



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université 20 août 1955-SKIKDA

Faculté de Technologie

Département de Pétrochimie

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Filière: Industries Pétrochimiques

Spécialité: Génie Pétrochimique

Thème :

**Élaboration d'un catalyseur Co/P-SiO_2 pour la réduction de
l'acidité d'une huile végétale usagée par estérification**

Réalisé par:

- BEGHACHI Ayoub
- BAGHIL Fadi

Encadré par:

Dr. MECHATI Fedia

Année Universitaire 2025/2026

Remerciements

Avant tout, nous remercions Allah Tout-Puissant de nous avoir accordé la santé, la force, la patience et la volonté nécessaires pour mener à bien ce travail.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à notre encadrant, **Dr. MECHATI Fedia**,

Nous exprimons notre sincère gratitude à **Mr. LEHTIHET Amir** pour son aide, ses conseils avisés et sa disponibilité. Qu'il trouve ici l'expression de nos vifs remerciements pour sa contribution à la réalisation de ce travail.

Pour sa disponibilité, son suivi rigoureux, ses précieux conseils, ses orientations scientifiques et l'intérêt qu'il/elle a porté à ce travail tout au long de sa réalisation.

Nous adressons également nos sincères remerciements à **Mme Slama Hamida**, la responsable du Laboratoire 2 du Département de Pétrochimie de l'Université 20 Août 1955 de Skikda, au sein duquel a été réalisée la partie expérimentale de ce travail. Nous la remercions pour son aide technique, sa disponibilité, ses conseils ainsi que pour son accompagnement tout au long des manipulations expérimentales. Nous exprimons également notre gratitude à l'ensemble du personnel du laboratoire pour les moyens matériels mis à notre disposition et pour les conditions de travail qui ont contribué à la réalisation de cette étude.

Nous exprimons également notre profonde gratitude à **Dr. SAADI Chahrazed** pour ses conseils, ses encouragements, sa disponibilité et l'intérêt qu'elle a porté à notre travail.

Nous adressons nos sincères remerciements aux membres du jury qui nous font l'honneur d'examiner et d'évaluer ce mémoire.

Nous remercions vivement l'ensemble des enseignants du Département de Pétrochimie pour la qualité de la formation qu'ils nous ont dispensée tout au long de notre parcours universitaire.

Enfin, nous exprimons notre reconnaissance à toutes les personnes qui ont contribué, directement ou indirectement, à l'aboutissement de ce travail.

À tous, nous adressons nos plus sincères remerciements.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail:

À ma très chère mère, Fadila

Pour son amour, sa tendresse, son soutien constant, ses sacrifices et ses encouragements qui m'ont accompagné tout au long de mon parcours. Qu'elle trouve dans ce travail l'expression de ma profonde gratitude et de mon immense affection.

À mon très cher père, Haroun

Pour ses conseils, son soutien indéfectible, sa confiance et tous les efforts qu'il a consentis pour ma réussite.

À mon cher frère, Ammar

Pour son soutien, son affection et ses encouragements.

À ma chère sœur, Meriem

Pour son affection, sa présence et son soutien tout au long de mes études.

À mon cher binôme, Fadi

En témoignage des efforts que nous avons partagés tout au long de ce travail, pour sa collaboration, son sérieux et son esprit d'équipe.

À mes chers amis, Djalil, Amine, Ali et Nedjmeddine

Pour leur amitié sincère, leur soutien et les agréables moments partagés durant mon parcours universitaire.

À toutes les personnes qui m'ont soutenu, conseillé et encouragé de près ou de loin dans la réalisation de ce mémoire.

Je leur exprime ma sincère reconnaissance et ma profonde gratitude.

AYOUB

Dédicace

Je dédie ce modeste travail:

À ma très chère mère, Hassina

Pour son amour, sa tendresse, son soutien constant, ses sacrifices et ses encouragements qui m'ont accompagné tout au long de mon parcours. Qu'elle trouve dans ce travail l'expression de ma profonde gratitude et de mon immense affection.

À mon très cher père, Djamal

Pour ses conseils, son soutien indéfectible, sa confiance et tous les efforts qu'il a consentis pour ma réussite.

À mes chers frères, Aymen et Louai

Pour leur soutien, leur affection et leurs encouragements.

À ma chère sœur, Iman

Pour son affection, sa présence et son soutien tout au long de mes études.

À mon cher binôme, Ayoub

En témoignage des efforts que nous avons partagés tout au long de ce travail, pour sa collaboration, son sérieux et son esprit d'équipe.

À mes chers amis, Adam, Raouf, Hakim, Ali et Nedjmeddine

Pour leur amitié sincère, leur soutien et les agréables moments partagés durant mon parcours universitaire.

À toutes les personnes qui m'ont soutenu, conseillé et encouragé de près ou de loin dans la réalisation de ce mémoire.

Je leur exprime ma sincère reconnaissance et ma profonde gratitude.

FADI

Résumé

Ce travail porte sur la préparation d'un catalyseur phosphaté supporté à base de cobalt (Co/P-SiO₂) et son application dans la réaction d'estérification d'une huile de friture usagée en vue de sa valorisation pour la production de biodiesel. Le support phosphaté P/SiO₂ a été préparé par imprégnation de la silice avec de l'acide phosphorique, puis imprégné par une solution de nitrate de cobalt afin d'obtenir le catalyseur Co/P-SiO₂. Les matériaux synthétisés ont été soumis à différentes températures de calcination (400, 500 et 600 °C). Le support de silice a été caractérisé par la détermination du pH, de la densité apparente, de la teneur en humidité et de la teneur en cendres. Les matériaux P/SiO₂ et Co/P-SiO₂ ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). L'activité catalytique a été évaluée à travers l'évolution de l'indice d'acidité de l'huile avant et après réaction. Les résultats montrent que le catalyseur calciné à 500 °C présente la meilleure performance avec un taux de réduction de l'acidité de 85,8 %, contre 76,8 % et 75,8 % pour les catalyseurs calcinés respectivement à 400 et 600 °C. Le support phosphaté non métallisé a présenté une activité plus faible avec un taux de réduction de 26,7 %. Ces résultats montrent l'influence importante de la température de calcination sur les performances catalytiques et confirment l'intérêt du système Co/P-SiO₂ pour la valorisation des huiles de friture usagées par estérification.

Mots-clés : Co/P-SiO₂, P/SiO₂, catalyse hétérogène, estérification, huile de friture usagée, biodiesel, température de calcination, FTIR.

Abstract

This work focuses on the preparation of a cobalt-based phosphate supported catalyst (Co/P–SiO₂) and its application in the esterification reaction of waste cooking oil for biodiesel production. The phosphate support (P/SiO₂) was prepared by impregnating silica with phosphoric acid, followed by impregnation with a cobalt nitrate solution to obtain the Co/P–SiO₂ catalyst. The synthesized materials were calcined at different temperatures (400, 500 and 600 °C). The silica support was characterized through pH measurement, apparent density, moisture content and ash content determination. The P/SiO₂ and Co/P–SiO₂ materials were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The catalytic activity was evaluated through the evolution of the acid value before and after the esterification reaction. The results showed that the catalyst calcined at 500 °C exhibited the highest catalytic performance, achieving an acid reduction rate of 85.8 %, compared with 76.8 % and 75.8 % for the catalysts calcined at 400 °C and 600 °C, respectively. The non-metallic phosphate support showed a lower activity with an acid reduction rate of 26.7 %. These results highlight the significant influence of calcination temperature on catalytic performance and confirm the potential of the Co/P–SiO₂ system for the valorization of waste cooking oils through esterification.

Keywords: Co/P–SiO₂, P/SiO₂, heterogeneous catalysis, esterification, waste cooking oil, biodiesel, calcination temperature, FTIR.

الملخص

يتناول هذا العمل تحضير محفز فوسفاتي مدعم بالكوبالت من نوع (Co/P-SiO₂) وتطبيقه في تفاعل الأسترة لزيت القلي المستعمل بهدف تثمينه في إنتاج الوقود الحيوي (الديزل الحيوي). تم تحضير الدعامة الفوسفاتية (P/SiO₂) بطريقة التشريب باستعمال حمض الفوسفوريك، ثم تشريبها بمحلول نترات الكوبالت للحصول على المحفز. Co/P-SiO₂ خضعت المواد المحضرة لعمليات تكليس عند درجات حرارة مختلفة (400 و 500 و 600 °م). كما تم توصيف دعامة السيليكا من خلال قياس الرقم الهيدروجيني والكثافة الظاهرية ومحتوى الرطوبة ونسبة الرماد. أما المواد P/SiO₂ و Co/P-SiO₂ فقد تم توصيفها بواسطة تقنية مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR). تم تقييم النشاط التحفيزي للمحفزات من خلال متابعة تطور دليل الحموضة للزيت قبل وبعد التفاعل. أظهرت النتائج أن المحفز المكلس عند 500 °م حقق أفضل أداء تحفيزي بنسبة خفض للحموضة بلغت 85.8 % ، مقارنة بـ 76.8 % و 75.8 % للمحفزين المكلسين عند 400 °م و 600 °م على التوالي. في المقابل، أظهر الدعم الفوسفاتي غير المحمل بالكوبالت نشاطاً أقل بنسبة خفض بلغت 26.7 % فقط. تؤكد هذه النتائج التأثير الكبير لدرجة حرارة التكليس على الأداء التحفيزي للمحفز، كما تبرز فعالية نظام Co/P-SiO₂ في تثمين زيوت القلي المستعملة من خلال تفاعل الأسترة.

الكلمات المفتاحية: P/SiO₂، Co/P-SiO₂، التحفيز غير المتجانس، الأسترة، زيت القلي المستعمل، الديزل الحيوي، درجة حرارة التكليس، FTIR.

Liste des abréviations

Abréviation	Signification
BET	Méthode de Brunauer-Emmett-Teller (mesure de la surface spécifique)
DRX	Diffraction des rayons X
FAEE	Esters éthyliques d'acides gras (Fatty Acid Ethyl Esters)
FAME	Esters méthyliques d'acides gras (Fatty Acid Methyl Esters)
FFA	Acides gras libres (Free Fatty Acids)
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
IA	Indice d'acidité
MEB	Microscopie électronique à balayage
pH	Potentiel hydrogène
CH₃OH	Méthanol
Co(NO₃)₂·6H₂O	Nitrate de cobalt hexahydraté
Co/P–SiO₂	Catalyseur au cobalt supporté sur silice phosphatée
H₃PO₄	Acide phosphorique
KOH	Hydroxyde de potassium (potasse)
NaOH	Hydroxyde de sodium (soude)
P/SiO₂	Support de silice phosphatée
SiO₂	Silice (dioxyde de silicium)

Liste des figures

Désignation	Page
Figure II.1 : Profil énergétique d'une réaction non catalysée et d'une réaction catalysée	24
Figure II.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 du produit P lié au catalyseur, (4) P se détache du catalyseur	29
Figure III.1 : Vue de la poudre fine et homogène de gel de silice activé après séchage et broyage, prête pour les analyses physico-chimiques	51
Figure III.2 : Appareil FTIR utilisé pour la caractérisation infrarouge du support et du catalyseur préparé	52
Figure III.3 : Essais de mesure du pH du support de silice SiO_2 réalisés à deux reprises à l'aide d'un pH-mètre	54
Figure III.4 : Pesée de l'éprouvette graduée vide utilisée pour la détermination de la densité apparente ($P_0 = 36,645$ g)	56
Figure III.5 : Pesée de l'éprouvette graduée remplie de poudre du support ($P_1 = 77,645$ g)	56
Figure III.6 : Pesée de l'échantillon du support avant calcination ($P_3 = 85,613$ g)	57
Figure III.7 : Pesée du résidu obtenu après calcination de l'échantillon ($P_2 = 74,074$ g)	57
Figure III.8 : Étapes de préparation du catalyseur supporté P/ SiO_2 par la méthode d'imprégnation	59
Figure III.9 : Solution homogène de nitrate de cobalt obtenue après dissolution de 17,3 g de $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ dans 30 mL d'eau distillée sous agitation magnétique pendant 10 minutes	63
Figure III.10 : Imprégnation du support phosphaté P/ SiO_2 par la solution de nitrate de cobalt à l'aide d'une pipette graduée sous agitation magnétique continue pendant 30 minutes	64
Figure III.11 : Four à moufle utilisé pour la calcination des catalyseurs Co/P- SiO_2	66
Figure III.12 : Schéma des étapes de préparation du catalyseur Co/P- SiO_2 par imprégnation humide et calcination	67
Figure III.13 : Montage expérimental utilisé pour la réaction d'estérification de l'huile de friture usagée	71
Figure III.14 : Vue générale du dispositif de décantation constitué d'une ampoule à décanter de 250 mL montée sur support et contenant le mélange réactionnel après estérification	72

Désignation	Page
Figure III.15 : Observation de la séparation des phases dans l'ampoule à décanter : phase supérieure jaune dorée correspondant à l'huile estérifiée et phase inférieure sombre contenant principalement le méthanol résiduel, l'eau formée, les impuretés et des traces de catalyseur	72
Figure III.16 : Huile estérifiée obtenue après réaction en présence du catalyseur Co/P–SiO ₂ calciné à 400 °C	73
Figure III.17 : Huile estérifiée obtenue après réaction en présence du catalyseur Co/P–SiO ₂ calciné à 500 °C	73
Figure III.18 : Représentation schématique du procédé d'estérification de l'huile usagée utilisant le catalyseur Co/P–SiO ₂	74
Figure IV.1 : Diagramme de préparation du support phosphaté P/SiO ₂ par imprégnation à l'acide phosphorique	78
Figure IV.2 : Spectre FTIR du support phosphaté P/SiO ₂ préparé par imprégnation à l'acide phosphorique	79
Figure IV.3 : Diagramme de préparation des catalyseurs Co/P–SiO ₂ par imprégnation du support phosphaté et calcination à différentes températures	80
Figure IV.4 : Spectre FTIR du catalyseur Co/P–SiO ₂ calciné à 500 °C	82
Figure IV.5 : Diagramme de la réaction d'estérification de l'huile usagée catalysée par Co/P–SiO ₂	84
Figure IV.6 : Comparaison des indices d'acidité avant et après réaction d'estérification pour les différents catalyseurs étudiés	86
Figure IV.7 : Taux de réduction de l'acidité obtenus avec les différents catalyseurs Co/P–SiO ₂ et le support phosphaté P/SiO ₂	89

Liste des tableaux

Désignation	Page
Tableau II.1 : Comparaison entre la catalyse homogène et la catalyse hétérogène	26
Tableau III.1 : Équipements et matériels de laboratoire utilisés pour la préparation du support phosphaté P/SiO ₂	48
Tableau III.2 : Réactifs et produits chimiques utilisés pour la préparation du support phosphaté P/SiO ₂	49
Tableau III.3 : Nomenclature des matériaux préparés	60
Tableau III.4 : Équipements et matériels de laboratoire utilisés pour la préparation du catalyseur Co/P–SiO ₂	61
Tableau III.5 : Réactifs et produits chimiques utilisés pour la préparation du catalyseur Co/P–SiO ₂	62
Tableau III.6 : Conditions opératoires appliquées lors de la calcination des trois fractions du catalyseur Co/P–SiO ₂	65
Tableau III.7 : Équipements et matériels de laboratoire utilisés pour la réaction d'estérification de l'huile usagée	68
Tableau III.8 : Réactifs et produits chimiques utilisés pour la réaction d'estérification de l'huile usagée	69
Tableau IV.1 : Résultats des caractérisations physico-chimiques du support SiO ₂	76
Tableau IV.2 : Quantités utilisées pour la préparation du support phosphaté P/SiO ₂	77
Tableau IV.3 : Quantités utilisées pour la préparation du catalyseur Co/P–SiO ₂	80
Tableau IV.4 : Conditions opératoires de la réaction d'estérification	84
Tableau IV.5 : Indices d'acidité avant et après réaction d'estérification	85
Tableau IV.6 : Taux de réduction de l'acidité pour les différents catalyseurs	87

Sommaire

Introduction générale	1
CHAPITRE I	4
Introduction	4
I.1. Généralités sur les huiles	4
I.1.1. Définition et origine	4
a. Huiles végétales	5
b. Huiles animales.....	5
c. Huiles minérales	6
I.1.2. Composition chimique des huiles	6
I.1.3. Classification des huiles	8
I.1.4. Propriétés physico-chimiques	8
I.2. Les huiles usagées	9
I.2.1. Définition et sources.....	9
I.2.2. Modifications des huiles lors de l'utilisation	10
I.2.3. Impact environnemental	11
I.2.4. Intérêt des huiles usagées comme matière première	11
I.3. Prétraitement des huiles usagées	12
I.3.1. Filtration	12
I.3.2. Décantation.....	12
I.3.3. Déshydratation	13
I.3.4. Désacidification.....	13
I.4. Réaction d'estérification	13
I.4.1. Définition	13
I.4.2. Types d'estérification	14
I.4.3. Mécanisme réactionnel.....	14
I.4.4. Aspects thermodynamiques et cinétiques	15
I.4.5. Paramètres opératoires	15
I.5. Catalyseurs utilisés en estérification	16
I.5.1. Catalyseurs homogènes	16
I.5.1. Catalyseurs hétérogènes	16
I.5.3. Intérêt des catalyseurs hétérogènes et choix du système Co/P-SiO ₂	17
I.6. Application de l'estérification à la valorisation des huiles usagées	18
I.6.1. Réduction des acides gras libres.....	18
I.6.2. Importance de l'estérification dans la valorisation chimique.....	19
I.6.3. Relation avec notre étude expérimentale.....	20
Conclusion	20
CHAPITRE II	22
Introduction	22
I.1. Généralités sur la catalyse	22
I.1.1. Définition de la catalyse	22

II.1.2. Le catalyseur	23
I.2. Types de catalyse	24
I.2.1. Catalyse homogène	24
I.2.2. Catalyse hétérogène.....	25
I.2.3. Catalyse enzymatique.....	25
I.2.4. Comparaison entre catalyse homogène et catalyse hétérogène.....	25
I.3. Catalyse hétérogène : principes, adsorption et mécanismes réactionnels.....	27
II.3.1 Principe général	27
II.3.2. Étapes d'une réaction catalytique hétérogène.....	28
II.3.3. Adsorption.....	29
a. Physisorption	30
b. Chimisorption	30
II.3.4. Modèles cinétiques.....	31
II.4. Catalyseurs hétérogènes supportés	31
II.4.1. Définition	31
II.4.2. Constituants d'un catalyseur supporté	32
II.4.3. Les avantages des catalyseurs supportés.....	32
II.5. Le support catalytique : la silice (SiO₂)	33
II.5.1. Généralités sur la silice	33
II.5.2. Propriétés physico-chimiques	34
II.5.3. Chimie de surface de la silice	35
II.5.4. Intérêt de la silice comme support catalytique.....	36
II.6. La phase active : le cobalt (Co)	36
II.6.1. Propriétés générales du cobalt	36
II.6.2. Domaines d'applications du cobalt en catalyse	37
II.6.3. Avantages et inconvénients du cobalt.....	37
II.7. Rôle du phosphore dans le système catalytique Co/P-SiO₂.....	38
II.7.1. Le phosphore comme agent modificateur de surface.....	38
II.7.2. Effet du phosphore sur l'acidité et la stabilité du catalyseur	39
II.7.3. Influence du phosphore sur la stabilité et la dispersion du cobalt	40
I.1. Préparation des catalyseurs supportés.....	40
I.1.1. Méthode d'imprégnation	40
a. Imprégnation à humidité naissante	41
b. Imprégnation en excès	41
I.1.2. Co-précipitation.....	41
I.1.3. Échange ionique	42
I.1.4. Méthode sol-gel.....	42
I.8.5. Choix de la méthode utilisée dans ce travail	43
I.9. Activation des catalyseurs	43
I.9.1. Séchage.....	43
II.9.2. Calcination	44
II.9.3. Réduction	44

II.10. Catalyse hétérogène appliquée à l'estérification	45
Conclusion	46
CHAPITRE III	47
Introduction	47
III.1. Préparation du support phosphaté P/SiO₂	47
III.1.1. Rinçage à l'eau distillée	49
III.1.2. Traitement au méthanol	50
III.1.3. Séchage en étuve	50
III.1.4. Broyage	50
III.1.5. Caractérisation du support et des catalyseurs préparés	51
III.1.5.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	51
III.1.5.2. Caractérisation physico-chimique	52
Détermination du pH	53
a. Mode opératoire	53
Détermination de la teneur en humidité	54
a. Mode opératoire	54
Détermination de la densité apparente	55
a. Mode opératoire	55
Détermination de la teneur en cendre	56
a. Mode opératoire	56
III.1.6. Imprégnation à l'acide phosphorique	57
III.1.7. Calcination	58
III.2. Préparation du catalyseur Co/P-SiO₂	59
III.2.1. Dissolution du cobalt dans l'eau distillée	62
III.2.2. Imprégnation du support P/SiO ₂	63
III.2.3. Séchage à l'étuve	64
III.2.4. Division en trois portions égales	64
III.2.5. Calcination à différentes températures	65
III.3. Estérification de l'huile usagée	67
III.3.1. Prétraitement de l'huile usagée	69
III.3.2. Réaction d'estérification sous reflux	70
III.3.3. Décantation et récupération du produit	71
Conclusion	74
CHAPITRE IV	76
Introduction	76
IV.1. Analyse physico-chimique du support SiO₂ avant phosphatation	76
IV.2. Préparation du support phosphaté P/SiO₂	77
IV.2.1. Caractérisation FTIR du support phosphaté P/SiO ₂	78
IV.3. Préparation du catalyseur Co/P-SiO₂	80
IV.3.1. Caractérisation FTIR du catalyseur Co/P-SiO ₂	81
IV.3.2. Comparaison des spectres FTIR du support P-SiO ₂ et du catalyseur Co/P-SiO ₂	83
IV.4. Réaction d'estérification de l'huile usagée	83

IV.4.1. Détermination de l'indice d'acidité	85
IV.4.2. Calcul du taux de réduction de l'acidité	87
IV.4.3. Comparaison des performances catalytiques avec le support P–SiO ₂ sans métal	88
Conclusion	89
Conclusion générale.....	91
Références bibliographiques.....	93

INTRODUCTION
GÉNÉRALE

Introduction générale

Face à l'augmentation continue de la demande énergétique mondiale et aux préoccupations environnementales liées à l'utilisation intensive des combustibles fossiles, le développement de sources d'énergie renouvelables est devenu une nécessité incontournable. Les réserves limitées de pétrole ainsi que les émissions importantes de gaz à effet de serre issues de leur combustion ont conduit les chercheurs à s'intéresser à des alternatives énergétiques plus durables et plus respectueuses de l'environnement [1,2].

Parmi les différentes énergies renouvelables disponibles, le biodiesel occupe une place importante en raison de sa biodégradabilité, de sa faible toxicité et de sa compatibilité avec les moteurs Diesel conventionnels. Ce biocarburant est constitué principalement d'esters d'acides gras obtenus à partir d'huiles végétales ou de graisses animales par des réactions chimiques telles que l'estérification et la transestérification [3,4].

L'utilisation d'huiles végétales vierges pour la production de biodiesel présente toutefois plusieurs limites, notamment leur coût élevé et la concurrence qu'elles peuvent engendrer avec les ressources alimentaires. Dans ce contexte, les huiles de friture usagées apparaissent comme une matière première particulièrement intéressante. Leur valorisation permet non seulement de réduire les coûts de production du biodiesel, mais également de limiter les impacts environnementaux associés à leur rejet dans les réseaux d'assainissement et dans les milieux naturels [1,2].

Cependant, les huiles usagées contiennent généralement des quantités importantes d'acides gras libres résultant des phénomènes de dégradation thermique, d'oxydation et d'hydrolyse subis lors des opérations de cuisson. Cette teneur élevée en acides gras libres nécessite la mise en œuvre d'une étape d'estérification préalable afin de convertir ces composés en esters et d'améliorer ainsi la qualité du biodiesel obtenu [3,4].

