 nm) ce qui permet sa diffusion à travers la surface et par conséquent, la réaction de trans-estérification s'est produite [3].

Les isothermes d'adsorption-désorption N_2 des nanoparticules $CoFe_2O_4$ et $NaOH/CoFe_2O_4$ sont représentées dans la figure III.5. Les deux matériaux présentent une combinaison d'isothermes de type I et IV ; à pression relative inférieure à 0,8 les isothermes d'adsorption montrent une forte adsorption indiquant la présence des micropores (type I). En revanche, dans la plage de pression relative comprise entre 0,8 et 1,0 les courbes présentent une boucle d'hystérésis confirmant l'existence de mésopores (type IV) [10]. Selon l'analyse BET, la surface spécifique (SBET) des particules $NaOH/CoFe_2O_4$ est relativement inférieure ($9,7\text{m}^2/\text{g}$) à celle de $CoFe_2O_4$ ($18,3\text{m}^2/\text{g}$).

Tableau III.2: Surface spécifique, volume poreux et la taille moyenne des pores des nanoparticules $CoFe_2O_4$ et $NaOH/CoFe_2O_4$.

		$CoFe_2O_4$	$NaOH/CoFe_2O_4$
Surface spécifique (m^2/g)	S (BET)	18,3662	9,7249
	Surface spécifique de Langmuir	25,3353	13,1413
	t-Plot surface microporeux	4,2142	4,4508
	t-Plot Surface externe	14,1520	5,2742
	BJH surface d'adsorption des pores cumulée	16,960	15,224
	BJH surface de désorption des pores cumulée	22,0234	22,4214
volume poreux (cm^3/g)	Volume poreux totale des pores	0,117580	0,111996
	t-Plot volume microporeux	0,001822	0,002117
	BJH volume d'adsorption des pores cumulée	16,960	0,136357
	BJH volume de désorption des pores cumulée	0,158290	0,178892
Taille moyenne des pores ($\text{\AA}$)	Adsorption moyenne des pores	256,0784	460,6528
	BJH Adsorption moyenne des pores	373,445	358,265
	BJH désorption moyenne des pores	287,494	319,146

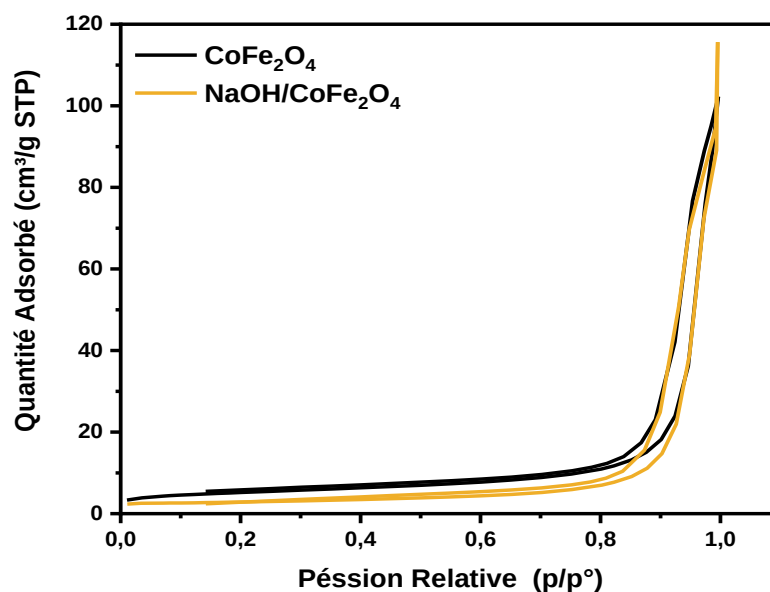


Figure III.5: Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des nanoparticules CoFe_2O_4 et $\text{NaOH/CoFe}_2\text{O}_4$.

III.3.6 Désorption d'ammoniac / CO_2 programmée en fonction de la température (TPD NH_3/CO_2)

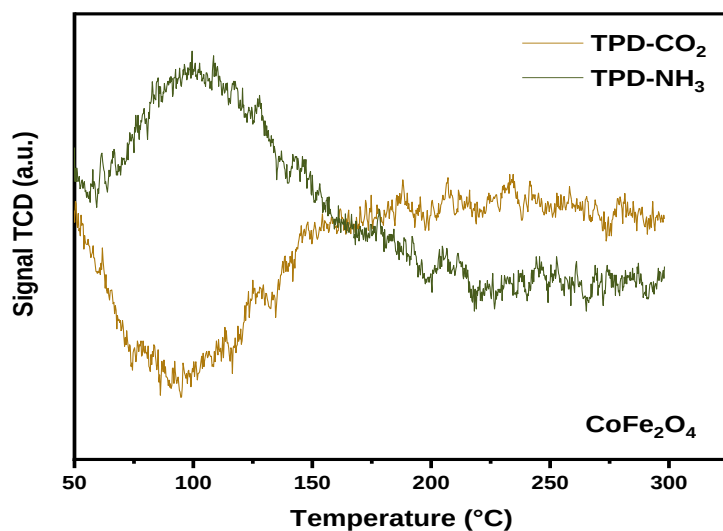
Les propriétés acides et basiques des nanoparticules CoFe_2O_4 et $\text{NaOH/CoFe}_2\text{O}_4$ ont été évaluées à partir des informations obtenues de l'analyse TPD- CO_2 et TPD- NH_3 . Les profils de désorption et les valeurs d'acidité et de basicité sont présentés dans **la figure III.6 (A et B)** et **le tableau III.3** respectivement.

Dans le cas de CoFe_2O_4 , le profile TPD- NH_3 montre deux pics l'un est modéré et l'autre est faible dans la plage de température de 100-150 °C et 200-250 °C respectivement indiquant la présence des sites acides à la surface. Cependant, le profile TPD- CO_2 montre un pic modéré dans la plage de température de 50-100 °C indiquant la présence des sites basiques.

Pour $\text{NaOH/CoFe}_2\text{O}_4$, les profiles TPD- NH_3 et TPD- CO_2 montrent la présence de pics modérés dans la plage de température de 100-150 °C et 150 à 200 °C ce que indique la présence des sites acides et basiques respectivement. À partir du **tableau III.3**, il a été vérifié que les nanoparticules du $\text{NaOH/CoFe}_2\text{O}_4$ sont les plus basiques car elles présentent les valeurs les plus élevées de milimoles de CO_2 désorbé. Ces résultats montrent que

l'introduction du NaOH produit de nouveaux sites basiques qui vont catalyser efficacement la réaction de tran-estérification.

A)



B)

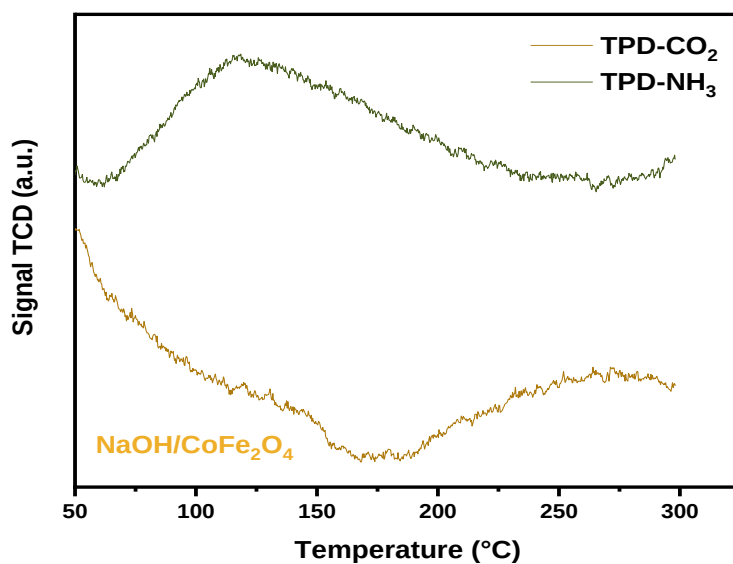


Figure III.6: Profiles de désorption d'ammoniac / CO_2 programmée en fonction de la température (TPD NH_3/CO_2) de a) CoFe_2O_4 et b) $\text{NaOH}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$.

Tableau III.3 : Résultats des analyses TPD- CO₂, TPD- NH₃ des nanoparticules CoFe₂O₄ et NaOH/CoFe₂O₄

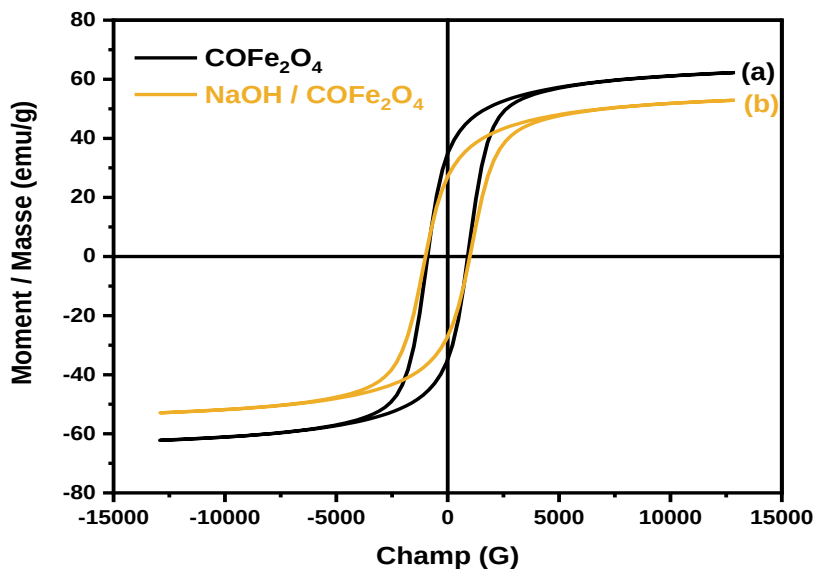
Echantillon	Basicité totale CO ₂ /TPD (mmol/g)	Acidité totale NH ₃ /TPD (mmol/g)
CoFe ₂ O ₄	0,03525	0,00501
NaOH/CoFe ₂ O ₄	0,04782	0,00541

III.3.7 Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM)

Les propriétés magnétiques du CoFe₂O₄ et NaOH/CoFe₂O₄ présentées dans **la figure III.7 (A)** montrent que les valeurs d'aimantation à saturation (Ms) des échantillons CoFe₂O₄ et NaOH/CoFe₂O₄ sont respectivement de 62,22 et 52,88 emu/g. Ces résultats confirment la nature magnétique douce des échantillons. Alors qu'il a été rapporté que la valeur Ms des particules magnétiques est affectée par leur cristallinité et leur taille de particule [11]. Conformément à cela, l'analyse DRX a révélé que les tailles de particules des échantillons CoFe₂O₄ et NaOH/CoFe₂O₄ étaient respectivement de 16,74 et 20,32 nm.

De plus, les paramètres de coercivité (Hc) et de rémanence (Mr) pour les échantillons CoFe₂O₄ et NaOH/CoFe₂O₄ sont de 902,82 G et 34,77 emu/g, et 995,62 G et 26,99 emu/g respectivement. Ainsi que les valeurs du rapport de rémanence (Mr/Ms) 0,558 et 0,510 pour les échantillons CoFe₂O₄ et NaOH/CoFe₂O₄ confirment également leur caractère anisotrope [12]. De plus, **la figure III.7 (B)** montre que la force magnétique des échantillons NaOH/CoFe₂O₄ est suffisante pour la séparation magnétique. **Le tableau III.4** présente un résumé des caractéristiques magnétiques des échantillons du CoFe₂O₄ et NaOH/CoFe₂O₄.

A)



B)

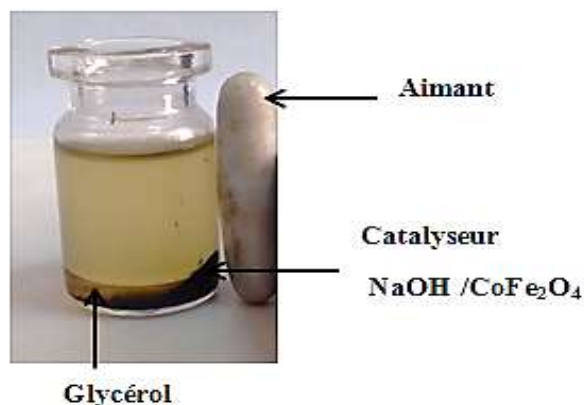


Figure III.7: A) Propriété magnétique de nanoparticules magnétiques CoFe_2O_4 et $\text{NaOH}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, B) Image de séparation magnétique du catalyseur $\text{NaOH}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$.

Tableau III.4 : propriétés magnétique des nanoparticules CoFe_2O_4 et $\text{NaOH}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$

Echantillon	Saturation Magnétisation, Ms (emu/g)	coercivité, Hc (G)	Rémanence, Mr (emu/g)	Mr/Ms
CoFe_2O_4	62,22	902,82	34,77	0,558
$\text{NaOH}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$	52,88	995,62	26,99	0,510

III.4 Activité catalytique

Le catalyseur magnétique NaOH/CoFe₂O₄ synthétisé a été utilisé pour déterminer son activité catalytique pour la production de biodiesel à partir d'huile de cuisson usagée via la réaction de trans-estérification. Tout d'abord, l'influence du temps de réaction sur l'activité catalytique du catalyseur ainsi que le rendement du biodiesel pendant la trans-estérification a été étudiée entre 30 min et 180 min dans des conditions de réaction, 3% en poids masse du catalyseur, 12:1 méthanol/ l'huile (rapport molaire), 65 °C température de réaction et 300 tr/min vitesse d'agitation (**figure III.8 (A)**). Les résultats montrent que la réaction s'est déroulée rapidement au début avec une augmentation rapide du rendement (97,66 %) au bout de 1 h ; après cela, le rendement est légèrement diminué ce qui pourrait être dû à la reconversion du biodiesel en triglycéride. Ce comportement est attribué au caractère réversible de la réaction de trans-estérification [13]. Cependant, la réaction a atteint l'état d'équilibre après 120 min.