L'efficacité de cette réaction dépend fortement du catalyseur utilisé. Les catalyseurs homogènes traditionnellement employés présentent certes une activité élevée, mais leur utilisation est souvent accompagnée de nombreux inconvénients tels que la difficulté de séparation du milieu réactionnel, la corrosion des équipements et la production d'effluents nécessitant des traitements supplémentaires. Pour pallier ces limitations, les catalyseurs hétérogènes suscitent un intérêt croissant grâce à leur facilité de récupération, leur réutilisation potentielle et leur meilleure compatibilité avec les principes de la chimie verte [5,6,7].

Parmi les différents supports utilisés en catalyse hétérogène, la silice constitue un matériau

Introduction générale

particulièrement attractif en raison de sa grande surface spécifique, de sa stabilité thermique et de sa capacité à disperser efficacement les espèces actives. La modification de la silice par imprégnation avec de l'acide phosphorique permet la création de sites acides susceptibles de favoriser les réactions d'estérification. L'introduction d'une phase active métallique telle que le cobalt peut également améliorer les propriétés catalytiques du matériau grâce aux interactions existant entre le métal actif, les espèces phosphatées et le support siliceux [3,7,8].

Malgré les nombreux travaux consacrés au développement des catalyseurs hétérogènes pour les réactions d'estérification, l'élaboration de matériaux à la fois efficaces, stables et faciles à préparer demeure un défi important. Les performances catalytiques dépendent fortement des conditions de préparation, notamment de la température de calcination, qui influence directement la formation des phases actives, la dispersion du métal et les propriétés texturales du catalyseur. Dès lors, la problématique de ce travail consiste à déterminer comment préparer un catalyseur phosphaté supporté à base de cobalt (Co/P-SiO₂) efficace pour l'estérification des huiles de friture usagées et à identifier la température de calcination permettant d'obtenir les meilleures performances catalytiques.

L'objectif principal de ce travail est de préparer un catalyseur Co/P-SiO₂ par la méthode d'imprégnation humide et d'évaluer son activité catalytique dans la réaction d'estérification d'une huile de friture usagée. Dans un premier temps, le support de silice a été soumis à plusieurs analyses physico-chimiques, notamment la détermination du pH, de la densité apparente, de la teneur en humidité et de la teneur en cendres. Le support phosphaté P-SiO₂ ainsi que le catalyseur Co/P-SiO₂ ont ensuite été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), afin de mettre en évidence les modifications chimiques induites par la phosphatation du support puis par l'imprégnation au cobalt. Enfin, les catalyseurs préparés et calcinés à différentes températures ont été évalués dans la réaction d'estérification, afin d'étudier l'influence de la température de calcination sur leurs performances catalytiques.

Le présent mémoire est structuré en quatre chapitres. Le premier chapitre présente des généralités sur les huiles usagées, le biodiesel et les réactions d'estérification. Le deuxième chapitre est consacré aux notions fondamentales de catalyse hétérogène ainsi qu'aux caractéristiques des catalyseurs supportés à base de silice et de phosphore. Le troisième chapitre décrit les matériaux, les réactifs, les méthodes de préparation ainsi que les différentes caractérisations physico-chimiques et structurales réalisées sur le support et les catalyseurs

Introduction générale

préparés. Enfin, le quatrième chapitre présente les résultats obtenus, leur analyse et leur discussion, notamment les résultats de caractérisation, l'étude de l'estérification, l'influence de la température de calcination et la comparaison des performances catalytiques des matériaux synthétisés. Ce mémoire se termine par une conclusion générale suivie de perspectives, dans lesquelles sont résumés les principaux résultats obtenus et proposées des pistes pour de futurs travaux.

CHAPITRE I

Les huiles usagées et l'estérification

Introduction

Ce premier chapitre est consacré à l'étude des huiles usagées et de la réaction d'estérification, qui constituent le cadre applicatif du présent travail. Dans un premier temps, des généralités sur les huiles seront présentées, notamment leur composition chimique, leur classification et leurs principales propriétés physico-chimiques. Les caractéristiques spécifiques des huiles de friture usagées ainsi que les problématiques environnementales et les possibilités de valorisation associées seront ensuite abordées.

La seconde partie du chapitre portera sur la réaction d'estérification, en détaillant sa définition, son mécanisme réactionnel, ses aspects thermodynamiques et cinétiques, ainsi que l'influence des principaux paramètres opératoires. Les différents systèmes catalytiques utilisés pour cette transformation — catalyse homogène, hétérogène et enzymatique — seront également présentés, de même que la réaction de transestérification largement employée dans la production du biodiesel. Enfin, le chapitre se terminera par un aperçu des principales applications industrielles des esters obtenus [9,10].

I.1. Généralités sur les huiles

I.1.1. Définition et origine

Les huiles sont des substances lipidiques généralement liquides à température ambiante, composées majoritairement de triglycérides, qui sont des esters résultant de la combinaison du glycérol avec trois molécules d'acides gras. Elles se différencient des graisses par leur plus forte teneur en acides gras insaturés, ce qui leur confère un point de fusion plus faible et un état liquide dans les conditions normales de température.

Selon leur origine, les huiles peuvent être réparties en plusieurs catégories principales : les huiles végétales provenant des plantes oléagineuses, les huiles animales extraites des tissus animaux, et les huiles minérales issues du raffinage pétrolier. Dans le domaine de la production de biocarburants, les huiles végétales ainsi que certaines graisses animales représentent les matières premières les plus utilisées pour la synthèse du biodiesel [9,10].

a. Huiles végétales

Les huiles végétales sont des substances grasses d'origine naturelle extraites à partir de différentes parties des plantes oléagineuses, notamment les graines, les fruits ou certains tissus végétaux. Elles sont constituées majoritairement de triglycérides, qui représentent généralement plus de 95 % de leur composition totale. Ces triglycérides résultent de l'estérification du glycérol avec différents acides gras saturés ou insaturés [9,10].

À température ambiante, les huiles végétales se présentent généralement sous forme liquide en raison de leur forte teneur en acides gras insaturés. Leur composition varie selon l'espèce végétale, les conditions climatiques, les méthodes de culture et les procédés d'extraction utilisés. Les principales huiles végétales produites à l'échelle mondiale sont l'huile de palme, l'huile de soja, l'huile de colza, l'huile de tournesol et l'huile d'olive [9].

Les huiles végétales sont largement utilisées dans les domaines alimentaire, cosmétique, pharmaceutique et énergétique. Elles représentent également une matière première importante pour la production de biodiesel grâce à leur richesse en chaînes hydrocarbonées convertibles en esters méthyliques [10,11].

b. Huiles animales

Les huiles animales sont des matières grasses obtenues à partir des tissus adipeux ou des organes de différents animaux terrestres ou marins. Comme les huiles végétales, elles sont constituées principalement de triglycérides formés par l'association du glycérol avec divers acides gras. Leur composition chimique dépend fortement de l'espèce animale, de l'alimentation, de l'âge et des conditions d'élevage [9,10].

Contrairement aux huiles végétales, les huiles animales contiennent généralement une proportion plus élevée d'acides gras saturés, ce qui explique leur consistance souvent solide ou semi-solide à température ambiante. Parmi les principales huiles et graisses animales figurent le suif, le saindoux, les huiles de poisson et certaines graisses issues des sous-produits de l'industrie agroalimentaire [10].

Les huiles animales sont utilisées dans plusieurs secteurs industriels, notamment l'alimentation, la savonnerie, la cosmétique et la fabrication de lubrifiants. Elles constituent également une matière première potentielle pour la production de biodiesel, bien que leur forte teneur en acides gras saturés puisse influencer certaines propriétés du carburant obtenu, notamment sa viscosité et son comportement à basse température [9,11].

c. Huiles minérales

Les huiles minérales sont des mélanges d'hydrocarbures obtenus principalement à partir du raffinage du pétrole brut. Contrairement aux huiles végétales et animales, elles ne sont pas constituées de triglycérides mais de composés hydrocarbonés paraffiniques, naphthéniques et aromatiques issus des différentes fractions pétrolières [9,10].

Les huiles minérales se présentent généralement sous forme liquide à température ambiante et possèdent des propriétés physico-chimiques variées selon leur origine et leur degré de raffinage. Elles sont largement utilisées dans de nombreux domaines industriels, notamment comme lubrifiants mécaniques, fluides hydrauliques, huiles de moteurs, isolants électriques et matières premières pour certaines formulations chimiques [10].

En raison de leur origine fossile et de leur faible biodégradabilité, les huiles minérales peuvent représenter une source importante de pollution lorsqu'elles sont rejetées dans l'environnement. Contrairement aux huiles végétales et animales, elles ne sont pas adaptées à la production de biodiesel par estérification ou transestérification, car elles ne contiennent pas d'acides gras estérifiables [9,11].

I.1.2. Composition chimique des huiles

Les huiles végétales et animales sont constituées principalement de triglycérides, qui représentent généralement plus de 95 % de leur masse totale. Les triglycérides sont des composés organiques formés par l'estérification d'une molécule de glycérol (propan-1,2,3-triol) avec trois molécules d'acides gras. La structure générale d'un triglycéride peut être représentée par la formule suivante [10] :



Où R1, R2 et R3 correspondent aux chaînes hydrocarbonées des acides gras. Ces chaînes peuvent être identiques dans le cas des triglycérides simples, ou différents dans le cas des triglycérides mixtes. Dans les huiles naturelles, les triglycérides mixtes sont les plus abondants en raison de la grande diversité des acides gras présents dans les matières grasses [10].

Les acides gras présents dans les huiles peuvent être classés en trois catégories selon leur degré d'insaturation : les acides gras saturés, ne contenant aucune double liaison carbone-carbone ; les acides gras monoinsaturés, possédant une seule double liaison ; et les acides gras polyinsaturés, comportant plusieurs doubles liaisons dans leur chaîne hydrocarbonée [9,10].

- L'acide palmitique (C16:0, saturé), abondant dans l'huile de palme et les graisses animales.
- L'acide stéarique (C18:0, saturé), présent dans les graisses animales et certaines huiles tropicales.
- L'acide oléique (C18:1, monoinsaturé), majoritaire dans l'huile d'olive et l'huile de colza.
- L'acide linoléique (C18:2, polyinsaturé), majoritaire dans l'huile de tournesol et l'huile de soja.
- L'acide linolénique (C18:3, polyinsaturé), présent en quantité notable dans l'huile de lin et l'huile de colza.

En plus des triglycérides, les huiles contiennent également différentes substances minoritaires telles que les phospholipides, les stérols, les tocophérols, les caroténoïdes, les cires et les acides gras libres. La teneur en acides gras libres constitue un paramètre particulièrement important dans les procédés de production du biodiesel, car une concentration élevée peut perturber certaines réactions catalytiques, notamment la transestérification en milieu basique. Les huiles usagées présentent généralement une teneur en acides gras libres plus importante que les huiles fraîches en raison des transformations subies lors des opérations de cuisson [4,12].

I.1.3. Classification des huiles

Selon leur degré d'insaturation et leur composition en acides gras, les huiles végétales peuvent être classées en trois grandes catégories. Les huiles siccatives sont riches en acides gras polyinsaturés et possèdent un indice d'iode élevé supérieur à 130. Elles ont la capacité de polymériser au contact de l'air en formant un film solide, propriété exploitée notamment dans les industries des peintures et des vernis. L'huile de lin constitue l'exemple le plus représentatif de cette catégorie [9].

Les huiles semi-siccatives présentent un indice d'iode intermédiaire compris entre 100 et 130. Elles subissent une polymérisation partielle à l'air et comprennent notamment les huiles de tournesol, de soja et de coton. Enfin, les huiles non siccatives possèdent un faible degré d'insaturation avec un indice d'iode inférieur à 100 ; elles ne polymérisent pratiquement pas à l'air. Les huiles d'olive, d'arachide et de colza appartiennent à cette dernière catégorie [9,10].

Dans le domaine de la production du biodiesel, les huiles non siccatives et semi-siccatives sont généralement privilégiées, car elles conduisent à des esters méthyliques présentant une meilleure stabilité à l'oxydation. À l'inverse, les huiles fortement insaturées ont davantage tendance à former des dépôts et des produits de polymérisation susceptibles d'altérer le fonctionnement des moteurs [10,13].

I.1.4. Propriétés physico-chimiques

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

- ***Densité***

Comprise entre 0,89 et 0,94 g/cm³ à 20 °C selon l'huile considérée, est légèrement inférieure à celle de l'eau.

- ***Viscosité***

Beaucoup plus élevée que celle de l'eau (40-50 mPa·s à 20 °C, soit environ 50 fois la viscosité de l'eau), constitue un obstacle majeur à l'utilisation directe des huiles comme carburants dans les moteurs Diesel. La transestérification permet précisément de réduire cette viscosité en transformant les triglycérides en esters méthyliques [14,15].

- ***Indice d'acide***

Exprimé en mg de KOH par gramme d'huile, mesure la teneur en acides gras libres. Pour une huile fraîche, il est inférieur à 0,5 mg KOH/g, mais peut dépasser 5 mg KOH/g pour une huile usagée [12].

Ces différents paramètres physico-chimiques sont généralement déterminés selon des normes internationales reconnues, telles que les normes ISO, AOCS ou AFNOR. Ils constituent des critères essentiels pour évaluer la qualité des huiles utilisées comme matières premières dans la production du biodiesel et pour vérifier leur aptitude aux procédés de transformation chimiques [10,12].

I.2. Les huiles usagées

I.2.1. Définition et sources

Les huiles usagées, appelées également *Waste Cooking Oils* (WCO), correspondent aux huiles alimentaires ayant subi une ou plusieurs utilisations lors des opérations de cuisson ou de friture et qui ne peuvent plus être réemployées pour la consommation alimentaire [1,2].

Ces huiles constituent aujourd'hui une source importante de matières premières pour la production de biodiesel et d'autres procédés de valorisation.

Les huiles de cuisson usagées proviennent principalement de trois sources. Les ménages représentent une source diffuse mais quantitativement importante, bien que la récupération des huiles domestiques reste souvent limitée en raison de l'absence de systèmes de collecte adaptés. Les restaurants, cantines, fast-foods et établissements de restauration produisent des volumes plus concentrés et plus faciles à collecter, ce qui en fait la principale source d'approvisionnement des filières de recyclage. L'industrie agroalimentaire génère également des quantités significatives d'huiles usagées issues des procédés de friture et de transformation alimentaire [1,2].

À l'échelle mondiale, plusieurs millions de tonnes d'huiles alimentaires usagées sont produites chaque année, mais une grande partie demeure encore insuffisamment collectée et valorisée. Dans de nombreux pays, notamment en Afrique du Nord et dans la région du Maghreb, ces huiles représentent une ressource énergétique potentiellement importante mais encore largement sous-exploitée pour la production de biodiesel [1,2].

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

Lors de leur utilisation répétée à haute température, généralement entre 160 et 200 °C pendant les opérations de friture, les huiles alimentaires subissent plusieurs transformations chimiques qui modifient progressivement leur composition et leurs propriétés physico-chimiques. Ces dégradations sont responsables de l'altération des huiles et expliquent leur perte d'aptitude à la consommation alimentaire [12].

Les principales réactions de dégradation observées sont :

- L'hydrolyse : sous l'effet de l'eau contenue dans les aliments et de la température élevée, les triglycérides se décomposent partiellement en diglycérides, monoglycérides et acides gras libres, provoquant ainsi une augmentation importante de l'indice d'acidité [12].
- L'oxydation : les acides gras insaturés réagissent avec l'oxygène de l'air pour former différents composés oxydés tels que les hydroperoxydes, aldéhydes et cétones, responsables de la dégradation de l'odeur et de la couleur des huiles [12].
- La polymérisation : les composés radicalaires générés pendant l'oxydation peuvent se combiner pour former des molécules de masse moléculaire élevée, entraînant une augmentation de la viscosité de l'huile [12].
- L'isomérisation : certaines doubles liaisons des acides gras peuvent passer de la configuration cis à la configuration trans, modifiant ainsi les propriétés nutritionnelles et chimiques des huiles [12].
- La cyclisation : à des températures très élevées, certains acides gras peuvent former des structures cycliques contribuant davantage à la dégradation thermique de l'huile [2].

L'ensemble de ces transformations entraîne une augmentation de la teneur en acides gras libres, en eau et en composés polaires, ainsi qu'une accumulation de résidus alimentaires et de particules carbonisées. Ces impuretés doivent être éliminées avant toute opération de valorisation ou de transformation des huiles usagées en biodiesel [4,10,16].

I.2.3. Impact environnemental

Le rejet des huiles usagées dans l'environnement constitue une source importante de pollution et peut entraîner plusieurs conséquences néfastes sur les plans environnemental et sanitaire.

- Pollution des eaux : les huiles usagées peuvent former une couche superficielle à la surface de l'eau, limitant les échanges gazeux et la pénétration de la lumière. Cette pollution perturbe fortement les écosystèmes aquatiques et affecte la faune ainsi que la flore [2].
- Obstruction des réseaux d'assainissement : lorsqu'elles sont déversées dans les canalisations, les huiles ont tendance à se solidifier progressivement et à former des dépôts graisseux pouvant provoquer l'obstruction des conduites et des dysfonctionnements dans les réseaux d'évacuation [2].
- Pollution des sols : les huiles rejetées directement sur le sol peuvent s'infiltrer dans les couches superficielles, perturber l'activité biologique des sols et contaminer les nappes phréatiques [2].
- Risques sanitaires : la réutilisation illégale des huiles usagées dans l'alimentation représente un danger important pour la santé humaine. Les huiles dégradées contiennent différents composés toxiques formés lors des traitements thermiques prolongés, notamment des aldéhydes et des produits de polymérisation susceptibles de présenter des effets nocifs [12].

I.2.4. Intérêt des huiles usagées comme matière première

Malgré les contraintes liées à leur traitement et à leur purification, les huiles usagées représentent une matière première particulièrement intéressante pour la production de biodiesel en raison de plusieurs avantages économiques et environnementaux importants.

- Absence de concurrence avec l'alimentation : contrairement aux huiles végétales vierges, les huiles usagées sont des déchets qui ne peuvent plus être utilisées dans le domaine alimentaire. Leur valorisation énergétique permet ainsi d'éviter le problème de concurrence entre production alimentaire et production de carburants [13].
- Faible coût de la matière première : les huiles usagées sont généralement disponibles à

un coût beaucoup plus faible que les huiles fraîches. Dans certains cas, leur récupération permet même de réduire les coûts liés à leur élimination, ce qui diminue considérablement le coût global de production du biodiesel [13,17].

- **Avantage environnemental** : la transformation des huiles usagées en biodiesel contribue à réduire les problèmes de pollution liés à leur rejet dans l'environnement tout en produisant un carburant renouvelable à plus faible impact carbone que le diesel fossile [14,15].
- **Disponibilité étendue** : les huiles de cuisson usagées sont produites dans la majorité des pays consommateurs d'huiles alimentaires, ce qui favorise le développement de filières locales et décentralisées de production de biodiesel [18].

L'ensemble de ces avantages explique l'intérêt croissant porté aux huiles usagées dans les domaines de la recherche et de l'industrie pour la production de biocarburants, malgré les difficultés techniques liées à leur composition complexe et variable [2,13].

I.3. Prétraitement des huiles usagées

Avant leur valorisation ou leur transformation chimique, les huiles usagées doivent généralement subir un prétraitement destiné à éliminer les différentes impuretés susceptibles d'affecter les réactions ultérieures et de diminuer l'efficacité des catalyseurs utilisés. Les principales opérations de prétraitement sont les suivantes :

I.3.1. Filtration

La filtration constitue la première étape du prétraitement des huiles usagées. Elle a pour objectif d'éliminer les particules solides présentes dans l'huile, telles que les résidus alimentaires, les matières carbonisées et les impuretés issues des opérations de friture. Cette opération peut être réalisée à l'aide de tamis, de papiers filtres ou par centrifugation, afin d'obtenir une huile plus propre et plus adaptée aux traitements chimiques ultérieurs.

I.3.2. Décantation

La décantation est une étape de prétraitement utilisée pour séparer l'eau libre présente dans les huiles usagées. Cette opération repose sur la différence de densité entre l'huile et l'eau, permettant leur séparation naturelle sous l'effet de la gravité. La décantation peut être réalisée à température

ambiante ou être facilitée par un chauffage modéré afin d'accélérer la séparation des phases et de réduire la teneur en humidité de l'huile avant les traitements chimiques ultérieurs.

I.3.3. Déshydratation

La déshydratation a pour objectif d'éliminer l'eau dissoute encore présente dans les huiles usagées après les étapes de filtration et de décantation. La présence d'eau peut perturber les réactions chimiques ultérieures et favoriser des réactions secondaires indésirables, notamment l'hydrolyse des triglycérides. Cette opération est généralement réalisée par chauffage modéré, parfois sous vide afin de faciliter l'évaporation de l'eau, ou par adsorption sur des matériaux déshydratants tels que les tamis moléculaires ou la silice activée.

I.3.4. Désacidification

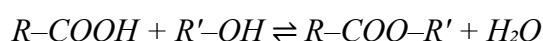
La désacidification vise à réduire la teneur en acides gras libres présents dans les huiles usagées avant leur transformation en biodiesel. Une concentration élevée en acides gras libres peut provoquer des réactions secondaires indésirables, notamment la formation de savons lors des procédés utilisant une catalyse basique. Cette opération peut être réalisée soit par neutralisation chimique à l'aide d'une solution alcaline, généralement de la soude, conduisant à la formation de savons qui devront ensuite être éliminés, soit par estérification acide permettant de convertir directement les acides gras libres en esters valorisables [4,19].

I.4. Réaction d'estérification

I.4.1. Définition

L'estérification est une réaction chimique mettant en jeu un acide carboxylique et un alcool, conduisant à la formation d'un ester et d'eau. Cette transformation, largement utilisée en chimie organique et industrielle, a été étudiée dès le XIX^e siècle par Marcellin Berthelot et constitue aujourd'hui l'une des réactions les plus importantes dans la synthèse des composés organiques [19].

La réaction générale d'estérification peut être représentée par l'équation suivante :



Où $R-COOH$ représente l'acide carboxylique, $R'-OH$ l'alcool, et $R-COO-R'$ l'ester formé au cours de la réaction. Cette réaction est réversible et généralement catalysée par des composés acides afin d'augmenter sa vitesse de transformation [19].

I.4.2. Types d'estérification

L'estérification est une réaction réversible qui conduit à un équilibre entre les réactifs et les produits. Afin de favoriser la formation de l'ester, il est généralement nécessaire d'utiliser un excès d'alcool ou d'éliminer l'eau formée au cours de la réaction.

On distingue plusieurs types d'estérification selon la nature des réactifs utilisés. L'estérification de Fischer, ou estérification directe, correspond à la réaction entre un acide carboxylique et un alcool en présence d'un catalyseur acide. Elle constitue la voie la plus classique et la plus utilisée. L'estérification par activation de l'acide consiste à transformer l'acide carboxylique en dérivé plus réactif, tel qu'un chlorure d'acide ou un anhydride, avant sa réaction avec l'alcool. La transestérification, quant à elle, correspond à la réaction entre un ester et un alcool, conduisant à un nouvel ester et à un nouvel alcool ; elle est largement utilisée pour la production de biodiesel à partir des triglycérides. Enfin, l'estérification oxydative combine une réaction d'oxydation avec une étape d'estérification et trouve principalement des applications en chimie fine.

I.4.3. Mécanisme réactionnel

Le mécanisme de l'estérification de Fischer en milieu acide repose sur l'activation du groupement carbonyle de l'acide carboxylique par protonation. Cette étape augmente le caractère électrophile du carbone carbonylé et facilite l'attaque nucléophile de l'alcool. Il se forme alors un intermédiaire tétraédrique, suivi d'un transfert de proton, de l'élimination d'une molécule d'eau et enfin de la déprotonation conduisant à la formation de l'ester.

Ce mécanisme met en évidence le rôle essentiel des sites acides de Brønsted dans l'activation des fonctions carboxyliques. Les sites acides de Lewis peuvent également intervenir par coordination avec l'oxygène du groupement carbonyle. Dans le cas du catalyseur $Co/P-SiO_2$, la présence simultanée de sites acides liés aux espèces phosphorées et de centres métalliques à base de cobalt peut favoriser l'activation des réactifs et améliorer les performances catalytiques.

I.4.4. Aspects thermodynamiques et cinétiques

L'estérification est une réaction réversible dont l'équilibre peut limiter la conversion finale. Pour déplacer cet équilibre vers la formation des esters, plusieurs stratégies peuvent être utilisées, notamment l'emploi d'un excès d'alcool ou l'élimination de l'eau formée au cours de la réaction. L'augmentation de la température permet également d'accélérer la vitesse de réaction, même si son effet sur l'équilibre thermodynamique reste limité.

Sur le plan cinétique, la vitesse de la réaction dépend fortement de la nature du catalyseur, de la température, du rapport alcool/acide, de l'agitation et du temps de réaction. En catalyse hétérogène, les phénomènes d'adsorption des réactifs à la surface du catalyseur jouent un rôle important. Dans le cas des huiles usagées, la présence d'eau, d'impuretés et de longues chaînes hydrocarbonées peut ralentir la réaction ou limiter l'accès des molécules aux sites actifs du catalyseur.

I.4.5. Paramètres opératoires

Les performances de la réaction d'estérification dépendent de plusieurs paramètres opératoires. La température doit être suffisamment élevée pour accélérer la réaction, tout en restant compatible avec la stabilité du catalyseur et le point d'ébullition de l'alcool utilisé. Le rapport alcool/acide est également important, car l'utilisation d'un excès d'alcool permet de déplacer l'équilibre vers la formation des esters.

La nature et la quantité du catalyseur influencent directement l'activité catalytique, notamment à travers l'acidité, la surface spécifique et la structure poreuse du matériau. L'agitation permet d'assurer un bon contact entre les réactifs et le catalyseur, tandis que le temps de réaction doit être suffisant pour atteindre une conversion satisfaisante. Enfin, la teneur en eau doit être limitée, car l'eau peut ralentir l'estérification et favoriser des réactions secondaires telles que l'hydrolyse des esters formés.

Ainsi, l'optimisation de ces paramètres est essentielle pour améliorer le rendement de la réaction d'estérification et développer un procédé efficace de valorisation des huiles usagées.

I.5. Catalyseurs utilisés en estérification**I.5.1. Catalyseurs homogènes**

Pendant longtemps, les réactions d'estérification ont été réalisées en présence de catalyseurs homogènes acides tels que l'acide sulfurique (H_2SO_4), l'acide chlorhydrique (HCl) ou encore l'acide para-toluènesulfonique (PTSA). Ces catalyseurs présentent une forte activité catalytique et permettent d'obtenir des vitesses de réaction élevées à faible coût [20,21].

Cependant, leur utilisation industrielle reste limitée par plusieurs inconvénients importants. Les milieux fortement acides provoquent une corrosion importante des équipements, nécessitant l'emploi de matériaux résistants et coûteux. De plus, ces catalyseurs favorisent parfois des réactions secondaires indésirables pouvant conduire à la formation de sous-produits. La séparation du catalyseur après réaction est également difficile et nécessite des étapes supplémentaires de neutralisation et de purification, générant des déchets salins et augmentant l'impact environnemental du procédé [20,21].

Face à ces limitations, les recherches se sont progressivement orientées vers le développement de catalyseurs hétérogènes capables d'assurer une bonne activité catalytique tout en facilitant les opérations de séparation, de récupération et de réutilisation du catalyseur.

I.5.1. Catalyseurs hétérogènes

Plusieurs types de catalyseurs hétérogènes ont été développés et étudiés pour les réactions d'estérification afin d'améliorer les rendements tout en facilitant la récupération du catalyseur après réaction.

- Les résines échangeuses d'ions sulfonées telles que (Amberlyst-15) ou (Nafion) possèdent une forte acidité de Brønsted et présentent une bonne activité catalytique, bien que leur stabilité thermique reste limitée à des températures relativement modérées.
- Les zéolithes acides comme HY, HZSM-5 ou H β sont largement utilisées grâce à leur structure poreuse et à leur acidité de surface. Toutefois, leur activité peut être affectée par la présence d'eau produite pendant la réaction.

- Les hétéropolyacides supportés, notamment les composés phosphotungstiques ou phosphomolybdiques déposés sur silice ou zéolithes, présentent une forte acidité et une bonne stabilité thermique.
- Les oxydes mixtes acides, tels que les sulfates de zirconie ou certains phosphates métalliques, sont également étudiés pour leurs propriétés catalytiques intéressantes dans les réactions d'estérification.
- Les argiles modifiées, comme les montmorillonites acidifiées ou les argiles pontées, constituent des matériaux catalytiques peu coûteux et relativement faciles à préparer.

Plus récemment, l'attention s'est portée sur les catalyseurs métalliques supportés modifiés par des éléments phosphorés, capables de générer des sites acides supplémentaires à la surface du matériau. Parmi ces systèmes figure le catalyseur Co/P–SiO₂ étudié dans ce travail, qui associe les propriétés de la phase métallique du cobalt et l'acidité apportée par les espèces phosphorées [3,21].

I.5.3. Intérêt des catalyseurs hétérogènes et choix du système Co/P–SiO₂

Les catalyseurs hétérogènes sont largement utilisés dans les réactions d'estérification en raison de leur facilité de séparation du milieu réactionnel, de leur possibilité de récupération et de réutilisation, ainsi que de leur meilleure stabilité par rapport aux catalyseurs homogènes. Parmi les systèmes les plus étudiés figurent les résines échangeuses d'ions, les zéolithes acides, les hétéropolyacides supportés, les oxydes mixtes acides et les phosphates métalliques. Ces matériaux possèdent des sites acides capables d'activer les fonctions carbonyles des acides gras libres et de favoriser la formation des esters [3,21].

Dans le cadre de ce travail, le catalyseur Co/P–SiO₂ a été choisi afin de combiner les propriétés du support siliceux, des espèces phosphatées et de la phase active à base de cobalt. La silice assure une bonne dispersion de la phase active, tandis que le phosphore contribue à la génération de sites acides de surface. Le cobalt peut, quant à lui, participer à l'activation des espèces réactives et améliorer les performances catalytiques. Ce système présente également l'avantage d'être préparé par une méthode simple d'imprégnation, ce qui justifie son choix pour l'estérification des huiles de friture usagées.

I.6. Application de l'estérification à la valorisation des huiles usagées**I.6.1. Réduction des acides gras libres**

Le biodiesel est un biocarburant constitué principalement d'esters méthyliques ou éthyliques d'acides gras, communément appelés FAME (Fatty Acid Methyl Esters). Il peut être utilisé pur ou mélangé au diesel conventionnel dans différentes proportions selon les normes et les applications industrielles. Grâce à ses propriétés physico-chimiques proches de celles du gazole fossile, le biodiesel peut être utilisé dans la majorité des moteurs Diesel avec peu de modifications techniques [4,13].

Dans le cas des huiles usagées présentant une teneur élevée en acides gras libres, la production de biodiesel est généralement réalisée en deux étapes successives :

- Une étape d'estérification acide : cette première étape permet de convertir les acides gras libres présents dans l'huile en esters méthyliques. Elle est généralement effectuée en présence d'un catalyseur acide, homogène ou hétérogène, afin d'éviter la formation de savons qui se produit en présence de catalyseurs basiques [4,16].
- Une étape de transestérification basique : après réduction de l'acidité, les triglycérides restants sont transformés en esters méthyliques par réaction avec le méthanol, avec production simultanée de glycérol. Cette étape utilise le plus souvent des catalyseurs basiques tels que NaOH, KOH ou certains oxydes métalliques solides [4,16].

Cette stratégie en deux étapes est actuellement la méthode la plus utilisée pour la valorisation des huiles usagées à forte acidité. Toutefois, de nombreux travaux de recherche s'intéressent au développement de catalyseurs bifonctionnels capables de réaliser simultanément les réactions d'estérification et de transestérification au sein d'un seul procédé, ce qui permettrait de simplifier les opérations industrielles et de réduire les coûts de production du biodiesel [4,16,22].

I.6.2. Importance de l'estérification dans la valorisation chimique

Au-delà de leur utilisation dans la production du biodiesel, les esters obtenus par réaction d'estérification possèdent de nombreuses applications industrielles dans différents secteurs chimiques et énergétiques, ce qui explique l'importance économique de cette transformation.

- Biocarburants : les esters méthyliques et éthyliques d'acides gras (FAME et FAEE) sont largement utilisés comme biodiesel dans les moteurs Diesel. Le biodiesel issu des huiles usagées présente un intérêt particulier en raison de son faible impact environnemental et de son bon bilan carbone [14,15].
- Plastifiants : certains esters sont employés comme agents plastifiants dans l'industrie des polymères, notamment pour améliorer la flexibilité du PVC et d'autres matériaux thermoplastiques. Les esters d'acides adipique, citrique ou sébacique sont de plus en plus utilisés comme alternatives aux plastifiants conventionnels [9].
- Arômes et parfums : de nombreux esters à courte chaîne possèdent des odeurs caractéristiques rappelant certains fruits et sont utilisés dans les industries agroalimentaire, cosmétique et parfumerie [10].
- Solvants industriels : plusieurs esters organiques, comme l'acétate d'éthyle ou l'acétate de butyle, sont employés comme solvants dans les peintures, vernis, encres et produits de nettoyage en raison de leur faible toxicité et de leur bonne biodégradabilité [9].
- Lubrifiants synthétiques : certains esters obtenus à partir d'acides gras et de polyols sont utilisés dans la formulation de lubrifiants à haute performance grâce à leur stabilité thermique et à leurs bonnes propriétés tribologiques [9].
- Tensioactifs : des esters dérivés de composés tels que le sorbitol ou le saccharose sont utilisés dans les domaines pharmaceutique, cosmétique et alimentaire pour leurs propriétés émulsifiantes et leur faible toxicité [9].
- Polyesters : l'estérification intervient également dans la synthèse de polymères industriels importants tels que le polyéthylène téréphtalate (PET), largement utilisé dans les emballages plastiques et les fibres textiles.
- Industrie pharmaceutique et chimie fine : de nombreux composés pharmaceutiques et intermédiaires organiques contiennent des fonctions esters intervenant dans leurs propriétés chimiques et biologiques.

La diversité de ces applications montre l'importance industrielle et économique de la réaction d'estérification et explique l'intérêt croissant porté au développement de catalyseurs plus performants, plus sélectifs et plus respectueux de l'environnement [15,23].

I.6.3. Relation avec notre étude expérimentale

Dans le cadre du présent travail, les huiles usagées constituent la matière première utilisée pour la réaction d'estérification. Le choix de ce type d'huile repose à la fois sur des considérations environnementales et économiques. En effet, les huiles de friture usagées représentent un déchet abondant et peu valorisé, dont le rejet incontrôlé peut entraîner d'importants problèmes de pollution des eaux et des sols. Leur valorisation par voie catalytique permet ainsi de réduire leur impact environnemental tout en produisant des composés à forte valeur ajoutée [24,25].

Les huiles usagées présentent généralement une teneur élevée en acides gras libres en raison des phénomènes d'hydrolyse et d'oxydation subis lors des opérations de cuisson à haute température. Cette caractéristique les rend particulièrement adaptées à une étape d'estérification acide préalable, visant à convertir ces acides gras libres en esters méthyliques [11,26].

Dans cette étude, la réaction d'estérification est réalisée en présence d'un catalyseur hétérogène de type Co/P-SiO₂, préparé par imprégnation du support phosphaté avec une solution de cobalt. L'objectif principal est d'évaluer l'influence des conditions de préparation du catalyseur, notamment la température de calcination, sur ses performances dans la réduction de l'indice d'acidité de l'huile usagée. Cette approche s'inscrit dans une stratégie de développement de procédés plus durables, reposant sur l'utilisation de catalyseurs récupérables et réutilisables pour la valorisation des déchets huileux.

Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter le cadre applicatif du présent travail, centré sur la valorisation des huiles usagées par la réaction d'estérification. Les caractéristiques générales des huiles, leur composition en triglycérides et en acides gras, ainsi que les transformations chimiques subies lors des opérations de cuisson et de friture ont été décrites. Une attention particulière a été portée à l'augmentation de la teneur en acides gras libres dans les huiles usagées, ce qui justifie l'intérêt de l'estérification comme étape préalable de valorisation.

La réaction d'estérification a ensuite été abordée à travers ses principaux aspects théoriques, notamment sa définition, son mécanisme réactionnel, ses aspects thermodynamiques et cinétiques ainsi que l'influence des paramètres opératoires tels que la température, le rapport alcool/acide, la quantité de catalyseur, le temps de réaction, l'agitation et la présence d'eau dans le milieu réactionnel.

Enfin, cette étude bibliographique a mis en évidence l'intérêt des catalyseurs hétérogènes dans les procédés d'estérification et a permis de justifier le choix du système Co/P-SiO₂ pour cette étude expérimentale. Le chapitre suivant sera consacré aux notions fondamentales de la catalyse hétérogène, aux catalyseurs supportés ainsi qu'aux propriétés du système catalytique étudié.

CHAPITRE II

Généralités sur la catalyse et les catalyseurs

Introduction

Ce deuxième chapitre est consacré à la présentation des notions théoriques et bibliographiques indispensables à la compréhension de l'étude réalisée sur la préparation et l'utilisation d'un catalyseur supporté de type Co/P–SiO₂ dans la réaction d'estérification. Après un rappel historique de l'évolution de la catalyse et de son développement à travers les travaux fondateurs de plusieurs chercheurs tels que Berzelius et Ostwald [5], les principaux concepts liés à la catalyse et aux catalyseurs sont introduits, avec une attention particulière portée à la catalyse hétérogène ainsi qu'aux propriétés fondamentales recherchées dans un catalyseur, notamment l'activité, la sélectivité et la stabilité [6,27].

Le chapitre présente également les différents constituants d'un catalyseur supporté, en mettant l'accent sur le rôle du support, de la phase active et du promoteur. Une description détaillée de la silice, du cobalt et du phosphore est développée, puisqu'ils constituent les éléments principaux du système catalytique étudié dans ce travail [7,28,29].

Par ailleurs, les méthodes les plus utilisées pour la préparation des catalyseurs supportés ainsi que les différentes étapes de traitement thermique et d'activation sont abordées [28,47]. Enfin, une présentation générale de la réaction d'estérification et de l'intérêt du système catalytique **Co/P–SiO₂** dans ce type de transformation est exposée [3,20].

II.1. Généralités sur la catalyse**II.1.1. Définition de la catalyse**

Une catalyse est un processus chimique qui consiste en l'accélération cinétique d'une réaction chimique grâce à une substance appelée catalyseur, qui ne subit pas de transformation et qui agit très rapidement et à concentration très faible.

Le catalyseur est utilisé en quantité beaucoup plus faible que les produits réactifs. Il n'apparaît pas en général dans le bilan de réaction, donc pas dans son équation globale. Cependant les molécules du catalyseur participent à la réaction dans une étape, ce qui explique leur influence sur la vitesse de réaction, et ensuite elles sont régénérées dans une étape subséquente. Le catalyseur reste parfois intimement mélangé au produit final [30].

L'effet d'un catalyseur peut varier en raison de la présence d'autres substances appelées inhibiteurs ou poisons (qui réduisent l'activité catalytique) ou promoteurs (qui augmentent l'activité et affectent également la température de la réaction) [30].

II.1.2. Le catalyseur

Un catalyseur est une substance capable d'augmenter la vitesse d'une réaction chimique sans être consommée au cours du processus. Il participe aux étapes intermédiaires de la réaction, puis est régénéré à la fin du cycle catalytique. Il ne modifie pas l'équilibre thermodynamique de la réaction, mais permet de l'atteindre plus rapidement en diminuant l'énergie d'activation.

Dans le cas de la catalyse hétérogène, le catalyseur se trouve dans une phase différente de celle des réactifs, généralement sous forme solide, tandis que les réactifs sont liquides ou gazeux. La réaction se déroule principalement à la surface du solide, au niveau des sites actifs capables d'adsorber les molécules réactives et de faciliter leur transformation.

Un bon catalyseur doit présenter trois propriétés essentielles : une activité élevée, une bonne sélectivité et une stabilité suffisante. L'activité traduit sa capacité à accélérer la transformation des réactifs ; elle peut être évaluée par le taux de conversion. La sélectivité correspond à sa capacité à favoriser la formation du produit désiré tout en limitant les réactions secondaires. La stabilité représente sa capacité à conserver ses performances au cours du temps, malgré les conditions opératoires et la présence éventuelle d'impuretés.

Le rôle principal du catalyseur est donc de proposer un chemin réactionnel de plus faible énergie. En diminuant l'énergie d'activation, il augmente la vitesse de réaction, conformément à la loi d'Arrhenius. Cependant, dans le cas des réactions d'équilibre comme l'estérification, le catalyseur ne déplace pas l'équilibre chimique ; il accélère seulement son atteinte. Le déplacement de l'équilibre vers les produits nécessite d'autres stratégies, comme l'utilisation d'un excès d'alcool ou l'élimination de l'eau formée au cours de la réaction.

La figure II.1 montre qu'en présence d'un catalyseur, la réaction suit un nouveau chemin réactionnel nécessitant une énergie d'activation plus faible. Ainsi, le catalyseur permet d'augmenter la vitesse de réaction sans modifier l'état initial, l'état final ni l'équilibre

thermodynamique de la réaction.

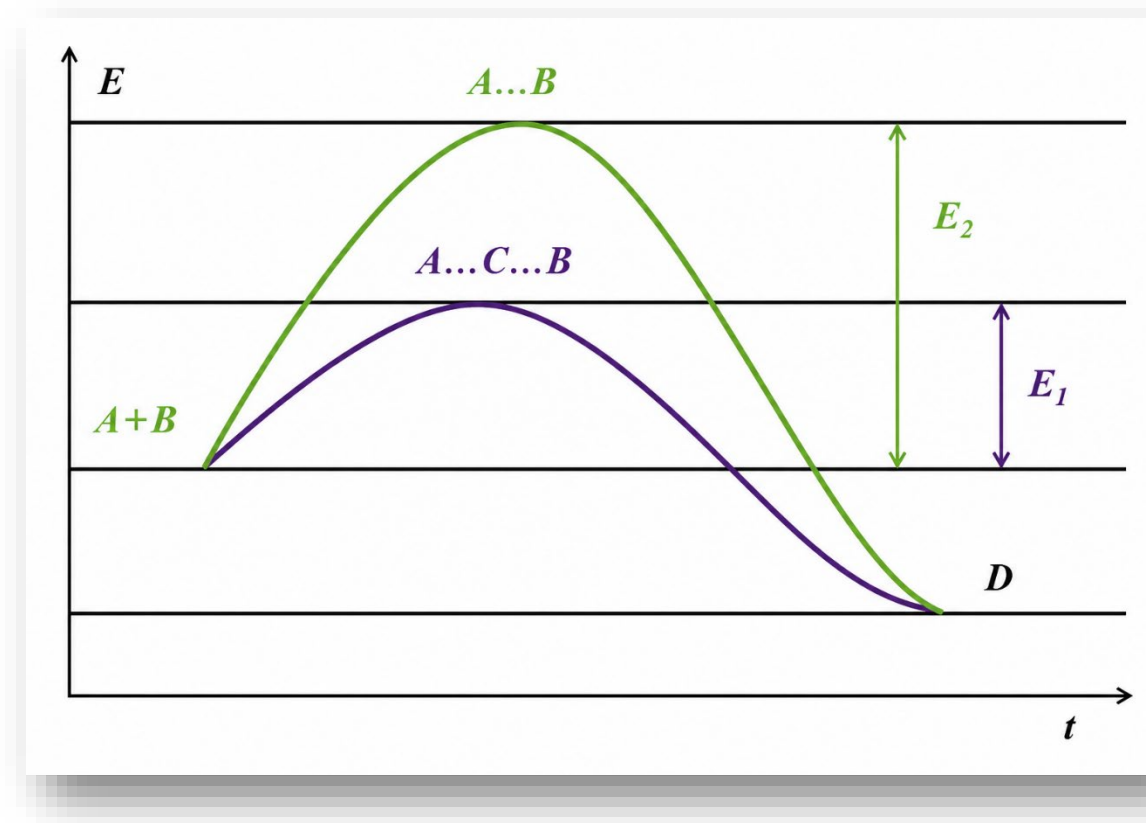


Figure II.1 : Profil énergétique d'une réaction non catalysée et d'une réaction catalysée [31].

II.2. Types de catalyse

Selon la nature du catalyseur et la phase dans laquelle il se trouve par rapport aux réactifs, la catalyse peut être divisée en trois grandes catégories : la catalyse homogène, la catalyse hétérogène et la catalyse enzymatique. Chacune de ces formes de catalyse présente des caractéristiques spécifiques ainsi que des avantages et des limitations propres selon le type de réaction et les conditions opératoires utilisées [6].

II.2.1. Catalyse homogène

La catalyse homogène correspond à un système dans lequel le catalyseur et les réactifs se trouvent dans la même phase, généralement liquide. Ce type de catalyse présente souvent une activité élevée

et une bonne sélectivité, car le contact entre le catalyseur et les réactifs est très favorable. Cependant, elle présente plusieurs inconvénients, notamment la difficulté de séparation du catalyseur après réaction, les problèmes de corrosion dans le cas des catalyseurs acides et la production éventuelle d'effluents nécessitant un traitement supplémentaire [6,32].

II.2.2. Catalyse hétérogène

La catalyse hétérogène met en jeu un catalyseur se trouvant dans une phase différente de celle des réactifs. Le plus souvent, le catalyseur est solide tandis que les réactifs sont liquides ou gazeux. La réaction se déroule principalement à la surface du catalyseur, au niveau des sites actifs, où les molécules réactives sont adsorbées puis transformées en produits.

Ce type de catalyse présente plusieurs avantages importants, notamment la facilité de séparation du catalyseur du milieu réactionnel, sa possibilité de réutilisation, sa bonne stabilité thermique et sa meilleure adaptation aux procédés continus. Ces avantages justifient son utilisation dans de nombreux domaines industriels tels que le raffinage, la pétrochimie, la dépollution et la production de biocarburants [6,32,33].

Dans le cadre de ce travail, le choix de la catalyse hétérogène est particulièrement adapté à la réaction d'estérification des huiles usagées, car il permet de limiter les problèmes de séparation, de corrosion et de traitement des déchets rencontrés avec les catalyseurs homogènes acides.

II.2.3. Catalyse enzymatique

La catalyse enzymatique utilise des enzymes, généralement des protéines naturelles, capables d'accélérer des réactions biochimiques avec une grande sélectivité. Elle fonctionne dans des conditions douces de température, de pression et de pH. Certaines enzymes, comme les lipases, peuvent catalyser les réactions d'estérification et de transestérification. Toutefois, leur coût élevé, leur sensibilité aux conditions opératoires et leur faible stabilité thermique limitent parfois leur application industrielle à grande échelle [6,34].

II.2.4. Comparaison entre catalyse homogène et catalyse hétérogène

La catalyse homogène offre généralement une activité élevée et une bonne sélectivité, mais elle présente des difficultés de séparation et peut entraîner des problèmes de corrosion. À l'inverse, la

catalyse hétérogène est plus facile à mettre en œuvre industriellement grâce à la séparation simple du catalyseur, sa réutilisation possible, sa stabilité et son impact environnemental plus faible. Pour cette raison, elle constitue l'approche retenue dans ce travail pour l'estérification des huiles de friture usagées.

Tableau II.1 : Comparaison entre la catalyse homogène et la catalyse hétérogène [5,35,36,37].