Nous avons aussi étudiés l'effet de masse du catalyseur sur le rendement du biodiesel à 65°C avec un rapport molaire méthanol/huile du 12:1 pendant 60 min (**figure III. 8 (B)**), les résultats indiquent que la réaction de trans-estérification dépend fortement de masse du catalyseur. Lorsque la quantité du catalyseur est variée entre 1 et 3 % en poids, le rendement du biodiesel a augmenté de 81,2 à 97,66 %. Cet accroissement est attribué à l'augmentation de la surface totale et donc l'augmentation des interactions entre le catalyseur et les réactifs [14]. Cependant, l'augmentation de masse du catalyseur au-delà de 3 % n'a pas indiqué une augmentation significative du rendement du biodiesel. Les rendements obtenus sont restés quasiment constants (entre 98 et 98,7 %). Cela peut s'expliquer par l'augmentation de viscosité du mélange réactionnel en augmentant la quantité du catalyseur qui réduit l'homogénéité entre les réactifs mélangés [15].

D'autre part, l'influence du rapport molaire méthanol/huile sur la réaction de trans-estérification a été étudiée à 65 °C en utilisant 3 % en poids masse du catalyseur et 60 min temps de réaction. Les résultats sont présentés dans **la figure III.8 (C)**. Théoriquement, un rapport molaire minimum 3:1 méthanol/ huile est nécessaire pour que la réaction de trans-estérification se déroule. En général, l'augmentation de la quantité du méthanol peut améliorer le rendement du biodiesel en orientant l'équilibre de la réaction vers la formation du biodiesel. Dans cette étude, un rendement élevé du biodiesel (98,6%) a été obtenu à un rapport molaire méthanol/huile de 15:1 [16]. Cependant, l'augmentation du rapport molaire méthanol / l'huile

résulte la diminution du rendement du biodiesel. Cela peut être attribué à la dissolution du glycérol dans un excès de méthanol, ainsi qu'à une réduction du dosage du catalyseur qui réduit l'interaction réactif-catalyseur [14].

En outre, la température est un paramètre important pour affecter la viscosité de l'huile et augmenter la miscibilité de l'huile et le méthanol. Donc, l'effet de température de réaction sur le rendement du biodiesel a été étudié en fixant la quantité du catalyseur (3% en poids), le rapport molaire méthanol/huile (12:1) et le temps de réaction (60 min). Les résultats sont présentés dans **la figure III.8 (D)**. Le rendement maximal du biodiesel a été observé à une température de réaction de 60°C (98,25%). Cela peut s'expliquer par les énergies cinétiques élevées des réactifs à cette température, ainsi que par l'augmentation possible d'interactions entre les molécules d'alcool et de triglycérides, ce qui améliore la diffusion par transfert de masse entre les phases huile-catalyseur-méthanol [15, 13, 17]. Cependant, lorsque la température de réaction a été augmentée entre 65 et 85 °C, le rendement en biodiesel a diminué de 97,66% à 83,26%, probablement en raison de la vaporisation rapide du méthanol du mélange réactionnel [18].

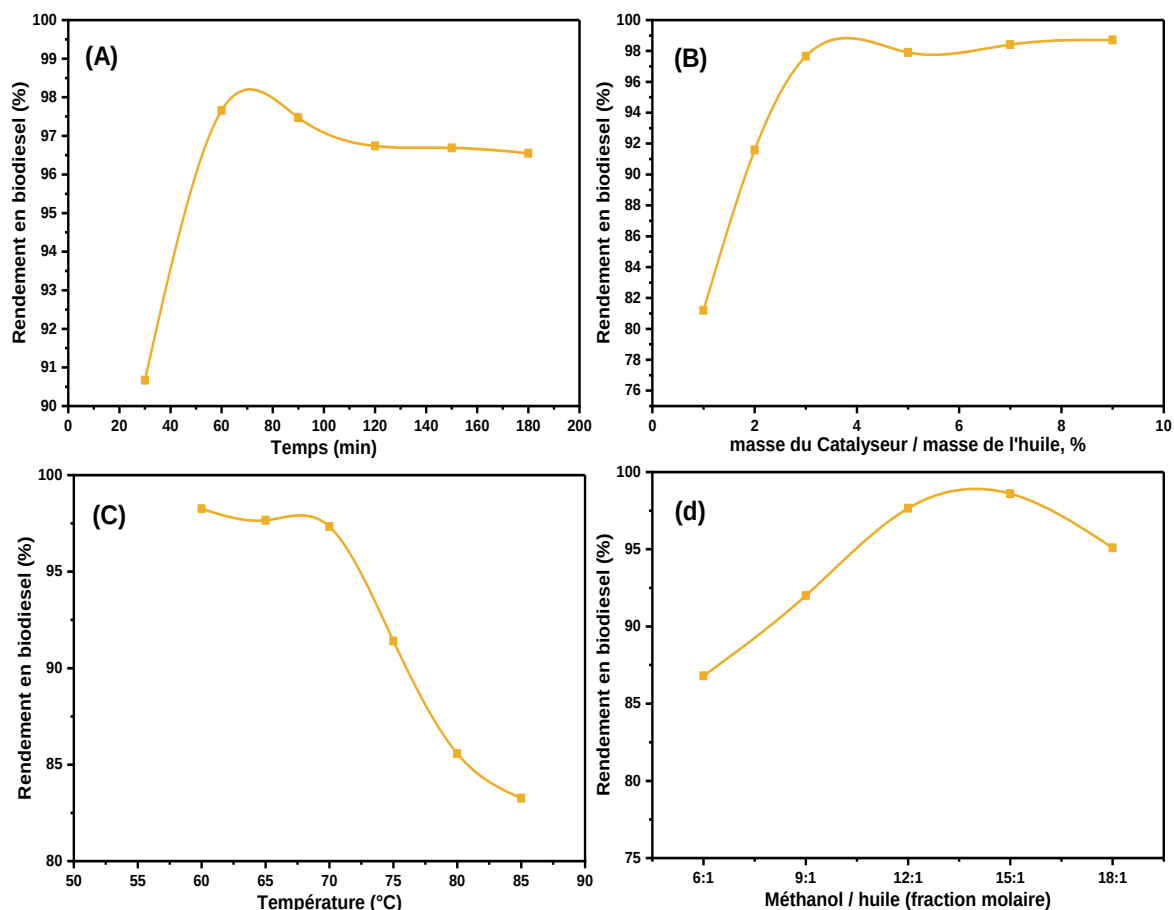


Figure III.8: Effet de A) temps du contact, B) masse du catalyseur, C) méthanol/huile rapport molaire et D) température.

III.5 Etude cinétique

L'évaluation du modèle cinétique de réaction de trans-estérification permet comprendre le mécanisme réactionnel d'une part et optimiser les conditions de réaction d'autre part. Dans le cas de cette réaction, nous avons utilisés un excès du méthanol pour éviter la réaction inverse. De plus, on a considéré la réaction de trans-estérification comme un processus en une étape, comme décrit Encinar et al. [19] et Ali et al. [20].

Dans notre travail, l'évaluation de validité du modèle cinétique pseudo-premier ordre pour la réaction de trans-estérification est liée à la mesure coefficient de linéarité (R^2). Les données présentées dans la figure III.9 ((A), (B), (C) et (D)) indiquent que la réaction suit le modèle cinétique pseudo-premier ordre dû aux valeurs R^2 élevées. De plus, il est clair que la constante de vitesse augmente avec l'augmentation de la masse du catalyseur et du rapport molaire méthanol/huile. Cependant, elle diminue avec l'augmentation de température.

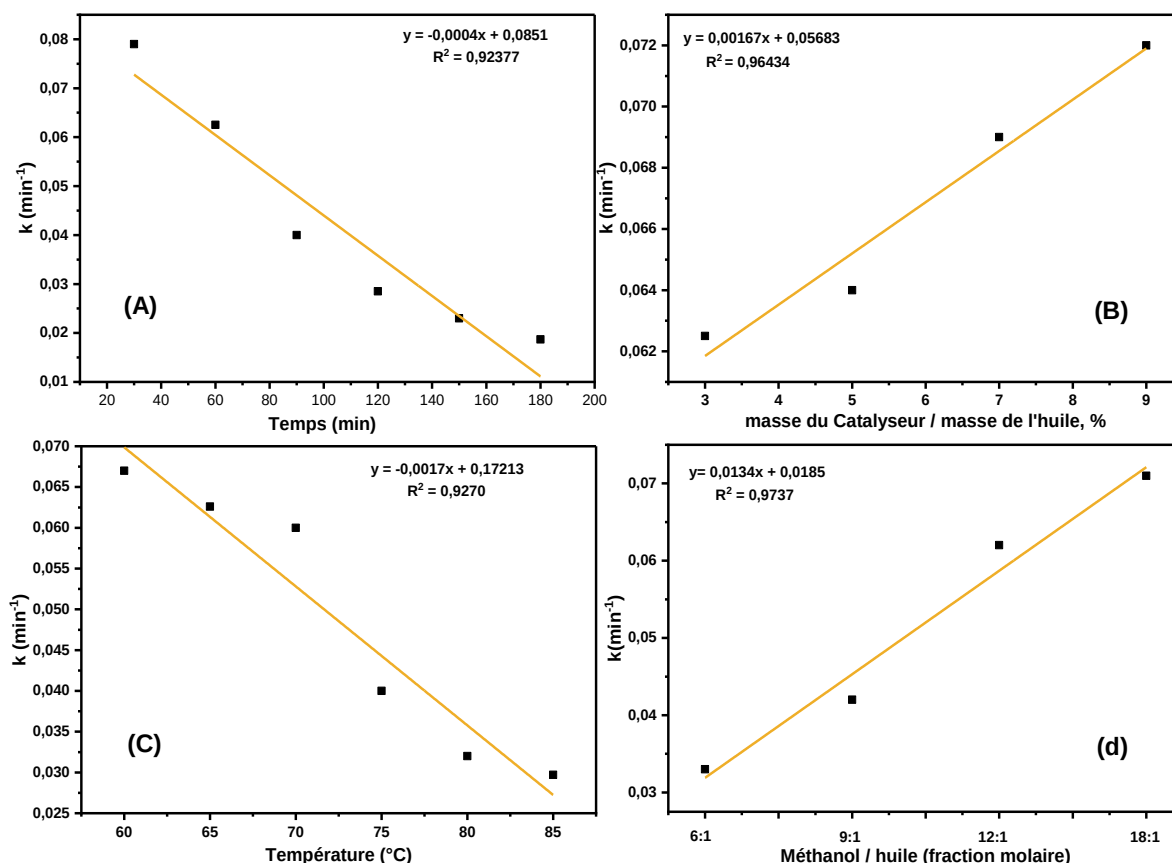


Figure III.9: Modèle cinétique pseudo-premier ordre, effet de A) temps du contact, B) masse du catalyseur, C) méthanol/huile rapport molaire et D) température.

III.6 Etude thermodynamique

La réaction a été effectuée à six températures différentes (60, 65, 70, 75, 80 et 85°C) en utilisant NaOH/CoFe₂O₄ comme catalyseur. L'énergie d'activation a été déterminée à partir du tracé ($\ln k$) vs. ($1/T \times 10^{-2}$), comme le montre la figure III.10 (A). La valeur négative de l'énergie d'activation indique que des températures élevées affectent négativement la réaction de trans-estérification [21].

ΔH et ΔS ont été déterminés à partir de la pente et l'intersection du tracé linéaire ($\ln(k/T)$ vs. ($1/T$)) (figure III.10 (B)). Comme le montre le tableau III.3, la valeur négative de ΔH indique que la réaction était exothermique dans la plage de température étudiée, tandis que la valeur négative de ΔS signifie que les réactifs liés les uns aux autres pour former l'état

de transition sont plus structurés que les réactifs dans le état fondamental. De plus, les valeurs positives de ΔG montrent que la réaction est de nature non spontanée et endergonique [22, 23].

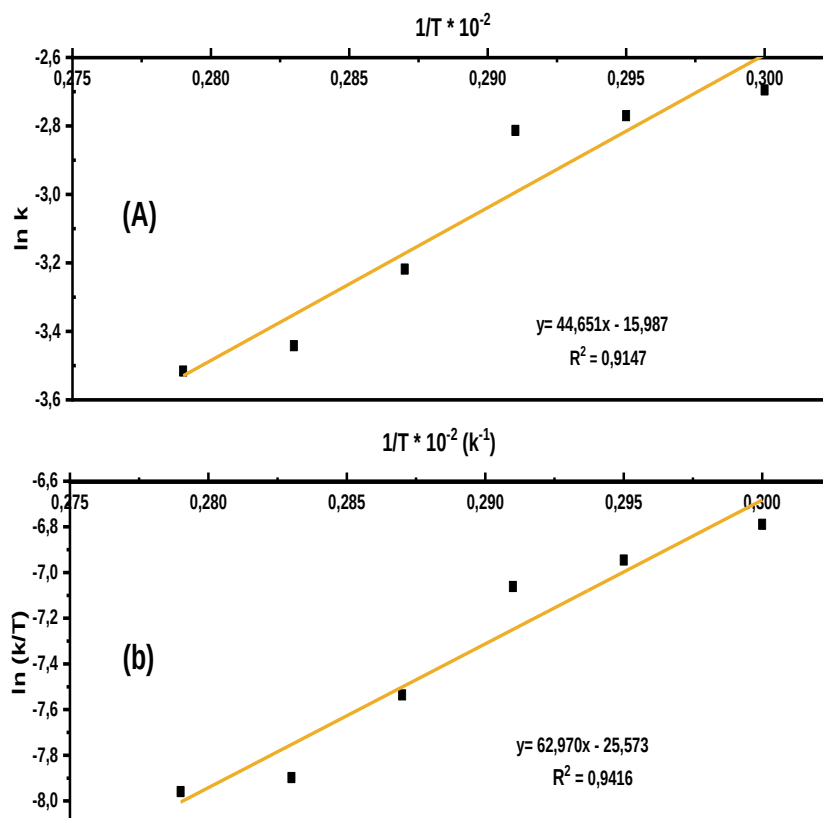


Figure III.10: Graphe d'Arrhenius pour déterminer l'énergie d'activation de la réaction de trans-estérification, (B) Graphe d'Eyring-Polanyi pour déterminer les échanges d'enthalpie (ΔH) et entropie (ΔS).