Critère	Catalyse homogène	Catalyse hétérogène
Phase du catalyseur	Même phase que les réactifs (souvent liquide)	Phase différente des réactifs (généralement solide)
Activité catalytique	Très élevée	Élevée à modérée
Sélectivité	Généralement très élevée	Bonne, mais parfois moins précise
Contrôle mécanistique	Facile à étudier et à contrôler	Plus complexe
Séparation du catalyseur	Difficile et coûteuse	Facile par filtration ou décantation
Réutilisation du catalyseur	Limitée	Possible sur plusieurs cycles
Stabilité thermique	Souvent limitée	Généralement élevée
Résistance aux conditions sévères	Sensible aux hautes températures et pressions	Bonne résistance thermique et mécanique
Corrosion des équipements	Souvent importante avec les acides	Faible
Procédés continus	Moins adaptés	Très adaptés à l'industrie

Impact environnemental	Génération possible de déchets liquides	Réduction des déchets et meilleure recyclabilité
Coût global du procédé	Séparation et traitement coûteux	Plus économique à grande échelle
Applications principales	Chimie fine, pharmacie, synthèse organique	Raffinage, pétrochimie, dépollution, biocarburants

II.3. Catalyse hétérogène : principes, adsorption et mécanismes réactionnels

II.3.1 Principe général

La catalyse hétérogène est un procédé dans lequel le catalyseur et les réactifs se trouvent dans des phases différentes, généralement un catalyseur solide en contact avec des réactifs liquides ou gazeux. Ce type de catalyse est largement utilisé dans l'industrie chimique et pétrochimique en raison de sa facilité de séparation, de sa stabilité et de sa possibilité de réutilisation. Les réactions catalytiques se produisent à la surface du solide, où les molécules réactives interagissent avec les sites actifs du catalyseur [5,38].

Le mécanisme général de la catalyse hétérogène comprend plusieurs étapes successives. Dans un premier temps, les molécules réactives diffusent depuis la phase fluide vers la surface du catalyseur. Elles sont ensuite adsorbées sur les sites actifs du solide, où des interactions chimiques affaiblissent certaines liaisons moléculaires et facilitent la transformation réactionnelle. Après la réaction de surface, les produits formés se désorbent du catalyseur puis diffusent vers le milieu réactionnel [37,38].

L'efficacité d'un catalyseur hétérogène dépend principalement de la nature et du nombre de sites actifs disponibles à sa surface. Les propriétés physico-chimiques du support, telles que la surface spécifique, la porosité et l'acidité, influencent fortement la dispersion de la phase active ainsi que l'accessibilité des réactifs aux sites catalytiques. Une grande surface spécifique et une porosité développée favorisent généralement une meilleure activité catalytique [37,40].

Dans les réactions d'estérification et de transestérification, les catalyseurs hétérogènes présentent plusieurs avantages par rapport aux catalyseurs homogènes. Ils permettent une séparation plus simple des produits, réduisent les problèmes de corrosion et limitent la formation d'effluents liquides. Cependant, leur activité peut être limitée par des phénomènes de transfert de masse ou par la désactivation des sites actifs due au frittage, au dépôt de coke ou à l'empoisonnement par certaines impuretés [5,39,40].

Enfin, l'utilisation de supports solides tels que la silice, l'alumine ou les zéolithes permet d'améliorer la stabilité et la dispersion des espèces actives. Ces supports jouent également un rôle important dans la modification des propriétés électroniques et acides du catalyseur, contribuant ainsi à l'amélioration de l'activité et de la sélectivité catalytique [37,38].

II.3.2. Étapes d'une réaction catalytique hétérogène

En catalyse hétérogène, le catalyseur se présente généralement sous la forme d'un solide poreux massif 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 :

Étape 1 — Approche des réactifs à la surface du catalyseur.

Étape 2 — Adsorption des réactifs à la surface poreuse du catalyseur.

Étape 3 — Réaction chimique entre les espèces adsorbées.

Étape 4 — Désorption des produits formés.

Étape 5 — Diffusion des produits dans le milieu réactionnel [31].

À des températures élevées et lorsque les particules du catalyseur possèdent une taille importante, la vitesse globale de la réaction est généralement limitée par les phénomènes de transfert de matière, notamment la diffusion externe des réactifs vers la surface du catalyseur et la diffusion interne à travers les pores du solide. En revanche, à plus basse température et avec des particules finement divisées, les étapes liées aux réactions de surface — adsorption, réaction chimique et

désorption — deviennent prédominantes dans le contrôle de la cinétique globale. L'identification de l'étape limitante est essentielle pour interpréter correctement les résultats expérimentaux ; parmi les méthodes couramment utilisées figure l'étude de l'influence de la taille des particules du catalyseur sur la conversion, notamment à travers le test de Madon-Boudart [27,35].

Le mécanisme de catalyse hétérogène est une interaction complexe entre les propriétés physiques et chimiques du catalyseur et des réactifs, les conditions de réaction et l'environnement. La compréhension de ce mécanisme est essentielle pour concevoir et optimiser les procédés catalytiques pour des applications industrielles et scientifiques [41].

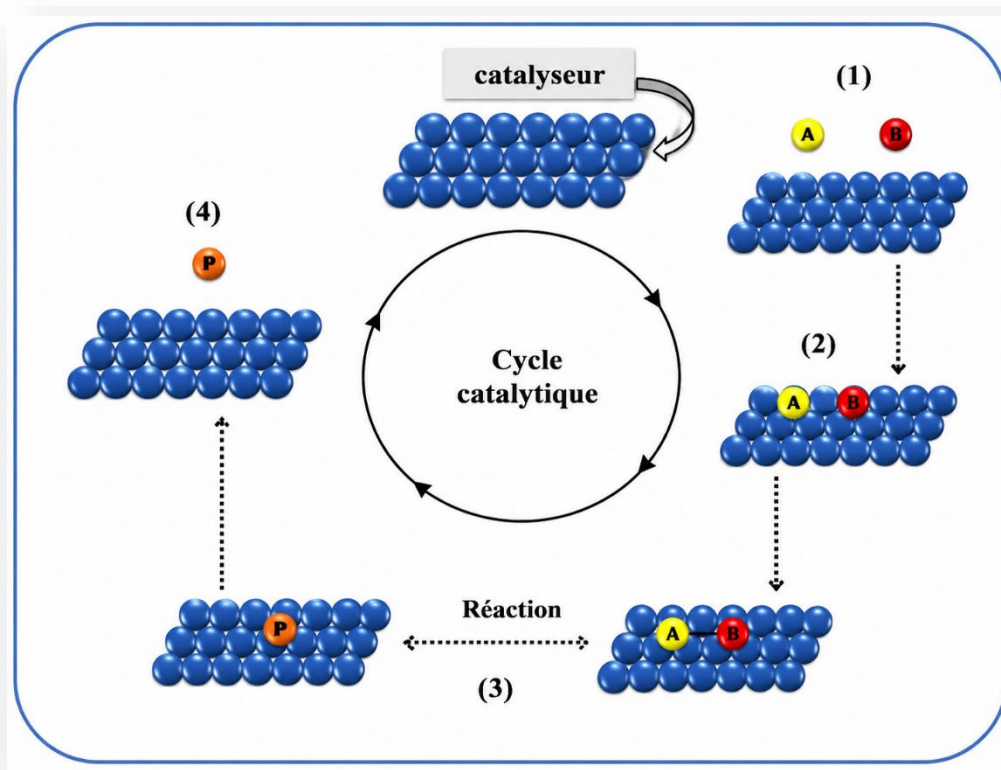


Figure II.2 : Exemple de réaction catalytique d'addition des réactifs $A + B \rightarrow P$ (1) Approche des réactifs, (2) adsorption des réactifs (A et B) sur la surface du catalyseur, (3) réaction de A et B et formation de produit (P) lié au catalyseur, (4) P se détache du catalyseur [31].

II.3.3. Adsorption

L'adsorption est l'étape clé qui distingue la catalyse hétérogène : c'est elle qui permet d'activer les

molécules de réactifs et de les faire réagir à des températures et pressions modérées [42].

On distingue deux types d'adsorption selon la nature des interactions impliquées :

a. Physisorption

La physisorption résulte principalement des interactions faibles de type van der Waals, telles que les interactions dipôle-dipôle, dipôle induit et les forces de dispersion de London. Ce phénomène est généralement peu spécifique et se caractérise par une faible énergie d'adsorption, avec une chaleur d'adsorption inférieure à environ 40 kJ/mol. La physisorption est totalement réversible et peut conduire à la formation de plusieurs couches adsorbées à la surface du solide. Elle joue un rôle essentiel dans la caractérisation texturale des matériaux, notamment dans la détermination de la surface spécifique par la méthode BET (Brunauer–Emmett–Teller) basée sur l'adsorption de l'azote à 77 K. Toutefois, contrairement à la chimisorption, elle n'entraîne pas directement de transformation chimique des molécules adsorbées [5,27].

b. Chimisorption

La chimisorption correspond à une adsorption impliquant la formation de véritables liaisons chimiques entre les molécules adsorbées et les sites actifs présents à la surface du catalyseur. Contrairement à la physisorption, ce phénomène est spécifique et associé à des énergies d'adsorption élevées, généralement supérieures à 80 kJ/mol et pouvant atteindre des valeurs beaucoup plus importantes dans le cas d'une adsorption dissociative. La chimisorption conduit généralement à la formation d'une monocouche et constitue une étape essentielle dans les mécanismes de catalyse hétérogène [42,43].

La chimisorption peut être moléculaire lorsque la molécule adsorbée reste intacte à la surface, ou dissociative lorsque celle-ci se fragmente en plusieurs espèces adsorbées. Par exemple, l'hydrogène peut se dissocier sur une surface métallique de nickel pour former deux atomes d'hydrogène adsorbés.

Le comportement de la chimisorption peut être décrit à l'aide de différentes isothermes d'adsorption telles que les modèles de Langmuir, Freundlich ou Temkin, qui relient la quantité adsorbée à la pression ou à la concentration de l'espèce adsorbée à température constante. Parmi ces modèles, l'isotherme de Langmuir est particulièrement utilisée en catalyse, car elle suppose

une adsorption en monocouche sur des sites de surface homogènes et indépendants, servant ainsi de base à plusieurs modèles cinétiques de réactions de surface comme les mécanismes de Langmuir–Hinshelwood et d'Eley–Rideal [27,42].

II.3.4. Modèles cinétiques

Plusieurs mécanismes peuvent décrire les réactions se produisant à la surface des catalyseurs hétérogène.

- **Langmuir–Hinshelwood** c'est le mécanisme le plus fréquent : les deux réactifs s'adsorbent d'abord sur les sites actifs de la surface avant de réagir entre eux pour former les produits.
- **Eley–Rideal**, À l'inverse, dans ce mécanisme un seul des réactifs est adsorbé à la surface tandis que l'autre réagit directement depuis la phase fluide avec l'espèce adsorbée [44,45].

Le mécanisme réactionnel adopté dépend fortement de la nature du catalyseur, des réactifs et des conditions opératoires. Le choix du modèle cinétique le plus adapté est généralement confirmé par l'analyse et la comparaison des résultats expérimentaux [27,43].

II.4. Catalyseurs hétérogènes supportés

Selon leur composition et leur méthode de préparation, les catalyseurs hétérogènes sont généralement répartis en deux grandes catégories : les catalyseurs massiques et les catalyseurs supportés [46,47].

Cette classification influence directement leurs propriétés physico-chimiques, leur activité catalytique ainsi que leurs domaines d'application industriels.

II.4.1. Définition

Les catalyseurs supportés sont formés d'une phase active déposée à la surface d'un matériau solide poreux appelé support, lequel possède généralement une faible activité catalytique propre [46,47].

Le support joue cependant plusieurs rôles essentiels dans l'amélioration des performances du

catalyseur. Il permet tout d'abord une forte dispersion de la phase active grâce à sa grande surface spécifique, favorisant ainsi une meilleure utilisation des espèces métalliques déposées [28].

Le support contribue également à la stabilisation thermique et mécanique des particules métalliques, limitant les phénomènes de frittage lors des traitements thermiques ou des réactions à haute température. Sa structure poreuse facilite aussi le transfert de matière des réactifs et des produits à travers les pores du matériau, tandis que ses propriétés mécaniques assurent une bonne résistance dans les différentes conditions opératoires des réacteurs industriels.

Dans certains systèmes catalytiques, le support peut également participer directement à la réaction en apportant des propriétés complémentaires, notamment des fonctions acides ou basiques. Grâce à cette configuration, il est possible d'utiliser de faibles quantités de phase active tout en obtenant d'excellentes performances catalytiques. Les catalyseurs supportés sur silice, alumine, charbon actif ou zéolithes représentent aujourd'hui une grande partie des catalyseurs utilisés dans l'industrie [27,28,46].

Le système Co/P–SiO₂ étudié dans ce travail appartient à cette catégorie de catalyseurs supportés.

II.4.2. Constituants d'un catalyseur supporté

Un catalyseur supporté comme le système Co/P–SiO₂ étudié dans ce travail est généralement composé de trois éléments principaux : le support, la phase active et le promoteur. Chacun de ces constituants assure une fonction spécifique au sein du système catalytique, et les interactions entre eux influencent directement les propriétés physico-chimiques ainsi que les performances catalytiques du matériau final. Une bonne compréhension du rôle de chaque composant est donc essentielle pour optimiser les conditions de préparation du catalyseur et mieux interpréter son comportement lors des réactions catalytiques [28,46].

II.4.3. Les avantages des catalyseurs supportés

Les catalyseurs hétérogènes supportés jouent un rôle majeur dans les procédés industriels modernes en raison de leur facilité de séparation, leur stabilité et leur recyclabilité. Contrairement aux catalyseurs homogènes, ils permettent une séparation simple entre les phases solide et liquide

ou gazeuse, ce qui réduit les coûts de purification des produits et limite la génération de déchets secondaires. Cette caractéristique les rend particulièrement attractifs pour les procédés à grande échelle dans l'industrie pétrochimique et de valorisation des biomasses [5,48].

L'utilisation d'un support permet significativement la dispersion de la phase active, ce qui améliore l'accessibilité des sites catalytiques et augmente l'efficacité globale de la réaction. Les supports tels que la silice, l'alumine ou les zéolithes offrent une grande surface spécifique et une porosité contrôlée, favorisant ainsi les phénomènes de transfert de masse et la stabilité des espèces actives. Cette dispersion limite également les phénomènes d'agglomération et de frittage des particules métalliques [5,38].

Un autre avantage important des catalyseurs supportés réside dans la possibilité de modifier leurs propriétés physico-chimiques par interaction entre la phase active et le support. Ces interactions peuvent influencer l'acidité, la basicité ou les propriétés redox du système catalytique, permettant ainsi d'ajuster la sélectivité et l'activité en fonction de la réaction ciblée. Cette flexibilité est particulièrement importante dans les procédés complexes tels que l'estérification et la transestérification des huiles usées [38,40].

Par ailleurs, les catalyseurs hétérogènes supportés présentent une meilleure stabilité thermique et mécanique par rapport aux systèmes homogènes. Le support agit comme une matrice stabilisante qui limite la désactivation de la phase active due au frittage, à l'empoisonnement ou à la lixiviation. Toutefois, leur performance peut être affectée par des phénomènes de désactivation progressive liés au dépôt de coke ou à l'empoisonnement par des impuretés, nécessitant une optimisation de la formulation catalytique [40,48].

Enfin, ces systèmes catalytiques offrent une grande adaptabilité industrielle, car il est possible de modifier la nature du support, la phase active et les promoteurs afin d'optimiser les performances. Cette modularité constitue un avantage majeur dans le développement de procédés plus durables et économiquement viables dans le domaine de la pétrochimie et des biocarburants [5,38].

II.5. Le support catalytique : la silice (SiO_2)**II.5.1. Généralités sur la silice**

La silice (SiO_2) est l'un des supports les plus employés en catalyse en raison de ses propriétés texturales et chimiques intéressantes. Cet oxyde inorganique existe naturellement sous différentes formes cristallines ou amorphes, mais les applications catalytiques utilisent principalement la silice amorphe synthétique obtenue par différentes méthodes telles que la voie sol-gel, la précipitation ou l'hydrolyse à la flamme [7,49].

Le support joue plusieurs rôles essentiels dans un catalyseur hétérogène supporté. Il permet tout d'abord une dispersion efficace de la phase active sous forme de particules très fines, ce qui augmente la surface de contact disponible pour la réaction catalytique. Il contribue également à limiter l'agglomération des particules métalliques, améliore la stabilité thermique et mécanique du catalyseur et favorise la diffusion des réactifs et des produits grâce à sa structure poreuse. Dans certains cas, le support peut aussi participer directement au mécanisme réactionnel en apportant des propriétés acides ou basiques complémentaires. Parmi les supports les plus utilisés dans le domaine de la catalyse figurent l'alumine, la silice, le charbon actif, les oxydes métalliques ainsi que les zéolithes et les matériaux mésoporeux [7,50].

Plusieurs types de silice peuvent être utilisés comme supports catalytiques. La silice gel (silica gel) est la forme la plus courante et se caractérise par une surface spécifique élevée ainsi qu'une porosité majoritairement mésoporeuse. La silice fumée, obtenue par hydrolyse de composés chlorés du silicium à haute température, possède également une surface importante constituée d'agrégats de nanoparticules [7]. La silice précipitée est produite par neutralisation de solutions de silicate, tandis que les silices mésoporeuses ordonnées telles que MCM-41 ou SBA-15 présentent des structures poreuses organisées avec des surfaces spécifiques très élevées et une distribution homogène des pores, ce qui les rendent particulièrement intéressantes pour les applications catalytiques avancées [49].

II.5.2. Propriétés physico-chimiques

Le gel de silice est un matériau inorganique amorphe principalement constitué de dioxyde de silicium hydraté ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Il est obtenu par des procédés de type sol-gel à partir de précurseurs silicatés, conduisant à la formation d'un réseau tridimensionnel poreux. Grâce à sa grande surface

spécifique, sa stabilité chimique et la présence de groupes silanols en surface, il est largement utilisé comme support catalytique en catalyse hétérogène, notamment dans les procédés de valorisation des huiles et des biomasses [51,52].

- ***Surface spécifique***

Le gel de silice se caractérise par une surface spécifique élevée, généralement comprise entre 200 et 800 m²/g, pouvant varier selon les conditions de synthèse, de séchage et de traitement thermique. Cette propriété est directement liée à sa structure nanométrique et à son réseau poreux développé. Une surface spécifique élevée favorise une meilleure dispersion des espèces actives catalytiques, ce qui améliore significativement les performances en réaction hétérogène [51,53].

- ***Porosité***

La porosité du gel de silice est principalement de nature mésoporeuse, avec des diamètres de pores compris entre 2 et 50 nm. Le volume poreux peut atteindre 0,3 à 1,2 cm³/g selon les conditions de préparation. Cette structure poreuse facilite la diffusion des réactifs et des produits à travers le réseau solide, réduisant ainsi les limitations de transfert de masse en catalyse [53,54].

- ***Stabilité thermique***

Le gel de silice présente une bonne stabilité thermique jusqu'à environ 500–600 °C. Au-delà de cette température, une condensation progressive des groupes silanols entraîne la formation de liaisons siloxanes supplémentaires, ce qui provoque une diminution de la surface spécifique et une modification de la structure poreuse. Cette évolution peut affecter les performances catalytiques du matériau lors d'applications à haute température [51,54].

II.5.3. Chimie de surface de la silice

La surface de la silice amorphe est principalement constituée de groupements silanols (Si–OH) et de liaisons siloxanes (Si–O–Si). Les groupements silanols jouent un rôle essentiel dans les phénomènes d'adsorption et dans l'ancrage des espèces métalliques lors de la préparation des catalyseurs supportés. En effet, ces fonctions de surface peuvent interagir avec les précurseurs métalliques en solution afin de former des liaisons de type Si–O–M, favorisant ainsi la dispersion de la phase active sur le support [7,49].

Différents types de groupements silanols peuvent être présents à la surface de la silice. Les silanols isolés ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) sont généralement les plus réactifs vis-à-vis des précurseurs métalliques. Les silanols vicinaux sont associés entre eux par des liaisons hydrogène, tandis que les silanols géminés possèdent deux groupes hydroxyles portés par un même atome de silicium.

La silice présente une acidité de surface modérée liée au caractère faiblement acide des groupements silanols. Cette propriété peut contribuer à certaines réactions catalytiques sans perturber fortement la sélectivité des procédés. De plus, la silice possède une bonne stabilité chimique dans la majorité des milieux réactionnels, bien qu'elle puisse être attaquée dans des milieux fortement basiques ou en présence d'acide fluorhydrique [7,49].

II.5.4. Intérêt de la silice comme support catalytique

Dans le cadre de l'estérification, la silice constitue un support particulièrement intéressant en raison de plusieurs propriétés favorables. Sa surface spécifique élevée permet une bonne dispersion des espèces de cobalt et de phosphore à la surface du matériau, ce qui favorise une meilleure activité catalytique [7,49].

De plus, sa structure majoritairement mésoporeuse facilite la diffusion des molécules organiques impliquées dans la réaction d'estérification, telles que les acides gras, les alcools et les esters.

Le caractère légèrement acide de la silice contribue également au bon déroulement de la réaction sans affecter significativement la sélectivité du procédé. Par ailleurs, ce matériau présente une stabilité thermique et hydrothermale satisfaisante dans les conditions opératoires généralement utilisées pour les réactions d'estérification, notamment à température modérée

Enfin, la silice possède l'avantage d'être un matériau relativement économique et largement disponible à l'échelle industrielle [55,56].

II.6. La phase active : le cobalt (Co)

II.6.1. Propriétés générales du cobalt

Le cobalt est un métal de transition appartenant au groupe 9 du tableau périodique, de numéro atomique 27 et de masse atomique 58,93 g/mol. Sa configuration électronique $[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$ lui confère une capacité à interagir avec diverses molécules adsorbées telles que H_2 et CO , ce qui

explique son rôle important en catalyse hétérogène [36,57].

Le cobalt cristallise dans une structure hexagonale compacte (HCP) à température ambiante et peut se transformer en structure cubique à faces centrées (CFC) à des températures plus élevées. Sa température de fusion est d'environ 1495 °C, ce qui lui confère une bonne stabilité thermique dans les conditions réactionnelles. Il présente également des propriétés ferromagnétiques en dessous de sa température de Curie, qui est d'environ 1115 °C [57,58].

Les états d'oxydation les plus courants du cobalt sont 0, +II et +III. En catalyse hétérogène, le cobalt métallique (Co^0) constitue généralement la phase active, notamment dans les réactions impliquant l'hydrogène, tandis que les formes oxydées telles que CoO ou Co_3O_4 sont souvent présentes après calcination et peuvent jouer un rôle de précurseurs catalytiques [36,57].

II.6.2. Domaines d'applications du cobalt en catalyse

Le cobalt est principalement utilisé comme catalyseur dans la synthèse de Fischer–Tropsch, où il permet la conversion du gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$) en hydrocarbures liquides à longue chaîne, notamment sur des supports tels que SiO_2 ou Al_2O_3 . Il est également actif dans certaines réactions d'hydrogénation de composés organiques, en particulier dans la transformation de molécules oxygénées issues de la biomasse [59,60].

Contrairement au nickel, le cobalt est moins utilisé dans les procédés de reformage du méthane, mais il peut néanmoins intervenir dans certaines réactions liées au gaz de synthèse et à sa valorisation. Par ailleurs, le cobalt est impliqué dans des réactions d'oxydation catalytique, notamment sous forme d'oxydes (Co_3O_4), utilisés pour la conversion de polluants et de composés organiques [61,62].

Enfin, dans le domaine émergent de la valorisation de la biomasse, les catalyseurs à base de cobalt sont étudiés pour des réactions telles que l'hydrogénation et, en combinaison avec des supports acides ou des promoteurs (comme le phosphore), peuvent contribuer à améliorer certaines transformations chimiques, y compris indirectement les réactions d'estérification [60].