Tableau III.5 : Paramètres thermodynamique pour la réaction de trans-estérification l'huile de cuisson usagée.

Ea (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)					
-0,37104	-0,21261	-0,52353	333 K	338 K	343 K	348 K	353 K	358 K
			70,2756	71,3386	72,4017	73,4647	74,5278	75,5908

III.7 Propriétés et qualité du biodiesel

Les résultats présentés dans le **tableau III.6** indiquent que le biodiesel produit par la réaction de trans-estérification hétérogène utilisant le catalyseur magnétique NaOH/CoFe₂O₄ est de haute qualité et répond aux normes standards du biodiesel. Ces résultats mettent en évidence l'efficacité du catalyseur magnétique NaOH/CoFe₂O₄ comme source d'énergie alternative pour la production du biodiesel à partir de l'huile de cuisson usagée.

L'analyse FTIR du biodiesel final produit à partir de l'huile de cuisson usagée a été réalisée pour déterminer les changements des groupements fonctionnels au cours de réaction de trans-estérification. Les spectres IR de l'huile de cuisson usagée et du biodiesel résultant sont présentés dans la **figure III.11**. Les résultats ont révélé la présence des vibrations d'élongation des liaisons CH, CH₂ et CH₃ à 2855,1; 2922,3 et 3000-3050 cm⁻¹, respectivement. D'autre part, les vibrations de déformation de ces groupes ont été observées dans les régions 1350 - 1475, 1150 - 1350 et 721,4 cm⁻¹ [24]. De plus, le pic à 1745 cm⁻¹ représente la vibration d'élongation de liaison C=O [25]. L'apparition de nouveaux pics à 850, 1018 et 1441 cm⁻¹, qui correspondent à la déformation de la liaison C-O et aux vibrations d'élongation des liaisons CH, CH₂ et CH₃ confirme la réussite de conversion de l'huile de cuisson usagée en biodiesel [26, 27]. Par conséquent, l'analyse FTIR démontre que la réaction de trans-estérification s'est bien déroulée.

Tableau III.6 : Propriétés du biodiesel.

Propriété	Unité	Valeur	Norme standard du Biodiesel
Densité à 20 °C	g.cm ⁻³	0,882	0,86 – 0,9
viscosité cinématique à 40 °C	mm ² /s	5,94	2,5 - 6
viscosité dynamique à 40 °C	mPa.s	5,01	1,9 - 6
Point éclair	°C	155	100 - 170
point d'écoulement	°C	0	-15 to 16
point trouble	°C	12	-3 to 12
Indice de réfraction à 20 °C	-	1,460	-
La couleur ASTM	-	<0.5	-

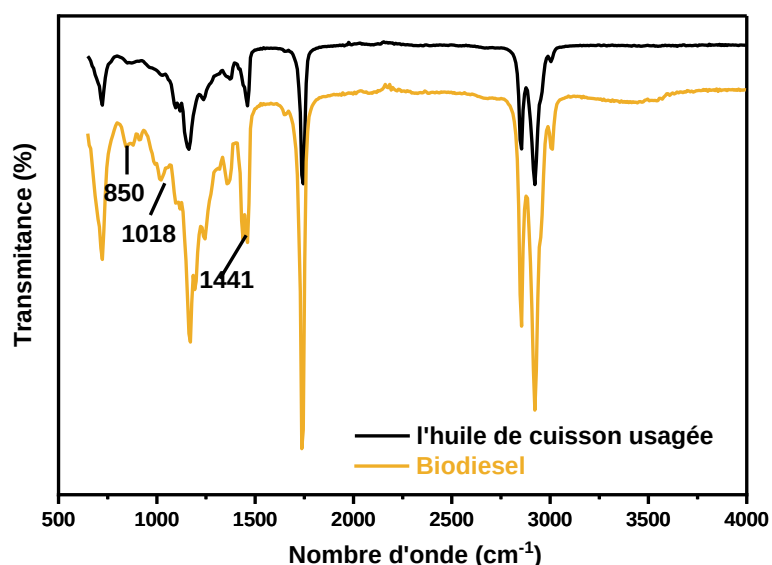


Figure III.11: Analyse FTIR de l'huile de cuisson usagée et du biodiesel.

III.8 Récupération et réutilisation du catalyseur

La réutilisation et la récupération du catalyseur sont des facteurs économiques critiques pour la production du biodiesel. Pour évaluer la réutilisabilité du catalyseur magnétique $\text{NaOH}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, une série des tests a été réalisée dans les mêmes conditions opératoires. Après chaque réaction, le catalyseur a été séparé et lavé avec l'eau distillée et l'acétone, puis séché à 110°C. Les résultats illustrés dans **la figure III.12** indiquent qu'après cinq cycles de réaction consécutifs, le rendement du biodiesel a diminué de 97 % à 85 %. Cette diminution peut être attribuée à la réduction des sites basiques à la surface du catalyseur lors des processus répétés de trans-estérification et de séparation, ainsi qu'au blocage des sites actifs par les impuretés qui peuvent s'adsorber à la surface du catalyseur, réduisant son activité au fil du temps [3, 20]. Pour résoudre ces problèmes, une procédure du lavage appropriée du catalyseur après chaque réutilisation, telle que celle décrite dans cette étude, peut aider à régénérer le catalyseur en éliminant les impuretés adsorbées et à améliorer sa réutilisation [15].

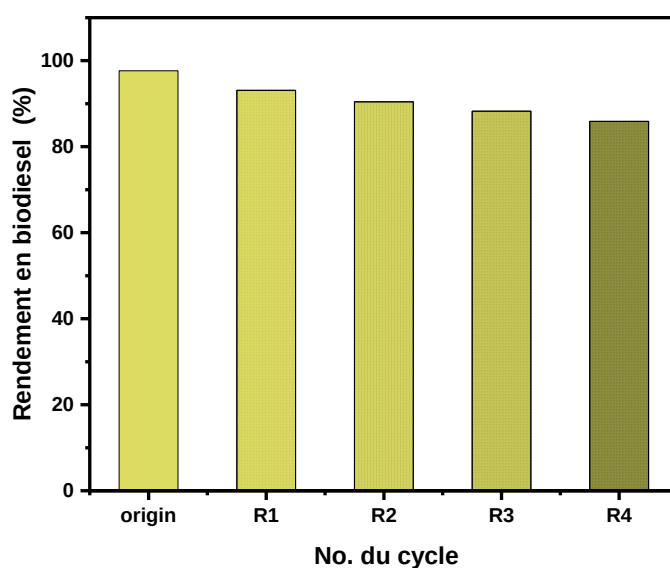


Figure III.12: Réutilisation du catalyseur magnétique NaOH/CoFe₂O₄ pour la production du biodiesel.

III.9 Analyse DFT

Dans cette étude, nous avons exploité les processus catalytiques du catalyseur magnétique NaOH/CoFe₂O₄ pour faciliter l'estérification d'un modèle de triglycéride (C₂₉H₅₀O₆) avec du méthanol, produisant de l'ester méthylique et de l'eau. Agissant comme un pivot, le catalyseur magnétique a fourni les sites actifs essentiels à la réaction. Notre examen a porté sur l'impact de la force de l'acide sur le processus de la réaction d'estérification et pour donner plus de lumière sur le rôle du site actif dans le phénomène d'adsorption. En effet, cette exploration ciblée a permis une dissection détaillée du cycle catalytique, apportant des informations précieuses sur la dynamique de la réaction. La voie de réaction délimitée, fondée sur les résultats expérimentaux, se déroule comme suit :

1. Adsorption initiale : le triglycéride forme un complexe à liaison d'hydrogène avec le catalyseur, l'oxygène carbonyle du triglycéride formant une liaison avec le site actif du catalyseur.

2. Protonation et formation de carbocation : le groupe carbonyle devient plus électrophile et vulnérable aux attaques nucléophiles après la protonation, ce qui est connu sous le nom de formation d'un carbocation.

3. Attaque nucléophile et formation d'un intermédiaire tétraédrique : le groupe hydroxyle du méthanol initie une attaque nucléophile sur le carbocation, formant un intermédiaire tétraédrique facilité par son atome d'oxygène. Ce processus complexe et fastidieux joue un rôle crucial dans le processus d'estérification.

4. Déshydratation intramoléculaire : la molécule d'ester méthylique d'acide gras se forme par déshydratation intramoléculaire. Dans ce cas, le groupe carboxyle de l'acide gras perd un groupe hydroxyle et la molécule de méthanol perd un atome d'hydrogène hydroxyle.

5. Régénération du catalyseur : la réaction de trans-estérification est terminée lorsque le catalyseur se régénère en désorbant son site actif [28, 29]. Les analyses computationnelles explorant divers sites d'adsorption potentiels ont permis de discerner les configurations d'adsorption optimisées de l'ester méthylique d'acide gras. Ces configurations se caractérisent principalement par l'adsorption d'atomes d'oxygène dans les groupes carbonyle et hydroxyle par le biais de liaisons d'hydrogène sur le site actif du catalyseur, caractérisé par des énergies d'adsorption chimique. Le processus de trans-estérification de triglycéride en présence d'un catalyseur ainsi que son profil d'énergie potentiel prédit sont illustrés graphiquement dans **la figure III.13**. La réaction de trans-estérification globale présente une énergie de réaction de -45,44 kcal/mol, associée à une barrière d'activation de 72,74 kcal/mol.

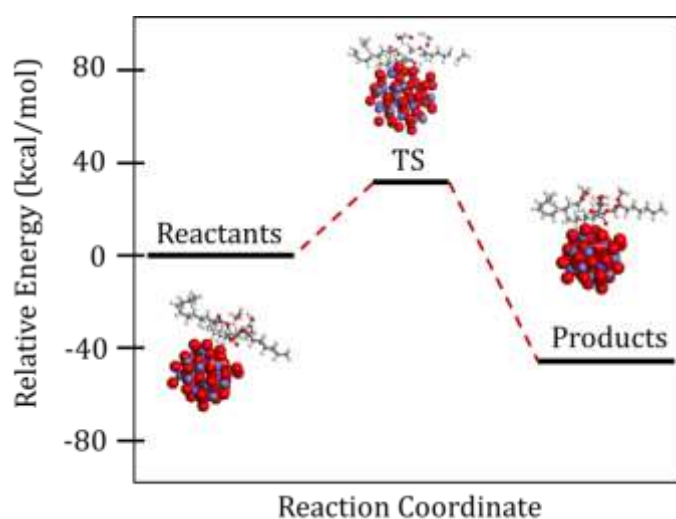


Figure III.13: Diagrammes énergétiques illustrant les profils énergétiques potentiels pour la transestérification d'un modèle triglycéride (C₂₉H₅₀O₆).

Références

- [1] K. Yan, X. Wu, X. An, et X. Xie, « Facile synthesis and catalytic property of spinel ferrites by a template method », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 552, p. 405-408, mars 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.11.054.
- [2] L. Wang, J. Li, Y. Wang, L. Zhao, et Q. Jiang, « Adsorption capability for Congo red on nanocrystalline MFe_2O_4 ($M=Mn, Fe, Co, Ni$) spinel ferrites », *Chemical Engineering Journal*, vol. 181-182, p. 72-79, févr. 2012, doi: 10.1016/j.cej.2011.10.088.
- [3] M. Joorasty, A. Hemmati, et A. Rahbar-Kelishami, « NaOH/clinoptilolite- Fe_3O_4 as a novel magnetic catalyst for producing biodiesel from *Amygdalus scoparia* oil: Optimization and kinetic study », *Fuel*, vol. 303, p. 121305, nov. 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2021.121305.
- [4] M. P. Reddy, A. M. A. Mohamed, X. B. Zhou, S. Du, et Q. Huang, « A facile hydrothermal synthesis, characterization and magnetic properties of mesoporous $CoFe_2O_4$ nanospheres », *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 388, p. 40-44, août 2015, doi: 10.1016/j.jmmm.2015.04.009.
- [5] N. Adeela et al., « Influence of manganese substitution on structural and magnetic properties of $CoFe_2O_4$ nanoparticles », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 639, p. 533-540, août 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.03.203.
- [6] C. S. Erhardt, L. E. Caldeira, J. Venturini, S. R. Bragança, et C. P. Bergmann, « Sucrose as a sol-gel synthesis additive for tuning spinel inversion and improving the magnetic properties of $CoFe_2O_4$ nanoparticles », *Ceramics International*, vol. 46, n° 8, p. 12759-12766, juin 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.02.044.
- [7] K. Gandha, K. Elkins, N. Poudyal, et J. Ping Liu, « Synthesis and characterization of $CoFe_2O_4$ nanoparticles with high coercivity », *Journal of Applied Physics*, vol. 117, n° 17, p. 17A736, mai 2015, doi: 10.1063/1.4916544.
- [8] H. C. Lima Dos Santos et al., « Tungsten oxide supported on copper ferrite: a novel magnetic acid heterogeneous catalyst for biodiesel production from low quality feedstock », *RSC Adv.*, vol. 12, n° 53, p. 34614-34626, 2022, doi: 10.1039/D2RA06923G.
- [9] R. Bai, Y. Wang, S. Wang, F. Mei, T. Li, et G. Li, « Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate catalyzed by NaOH/ $\gamma-Al_2O_3$ », *Fuel Processing Technology*, vol. 106, p. 209-214, févr. 2013, doi: 10.1016/j.fuproc.2012.07.027.

- [10] K. Rouibah et al., « Solar photocatalytic degradation of Methyl green on $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ heterojunction », *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 148, p. 110361, févr. 2023, doi: 10.1016/j.inoche.2022.110361.
- [11] H. Li, Q. Gao, H. Wang, B. Han, K. Xia, et C. Zhou, « Transition-Metal Ion-Doped Flower-Like Titania Nanospheres as Nonlight-Driven Catalysts for Organic Dye Degradation with Enhanced Performances », *ACS Omega*, vol. 3, n° 12, p. 17724-17731, déc. 2018, doi: 10.1021/acsomega.8b02577.
- [12] R. S. Yadav et al., « Impact of grain size and structural changes on magnetic, dielectric, electrical, impedance and modulus spectroscopic characteristics of CoFe_2O_4 nanoparticles synthesized by honey mediated sol-gel combustion method », *Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 8, n° 4, p. 045002, août 2017, doi: 10.1088/2043-6254/aa853a.
- [13] I. W. Khan, A. Naeem, M. Farooq, I. U. din, Z. A. Ghazi, et T. Saeed, « Reusable $\text{Na-SiO}_2@\text{CeO}_2$ catalyst for efficient biodiesel production from non-edible wild olive oil as a new and potential feedstock », *Energy Conversion and Management*, vol. 231, p. 113854, mars 2021, doi: 10.1016/j.enconman.2021.113854.
- [14] A. Ashok, T. Ratnaji, L. John Kennedy, J. Judith Vijaya, et R. Gnana Pragash, « Magnetically recoverable Mg substituted zinc ferrite nanocatalyst for biodiesel production: Process optimization, kinetic and thermodynamic analysis », *Renewable Energy*, vol. 163, p. 480-494, janv. 2021, doi: 10.1016/j.renene.2020.08.081.
- [15] M. R. Abukhadra, S. M. Ibrahim, S. M. Yakout, M. E. El-Zaidy, et A. A. Abdeltawab, « Synthesis of Na^+ trapped bentonite/zeolite-P composite as a novel catalyst for effective production of biodiesel from palm oil; Effect of ultrasonic irradiation and mechanism », *Energy Conversion and Management*, vol. 196, p. 739-750, sept. 2019, doi: 10.1016/j.enconman.2019.06.027.
- [16] S. Sirisomboonchai et al., « Biodiesel production from waste cooking oil using calcined scallop shell as catalyst », *Energy Conversion and Management*, vol. 95, p. 242-247, mai 2015, doi: 10.1016/j.enconman.2015.02.044.
- [17] B. Changmai et al., « A magnetically separable acid-functionalized nanocatalyst for biodiesel production », *Fuel*, vol. 305, p. 121576, déc. 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2021.121576.
- [18] K. Devaraj, Y. Mani, S. A. A. Rawoof, A. Thanarasu, A. Dhanasekaran, et S. Subramanian, « Feasibility of biodiesel production from waste cooking oil: lab-scale to

- pilot-scale analysis », *Environ Sci Pollut Res*, vol. 27, n° 20, p. 25828-25835, juill. 2020, doi: 10.1007/s11356-020-09068-6.
- [19] J. M. Encinar, A. Pardal, et N. Sánchez, « An improvement to the transesterification process by the use of co-solvents to produce biodiesel », *Fuel*, vol. 166, p. 51-58, févr. 2016, doi: 10.1016/j.fuel.2015.10.110.
- [20] R. M. Ali, M. R. Elkatory, et H. A. Hamad, « Highly active and stable magnetically recyclable CuFe_2O_4 as a heterogenous catalyst for efficient conversion of waste frying oil to biodiesel », *Fuel*, vol. 268, p. 117297, mai 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2020.117297.
- [21] Dj. Vujicic, D. Comic, A. Zarubica, R. Micic, et G. Boskovic, « Kinetics of biodiesel synthesis from sunflower oil over CaO heterogeneous catalyst », *Fuel*, vol. 89, n° 8, p. 2054-2061, août 2010, doi: 10.1016/j.fuel.2009.11.043.
- [22] N. Y. Yahya, N. Ngadi, S. Wong, et O. Hassan, « Transesterification of used cooking oil (UCO) catalyzed by mesoporous calcium titanate: Kinetic and thermodynamic studies », *Energy Conversion and Management*, vol. 164, p. 210-218, mai 2018, doi: 10.1016/j.enconman.2018.03.011.
- [23] D. Zeng, L. Yang, et T. Fang, « Process optimization, kinetic and thermodynamic studies on biodiesel production by supercritical methanol transesterification with CH_3ONa catalyst », *Fuel*, vol. 203, p. 739-748, sept. 2017, doi: 10.1016/j.fuel.2017.05.019.
- [24] Z. Ullah, M. A. Bustam, Z. Man, A. S. Khan, N. Muhammad, et A. Sarwono, « Preparation and kinetics study of biodiesel production from waste cooking oil using new functionalized ionic liquids as catalysts », *Renewable Energy*, vol. 114, p. 755-765, déc. 2017, doi: 10.1016/j.renene.2017.07.085.
- [25] M. A. Rahman, « Valorization of harmful algae *E. compressa* for biodiesel production in presence of chicken waste derived catalyst », *Renewable Energy*, vol. 129, p. 132-140, déc. 2018, doi: 10.1016/j.renene.2018.06.005.
- [26] M. Coronado, G. Montero, C. García, B. Valdez, R. Ayala, et A. Pérez, « Quality Assessment of Biodiesel Blends Proposed by the New Mexican Policy Framework », *Energies*, vol. 10, n° 5, p. 631, mai 2017, doi: 10.3390/en10050631.
- [27] S. T. Selvan, B. Govindasamy, S. Muthusamy, et D. Ramamurthy, « Exploration of green integrated approach for effluent treatment through mass culture and biofuel production from unicellular alga, *Acutodesmus obliquus* RDS01 », *International Journal of Phytoremediation*, vol. 21, n° 13, p. 1305-1322, nov. 2019, doi: 10.1080/15226514.2019.1633255.

- [28] T. Li et al., « A Density Functional Theory Study on the Acid-Catalyzed Transesterification Mechanism for Biodiesel Production from Waste Cooking Oils », *J Americ Oil Chem Soc*, vol. 96, n° 2, p. 137-145, févr. 2019, doi: 10.1002/aocs.12178.
- [29] C. Delesma, R. Castillo, P. Y. Sevilla-Camacho, P. J. Sebastian, et J. Muñiz, « Density Functional study on the transesterification of triacetin assisted by cooperative weak interactions via a gold heterogeneous catalyst: Insights into biodiesel production mechanisms », *Fuel*, vol. 202, p. 98-108, août 2017, doi: 10.1016/j.fuel.2017.04.022.

Chapitre IV

IV.1 Introduction

Dans ce dernier chapitre du notre travail, nous présentons l'ensemble des résultats de caractérisation des catalyseurs supportés 20CuO/TiO_2 et 30CuO/TiO_2 . Ces résultats nous ont permis de déterminer les propriétés structurales, morphologiques et optiques de ces oxydes. De plus, l'étude de réactivité photocatalytique de ces catalyseurs a été réalisée sous irradiation solaire pour l'élimination du polluant organique vert de malachite. L'influence des facteurs opératoires ; concentration du polluant, masse du catalyseur, et la présence des ions CO_3^{2-} sur la dégradation du colorant ainsi que la cinétique de décoloration sont étudiés. L'objectif de cette étude est de mettre en évidence la rentabilité et l'efficacité des catalyseurs 20CuO/TiO_2 et 30CuO/TiO_2 d'une part et l'influence de la teneur (pourcentage massique : 20 et 30%) en phase active sur la dégradation du polluant organique vert de malachite.

IV.2 Caractérisation des catalyseurs 20CuO/TiO_2 et 30CuO/TiO_2

IV.2.1 Détermination du pH_{pzc} des catalyseurs 20CuO/TiO_2 et 30CuO/TiO_2

La figure IV.1 montre l'évolution de ΔpH ($\text{pH}_i - \text{pH}_f$) en fonction du pH_i initial. Les deux échantillons suivent la même tendance de variation du pH (ΔpH) pour différentes valeurs du pH initiales. Le point de charge nul pour nos catalyseurs 20CuO/TiO_2 et 30CuO/TiO_2 s'est avérée être de 8 et 8,1, respectivement. A pH inférieur à pH_{pzc} ($\text{pH} < 8$, $\text{pH} < 8,1$), les surfaces de 20CuO/TiO_2 et 30CuO/TiO_2 respectivement sont chargées positivement c'est-à-dire la présence des charges positives (H^+) à la surface, alors qu'elles sont chargées négativement à pH supérieur à pH_{pzc} ($\text{pH} > 8$, $\text{pH} > 8,1$) c'est à dire la présence des charges négatives (OH^-) à la surface [1].

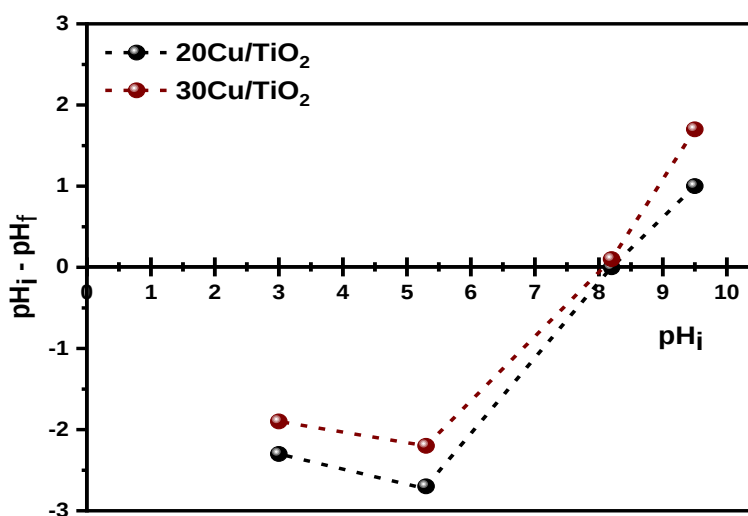


Figure IV.1: pHpzc des catalyseurs 20CuO/TiO₂ et 30CuO/TiO₂.

IV.2.2 Diffraction des rayons X (DRX)

La figure IV.2 montre les diffractogrammes DRX des catalyseurs 20CuO/TiO₂ et 30CuO/TiO₂. Les résultats suggèrent clairement la présence des phases TiO₂ anatase et CuO. Les pics à 35,55°; 38,73°; 48,76°; 66,80° qui correspondent aux plans cristallins (-111), (111) (-202) et (022) respectivement sont référés à la phase cristalline monoclinique CuO (JCPDS N° 00- 005-0661). Cependant, les pics à 25,30°; 36,95°; 37,79°; 48,04°; 53,88°; 55,07°; 62,11°; 62,69°; 70,30° qui correspondent aux plans du réseau (101), (103), (004), (200), (105), (211), (213), (204), (220) respectivement ont indiqué la présence du TiO₂ anatase Tetragonal (JCPDS N° 01-071-1166).

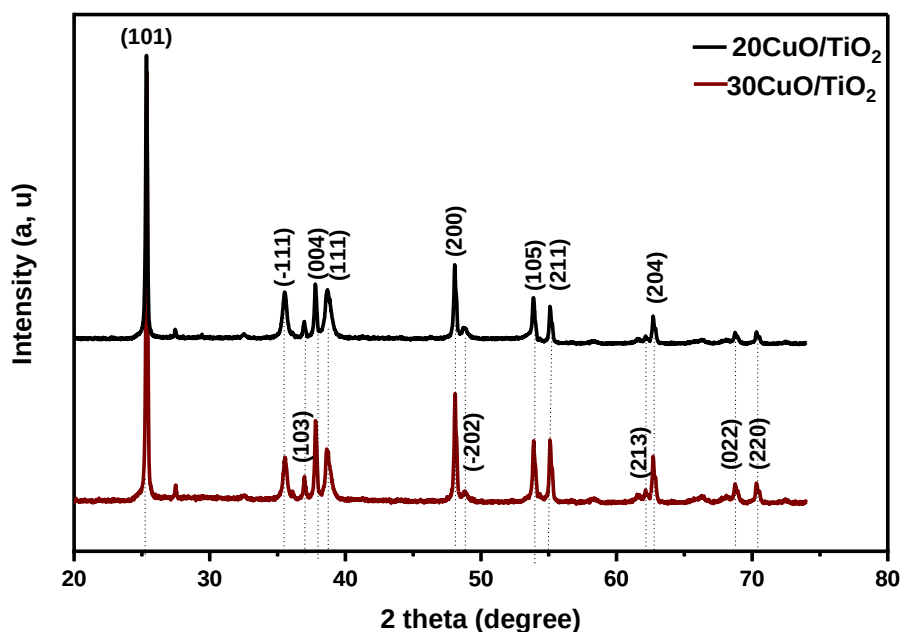


Figure IV.2: Diffractogrammes DRX des catalyseurs 20CuO/TiO₂ et 30CuO/TiO₂.

IV.2.3 Spectroscopie infrarouge (FTIR)

Comme le montre la figure IV.3. Les deux spectres IR des catalyseurs 20CuO/TiO₂ et 30CuO/TiO₂ présentent un large pic situé entre 500 et 900 cm⁻¹ attribué à l'élongation de la liaison Ti-O [2]. De plus, le pic situé entre 400 et 500 cm⁻¹ est attribué à l'élongation de la liaison Cu-O [3]. Dans la région située entre 400 et 900 cm⁻¹, l'élongation des liaisons Cu-O et Ti-O peuvent se chevaucher entre eux [4]. Par ailleurs, le pic situé environ de 1380 cm⁻¹ est attribué à la présence de groupe nitrate (NO₃⁻) [2].