II.6.3. Avantages et inconvénients du cobalt

Comparé aux métaux nobles (Pt, Pd, Rh, Ru), le cobalt présente un coût nettement plus faible et une disponibilité industrielle importante, ce qui en fait un catalyseur attractif pour des applications

à grande échelle, notamment dans la synthèse de Fischer–Tropsch. Il offre un bon compromis entre activité catalytique et coût, en particulier pour les réactions impliquant le gaz de synthèse (CO/H_2), où il présente une activité élevée et une bonne sélectivité vers les hydrocarbures à longue chaîne [36,59].

Cependant, le cobalt présente également certaines limitations. Il peut subir un phénomène de frittage à haute température, entraînant une diminution de la surface active et donc de l'activité catalytique. Il est également sensible à l'empoisonnement par des impuretés telles que les composés soufrés, qui peuvent désactiver les sites actifs même à faible concentration. De plus, les catalyseurs à base de cobalt peuvent s'oxyder en présence d'air, nécessitant des conditions contrôlées lors de leur manipulation après réduction [36,59,63].

Dans certains systèmes réactionnels, notamment en présence de CO , la formation de dépôts carbonés peut se produire, conduisant à une désactivation progressive du catalyseur. Par conséquent, l'optimisation de la dispersion du cobalt sur le support ainsi que l'ajout de promoteurs sont essentiels pour améliorer la stabilité et les performances catalytiques. L'introduction d'éléments tels que le phosphore permet notamment de modifier les propriétés de surface et d'améliorer la résistance à la désactivation [63,64].

II.7. Rôle du phosphore dans le système catalytique $\text{Co}/\text{P}-\text{SiO}_2$

II.7.1. Le phosphore comme agent modificateur de surface

Un promoteur est une substance ajoutée en faible quantité au catalyseur, généralement entre 0,5 et 5 % en masse, afin d'améliorer ses propriétés catalytiques sans posséder nécessairement une activité catalytique propre [27,65]. Les promoteurs jouent un rôle important dans l'optimisation des performances des catalyseurs en modifiant leurs propriétés structurales ou électroniques.

On distingue principalement deux catégories de promoteurs. Les promoteurs structuraux agissent sur la texture et la dispersion de la phase active. Ils permettent notamment de limiter l'agglomération et le frittage des particules métalliques, d'améliorer la stabilité thermique du matériau ou encore de modifier certaines propriétés structurales du support. L'ajout d'oxyde d'aluminium ou d'oxyde de calcium dans les catalyseurs à base de fer utilisés pour la synthèse de l'ammoniac constitue un exemple classique de promotion structurale.

Les promoteurs électroniques modifient quant à eux les propriétés électroniques des sites actifs du catalyseur. Ils peuvent influencer la densité électronique du métal et ainsi modifier l'énergie d'adsorption des molécules réactives à la surface. Par exemple, l'ajout de potassium dans les catalyseurs de synthèse de l'ammoniac favorise l'activation de l'azote grâce au transfert de densité électronique vers le fer [65].

Dans certains systèmes catalytiques, un même promoteur peut exercer simultanément des effets structuraux et électroniques. C'est notamment le cas du phosphore dans le système Co/P-SiO₂ étudié dans ce travail.

II.7.2. Effet du phosphore sur l'acidité et la stabilité du catalyseur

Le phosphore, introduit dans un catalyseur Co/SiO₂, agit par plusieurs mécanismes complémentaires influençant la structure, les propriétés électroniques et l'acidité de surface [60,66].

- ***Effet structural***

Sur le plan structural, le phosphore peut conduire, après traitement thermique approprié (réduction sous H₂), à la formation de phosphures de cobalt tels que Co₂P ou CoP, dont les propriétés cristallographiques et électroniques diffèrent de celles du cobalt métallique. La formation de ces phases phosphurées favorise généralement une meilleure dispersion de la phase active et une résistance accrue au frittage, en limitant l'agglomération des particules métalliques [66].

- ***Effet électronique***

Sur le plan électronique, la présence du phosphore (électronégativité de Pauling $\approx 2,19$) plus élevée que celle du cobalt ($\approx 1,88$) induit un transfert électronique partiel du cobalt vers le phosphore, modifiant ainsi la densité électronique de surface. Cette modification influence l'énergie d'adsorption des espèces réactives (H₂, CO et composés oxygénés) et peut améliorer la sélectivité catalytique en limitant les adsorptions trop fortes responsables de réactions secondaires [57,60].

- ***Acidité de surface***

Sur le plan acido-basique, l'introduction du phosphore sous forme de groupements phosphatés (P-OH, PO₄³⁻) génère des sites acides de type Brønsted et Lewis à la surface du catalyseur. Ces sites

acides sont particulièrement importants dans les systèmes bifonctionnels métal/acide, où ils favorisent des réactions telles que l'estérification, l'isomérisation ou la transformation de composés issus de la biomasse [60,64].

II.7.3. Influence du phosphore sur la stabilité et la dispersion du cobalt

Différents précurseurs phosphorés peuvent être utilisés pour incorporer le phosphore dans les catalyseurs supportés, notamment l'acide phosphorique (H_3PO_4), les phosphates d'ammonium, l'hypophosphite de sodium ou encore les phosphites. Le choix du précurseur phosphoré influence fortement la nature des espèces phosphorées formées à la surface du catalyseur ainsi que leurs interactions avec le support et la phase active métallique. De même, la méthode d'introduction du phosphore — avant, après ou simultanément avec le précurseur de cobalt — constitue un paramètre important pouvant modifier les propriétés finales du matériau catalytique [8,29].

Plusieurs travaux ont montré que l'ajout de phosphore dans les systèmes catalytiques supportés améliore généralement la dispersion du cobalt, augmente la résistance au frittage et favorise une meilleure stabilité thermique du catalyseur. La présence du phosphore peut également améliorer la sélectivité catalytique ainsi que les performances dans différentes réactions telles que l'hydrogénation, la conversion de la biomasse ou les réactions d'estérification [3,8,29].

II.8. Préparation des catalyseurs supportés

La méthode de préparation joue un rôle déterminant dans les propriétés physico-chimiques et catalytiques du matériau final. Elle influence notamment la taille et la dispersion des particules métalliques, les interactions entre la phase active et le support, l'accessibilité des sites actifs ainsi que l'état chimique initial des espèces déposées. Plusieurs techniques sont utilisées pour la synthèse des catalyseurs métalliques supportés sur silice, chacune présentant des avantages et des particularités spécifiques [28,46].

II.8.1. Méthode d'imprégnation

L'imprégnation est l'une des méthodes les plus utilisées pour la préparation des catalyseurs supportés, aussi bien au laboratoire qu'à l'échelle industrielle. Elle consiste à mettre le support

poreux en contact avec une solution contenant le précurseur métallique, généralement sous forme de sel dissous. Après évaporation du solvant, les espèces métalliques restent déposées à la surface et dans les pores du support, puis subissent des traitements thermiques tels que le séchage et la calcination afin de former le catalyseur final [28,46].

Deux principales variantes de cette méthode peuvent être distinguées.

a. Imprégnation à humidité naissante

Dans cette technique, le volume de solution utilisé correspond exactement au volume poreux du support. La solution contenant le précurseur métallique pénètre alors complètement dans les pores du matériau. Après évaporation du solvant, le précurseur reste uniformément réparti à l'intérieur de la structure poreuse. Cette méthode présente plusieurs avantages, notamment un bon contrôle de la teneur métallique, une faible consommation de solution et l'absence d'effluents liquides importants. Cependant, un séchage trop rapide peut entraîner une distribution hétérogène des espèces métalliques à la surface du support [28].

b. Imprégnation en excès

Dans l'imprégnation en excès, le volume de solution utilisé est supérieur au volume poreux du support. Les espèces métalliques se déposent principalement par adsorption à la surface du matériau avant élimination de l'excès de solution. Cette méthode permet souvent une meilleure homogénéité de dispersion des espèces actives et peut favoriser les interactions électrostatiques entre le support et les ions métalliques présents en solution [46].

Dans le cas du système Co/P–SiO₂, le mode d'imprégnation adopté influence fortement la nature des espèces formées après calcination. L'imprégnation séquentielle ou simultanée du cobalt et du phosphore peut modifier la dispersion des phases actives ainsi que les interactions entre le métal, le phosphore et le support, ce qui affecte directement les propriétés catalytiques du matériau final [8,28].

II.8.2. Co-précipitation

La précipitation chimique est une méthode couramment utilisée pour la préparation des matériaux solides et des catalyseurs. Cette technique se déroule en phase liquide et repose sur la formation

d'un solide insoluble à partir de précurseurs dissous. Lorsque plusieurs espèces métalliques précipitent simultanément, le procédé est appelé co-précipitation. La méthode comprend généralement plusieurs étapes successives telles que la précipitation, la filtration, le lavage, le séchage puis la calcination du solide obtenu.

Le mécanisme de précipitation comporte principalement trois étapes importantes : le mélange des solutions, la nucléation et la croissance cristalline des particules. La nucléation correspond à la formation des premiers noyaux solides à partir de petits agrégats appelés clusters. Ces derniers peuvent croître progressivement par addition successive d'espèces dissoutes jusqu'à atteindre une taille critique stable. Les agrégats de taille inférieure à cette valeur critique ont tendance à se redissoudre dans le milieu. La nucléation est considérée comme un phénomène nécessitant le franchissement d'une barrière énergétique avant le début de la formation des particules solides [30].

II.8.3. Échange ionique

La méthode d'échange ionique repose sur l'interaction entre les ions métalliques en solution et les sites chargés présents à la surface du support. Dans le cas de la silice, les groupements silanols peuvent se déprotoner à certains pH pour former des sites Si-O^- capables de fixer des cations métalliques par échange ionique. Ce procédé est également largement utilisé avec des matériaux possédant une forte capacité d'échange ionique, comme les zéolithes [46].

Cette méthode permet généralement d'obtenir une très bonne dispersion des espèces métalliques, puisque les ions sont fixés de manière homogène et souvent à l'échelle atomique sur la surface du support. Toutefois, la quantité de métal pouvant être introduite reste limitée par la capacité d'échange du matériau support, ce qui conduit généralement à des teneurs métalliques relativement faibles [46].

II.8.4. Méthode sol-gel

La méthode sol-gel tire son nom de la contraction des termes « solution » et « gélification ». Avant la formation du gel, le système se présente sous forme d'un liquide appelé « sol », constitué d'une dispersion stable de particules colloïdales, d'oligomères et de précurseurs partiellement hydrolysés dans un solvant [67].

Le principe de cette méthode repose sur l'hydrolyse contrôlée puis la condensation de précurseurs organométalliques afin de former un réseau tridimensionnel solide emprisonnant une phase liquide. Les précurseurs utilisés sont généralement des alcoxydes ou des composés organométalliques dissous dans un solvant adapté. Après la formation du gel, le matériau peut être séché puis calciné afin d'obtenir le solide final.

La méthode sol-gel permet un bon contrôle de l'homogénéité, de la texture et de la dispersion des espèces métalliques dans le matériau préparé. Toutefois, cette technique reste relativement complexe en raison du grand nombre de paramètres expérimentaux à maîtriser, et le coût élevé des précurseurs organométalliques constitue également l'un de ses principaux inconvénients [67].

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

Le choix de la méthode de préparation dépend de plusieurs facteurs, notamment la teneur en métal recherchée, le degré de dispersion souhaité, la simplicité du procédé, son coût ainsi que les équipements disponibles au laboratoire. Dans le cadre de cette étude, la méthode d'imprégnation a été retenue pour la préparation du catalyseur Co/P-SiO₂ en raison de sa facilité de mise en œuvre, de sa bonne reproductibilité et de son adaptation aux procédés industriels.

Cette technique permet également de contrôler séparément les quantités de cobalt et de phosphore introduites dans le matériau, tout en facilitant l'étude de l'influence des conditions d'imprégnation sur les propriétés physico-chimiques et catalytiques du catalyseur final [8,28].

II.9. Activation des catalyseurs

Après le dépôt du précurseur métallique sur le support, plusieurs traitements thermiques sont nécessaires afin d'obtenir le catalyseur actif. Ces traitements comprennent généralement le séchage, la calcination puis la réduction. Chaque étape joue un rôle important dans la transformation progressive du précurseur initial en une phase active bien dispersée à la surface du support. Les conditions opératoires appliquées durant ces traitements influencent directement les propriétés structurales, la dispersion métallique ainsi que les performances catalytiques finales du matériau [27,46].

II.9.1. Séchage

Le séchage est une étape importante de la préparation des catalyseurs supportés. Il consiste à éliminer le solvant utilisé lors de l'imprégnation, généralement l'eau ou un alcool, par chauffage à température modérée pendant plusieurs heures. Cette opération permet de transformer le matériau imprégné en un solide sec prêt à subir les traitements thermiques ultérieurs [28].

Les conditions de séchage influencent fortement la répartition du précurseur métallique à l'intérieur du support poreux. Durant l'évaporation du solvant, les espèces dissoutes peuvent migrer vers la surface externe des particules sous l'effet des phénomènes capillaires. Un séchage trop rapide peut ainsi provoquer une accumulation du précurseur à la périphérie des grains, tandis qu'un séchage lent et progressif favorise une distribution plus homogène des espèces métalliques dans la structure poreuse du support [28].

Pour améliorer la dispersion finale de la phase active, le séchage est généralement réalisé de manière progressive, souvent à basse température ou sous conditions contrôlées, afin de limiter les phénomènes de migration du précurseur [28].

II.9.2. Calcination

La calcination correspond à un traitement thermique réalisé généralement sous atmosphère oxydante, le plus souvent en présence d'air. Elle constitue une étape essentielle dans la préparation des catalyseurs supportés, car elle permet la décomposition du précurseur métallique, l'élimination des espèces volatiles résiduelles et la stabilisation du matériau final.

Dans le cas des catalyseurs à base de cobalt, la calcination favorise la transformation du nitrate de cobalt en espèces oxydées de cobalt, dispersées à la surface du support. Elle peut également renforcer les interactions entre la phase active et le support, tout en améliorant la stabilité thermique du catalyseur.

Les conditions de calcination influencent fortement les propriétés finales du matériau. Une température insuffisante peut conduire à une décomposition incomplète du précurseur métallique, tandis qu'une température trop élevée peut provoquer le frittage des particules actives et une diminution de la surface spécifique. Il est donc nécessaire d'optimiser la température de calcination afin d'obtenir une bonne dispersion de la phase active et une activité catalytique satisfaisante [27,28].

Dans le cadre de ce travail, les catalyseurs Co/P–SiO₂ ont été calcinés à différentes températures, à savoir 400, 500 et 600 °C, afin d'étudier l'influence de ce paramètre sur leurs performances dans la réaction d'estérification.

II.9.3. Réduction

La réduction est une étape parfois utilisée dans la préparation de certains catalyseurs métalliques. Elle permet de transformer les oxydes métalliques formés après calcination en espèces métalliques actives, généralement sous atmosphère d'hydrogène. Dans le cas des catalyseurs à base de cobalt, cette étape peut conduire à la formation de cobalt métallique ou, en présence de phosphore, à certaines espèces phosphorées ou phosphurées selon les conditions opératoires [8,29].

Cependant, cette étape n'a pas été réalisée dans le cadre du présent travail. Les catalyseurs préparés ont été utilisés après imprégnation, séchage et calcination. La réduction est donc mentionnée ici uniquement comme étape possible dans certains protocoles de préparation des catalyseurs supportés à base de cobalt.

II.10. Catalyse hétérogène appliquée à l'estérification

L'estérification est une réaction réversible entre un acide carboxylique et un alcool conduisant à la formation d'un ester et d'eau. Cette réaction nécessite généralement la présence d'un catalyseur acide afin d'accélérer la transformation et d'obtenir une conversion satisfaisante dans des conditions opératoires modérées.

Traditionnellement, les réactions d'estérification sont réalisées en présence de catalyseurs homogènes acides, tels que l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique. Malgré leur forte activité, ces catalyseurs présentent plusieurs inconvénients, notamment la corrosion des équipements, la difficulté de séparation du catalyseur après réaction et la production d'effluents issus des étapes de neutralisation.

Pour ces raisons, les catalyseurs hétérogènes représentent une alternative intéressante. Ils permettent une séparation plus facile du milieu réactionnel, une possibilité de récupération et de réutilisation, ainsi qu'une réduction des problèmes de corrosion et des déchets générés. Dans les

réactions d'estérification, leur efficacité est principalement liée à la présence de sites acides capables d'activer le groupement carbonyle des acides carboxyliques et de favoriser la formation des esters.

Dans le cadre de ce travail, le système Co/P–SiO₂ présente un intérêt particulier. La silice joue le rôle de support, favorisant la dispersion des espèces actives. Le phosphore contribue à la formation de sites acides de surface, tandis que le cobalt peut participer à l'activation des espèces réactives. L'association de ces éléments permet d'obtenir un catalyseur hétérogène potentiellement actif pour l'estérification des huiles de friture usagées.

Conclusion

Ce deuxième chapitre a permis de présenter les bases théoriques nécessaires à la compréhension de cette étude, consacrée à la préparation d'un catalyseur hétérogène Co/P–SiO₂ destiné à la réaction d'estérification. Les notions fondamentales de la catalyse, les propriétés d'un catalyseur performant ainsi que les principaux types de catalyse ont été abordés, avec un intérêt particulier pour la catalyse hétérogène et son mécanisme réactionnel. Le chapitre a également présenté les principaux constituants du système catalytique étudié. La silice a été décrite comme support, le cobalt comme phase active et le phosphore comme promoteur, en raison de son influence sur les propriétés structurales, électroniques et acido-basiques du catalyseur. Les méthodes de préparation des catalyseurs supportés, notamment l'imprégnation, la coprécipitation, l'échange ionique et le procédé sol-gel, ont aussi été évoquées, ainsi que les étapes de séchage, de calcination, de désactivation et de caractérisation.

Enfin, une présentation générale de la réaction d'estérification a été donnée afin de mettre en évidence l'intérêt du catalyseur Co/P–SiO₂ dans ce type de transformation. Le chapitre suivant sera consacré à la partie expérimentale, incluant la préparation des catalyseurs, leurs caractérisations physico-chimiques ainsi que les essais catalytiques réalisés sur l'huile de cuisson usagée.

CHAPITRE III

Préparation et caractérisation du catalyseur

Introduction

Le présent chapitre décrit la démarche expérimentale adoptée pour la préparation du catalyseur Co/P–SiO₂ et son application dans la réaction d'estérification d'une huile alimentaire usagée. Le travail est organisé en trois étapes principales : la préparation du support phosphaté P–SiO₂, l'imprégnation de ce support par une phase active à base de cobalt, puis l'évaluation du catalyseur obtenu dans la réaction d'estérification.

Le support P–SiO₂ a été préparé à partir d'un gel de silice commercial modifié par imprégnation à l'acide phosphorique, afin d'introduire des groupements phosphatés à la surface de la silice. Le catalyseur Co/P–SiO₂ a ensuite été obtenu par imprégnation humide du support avec une solution de nitrate de cobalt, suivie d'un séchage et d'une calcination à différentes températures. Enfin, les catalyseurs préparés ont été testés dans la réaction d'estérification de l'huile de cuisson usagée.

III.1. Préparation du support phosphaté P/SiO₂

Le support phosphaté P/SiO₂ a été préparé à partir d'un gel de silice commercial, modifié par imprégnation avec une solution d'acide phosphorique H₃PO₄, puis soumis à un traitement thermique par calcination. Cette préparation a pour objectif d'obtenir un support solide présentant un caractère acide, grâce à l'introduction de groupements phosphatés à la surface de la silice. Ces fonctions acides peuvent contribuer au développement de sites actifs et faciliter, par la suite, le dépôt de la phase active cobaltée pour la préparation du catalyseur Co/P–SiO₂.

Le protocole expérimental adopté pour la préparation du support phosphaté comprend plusieurs étapes successives, à savoir le lavage du gel de silice, le traitement au méthanol, le séchage, le broyage, les caractérisations physiques et physico-chimiques du support, l'imprégnation par l'acide phosphorique, puis la calcination du matériau obtenu.

Avant de présenter en détail les différentes étapes expérimentales, les équipements, le matériel de laboratoire et les réactifs chimiques utilisés sont regroupés dans les tableaux suivants. Le tableau III.1 rassemble les principaux équipements et matériels employés lors des manipulations, tandis que le tableau III.2 présente les produits chimiques utilisés pour la préparation du support phosphaté.

Remarque importante : dans le dernier paragraphe, j'ai écrit que le tableau III.2 concerne la préparation

Préparation et caractérisation du catalyseur

du support phosphaté seulement, car cette section est III.1. Les réactifs utilisés pour le catalyseur au cobalt doivent plutôt être placés dans la section III.2.

Tableau III.1 : Équipements et matériels de laboratoire utilisés pour la préparation du support phosphaté P/SiO₂.

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

Préparation et caractérisation du catalyseur

14	Dessiccateur	Avec gel de silice — refroidissement à l'abri de l'humidité
15	Verre de montre	Couvrir les béchers et limiter l'évaporation

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

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

III.1.1. Rinçage à l'eau distillée

Une quantité déterminée de gel de silice a été introduite dans un bécher, puis un volume d'eau distillée équivalent à environ deux fois le volume du solide a été ajouté. Le mélange obtenu a ensuite été soumis à une agitation continue à l'aide d'un agitateur magnétique pendant une durée de dix minutes afin d'assurer un lavage homogène du matériau.

Après agitation, l'eau de lavage a été éliminée puis remplacée par une nouvelle quantité d'eau distillée. La même opération a été reproduite à trois reprises dans les mêmes conditions

expérimentales.

Cette étape de lavage a pour objectif d'éliminer les impuretés solubles, les poussières ainsi que les particules fines susceptibles d'être présentes à la surface du gel de silice avant les étapes de modification et d'imprégnation.

III.1.2. Traitement au méthanol

Après les opérations de lavage à l'eau distillée, le gel de silice a été transféré de nouveau dans un bécher contenant cette fois-ci du méthanol (CH_3OH). Le mélange a ensuite été soumis à une agitation magnétique continue pendant une durée de vingt minutes afin d'assurer un bon contact entre le solvant et le matériau.

Cette étape de traitement au méthanol a pour rôle de favoriser l'élimination des composés organiques résiduels ainsi que d'une partie de l'eau adsorbée à la surface et à l'intérieur des pores du gel de silice. Grâce à son caractère polaire, le méthanol facilite la désorption des espèces présentes sur le support et contribue ainsi à améliorer l'état de surface du matériau avant les étapes de séchage et de modification chimique ultérieures.

III.1.3. Séchage en étuve

À l'issue du traitement au méthanol, le gel de silice a été récupéré puis réparti uniformément dans une boîte de Pétri afin de favoriser un séchage homogène du matériau. L'échantillon a ensuite été introduit dans une étuve maintenue à une température de 120 °C pendant une durée de deux heures.

Cette opération de séchage permet d'éliminer les traces résiduelles de méthanol ainsi qu'une partie de l'humidité adsorbée à la surface du support. Elle contribue également à libérer les groupements silanols de surface (Si-OH), susceptibles d'interagir ultérieurement avec les espèces phosphatées lors de l'étape d'imprégnation par l'acide phosphorique.

III.1.4. Broyage

Après l'étape de séchage, le gel de silice a été retiré de l'étuve puis laissé à refroidir à température ambiante. Le matériau sec a ensuite été broyé à l'aide d'un broyeur jusqu'à l'obtention d'une poudre fine et homogène, afin de faciliter les étapes ultérieures de préparation, d'imprégnation et d'analyse.



Figure III.1 : Vue de la poudre fine et homogène de gel de silice activé après séchage et broyage, prête pour les analyses physico-chimiques.