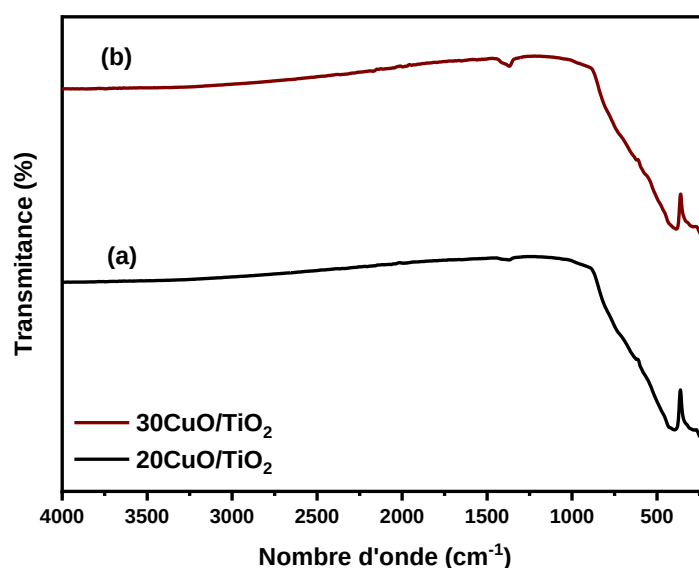
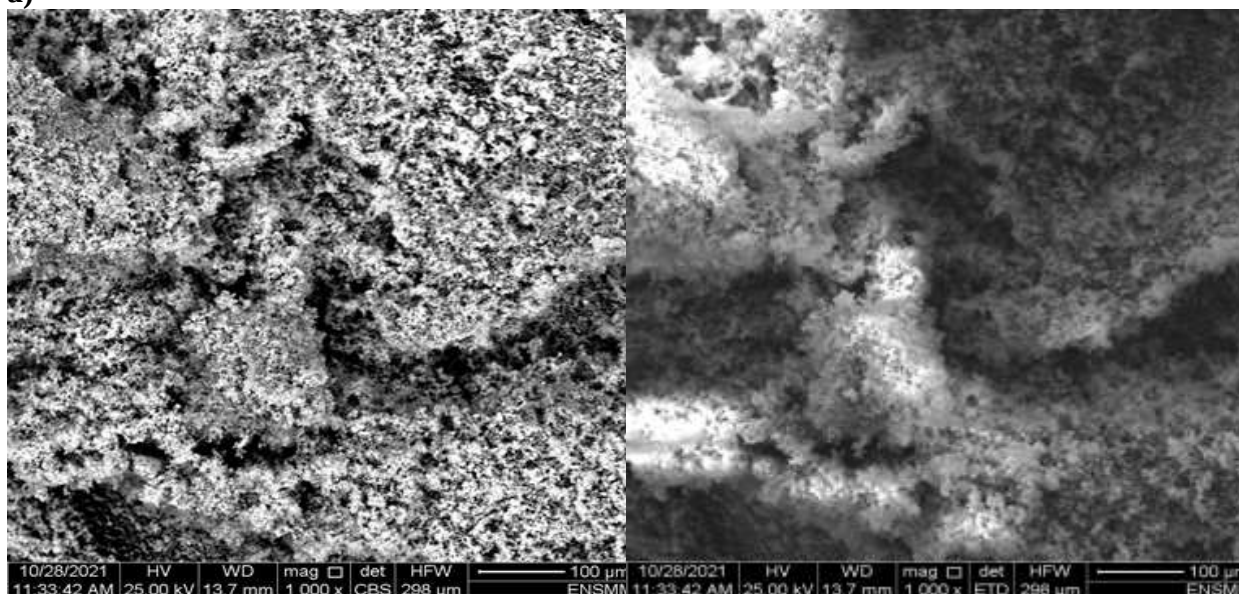


Figure IV.3: Spectres IR des catalyseurs 20CuO/TiO₂ et 30CuO/TiO₂.

IV.2.4 Microscopie électronique à balayage et analyse élémentaires (MEB/EDX)

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) a été réalisée pour étudier la morphologie externe, la composition élémentaire ainsi que la pureté des catalyseurs étudiés. Les images MEB des catalyseurs $20\text{CuO}/\text{TiO}_2$ et $30\text{CuO}/\text{TiO}_2$ sont présentées dans **la figure IV.4 ((a) et (b))**. Les images MEB indiquent la présence de plusieurs pores sur le support TiO_2 et une distribution uniforme de CuO pour les deux catalyseurs. D'autre part, les résultats EDX (**la figure IV.5 ((c) et (d))**) confirment la composition élémentaire et la pureté des matériaux $20\text{CuO}/\text{TiO}_2$ et $30\text{CuO}/\text{TiO}_2$ qui prouvent le succès de la méthode de préparation.

a)



b)

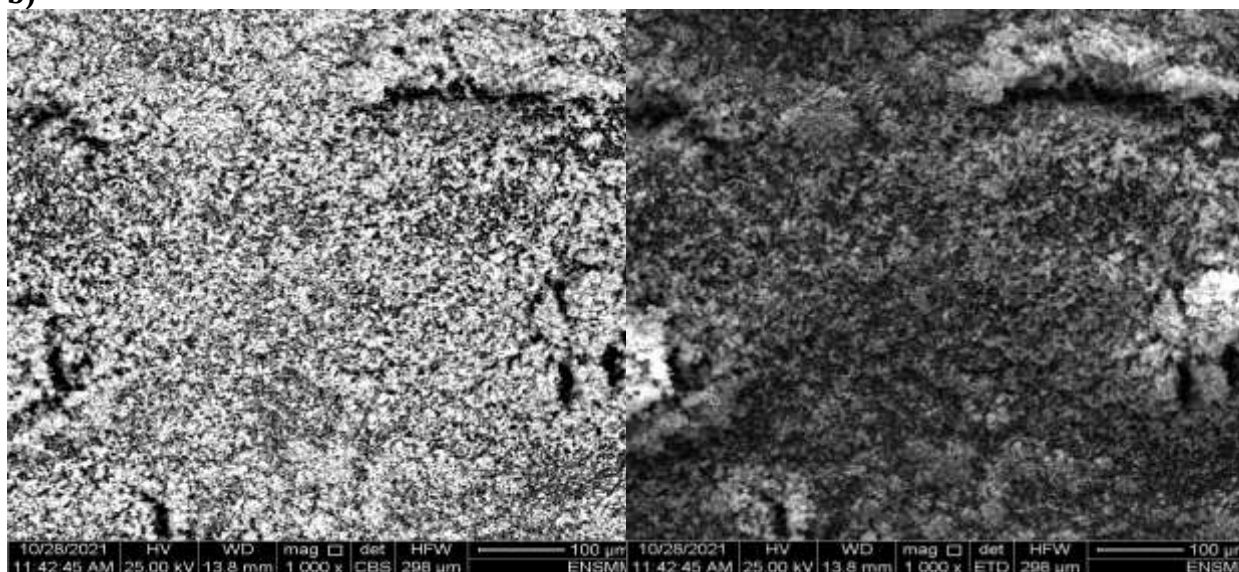
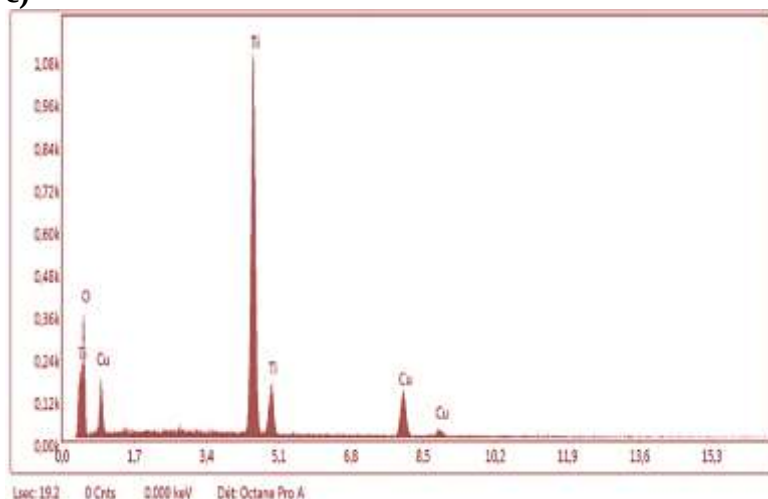


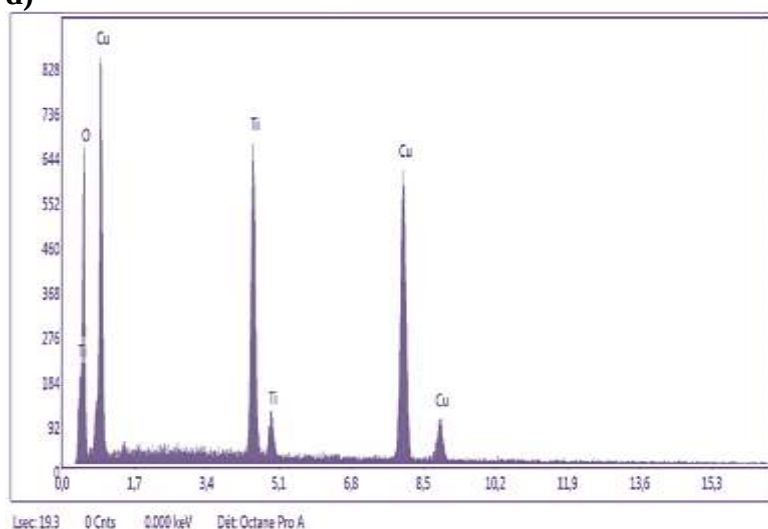
Figure IV.4: Images MEB de a) $20\text{CuO}/\text{TiO}_2$ et b) $30\text{CuO}/\text{TiO}_2$.

c)



élément	Poids (%)	Atomique (%)
O	61.11	83.29
Ti	30.04	13.68
Cu	8.85	3.04

d)



élément	Poids (%)	Atomique (%)
O	55.10	81.62
Ti	13.41	6.64
Cu	31.49	11.74

Figure IV.5: Spectres EDX de c) 20CuO/TiO₂ et d) 30CuO/TiO₂.

IV.2.5 Analyse texturale (BET)

La surface spécifique, le volume poreux ainsi que la taille moyenne des pores des catalyseurs 20CuO/TiO₂ et 30CuO/TiO₂ sont affichés dans **le tableau IV.1**. On peut observer que surface spécifique et le volume poreux du catalyseur 20CuO/TiO₂ est plus élevé que celle du catalyseur 30CuO/TiO₂. La diminution de la surface du catalyseur 30CuO/TiO₂ peut être due à la charge élevée en phase active (CuO) qui pourrait bloquer les pores du support (TiO₂) [5]. Les isothermes d'adsorption-désorption N₂ pour les deux catalyseurs sont trompées dans **la figure IV. 6**. Selon l'analyse BET, la surface spécifique (S_{BET}) des particules 20CuO/TiO₂ est relativement supérieur ($4,4\text{m}^2/\text{g}$) à celle de 30CuO/TiO₂ ($3,8\text{m}^2/\text{g}$).

Tableau IV.1: Surface spécifique, volume poreux et la taille moyenne des pores des catalyseurs 20CuO/TiO₂ et 30CuO/TiO₂.

		20CuO/TiO ₂	30CuO/TiO ₂
Surface spécifique (m²/g)	S (BET)	4,4184	3,8622
	Surface spécifique de Langmuir	6,1916	5,2898
	t-Plot surface microporeuse	0,4561	1,9850
	t-Plot Surface externe	3,9623	1,8772
	BJH surface d'adsorption des pores cumulée	3,570	1,965
	BJH surface de désorption des pores cumulée	4,6506	7,0558
Volume poreux (cm³/g)	Volume poreux totale des pores	0,014385	0,014130
	t-Plot volume microporeux	0,000146	0,000865
	BJH volume d'adsorption des pores cumulée	0,030315	0,025334
	BJH volume de désorption des pores cumulée	0,029966	0,042240
Taille moyenne des pores (Å)	Adsorption moyenne des pores	130,2332	146,3390
	BJH Adsorption moyenne des pores	339,646	515,647
	BJH désorption moyenne des pores	257,740	239,466

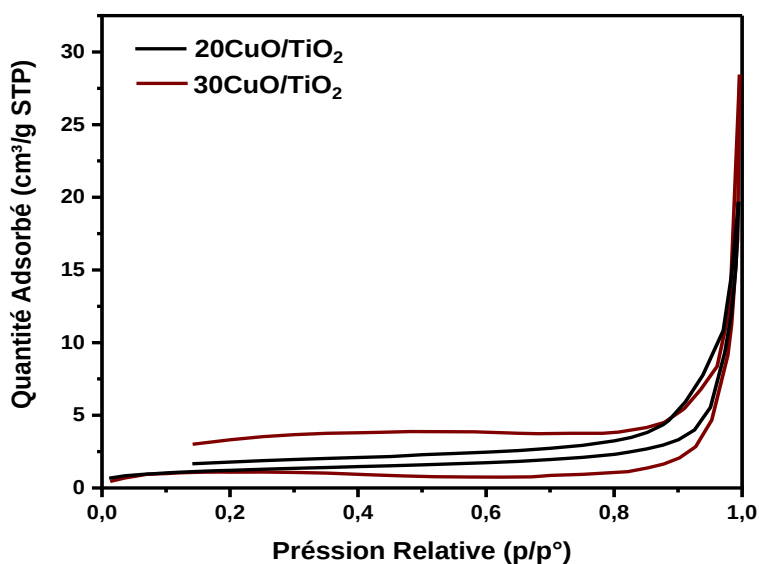


Figure IV.6: Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des catalyseurs 20CuO/TiO₂ et 30CuO/TiO₂.

IV.2.6 Analyse UV-Visible du solide

Les résultats d'analyse ultra-violet visible (UV-Vis) des catalyseurs 20CuO/TiO₂ et 30CuO/TiO₂ sont illustrés dans la figure IV.7 ((a) et (b)). La bande située entre 200 et 300 nm correspond à l'oxyde de cuivre CuO [6]. D'autre part, la bande située entre 350 et 450 nm correspond au TiO₂ [7].

L'énergie de gap (E_g) de nos catalyseurs est déterminée en extrapolant la partie linéaire de la courbe $f(h\nu) = (h\nu)^2$, comme montre la figure IV.7(b) ; les valeurs obtenues sont de 1,53 et 1,51 eV pour 20CuO/TiO₂ et 30CuO/TiO₂ respectivement.

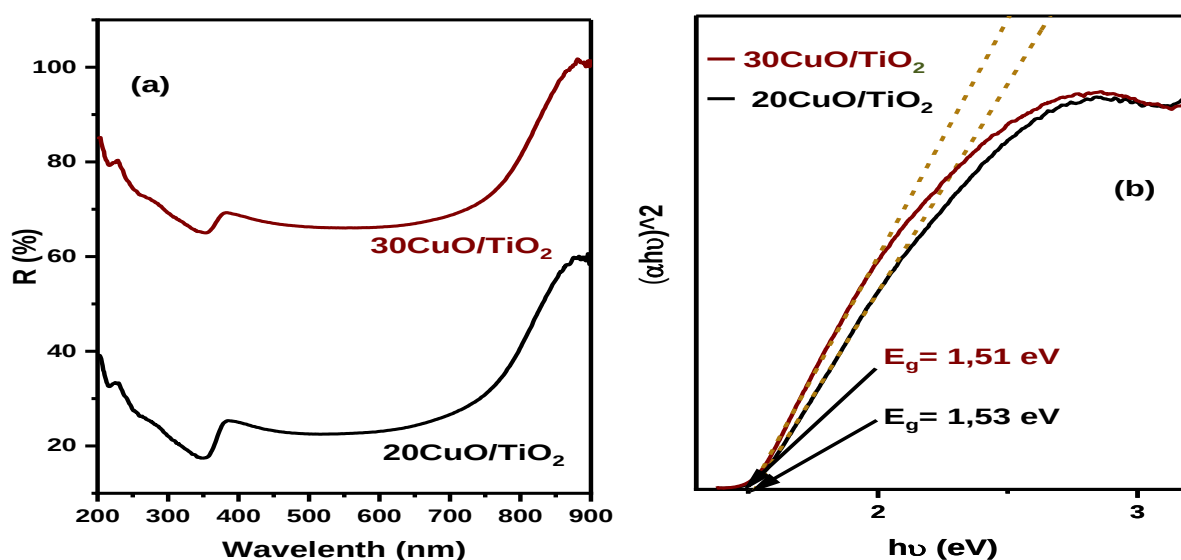


Figure IV.7: a) Spectres UV-Vis, b) Energie de gap optique des catalyseurs 20CuO/TiO₂ et 30CuO/TiO₂.

IV.3 Dégradation photocatalytique du vert de malachite (VM)

IV.3.1 Effet du catalyseur

D'après la littérature le CuO et le TiO₂ sont des catalyseurs prometteurs pour les réactions photocatalytiques [8, [9]. De plus, l'irradiation présente un facteur important pour la photo-excitation des catalyseurs.

Comme le montre la figure IV.8 ((a), (b), (c)), la dégradation du VM est plus rapide en présence qu'en absence des catalyseurs. On remarque que la dégradation photocatalytique maximale est de 97,25% et 91,02% pour des quantités de 0,2 g de 20CuO/TiO₂, 30CuO/TiO₂ respectivement. Le taux de dégradation photocatalytique est augmenté jusque à une quantité

limitée du catalyseur. Plus qu'une masse 0,4g du catalyseur, la dégradation photocatalytique est diminuée. L'augmentation s'explique par l'augmentation du nombre de sites actifs du catalyseur et la formation plus de radicaux actifs (O_2^- et $HO^\bullet$). Cependant, la diminution peut s'expliquer par l'aggrégation des particules du catalyseur provoquant une diminution du nombre de sites actifs en surface ainsi que l'absorption des photons [3] [10].

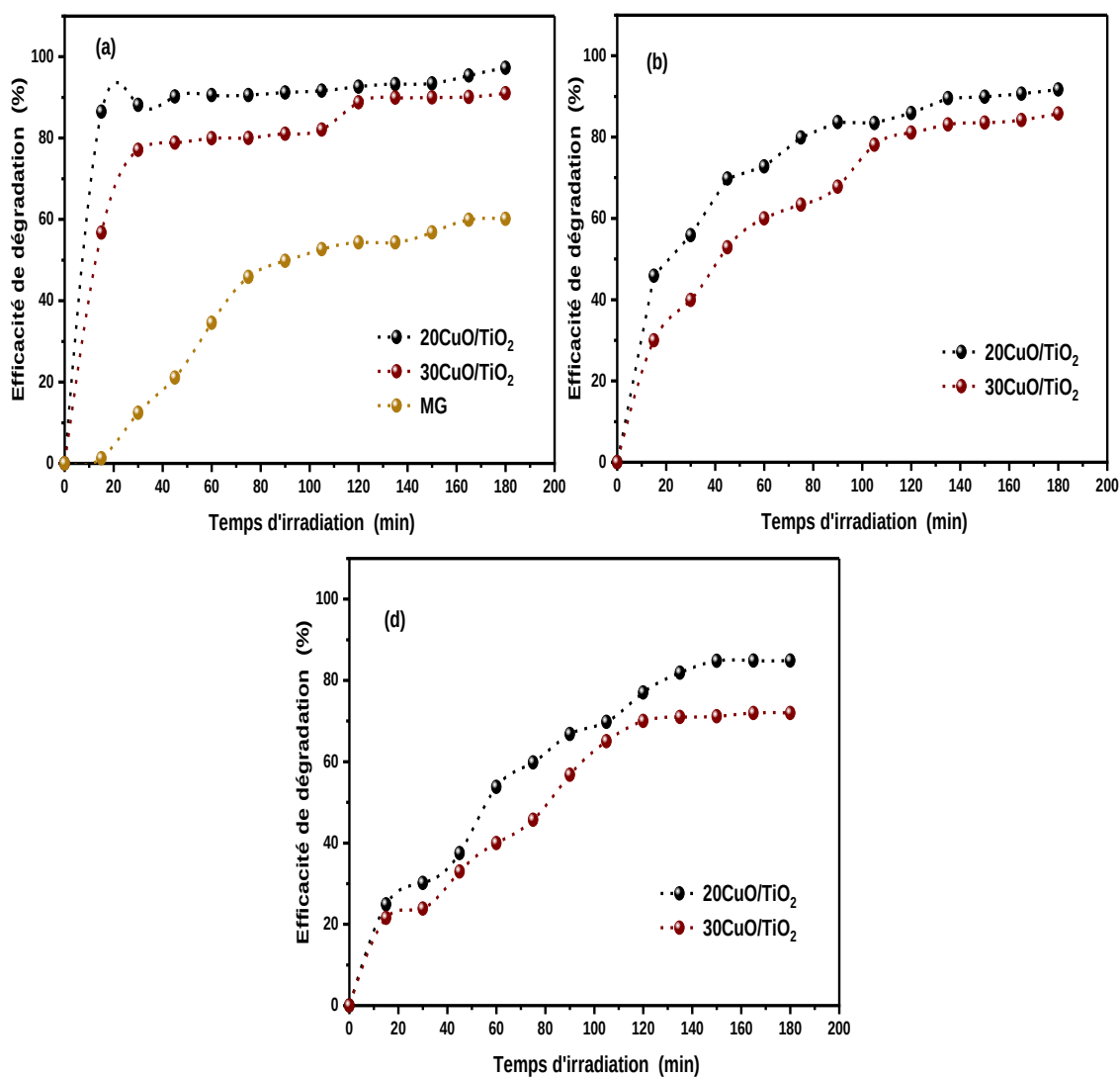


Figure IV.8: Effet du catalyseur, a) m=0,2g ; c) m=0,4g ; d) m=0,6g.

IV.3.2 Effet de concentration initiale du polluant (VM)

L'influence de concentration initiale du polluant sur sa dégradation est illustrée dans la figure IV.9 ((a), (b), (c), (d)). Les résultats obtenus indiquent que le catalyseur 20CuO/TiO₂ donne de meilleurs résultats que le catalyseur 30CuO/TiO₂. En outre, l'efficacité de dégradation du colorant (VM) diminue lors de l'augmentation de concentration initiale, ce qui peut s'expliquer par l'adsorption de molécules du colorant à la surface de photocatalyseur qui masquent les sites actifs ainsi que diminuent le taux de formation des radicaux O₂⁻ et HO[•] [11]. Par conséquent, l'efficacité de la dégradation photocatalytique du VM est liée au taux de formation des radicaux HO[•]. En revanche, à des concentrations élevées, les photons pénétrant dans la solution de colorant pour atteindre la surface du catalyseur et la production de radicaux O₂⁻ et HO[•] sont réduits en raison de leurs absorption par les molécules organiques [12].

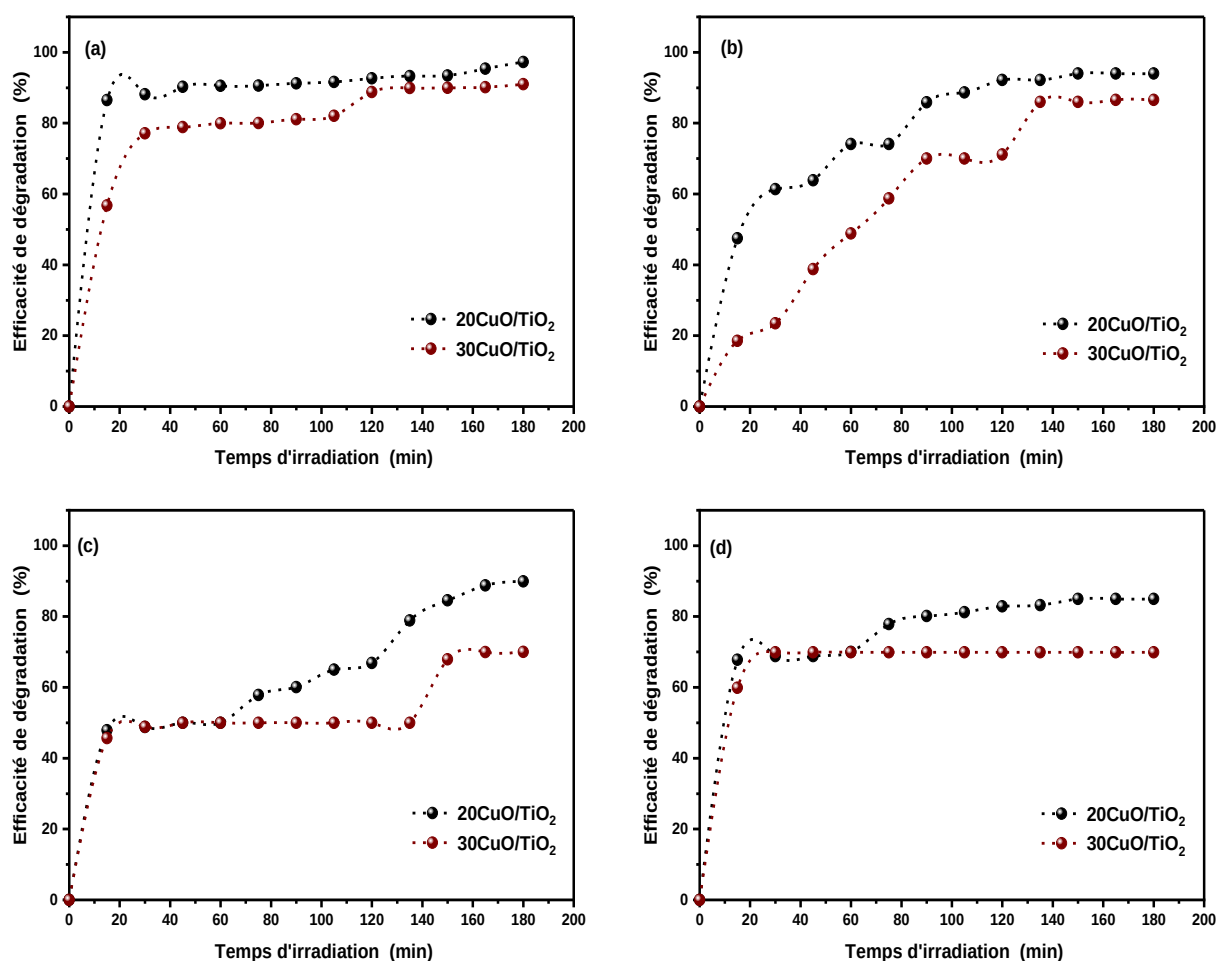


Figure IV.9: Effet de concentration du VM, a) C₀ = 10 ppm, b) C₀ = 20 ppm, c) C₀ = 40 ppm, d) C₀ = 60 ppm.

IV.3.3 Effet du Na_2CO_3

L'effet du carbonate de sodium (Na_2CO_3) sur la dégradation photocatalytique du VM a été étudié pour savoir l'influence de l'agent piègeur CO_3^{2-} . Les résultats obtenus sont présentés dans la figure IV.10 ((a), (b), (c)).