III.1.5.Caractérisation du support et des catalyseurs préparés

Une caractérisation structurale par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été réalisée sur le support ainsi que sur les catalyseurs Co/P-SiO₂ préparés. Cette analyse a pour objectif d'identifier les principaux groupements fonctionnels présents à la surface des matériaux et de suivre les modifications chimiques induites par la phosphatation du support, l'imprégnation par le cobalt et les traitements thermiques de calcination.

En complément de l'analyse FTIR, plusieurs caractérisations physico-chimiques ont été réalisées sur le support afin d'évaluer ses principales propriétés avant son utilisation dans la préparation du catalyseur. Ces analyses concernent notamment la détermination du pH, de la teneur en humidité résiduelle, de la densité apparente ainsi que du taux de résidu après calcination.

III.1.5.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR

Préparation et caractérisation du catalyseur

L'analyse infrarouge a été réalisée au niveau d'un laboratoire de recherche de l'Université Ferhat Abbas Sétif-1, à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR de marque Shimadzu, modèle IRSpirit, équipé d'un accessoire ATR QATR-S à réflexion unique.

Cette technique permet l'enregistrement des spectres infrarouges des échantillons solides, liquides ou pulvérulents, sans préparation complexe. Les spectres ont été enregistrés dans la région du moyen infrarouge, comprise entre 4000 et 400 cm^{-1} , afin d'identifier les principales bandes de vibration caractéristiques des groupements fonctionnels présents à la surface du support P/SiO₂ et du catalyseur Co/P–SiO₂ préparés.



Figure III.2 : Appareil FTIR utilisé pour la caractérisation infrarouge du support et du catalyseur préparé.

III.1.5.2. Caractérisation physico-chimique

• Détermination du pH

Le pH constitue un paramètre physico-chimique important permettant d'évaluer le caractère acide, neutre ou basique du support catalytique. Dans le cas de la silice, cette mesure renseigne sur l'état de

Préparation et caractérisation du catalyseur

surface du matériau ainsi que sur la présence éventuelle de fonctions acides susceptibles d'influencer les propriétés catalytiques du support.

a. Mode opératoire

La détermination du pH a été réalisée en dispersant 1 g de SiO_2 dans 1000 mL d'eau distillée. Le mélange obtenu a été agité soigneusement afin d'assurer une bonne homogénéisation de la suspension.

Après agitation, la suspension a été laissée au repos pendant 24 heures à température ambiante afin de permettre l'établissement de l'équilibre entre la phase solide et la phase liquide.

Le pH de la solution a ensuite été mesuré à l'aide d'un pH-mètre préalablement étalonné. L'opération a été répétée trois fois dans les mêmes conditions expérimentales afin d'obtenir une valeur moyenne du pH et d'améliorer la fiabilité des résultats obtenus.



Préparation et caractérisation du catalyseur

Figure III.3 : Essais de mesure du pH du support de silice SiO₂ réalisés à deux reprises à l'aide d'un pH-mètre.

- **Détermination de la teneur en humidité**

La teneur en humidité représente la quantité d'eau contenue dans le support avant traitement thermique. Ce paramètre est important dans la préparation des catalyseurs, car l'humidité résiduelle peut influencer l'imprégnation des espèces actives ainsi que les propriétés finales du matériau.

a. Mode opératoire

La détermination de la teneur en humidité du SiO₂ a été réalisée par méthode gravimétrique.

Dans un premier temps, une masse initiale de silice m₁ a été pesée à l'aide d'une balance analytique. L'échantillon a ensuite été placé dans une étuve à une température de 110 °C pendant 6 heures, afin d'éliminer l'humidité contenue dans le matériau.

Après séchage, l'échantillon a été refroidi à température ambiante puis pesé de nouveau. La masse finale obtenue est m₂

La teneur en humidité a été calculée à partir de la relation suivante :

$$H(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100$$

Avec :

- H(%) : teneur en humidité (%)
- m₁ : masse initiale de l'échantillon (g)
- m₂ : masse après séchage (g)

- **Détermination de la densité apparente**

La densité apparente est un paramètre physique important permettant de caractériser le support catalytique. Elle renseigne sur le degré de compactage du matériau et peut influencer les propriétés texturales ainsi que la dispersion de la phase active lors de la préparation du catalyseur.

Préparation et caractérisation du catalyseur

a. Mode opératoire

La détermination de la densité apparente du SiO_2 a été réalisée à l'aide d'une éprouvette graduée de volume connu.

Dans un premier temps, la masse de l'éprouvette vide a été mesurée à l'aide d'une balance analytique, donnant une valeur P_0

L'éprouvette a ensuite été remplie avec 50 mL de silice, puis pesée de nouveau. La masse obtenue P_1

La masse réelle du SiO_2 introduit dans l'éprouvette a été déterminée par différence :

$$m = P_1 - P_0$$

La densité apparente a ensuite été calculée à partir de la relation suivante :

$$\rho = \frac{P_1 - P_0}{V}$$

Avec :

- ρ : densité apparente (g/mL)
- P_1 : masse de l'éprouvette contenant la silice (g)
- P : masse de l'éprouvette vide (g)
- V : volume de silice utilisé (mL)



Figure III.4 : Pesée de l'éprouvette graduée vide utilisée pour la détermination de la densité apparente ($P_0 = 36,645$ g).

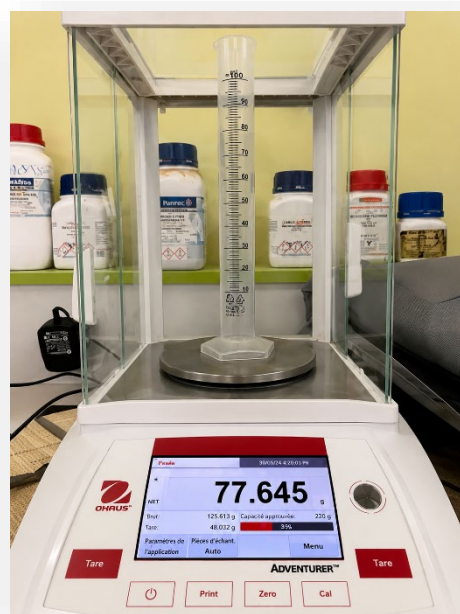


Figure III.5 : Pesée de l'éprouvette graduée remplie de poudre du support ($P_1 = 77,645$ g).

- **Détermination de la teneur en cendre**

La teneur en cendres représente la fraction minérale résiduelle obtenue après calcination du matériau à haute température. Ce paramètre permet d'évaluer la stabilité thermique du support ainsi que la quantité de matière minérale non volatile présente dans l'échantillon.

a. Mode opératoire

La détermination de la teneur en cendres du SiO_2 a été réalisée par traitement thermique dans un four à haute température.

Dans un premier temps, une masse initiale de l'échantillon a été pesée m1

L'échantillon a ensuite été placé dans un creuset puis introduit dans un four pour une calcination à

Préparation et caractérisation du catalyseur

500 °C pendant 6 heures.

Après calcination, le creuset a été retiré du four, laissé refroidir à température ambiante, puis pesé de nouveau. La masse finale obtenue après traitement thermique est m_2

La teneur en cendres a été calculée à partir de la relation suivante :

$$Tc(\%) = \frac{m_2}{m_1} \times 100$$

Avec :

- $Tc(\%)$: teneur en cendres (%)
- m_1 : masse initiale de l'échantillon avant calcination (g)
- m_2 : masse après calcination (g)



Figure III.6 : Pesée de l'échantillon du support avant calcination ($P_3 = 85,613$ g).



Figure III.7 : Pesée du résidu obtenu après calcination de l'échantillon ($P_2 = 74,074$ g).

Préparation et caractérisation du catalyseur

III.1.6.Imprégnation à l'acide phosphorique

La modification du support siliceux par incorporation du phosphore a été réalisée par imprégnation à partir d'une solution aqueuse d'acide phosphorique (H_3PO_4), afin d'introduire des fonctions phosphatées à la surface du matériau.

Une solution a été préparée en dissolvant 6,4 g d'acide phosphorique (H_3PO_4) dans 20 mL d'eau distillée sous agitation. Cette solution a ensuite été ajoutée goutte à goutte à 35 g de gel de silice préalablement séché et broyé, tout en maintenant une agitation continue à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 20 minutes, jusqu'à l'obtention d'une pâte homogène.

Après l'imprégnation, le mélange a été laissé au repos pendant 30 minutes, afin de permettre une meilleure diffusion des espèces phosphorées dans la structure poreuse du support.

Le solide obtenu a ensuite été soumis à une étape de pré-séchage dans une étuve à 80 °C pendant 2 heures, permettant l'élimination partielle de l'eau et la fixation initiale des espèces phosphorées.

Un séchage final a été réalisé dans une étuve à 110 °C pendant 24 heures, afin d'éliminer totalement l'humidité résiduelle et de stabiliser le matériau P/SiO_2 .

Cette étape conduit à la formation de liaisons de type Si–O–P à la surface de la silice, favorisant l'apparition de sites acides et modifiant les propriétés de surface du support.

III.1.7.Calcination

Le support modifié P/SiO_2 a été soumis à une étape de calcination afin de stabiliser les espèces phosphorées introduites et de développer les propriétés finales du matériau.

Le solide préalablement séché a été placé dans un four et chauffé sous atmosphère d'air à une température de 500 °C pendant 6 heures. Ce traitement thermique permet la transformation des espèces issues de l'acide phosphorique en structures phosphatées stables, ainsi que la formation de liaisons de type Si–O–P à la surface de la silice.

La calcination assure également l'élimination des composés volatils résiduels et la stabilisation de la structure texturale du support. Elle favorise en outre la génération de sites acides à la surface,

Préparation et caractérisation du catalyseur

essentiels pour les applications catalytiques.

Après calcination, le matériau a été laissé refroidir à température ambiante avant d'être utilisé dans la préparation du catalyseur Co/P-SiO₂ décrite dans la section suivante.

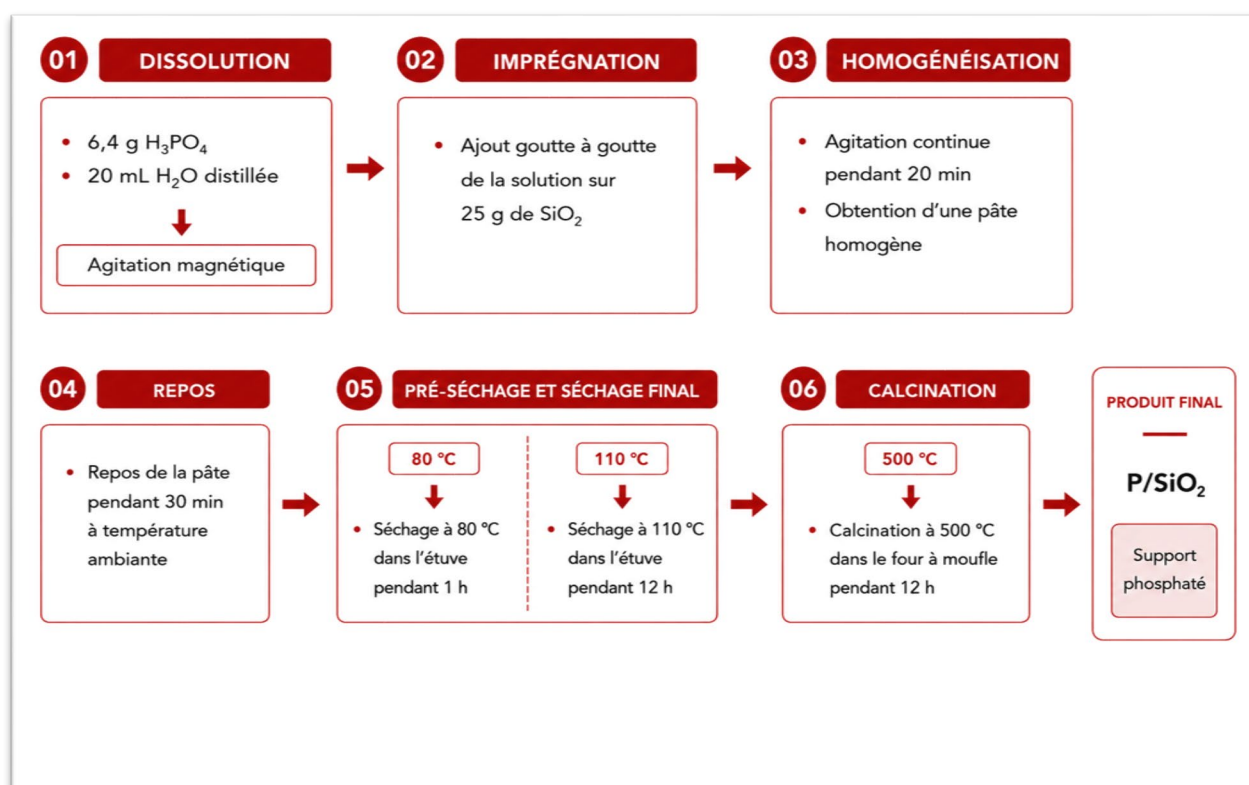


Figure III.8 : Étapes de préparation du catalyseur supporté P/SiO₂ par la méthode d'imprégnation.

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

Après la préparation du support phosphaté P/SiO₂, l'étape suivante consiste à introduire une phase active à base de cobalt afin d'obtenir des catalyseurs de type Co/P-SiO₂. Cette notation indique que le cobalt est déposé sur un support de silice phosphatée. Pour cela, une méthode d'imprégnation par voie humide a été adoptée, suivie d'étapes de séchage et de calcination réalisées à différentes températures.

Préparation et caractérisation du catalyseur

Les catalyseurs préparés ont été calcinés à 400, 500 et 600 °C dans le but d'étudier l'influence de la température de calcination sur les propriétés du matériau élaboré ainsi que sur son activité catalytique dans la réaction d'estérification.

Le protocole expérimental de préparation du catalyseur comprend plusieurs étapes successives, à savoir la préparation de la solution de nitrate de cobalt, l'imprégnation du support phosphaté P–SiO₂, le séchage du matériau obtenu, puis la calcination finale des différents échantillons. Les principales étapes de cette préparation sont résumées dans le schéma présenté à la figure III.11.

Afin d'uniformiser la nomenclature utilisée dans ce travail, les matériaux préparés sont désignés comme indiqué dans le tableau III.7.

Tableau III.3 : Nomenclature des matériaux préparés.

Matériau	Nom adopté
Support phosphaté	P/SiO ₂
Catalyseur calciné à 400 °C	Co/P–SiO ₂ -400
Catalyseur calciné à 500 °C	Co/P–SiO ₂ -500
Catalyseur calciné à 600 °C	Co/P–SiO ₂ -600

Les tableaux III.8 et III.9 présentent respectivement l'ensemble des équipements de laboratoire et des réactifs chimiques utilisés au cours de la préparation du catalyseur Co/P–SiO₂ par imprégnation du support phosphaté.

Préparation et caractérisation du catalyseur**Tableau III.4** : Équipements et matériels de laboratoire utilisés pour la préparation du catalyseur Co/P–SiO₂.

N°	Matériel	Caractéristiques / Usage
1	Bécher en verre	100 mL et 250 mL — dissolution et imprégnation
2	Agitateur magnétique	À vitesse réglable — agitation pendant 30 min
3	Barreau magnétique	Longueur 3 cm, recouvert PTFE
4	Pipette graduée	Versement contrôlé de la solution du cobalt
5	Boîte de Pétri	En verre — séchage du catalyseur imprégné
6	Étuve	Réglée à 110 °C — séchage 12 h
7	Balance analytique	Précision $\pm 0,001$ g — pesée des sels et du support
8	Spatule en inox	Division en trois portions et manipulation
9	Creuset en porcelaine	Calcination des trois portions
10	Four à moufle	Calcinations à 400, 500 et 600 °C — palier 3 h
11	Dessiccateur	Refroidissement à l'abri de l'humidité
12	Mortier en porcelaine	Désagrégement du catalyseur après calcination

Préparation et caractérisation du catalyseur

Tableau III.5 : Réactifs et produits chimiques utilisés pour la préparation du catalyseur Co/P–SiO₂.

N°	Produit chimique	Formule	Pureté / État	Rôle
1	Support phosphaté	P/SiO ₂	Préparé au laboratoire (étape 2)	Support destiné à l'imprégnation par le cobalt
2	Nitrate de cobalt hexahydraté	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	≥ 99 %, cristaux rose-rouge	Précurseur de la phase active à base de cobalt
3	Eau distillée	H ₂ O	—	Solvant de la solution d'imprégnation

III.2.1. Dissolution du cobalt dans l'eau distillée

Une masse de 17,3 g de nitrate de cobalt hexahydraté (Co(NO₃)₂·6H₂O) a été pesée avec précision à l'aide d'une balance analytique puis introduite dans un bécher propre. Par la suite, 30 mL d'eau distillée ont été ajoutés au précurseur de cobalt.

Le mélange a été soumis à une agitation magnétique continue pendant environ 10 minutes afin d'assurer une dissolution complète du sel dans l'eau distillée et d'obtenir une solution homogène.

À la fin de l'agitation, une solution homogène de couleur rose violacé caractéristique des espèces cobaltées en solution aqueuse a été obtenue, indiquant la bonne dissolution du nitrate de cobalt dans le milieu réactionnel.



Figure III.9 : Solution homogène de nitrate de cobalt obtenue après dissolution de 17,3 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans 30 mL d'eau distillée sous agitation magnétique pendant 10 minutes.

III.2.2.Imprégnation du support P/SiO_2

La solution de cobalt préparée précédemment a été ajoutée progressivement, à l'aide d'une pipette, à 35 g du support phosphaté P/SiO_2 préalablement calciné. L'ajout a été effectué lentement afin de favoriser une imprégnation homogène du support par les espèces cobaltées.

Le mélange obtenu a ensuite été maintenu sous agitation magnétique pendant 30 minutes afin d'assurer une bonne dispersion du cobalt sur la surface du support et une répartition uniforme de la phase active dans le matériau.

À l'issue de cette étape, une pâte homogène de couleur rose violacé a été obtenue, indiquant l'incorporation des espèces de cobalt au sein du support phosphaté avant l'étape de séchage.



Figure III.10 : Imprégnation du support phosphaté P/SiO_2 par la solution de nitrate de cobalt à l'aide d'une pipette graduée sous agitation magnétique continue pendant 30 minutes.

III.2.3.Séchage à l'étuve

Après l'étape d'imprégnation et les trente minutes d'agitation, la pâte obtenue a été transférée dans une boîte de Pétri puis introduite dans une étuve maintenue à une température de $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant une durée de 12 heures.

Cette étape de séchage permet l'élimination de l'eau résiduelle présente dans le matériau imprégné et favorise la fixation des espèces cobaltées à la surface du support phosphaté. À la fin du traitement thermique, un solide sec et homogène est obtenu, prêt à subir l'étape de calcination.

III.2.4.Division en trois portions égales

Préparation et caractérisation du catalyseur

Après le séchage, le matériau obtenu a été retiré de l'étuve puis laissé à refroidir à température ambiante. L'échantillon sec a ensuite été divisé en trois fractions de masses égales, chacune destinée à subir une calcination à une température différente.

Cette répartition a été réalisée dans le but d'étudier l'influence de la température de calcination sur les propriétés physico-chimiques et les performances catalytiques du catalyseur final Co/P-SiO₂. Chaque portion a ainsi été traitée thermiquement dans des conditions spécifiques afin de permettre une comparaison entre les différents catalyseurs préparés.

III.2.5. Calcination à différentes températures

Chacune des trois fractions de 16,3 g a été soumise à une étape de calcination dans un four à moufle à une température différente. Les traitements thermiques ont été réalisés respectivement à 400 °C, 500 °C et 600 °C, avec un maintien de 3 heures à chaque température de calcination.

Cette étape permet l'élimination des espèces volatiles résiduelles ainsi que la décomposition du nitrate de cobalt, conduisant à la formation d'espèces oxydées de cobalt dispersées à la surface du support phosphaté P/SiO₂. Ces espèces constituent la phase active du catalyseur Co/P-SiO₂ utilisé dans la réaction d'estérification.

À l'issue de la calcination, trois catalyseurs distincts de type Co/P-SiO₂ ont été obtenus, correspondant aux températures de calcination de 400, 500 et 600 °C. Ces matériaux ont ensuite été utilisés afin d'évaluer l'influence de la température de calcination sur les performances catalytiques lors de la réaction d'estérification de l'huile usagée.

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

Tableau III.6 : Conditions opératoires appliquées lors de la calcination des trois fractions du catalyseur Co/P-SiO₂.

Portion	Masse (g)	Température (°C)	Durée (h)	Catalyseur obtenu
1	16,3	400	3	Co/P-SiO ₂ (400)

Préparation et caractérisation du catalyseur

2	16,3	500	3	Co/P-SiO ₂ (500)
3	16,3	600	3	Co/P-SiO ₂ (600)



Figure III.11 : Four à moufle utilisé pour la calcination des catalyseurs Co/P-SiO₂.

Préparation et caractérisation du catalyseur

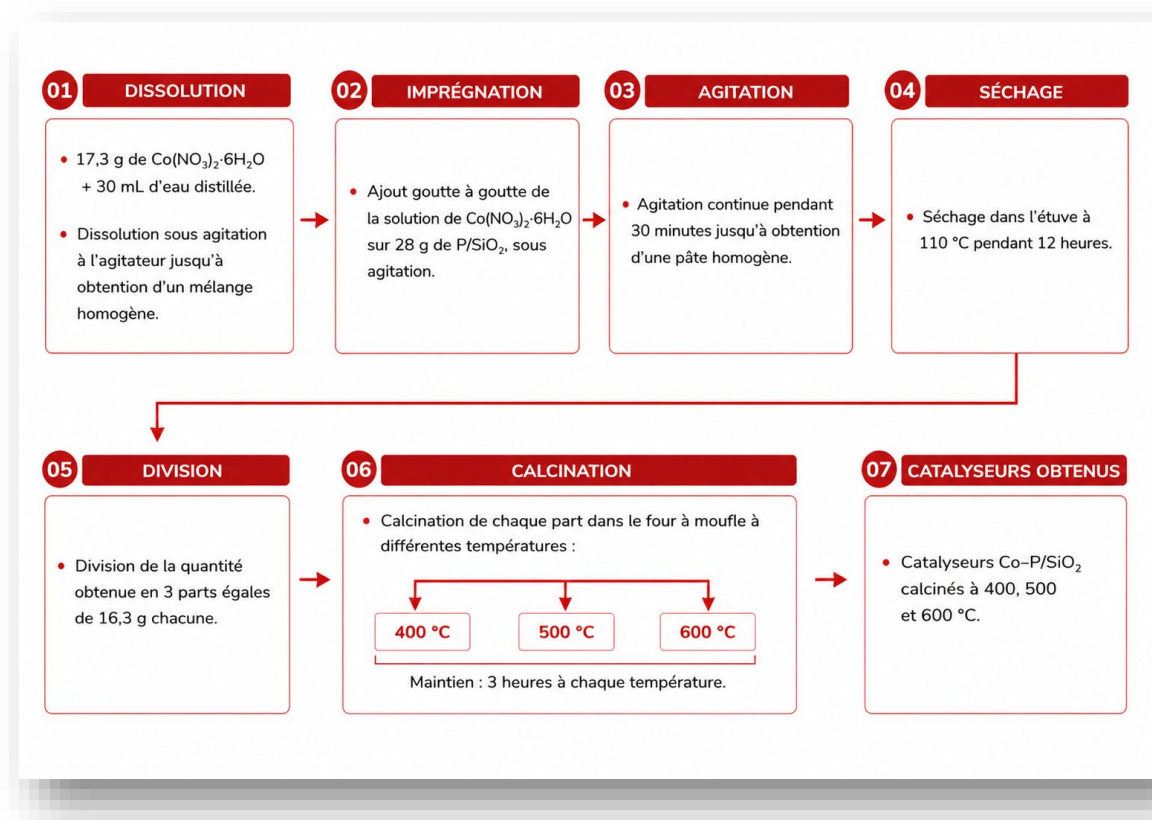


Figure III.12 : Schéma des étapes de préparation du catalyseur Co/P-SiO_2 par imprégnation humide et calcination.

III.3. Estérification de l'huile usagée

Après la préparation des différents catalyseurs Co/P-SiO_2 , ceux-ci ont été appliqués à la réaction d'estérification d'une huile de cuisson usagée en présence de méthanol. Cette réaction a pour objectif de transformer les acides gras libres contenus dans l'huile en esters méthyliques, grâce à l'action du catalyseur hétérogène préparé.

Le protocole expérimental adopté comprend plusieurs étapes successives, notamment la préparation du milieu réactionnel, la réalisation de la réaction d'estérification sous agitation et chauffage, puis la séparation des différentes phases après réaction afin de récupérer le produit obtenu.

Les principales étapes de cette procédure expérimentale sont résumées dans le schéma présenté à la figure III.11. La caractérisation des produits issus de l'estérification, notamment par la détermination de l'indice d'acidité et du taux de conversion, sera présentée et discutée dans le chapitre suivant.

Préparation et caractérisation du catalyseur

Le tableau 3.6 répertorie les matériels de laboratoire mis en œuvre pour la réaction d'estérification, et le tableau 3.7 présente les produits chimiques utilisés.

Tableau III.7 : Équipements et matériels de laboratoire utilisés pour la réaction d'estérification de l'huile usagée.

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

Tableau III.8 : Réactifs et produits chimiques utilisés pour la réaction d'estérification de l'huile usagée.

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

III.3.1. Prétraitement de l'huile usagée

Avant la réalisation de la réaction d'estérification, l'huile de cuisson usagée a subi une étape de prétraitement afin de réduire la présence des impuretés solides et de l'humidité résiduelle pouvant affecter l'efficacité du catalyseur au cours de la réaction.

Dans un premier temps, l'huile a été filtrée à l'aide d'un papier filtre afin d'éliminer les particules solides et les résidus issus des opérations de cuisson. Après filtration, l'huile a été chauffée à une

Préparation et caractérisation du catalyseur

température voisine de 105 °C pendant une durée suffisante pour favoriser l'évaporation de l'eau résiduelle présente dans le milieu.

À la fin de cette étape, l'huile prétraitée obtenue se présentait sous forme d'un liquide plus homogène et limpide, apte à être utilisé dans la réaction d'estérification.

III.3.2. Réaction d'estérification sous reflux

La réaction d'estérification a été réalisée dans un ballon en verre muni d'un réfrigérant à reflux et placé sur une plaque chauffante équipée d'un système d'agitation magnétique. Pour chaque essai expérimental, une masse de 100 g d'huile usagée prétraitée a été introduite dans le ballon, suivie de l'ajout du méthanol puis du catalyseur préparé.

Plusieurs essais ont été effectués en utilisant les différents catalyseurs Co/P-SiO₂ calcinés respectivement à 400 °C, 500 °C et 600 °C, ainsi qu'un essai réalisé avec le support P/SiO₂ sans cobalt, afin d'étudier l'influence de la présence du cobalt et de la température de calcination sur l'activité catalytique lors de la réaction d'estérification.

Le mélange réactionnel a été chauffé à une température d'environ 60 °C tout en étant maintenu sous agitation continue pendant une durée de 3 heures. Le système de reflux permet de condenser les vapeurs de méthanol et de les réintroduire dans le milieu réactionnel, limitant ainsi les pertes de solvant au cours de la réaction.

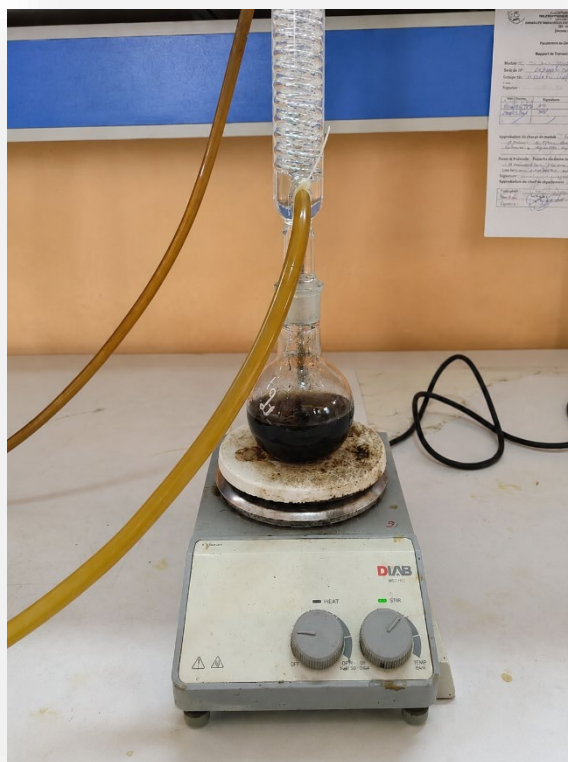


Figure III.13 : Montage expérimental utilisé pour la réaction d'estérification de l'huile de friture usagée.

III.3.3. Décantation et récupération du produit

À la fin de la réaction d'estérification, le mélange réactionnel a été laissé refroidir à température ambiante avant d'être transféré dans une ampoule à décanter propre. L'ampoule a ensuite été maintenue au repos pendant environ 12 heures afin de permettre la séparation des différentes phases du mélange.

Après décantation, deux phases distinctes ont été observées. La phase supérieure correspond au produit estérifié obtenu après réaction, tandis que la phase inférieure contient principalement le méthanol résiduel, certaines impuretés ainsi qu'une partie des particules de catalyseur.

La phase inférieure a été éliminée par ouverture du robinet de l'ampoule à décanter, puis la phase

Préparation et caractérisation du catalyseur

supérieure a été récupérée séparément pour les analyses ultérieures, notamment la détermination de l'indice d'acidité et du taux de conversion.

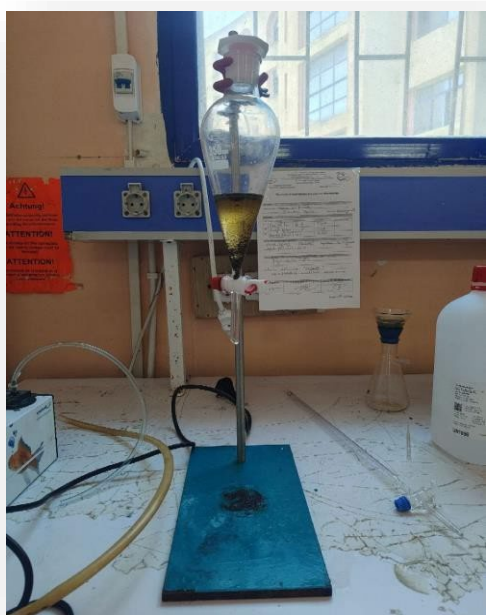


Figure III.14 : Vue générale du dispositif de décantation constitué d'une ampoule à décanter de 250 mL montée sur support et contenant le mélange réactionnel après estérification.



Figure III.15 : Observation de la séparation des phases dans l'ampoule à décanter : phase supérieure jaune dorée correspondant à l'huile estérifiée et phase inférieure sombre contenant principalement le méthanol résiduel, l'eau formée, les impuretés et des traces de catalyseur.

La phase supérieure récupérée après décantation a été conservée pour les analyses ultérieures sans étape supplémentaire de lavage. Le produit obtenu, correspondant à l'huile estérifiée après réaction, a été transféré dans des récipients propres puis conservé à température ambiante jusqu'à la réalisation

Préparation et caractérisation du catalyseur

des différentes analyses physico-chimiques.

Les huiles obtenues après estérification en présence des différents catalyseurs préparés ont ensuite été utilisées pour la détermination de l'indice d'acidité et le calcul du taux de conversion, présentés et discutés dans le chapitre suivant. Les figures 3.14 et 3.15 illustrent l'aspect des produits récupérés après réaction en présence des catalyseurs calcinés à différentes températures.

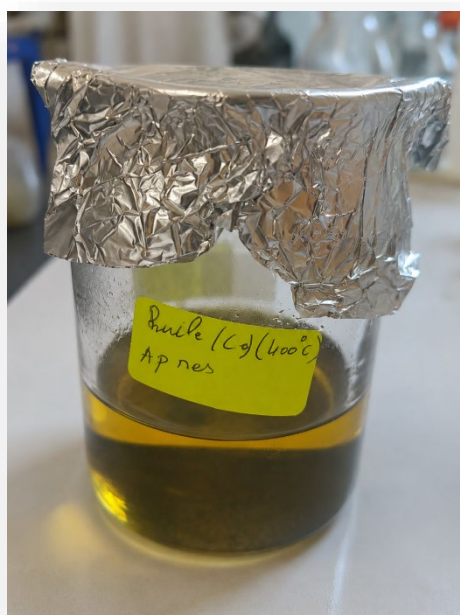


Figure III.16 : Huile estérifiée obtenue après réaction en présence du catalyseur Co/P-SiO₂ calciné à 400 °C.

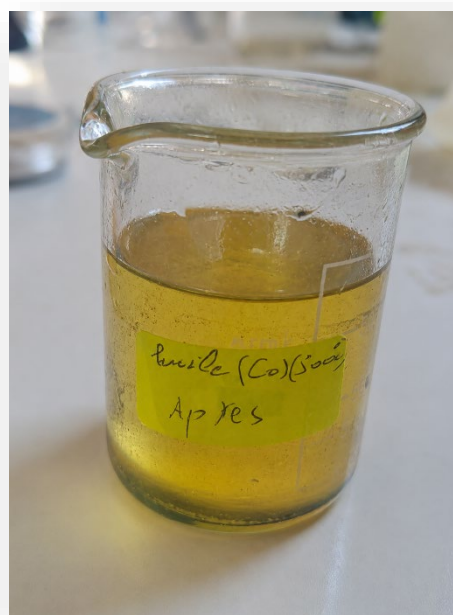


Figure III.17 : Huile estérifiée obtenue après réaction en présence du catalyseur Co/P-SiO₂ calciné à 500 °C.

Préparation et caractérisation du catalyseur

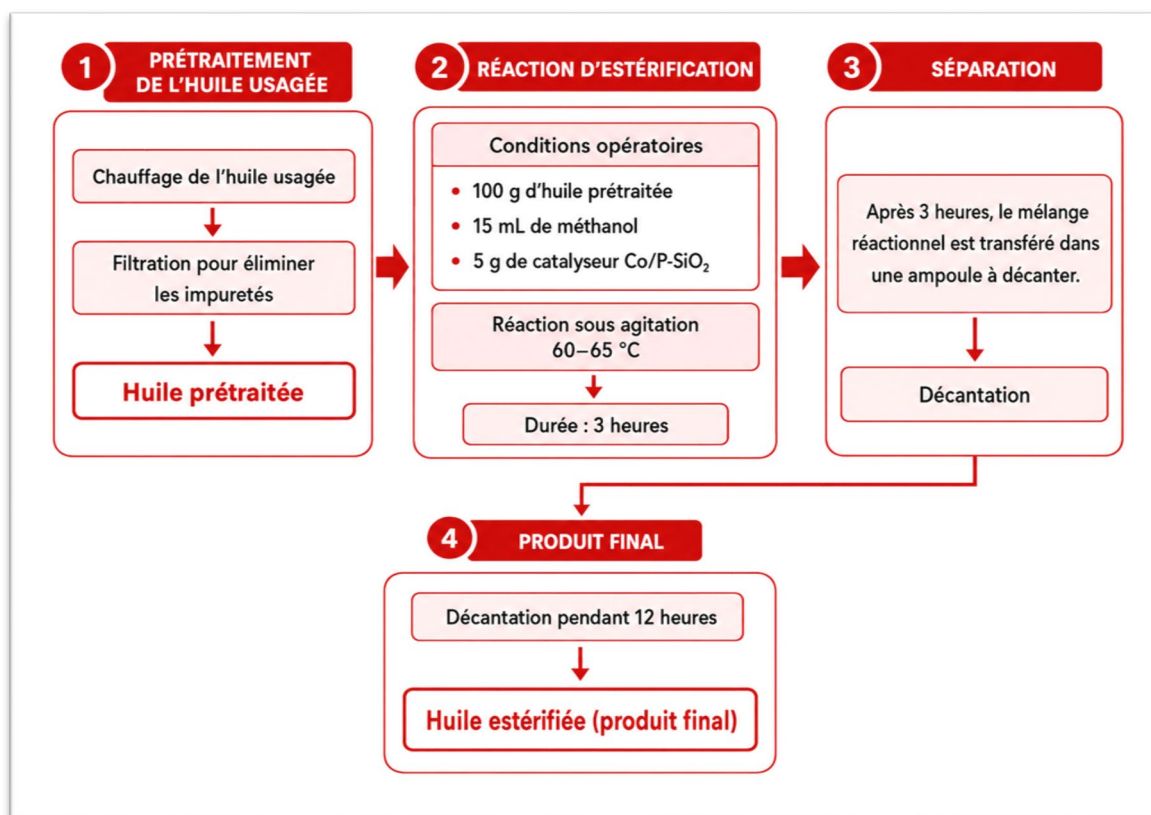


Figure III.18 : Représentation schématique du procédé d'estérification de l'huile usagée utilisant le catalyseur Co/P-SiO₂.

Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter l'ensemble de la démarche expérimentale adoptée pour la préparation du catalyseur Co/P-SiO₂ ainsi que son application dans la réaction d'estérification d'une huile de cuisson usagée. Les différentes étapes de préparation du support phosphaté P/SiO₂, d'imprégnation par le nitrate de cobalt, de séchage et de calcination ont été décrites de manière détaillée. Le protocole de la réaction catalytique a également été présenté, depuis le prétraitement de l'huile usagée jusqu'à la récupération du produit estérifié.

Les matériels de laboratoire et les réactifs chimiques utilisés au cours des différentes manipulations ont été regroupés dans des tableaux récapitulatifs afin d'assurer une meilleure organisation du travail

Préparation et caractérisation du catalyseur

expérimental et de faciliter la reproductibilité du protocole.

Les catalyseurs Co/P–SiO₂ ont été préparés par imprégnation humide, puis calcinés à différentes températures, à savoir 400, 500 et 600 °C. Cette variation de température a été réalisée dans le but d'étudier son influence sur les propriétés physico-chimiques des matériaux synthétisés ainsi que sur leur activité catalytique dans la réaction d'estérification.

La réaction d'estérification a été réalisée en présence de méthanol et des catalyseurs élaborés, sous agitation et chauffage à environ 60 °C pendant 3 heures, en utilisant une huile de cuisson usagée préalablement filtrée et déshydratée. Après réaction, une étape de décantation a permis de séparer les différentes phases du mélange réactionnel et de récupérer le produit estérifié destiné aux analyses ultérieures.

L'ensemble de ce protocole expérimental constitue une base essentielle pour le chapitre suivant, consacré à la présentation et à la discussion des résultats de caractérisation des matériaux préparés ainsi qu'à l'évaluation de leurs performances catalytiques dans la réaction d'estérification.

CHAPITRE IV

Résultats et discussions

Introduction

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus lors de la préparation des catalyseurs Co/P–SiO₂ ainsi que leur application dans la réaction d'estérification d'une huile végétale usagée. Le travail expérimental a été réalisé en plusieurs étapes principales : la préparation du support phosphaté P–SiO₂ par imprégnation du gel de silice avec une solution d'acide phosphorique, la synthèse des catalyseurs Co/P–SiO₂ par dépôt du précurseur de cobalt sur le support phosphaté, suivie d'une calcination à différentes températures, à savoir 400, 500 et 600 °C, puis l'évaluation de leurs performances catalytiques dans la réaction d'estérification de l'huile de friture usagée [3,20].

L'efficacité des catalyseurs préparés a été évaluée à travers la variation de l'indice d'acidité de l'huile avant et après réaction. Cette mesure permet d'estimer la réduction de la teneur en acides gras libres et d'apprécier le taux de conversion obtenu au cours de la réaction d'estérification .

IV.1. Analyse physico-chimique du support SiO₂ avant phosphatation**Tableau IV.1** : Résultats des caractérisations physico-chimiques du support SiO₂.

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

Interprétation:

Les résultats des caractérisations physico-chimiques montrent que le support SiO₂ présente des propriétés favorables pour son utilisation comme support catalytique. Les valeurs de pH obtenues pour le support SiO₂ sont proches de 6, avec un pH moyen d'environ 5,9. Ces résultats indiquent que le

support présente un caractère faiblement acide, probablement lié à la présence de groupements silanols Si–OH à la surface de la silice.

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

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

IV.2. Préparation du support phosphaté P/SiO₂

Le support phosphaté P/SiO₂ a été préparé par imprégnation du gel de silice à l'aide d'une solution d'acide phosphorique, selon le protocole expérimental décrit dans le chapitre précédent. Les différentes quantités de réactifs utilisées lors de cette préparation sont regroupées dans le tableau IV.1.

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

Produit / paramètre	Quantité
Gel de silice (SiO ₂)	35 g
Acide phosphorique (H ₃ PO ₄ , 85 %)	6.4 g
Eau distillée	20 mL

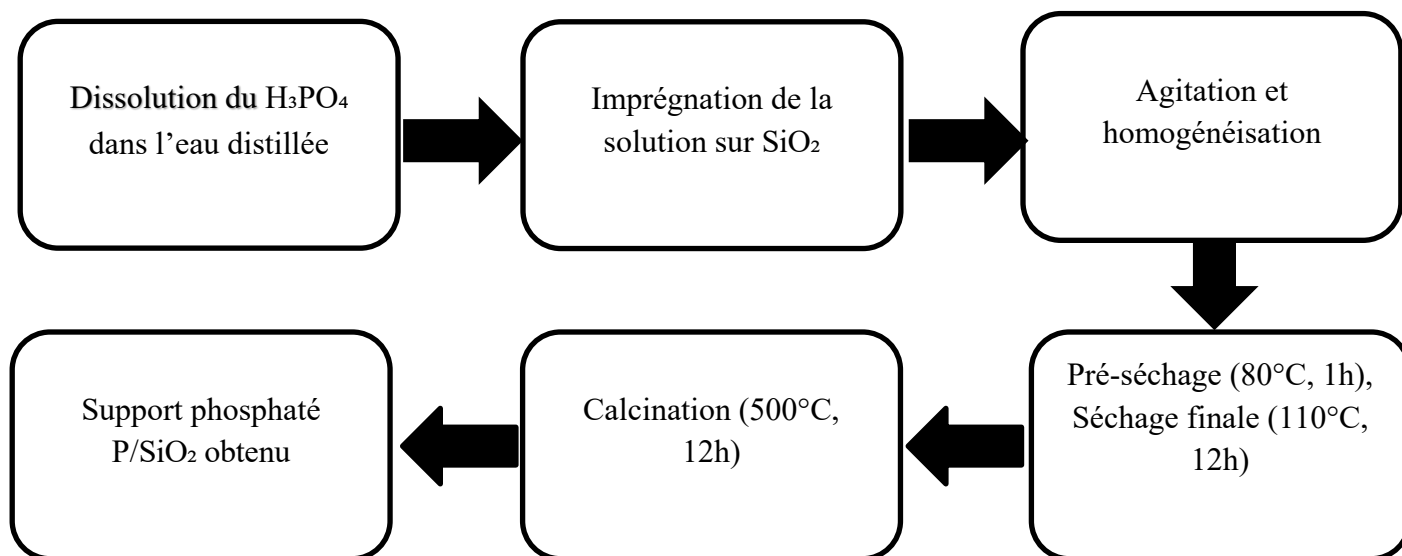


Figure IV.1 : Diagramme de préparation du support phosphaté P/SiO₂ par imprégnation à l'acide phosphorique.

Après imprégnation, le support obtenu présente une texture poudreuse homogène et une légère modification de coloration par rapport au gel de silice initial. Cette modification indique la fixation des espèces phosphatées à la surface de la silice [7,51].

L'imprégnation par l'acide phosphorique permet la formation de groupements phosphates de surface ainsi que de sites acides de Brønsted de type P–OH, susceptibles de jouer un rôle important dans l'activation des fonctions carboxyliques lors de la réaction d'estérification [3,56].

La silice agit quant à elle comme support textural grâce à sa grande surface spécifique et à sa stabilité thermique [7,52].

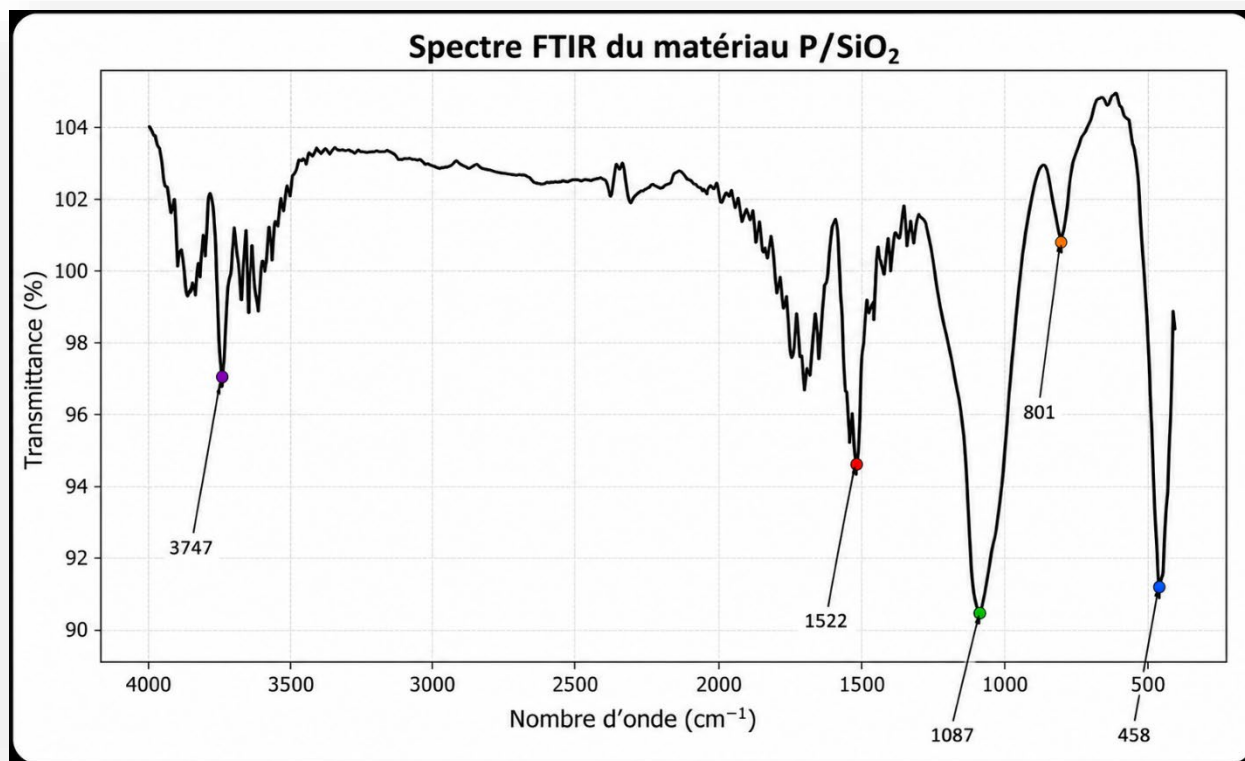
IV.2.1. Caractérisation FTIR du support phosphaté P/SiO₂

Figure IV.2 : Spectre FTIR du support phosphaté P/SiO₂ préparé par imprégnation à l'acide phosphorique.

Interprétation :

Le spectre FTIR du support phosphaté P-SiO₂ met en évidence les principales bandes caractéristiques de la matrice siliceuse et des groupements phosphatés introduits par imprégnation à l'acide phosphorique. La bande intense observée autour de 1087 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations d'élongation asymétrique des liaisons Si-O-Si du réseau de silice. La bande située vers 801 cm⁻¹ correspond aux vibrations d'élongation symétrique des liaisons Si-O-Si, tandis que celle observée autour de 458 cm⁻¹ est associée aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Si.