L'augmentation de l'efficacité de dégradation du colorant est liée à l'augmentation de la quantité du Na_2CO_3 . De plus, le carbonate de sodium représente un effet favorable grâce à la propriété de piégeage des ions carbonate qui accélère la dégradation du colorant VM due à la formation photo-activée de radicaux $\text{CO}_3^{\bullet -}/\text{HCO}_3^{\bullet -}$ au cours de la réaction qui permettent une oxydation plus rapide du colorant [13]. Les équations IV.1 et IV.2 indiquent la génération de radicaux carbonate ($\text{CO}_3^{\bullet -}$) en présence de radicaux hydroxyles.

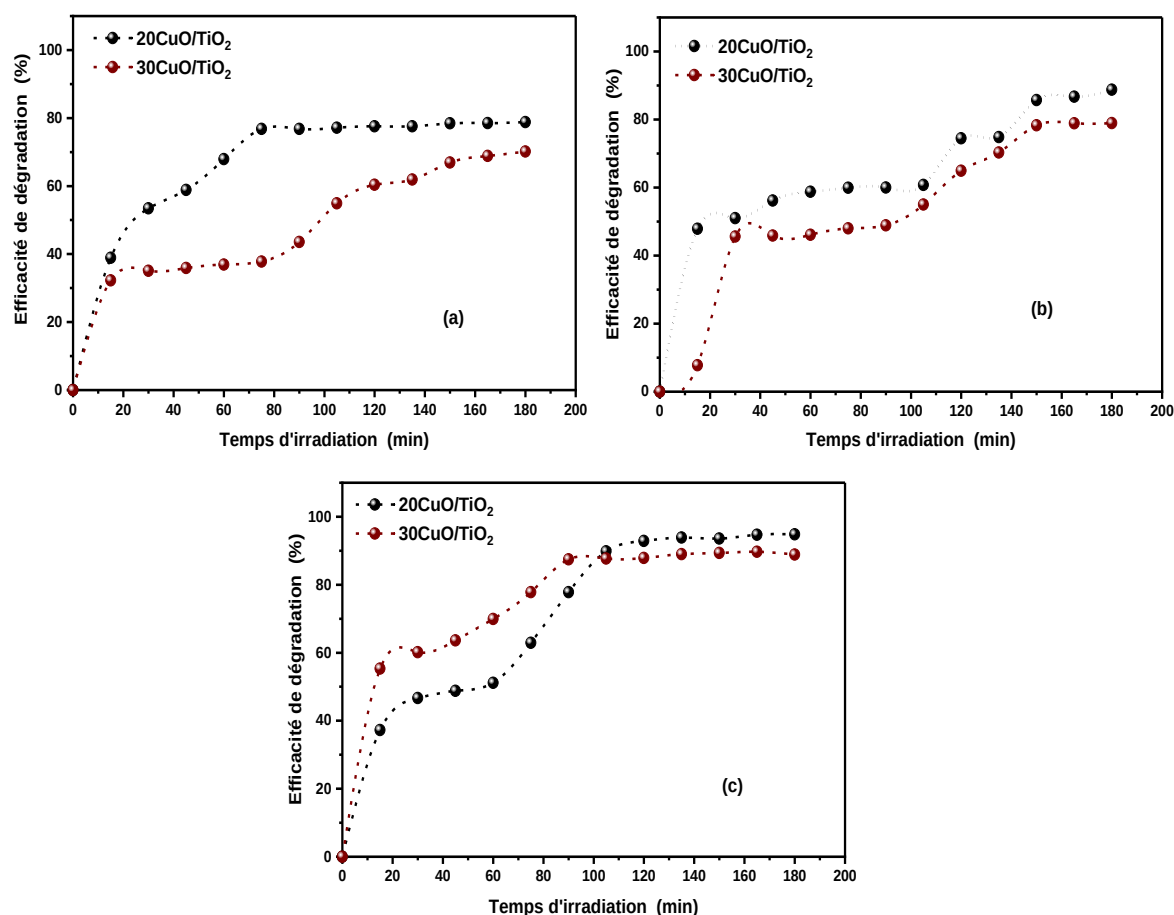


Figure IV.10: Effet du Na_2CO_3 , a) $m=1\text{g}$, b) $m=3\text{g}$, c) $m=5\text{g}$.

IV.4 Mécanisme de dégradation photocatalytique

L'efficacité des catalyseurs $20\text{CuO}/\text{TiO}_2$ et $30\text{CuO}/\text{TiO}_2$ pour la dégradation du colorant VM peut être attribuée à la surface importante de ces matériaux et leurs propriétés physicochimiques. Il est connu que la dégradation photocatalytique des colorants en solution aqueuse nécessite des réactions de photo-excitation, séparation, migration, et d'oxydo-réduction de surface (**la figure IV.11**) [14] [15].

Le TiO_2 est excité par des photons ($h\nu$) avec une énergie équivalente ou supérieure à l'énergie de la bande interdite (E_g), suivie par la formation d'une paire électron-trou à la surface du catalyseur.



Les électrons ($e^-_{(bc)}$) sont piégés sur Cu et réagissent avec O_2 pour se convertir en radical O_2^- . Les molécules d'oxygène absorbées sur la surface du catalyseur ou le O_2 dissous réagissent avec les électrons libres qui se forment sur les sites actifs de la surface du catalyseur lors de l'irradiation solaire pour donner des radicaux superoxydes (O_2^-).



O_2^- réagit avec H_2O ou H^+ pour produire un radical hydroperoxy (HO_2) et un radical hydroxyle ($\text{HO}^\bullet$)



De plus, le H_2O peut réagir avec les trous en surface du catalyseur pour donner des radicaux hydroxyles ($\text{HO}^\bullet$).

Enfin, les molécules organiques (VM) sont oxydées pour produire du CO_2 et H_2O :



D'autre part, les électrons ($e^-_{(bc)}$) piégés sur le CuO et les ions Cu^+ peuvent être réoxydés en Cu^{2+} par O_2 puis le convertir en radical (O_2^-).



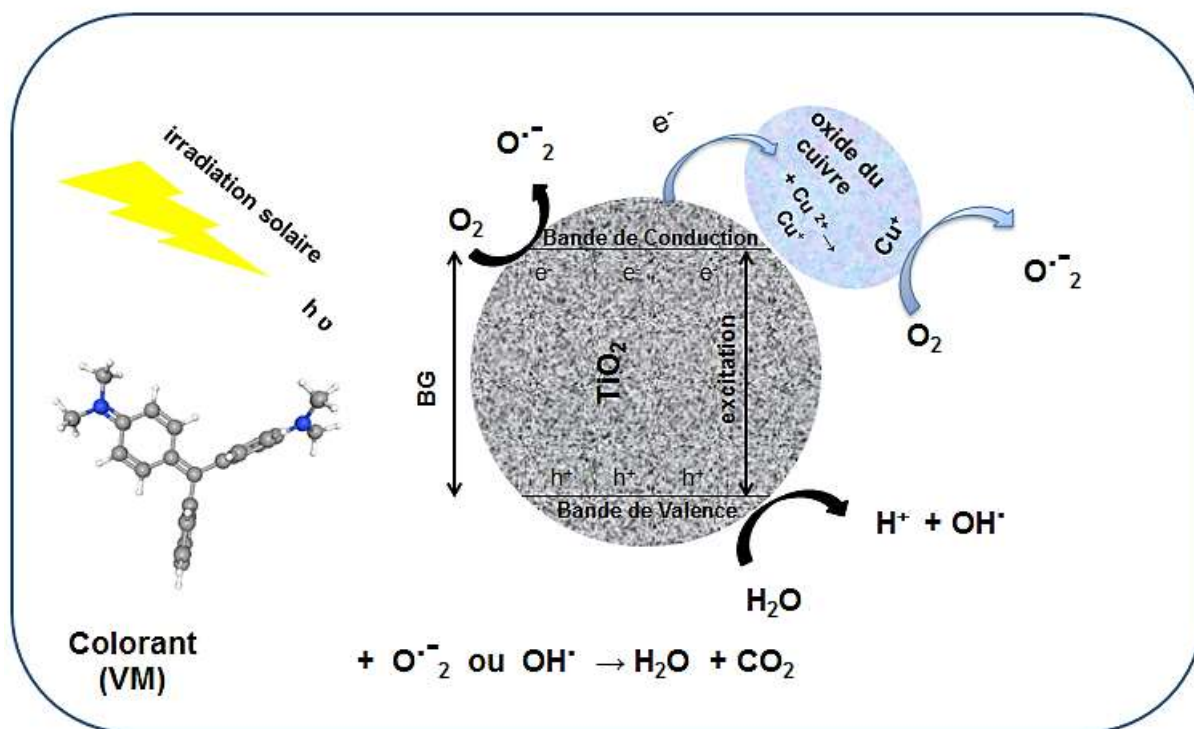


Figure IV.11: Mécanisme de dégradation du VM.

IV.5 Modélisation de la cinétique de dégradation photocatalytique

A partir des résultats expérimentaux de la photodégradation du VM dans le milieu aqueux en présence de 20CuO/TiO₂ et 30CuO/TiO₂, nous avons testé les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre ainsi que le modèle cinétique Langmuir–Hinshelwood. Les résultats de l'étude cinétique sont présentés dans les figures IV.12, IV.13, IV.14 et les tableaux IV.2 et IV.3.

Selon les résultats obtenus, nous avons observés que la dégradation photocatalytique du VM est mieux adaptée avec le modèle cinétique du pseudo-premier ordre pour les concentrations 10, 20 et 40 ppm. Cependant, une bonne corrélation avec le modèle du pseudo-deuxième ordre est observée pour la concentration 60 ppm. Les valeurs des constantes cinétiques (constante de vitesse (k_1)) (0,0188 ; 0,01574 et 0,0095 min⁻¹) en présence de 20CuO/TiO₂ sont supérieures à celles de 30CuO/TiO₂. Les constantes de vitesse du modèle pseudo-premier ordre diminuent avec l'augmentation de la concentration initiale de 10 ppm jusqu'à 40ppm.

A partir du modèle cinétique Langmuir–Hinshelwood (L– H) (**équation IV. 10**), les étapes principales du processus photocatalytique se produisent à la surface du catalyseur. D'autre part, l'adsorption du colorant VM sur les sites actifs du catalyseur est suivie d'une dégradation photochimique [16]. Les paramètres cinétiques L-H en présence de 20CuO/TiO₂ et 30CuO/TiO₂ montrent que les valeurs de constante de vitesse de réaction K_{LH} sont supérieures aux valeurs de constante d'équilibre d'adsorption K_r , cela peut expliquer que la dégradation se produise également dans la solution et que le VM absorbé peut être dégradé immédiatement par le HO[•] produit à la surface du catalyseur [17].

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{c_0 K_r K_{LH}} + \frac{1}{K_{LH}} \quad (\text{IV.10})$$

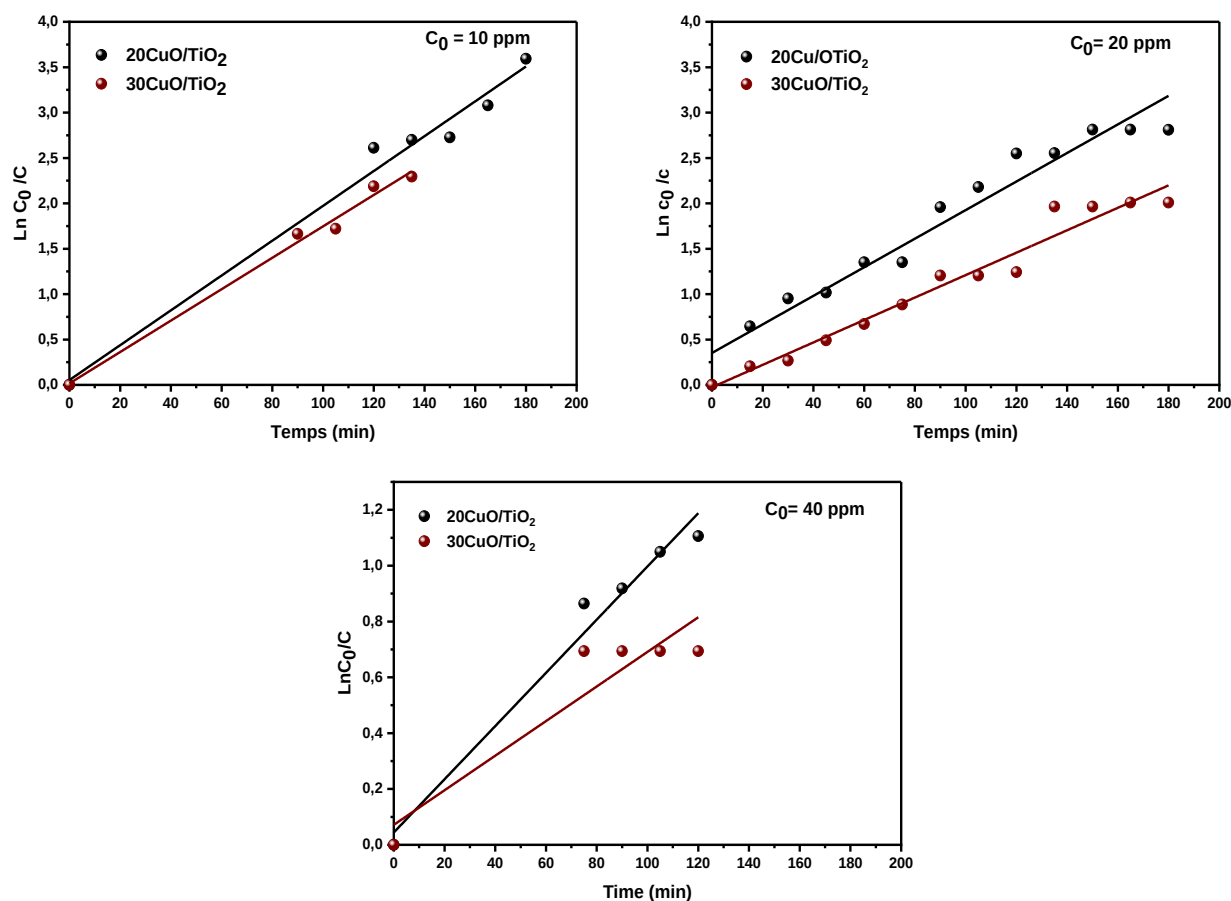


Figure IV.12: Cinétique de dégradation pseudo-premier ordre pour les concentrations 10 ppm, 20 ppm et 40 ppm.

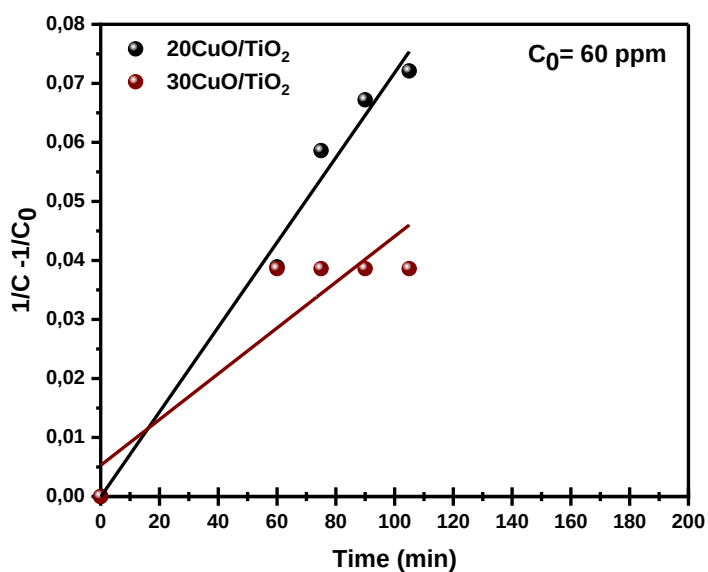


Figure IV.13: Cinétique de dégradation pseudo-deuxième ordre pour la concentration 60 ppm.

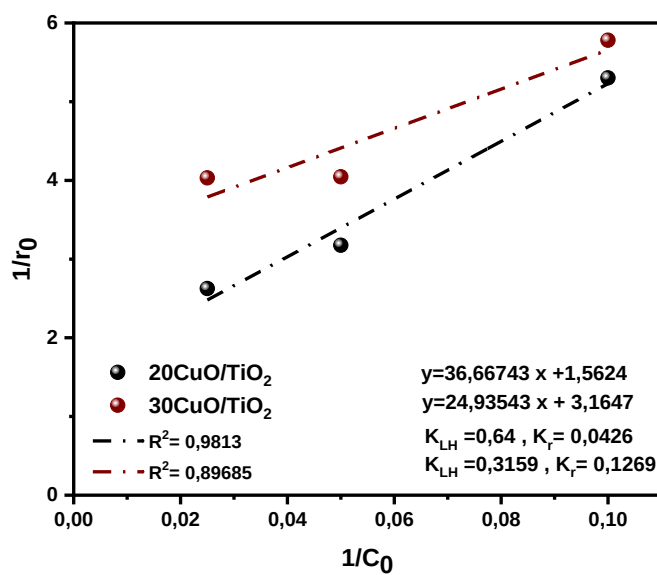


Figure IV.14: Modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood pour les concentrations $C_0 = 10, 20$ et 40 ppm.

Tableau IV.2: Paramètres cinétiques de dégradation du VM en présence du catalyseur20CuO/TiO₂.

	10 ppm		20 ppm		40 ppm		60 ppm	
	pseudo-premier ordre						pseudo-deuxième ordre	
catalyseur	R ²	K ₁	R ²	K ₁	R ²	K ₁	R ²	K ₁
20CuO/TiO ₂	0,982	0,01886	0,951	0,01574	0,975	0,00953	0,983	7,18219E-4

Tableau IV.3: Paramètres cinétiques de dégradation du VM en présence du catalyseur30CuO/TiO₂.

	10 ppm		20 ppm		40 ppm		60 ppm	
	pseudo-premier ordre						pseudo-deuxième ordre	
catalyseur	R ²	K ₁	R ²	K ₁	R ²	K ₁	R ²	K ₁
30CuO/TiO ₂	0,99	0,0173	0,963	0,01236	0,871	0,0062	0,828	3,87763E-4

Références

- [1] M. S. Akhtar et al., « Core-shell structured epoxide functional NiO/SiO₂ nanocomposite particles and photocatalytic decolorization of congo red aqueous solution », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 529, p. 783- 792, sept. 2017, doi: 10.1016/j.colsurfa.2017.06.081.
- [2] L. S. Yoong, F. K. Chong, et B. K. Dutta, « Development of copper-doped TiO₂ photocatalyst for hydrogen production under visible light », *Energy*, vol. 34, n° 10, p. 1652- 1661, oct. 2009, doi: 10.1016/j.energy.2009.07.024.
- [3] C.-D. Dong, C.-W. Chen, C.-M. Kao, et C.-M. Hung, « Synthesis, characterization, and application of CuO-modified TiO₂ electrode exemplified for ammonia electro-oxidation », *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 112, p. 243- 253, nov. 2017, doi: 10.1016/j.psep.2017.05.016.
- [4] I. H. Chowdhury, S. Ghosh, S. Basak, et M. K. Naskar, « Mesoporous CuO-TiO₂ microspheres for efficient catalytic oxidation of CO and photodegradation of methylene blue », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 104, p. 103- 110, mai 2017, doi: 10.1016/j.jpcs.2017.01.010.
- [5] W. Ahmed, M. R. Noor El-Din, A. A. Aboul-Enein, et A. E. Awadallah, « Effect of textural properties of alumina support on the catalytic performance of Ni/Al₂O₃ catalysts for hydrogen production via methane decomposition », *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 25, p. 359- 366, juill. 2015, doi: 10.1016/j.jngse.2015.05.015.
- [6] S. Felix, R. B. P. Chakkravarthy, et A. N. Grace, « Microwave assisted synthesis of copper oxide and its application in electrochemical sensing », *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, vol. 73, p. 012115, févr. 2015, doi: 10.1088/1757-899X/73/1/012115.
- [7] K. G. Rao, C. Ashok, K. V. Rao, V. Rajendar, et C. S. Chakra, « Green Synthesis of TiO₂ Nanoparticles Using Hibiscus Flower Extract ».
- [8] M. Rafique, F. Shafiq, S. S. Ali Gillani, M. Shakil, M. B. Tahir, et I. Sadaf, « Eco-friendly green and biosynthesis of copper oxide nanoparticles using Citrofortunella microcarpa leaves extract for efficient photocatalytic degradation of Rhodamin B dye form textile wastewater », *Optik*, vol. 208, p. 164053, avr. 2020, doi: 10.1016/j.ijleo.2019.164053.
- [9] D. A. Solís-Casados, J. Martínez-Peña, S. Hernández-López, et L. Escobar-Alarcón, « Photocatalytic Degradation of the Malachite Green Dye with Simulated Solar Light ».

- Using TiO₂ Modified with Sn and Eu », *Top Catal*, vol. 63, n° 5- 6, p. 564- 574, août 2020, doi: 10.1007/s11244-020-01240-z.
- [10] M. H. Abdellah, S. A. Nosier, A. H. El-Shazly, et A. A. Mubarak, « Photocatalytic decolorization of methylene blue using TiO₂/UV system enhanced by air sparging », *Alexandria Engineering Journal*, vol. 57, n° 4, p. 3727- 3735, déc. 2018, doi: 10.1016/j.aej.2018.07.018.
- [11] A. Ajmal et al., « Photocatalytic degradation of textile dyes on Cu₂O-CuO/TiO₂ anatase powders », *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 4, n° 2, p. 2138- 2146, juin 2016, doi: 10.1016/j.jece.2016.03.041.
- [12] Y. Ma, M. Ni, et S. Li, « Optimization of Malachite Green Removal from Water by TiO₂ Nanoparticles under UV Irradiation », *Nanomaterials*, vol. 8, n° 6, p. 428, juin 2018, doi: 10.3390/nano8060428.
- [13] H. Bel Hadjltaief, M. Ben Zina, M. E. Galvez, et P. Da Costa, « Photocatalytic degradation of methyl green dye in aqueous solution over natural clay-supported ZnO–TiO₂ catalysts », *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 315, p. 25- 33, janv. 2016, doi: 10.1016/j.jphotochem.2015.09.008.
- [14] H. Bel Hadjltaief, A. Omri, M. Ben Zina, P. Da Costa, et M. E. Galvez, « Titanium Dioxide Supported on Different Porous Materials as Photocatalyst for the Degradation of Methyl Green in Wastewaters », *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2015, p. 1- 10, 2015, doi: 10.1155/2015/759853.
- [15] H. A. Kiwaan, T. M. Atwee, E. A. Azab, et A. A. El-Bindary, « Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide », *Journal of Molecular Structure*, vol. 1200, p. 127115, janv. 2020, doi: 10.1016/j.molstruc.2019.127115.
- [16] H. Zangeneh, M. Farhadian, et A. A. Zinatizadeh, « N (Urea) and C N (L-Asparagine) doped TiO₂-CuO nanocomposites: Fabrication, characterization and photodegradation of direct red 16 », *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 8, n° 1, p. 103639, févr. 2020, doi: 10.1016/j.jece.2019.103639.
- [17] L. F. Pelawi, S. Slamet, et T. Elysabeth, « Combination of electrocoagulation and photocatalysis for hydrogen production and decolorization of tartrazine dyes using CuO-TiO₂ nanotubes photocatalysts », présenté à International Energy Conference Astechnova 2019, Yogyakarta, Indonesia, 2020, p. 040001. doi: 10.1063/5.0000953.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail porte sur la synthèse et caractérisation des catalyseurs en même temps que la mesure de leurs activités catalytiques. L'étude est divisée en deux volets.

Le premier volet concerne la préparation du catalyseur magnétique NaOH/CoFe₂O₄ afin de développer une application dans la production du biodiesel à partir de l'huile de cuisson usagée via la réaction de trans-estérification. A l'aide de plusieurs techniques (DRX, FTIR, RAMAN, MEB/EDX, BET, VSM, TPD NH₃/CO₂) nous avons étudié les propriétés structurales et texturales du catalyseur. Les résultats obtenus ont montré que :

- Le catalyseur est formé d'une seule phase cristalline CoFe₂O₄;
- Le catalyseur est constituée de groupes de particules de formes et de tailles différentes avec une taille moyenne des nanoparticules de 20,32 nm ;
- L'aimantation à saturation (Ms) du catalyseur est de 52,88 emu/g ;
- La surface spécifique et le volume poreux des nanoparticules NaOH/CoFe₂O₄ sont de 9,7249 m².g⁻¹ et 0,111996 cm³.g⁻¹ respectivement ;
- l'analyse TPD-CO₂ et TPD-NH₃ indique la basicité du catalyseur ce qui accorde sa candidature pour la production du biodiesel ;

D'autre part, l'étude de l'influence des paramètres, temps de réaction, masse du catalyseur, rapport molaire méthanol/huile et température sur l'activité catalytique du catalyseur montre un rendement en biodiesel de 98,7 % aux conditions optimales, 3% n poids masse du catalyseur, 15:1 méthanol/huile, température 65°C pendant 60 minutes. L'étude cinétique a montré que la réaction de trans-estérification l'huile de cuisson usagée suit un modèle de pseudo-premier ordre. De plus, l'étude thermodynamique a révélé que la réaction de trans-estérification est de nature exothermique, non spontanée et endergonique. L'étude théorique montre que la réaction de trans-estérification présente une énergie de réaction de – 45,44 kcal/mol associée à une barrière d'activation de 72,74 kcal/mol.

Le deuxième volet concerne la préparation du catalyseur supporté CuO/TiO₂ avec deux pourcentages massiques en oxyde du cuivre 20% et 30%, dans le but de développer une application de dégradation photocatalytique du colorant vert de malachite.

Les résultats des analyses physico-chimiques (pHpzc, DRX, FTIR, RAMAN, MEB/EDX, BET et UV-Visible du solide) montrent que :

- Les valeurs du point de charge nul des catalyseurs 20CuO/TiO₂ et 30CuO/TiO₂ sont 8 et 8,1 respectivement.

Conclusion générale

- Les catalyseurs sont formés de deux phases cristallines, TiO_2 anatase et CuO monoclinique ;
- L'analyse MEB/EDX indique la distribution de CuO sur la surface de support TiO_2 ;
- La surface spécifique et le volume poreux des catalyseurs $20\text{CuO}/\text{TiO}_2$ et $30\text{CuO}/\text{TiO}_2$ sont de 4,4184; 3,7860 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ et 0,014385; 0,014130 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ respectivement ;
- L'énergie de gap (E_g) des catalyseurs est de 1,53 et 1,51 eV pour $20\text{CuO}/\text{TiO}_2$ et $30\text{CuO}/\text{TiO}_2$ respectivement.

De plus, les résultats expérimentaux ont montrés une activité photocatalytique plus élevée du $20\text{CuO}/\text{TiO}_2$ par rapport au catalyseur $30\text{CuO}/\text{TiO}_2$. Alors que, l'efficacité de dégradation photocatalytique du colorant VM atteinte 98,90 % pour un dosage du 0,2 g/ 250 ml (catalyseur/solution du colorant). Le taux de dégradation diminue avec l'augmentation de concentration initiale du colorant. Cependant, la dégradation photocatalytique du VM est proportionnelle à la quantité de Na_2CO_3 ajoutée. En outre, La cinétique de dégradation du VM suit le modèle pseudo premier ordre pour les concentrations 10, 20 et 40 ppm et le modèle pseudo second ordre pour la concentration 60 ppm.