La présence de bandes dans la région comprise entre 1000 et 1250 cm⁻¹ peut également être liée aux vibrations des liaisons P-O, P=O ou Si-O-P, indiquant l'introduction de groupements phosphatés à la surface du support. La bande observée autour de 1522 cm⁻¹ peut être attribuée à des espèces adsorbées ou à des groupements oxygénés de surface. Enfin, la bande située vers 3747 cm⁻¹ est associée aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyyles O-H, notamment les silanols Si-OH présents à la

surface de la silice.

Ces résultats confirment la conservation de la structure siliceuse du support après traitement ainsi que la modification de sa surface par phosphatation, conduisant à la formation du matériau P–SiO₂.

IV.3. Préparation du catalyseur Co/P–SiO₂

Le catalyseur Co/P–SiO₂ a été préparé par imprégnation du support phosphaté P/SiO₂ à l'aide d'une solution aqueuse de nitrate de cobalt hexahydraté Co(NO₃)₂·6H₂O. Les quantités de réactifs utilisées lors de la synthèse sont présentées dans le tableau IV.2.

Tableau IV.3 : Quantités utilisées pour la préparation du catalyseur Co/P–SiO₂.

Produit	Quantité
Support phosphaté P/SiO ₂	35 g
Nitrate de cobalt hexahydraté Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	17.3 g
Eau distillée	30 mL

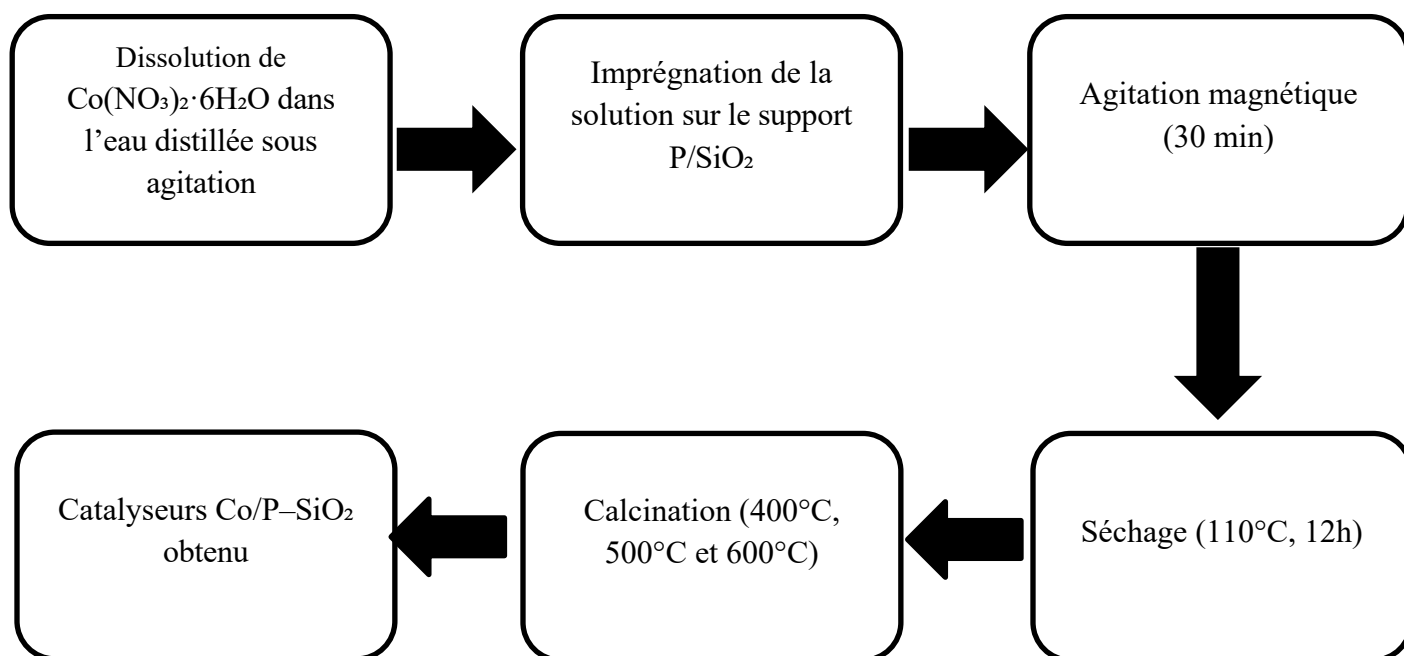


Figure IV.3 : Diagramme de préparation des catalyseurs Co/P–SiO₂ par imprégnation du support phosphaté et calcination à différentes températures.

Après l'étape d'imprégnation et le séchage à 110 °C pendant 12 heures, le solide obtenu a été divisé en trois fractions identiques de masse voisine de 16,3 g. Chaque portion a ensuite été calcinée à une température différente afin d'étudier l'effet du traitement thermique sur les propriétés du catalyseur.

- $T_1 = 400\text{ °C}$
- $T_2 = 500\text{ °C}$
- $T_3 = 600\text{ °C}$

La calcination a été réalisée dans un four à moufle avec une vitesse de montée en température de 5 °C/min et un palier de 3 heures à la température choisie.

Après refroidissement à température ambiante, les trois catalyseurs obtenus : Co/P–SiO₂ (400°C), Co/P–SiO₂ (500 °C) et Co/P–SiO₂ (600 °C) se présentent sous forme de poudres fines de couleur sombre.

La température de calcination influence fortement les propriétés physico-chimiques des catalyseurs [5,28,46]. À faible température, les précurseurs métalliques peuvent être partiellement décomposés, ce qui limite la formation des phases actives [69]. À l'inverse, une température trop élevée peut provoquer un phénomène de frittage des particules métalliques conduisant à une diminution de la surface spécifique et du nombre de sites actifs accessibles [5,66].

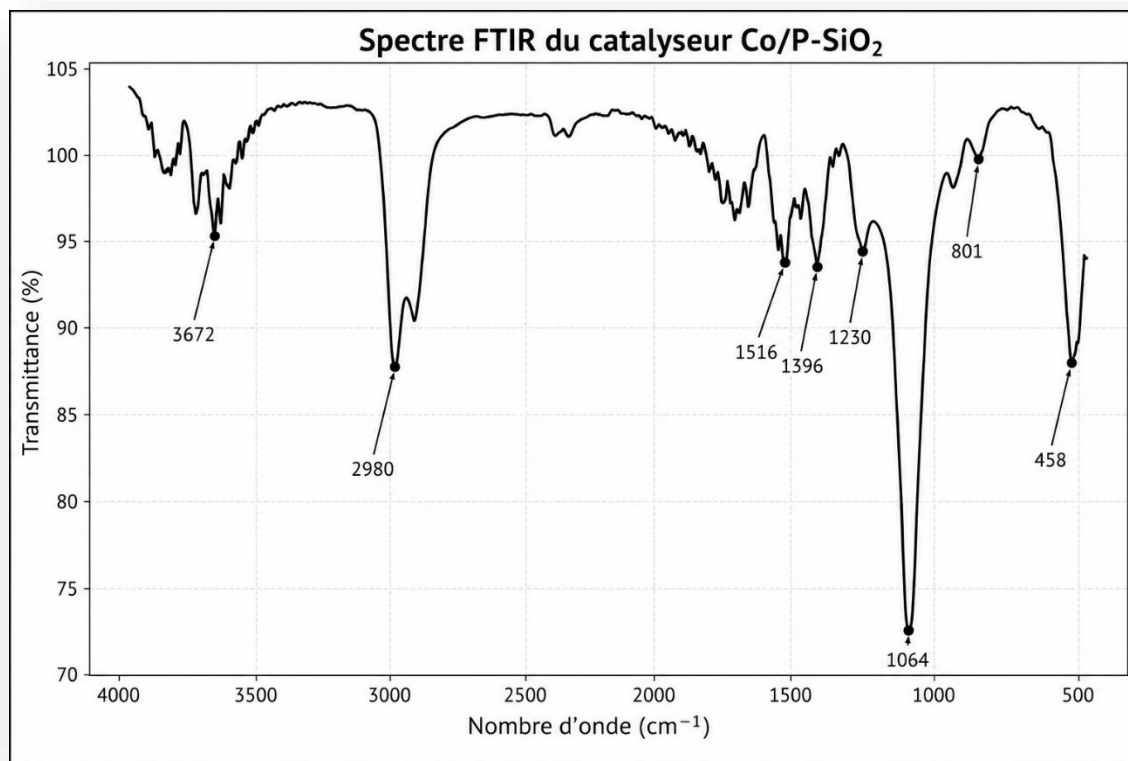
IV.3.1. Caractérisation FTIR du catalyseur Co/P-SiO₂

Figure IV.4 : Spectre FTIR du catalyseur Co/P-SiO₂ calciné à 500 °C.

Interprétation

Le spectre FTIR du catalyseur Co/P-SiO₂ calciné à 500 °C présente plusieurs bandes caractéristiques permettant d'identifier les principaux groupements fonctionnels présents à la surface du matériau. La bande intense observée autour de 1064 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations d'élongation asymétrique des liaisons Si-O-Si du réseau siliceux, confirmant la présence de la matrice de silice. La bande située vers 801 cm⁻¹ correspond aux vibrations symétriques des liaisons Si-O-Si, tandis que celle observée autour de 458 cm⁻¹ est associée aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Si.

Les bandes apparaissant dans la région comprise entre 1230 et 1396 cm⁻¹ peuvent être attribuées aux groupements phosphatés introduits lors de la modification du support par l'acide phosphorique. Elles peuvent être associées aux vibrations des liaisons P-O, P=O ou Si-O-P, ce qui confirme la phosphatation de la surface de la silice.

La bande observée autour de 1516 cm⁻¹ peut être liée à la présence d'espèces adsorbées à la surface du

matériau ou à des groupements oxygénés résiduels. Par ailleurs, la bande située vers 2980 cm^{-1} peut être attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons C–H, probablement dues à de faibles traces organiques résiduelles. Enfin, la bande observée autour de 3672 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyles O–H, notamment les silanols Si–OH ou l'eau adsorbée à la surface du catalyseur.

L'ensemble de ces résultats confirme la conservation de la structure siliceuse du support, la présence de groupements phosphatés à la surface du matériau et les modifications de surface induites par l'imprégnation au cobalt. Toutefois, la présence du cobalt ne peut pas être confirmée directement par FTIR seul, car les vibrations Co–O peuvent être faibles ou masquées par les bandes intenses du réseau Si–O–Si.

IV.3.2. Comparaison des spectres FTIR du support P–SiO₂ et du catalyseur Co/P–SiO₂

La comparaison des spectres FTIR du support P–SiO₂ et du catalyseur Co/P–SiO₂ montre que les deux matériaux présentent des bandes similaires, caractéristiques de la matrice siliceuse. La bande principale observée autour de 1087 cm^{-1} pour le support P–SiO₂ se déplace légèrement vers 1064 cm^{-1} après imprégnation par le cobalt. Ce déplacement peut être attribué à une modification de l'environnement chimique de surface, liée à l'interaction entre les espèces cobaltées, les groupements phosphatés et le réseau Si–O–Si.

Les bandes situées autour de 801 cm^{-1} et 458 cm^{-1} sont conservées dans les deux spectres, confirmant le maintien de la structure siliceuse après imprégnation et calcination. Par ailleurs, les bandes associées aux groupements phosphatés restent visibles, ce qui indique la conservation des espèces de type P–O, P=O ou Si–O–P à la surface du matériau.

Ainsi, l'analyse FTIR confirme la conservation de la structure siliceuse, la présence des groupements phosphatés et les modifications de surface induites par l'imprégnation du support par le cobalt. Toutefois, la présence du cobalt ne peut pas être confirmée directement par FTIR seul, car les bandes Co–O peuvent être faibles ou masquées par les vibrations intenses de la silice.

IV.4. Réaction d'estérification de l'huile usagée

Les catalyseurs préparés ont été évalués dans la réaction d'estérification d'une huile de friture usagée en présence de méthanol, dans des conditions opératoires identiques afin de permettre une comparaison directe de leurs performances catalytiques.

Les essais ont été réalisés sous reflux à une température comprise entre 60 et 65 °C, avec agitation magnétique continue pendant 3 heures.

Tableau IV.4 : Conditions opératoires de la réaction d'estérification.

Température de calcination	Masse initiale d'huile de friture	Volume de méthanol	Masse de catalyseur
400 °C	100 g	15mL	5 g
500 °C	100 g	15mL	5 g
600 °C	100 g	15mL	5 g
Silice sans métal	100 g	15 mL	5 g

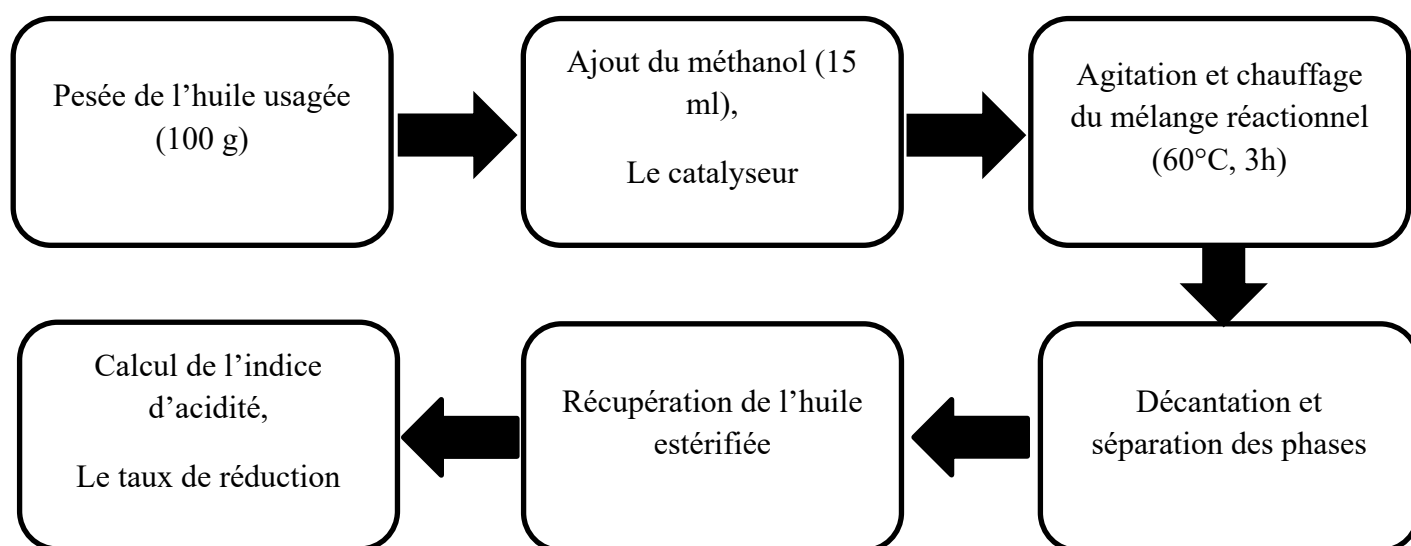


Figure IV.5 : Diagramme de la réaction d'estérification de l'huile usagée catalysée par Co/P-SiO₂.

Après réaction, le mélange obtenu a été transféré dans une ampoule à décanter afin de permettre la séparation des différentes phases. Deux phases distinctes ont été observées :

- une phase supérieure jaunâtre correspondant à l'huile estérifiée.
- une phase inférieure plus sombre contenant le méthanol résiduel, le glycérol ainsi que des traces

de catalyseur.

Cette séparation de phases constitue un premier indicateur qualitatif du bon déroulement de la réaction.

IV.4.1. Détermination de l'indice d'acidité

L'indice d'acidité (IA) représente la quantité d'hydroxyde de potassium (KOH), exprimée en mg, nécessaire pour neutraliser les acides gras libres contenus dans 2,5 g d'huile.

Il constitue un paramètre important pour évaluer l'efficacité de la réaction d'estérification, puisque la diminution de sa valeur traduit la conversion des acides gras libres en esters.

L'indice d'acidité est calculé selon la relation suivante :

$$IA = \frac{V \times N \times 56,1}{m}$$

Avec :

- V : volume de la solution de KOH consommé lors du titrage (mL) ;
- N : normalité de la solution de KOH ;
- 56,1 : masse molaire du KOH ;
- m : masse de l'échantillon titré (g).

Tableau IV.5 : Indices d'acidité avant et après réaction d'estérification.

Essai	IA avant (mg KOH/g)	IA après (mg KOH/g)
400 °C	8,715	2,019
500 °C	8,715	1,234
600 °C	8,715	2,109
Silice sans métal (témoin)	3,366	2,468

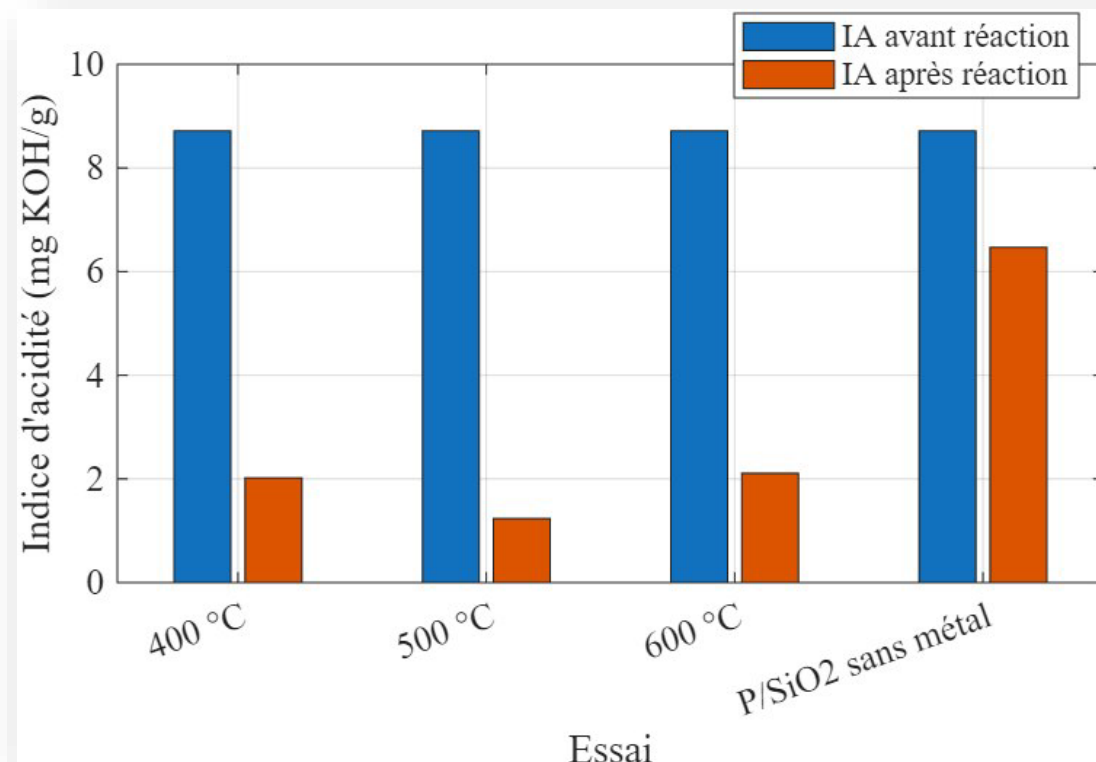


Figure IV.6 : Comparaison des indices d'acidité avant et après réaction d'estérification pour les différents catalyseurs étudiés.

Les résultats obtenus montrent une diminution significative de l'indice d'acidité après la réaction d'estérification pour l'ensemble des essais réalisés avec les catalyseurs Co/P–SiO₂. L'indice d'acidité initial de l'huile usagée, égal à 8,715 mg KOH/g, diminue respectivement à 2,019 mg KOH/g, 1,234 mg KOH/g et 2,109 mg KOH/g pour les catalyseurs calcinés à 400 °C, 500 °C et 600 °C.

Cette diminution importante traduit l'efficacité du système catalytique dans la conversion des acides gras libres présents dans l'huile usagée en esters méthyliques [3,68].

Le catalyseur Co/P–SiO₂ calciné à 500 °C présente la plus faible valeur finale d'indice d'acidité (1,234 mg KOH/g), indiquant la meilleure activité catalytique parmi les matériaux étudiés. Cette performance peut être attribuée à une formation optimale des phases actives du cobalt ainsi qu'à une meilleure dispersion des espèces métalliques à la surface du support phosphate [28,69].

En revanche, les catalyseurs calcinés à 400 °C et 600 °C présentent des valeurs finales plus élevées,

respectivement de 2,019 mg KOH/g et 2,109 mg KOH/g. À 400 °C, la température de calcination peut être insuffisante pour assurer une décomposition complète du précurseur métallique, tandis qu'à 600 °C un début de frittage des particules métalliques peut entraîner une diminution du nombre de sites actifs accessibles [5,66].

IV.4.2. Calcul du taux de réduction de l'acidité

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

$$\text{Taux de réduction (\%)} = \frac{IA_i - IA_f}{IA_i} \times 100$$

Avec :

- IA_i : indice d'acidité initial ;
- IA_f : indice d'acidité final.

Tableau IV.6 : Taux de réduction de l'acidité pour les différents catalyseurs.

Catalyseur	Taux de réduction (%)
Co/P–SiO ₂ .400 °C	76,9 %
Co/P–SiO ₂ .500 °C	85,8 %
Co/P–SiO ₂ .600 °C	75,8 %
P/SiO ₂ sans métal	26,6 %

Les résultats obtenus montrent que les trois catalyseurs Co/P–SiO₂ présentent des performances catalytiques nettement supérieures à celles du support phosphaté non métallisé. Les taux de réduction de l'acidité atteignent respectivement 76,8 %, 85,8 % et 75,8 % pour les catalyseurs calcinés à 400 °C, 500 °C et 600 °C, tandis que le support P/SiO₂ sans métal ne présente qu'un taux de réduction de 26,7 %.

Le catalyseur Co/P–SiO₂, calciné à 500 °C donne le meilleur résultat avec un taux de réduction de 85,8 %, indiquant une activité catalytique optimale à cette température. Cette performance peut être attribuée à un compromis favorable entre la formation des phases actives du cobalt, leur bonne

dispersion à la surface du support et la préservation de la structure poreuse du matériau [68,69].

À 400 °C, le taux de réduction plus faible de 76,8 % peut être lié à une décomposition incomplète du précurseur métallique, limitant ainsi la formation des espèces actives responsables de la catalyse [69].

À l'inverse, l'augmentation de la température de calcination à 600 °C entraîne une légère diminution du taux de réduction à 75,8 %. Cette baisse d'activité peut être expliquée par un début de frittage des particules métalliques provoquant une diminution de la surface spécifique ainsi qu'une réduction du nombre de sites actifs accessibles [5,66].

Le faible taux de réduction obtenu avec le support P/SiO₂ sans métal confirme que la présence du cobalt joue un rôle déterminant dans l'amélioration de l'activité catalytique lors de la réaction d'estérification des huiles usagées [3,68].

IV.4.3. Comparaison des performances catalytiques avec le support P–SiO₂ sans métal

Afin d'évaluer précisément le rôle de la phase active métallique dans la réaction d'estérification, un essai témoin a été réalisé à partir du support phosphaté P/SiO₂ sans dépôt de cobalt. Toutes les conditions opératoires ont été maintenues identiques à celles utilisées pour les catalyseurs métallisés afin d'assurer une comparaison fiable des performances catalytiques.

Les résultats obtenus montrent que le support P/SiO₂ sans métal présente une activité catalytique limitée, avec un indice d'acidité passant de 3,366 mg KOH/g avant réaction à 2,468 mg KOH/g après réaction, soit un taux de réduction de seulement 26,7 %.

Cette faible activité peut être attribuée à la présence des groupements silanols Si–OH ainsi qu'aux sites acides de type P–OH générés par l'imprégnation phosphorique à la surface du support [7,56].

En comparaison, les catalyseurs Co/P–SiO₂ présentent des taux de réduction beaucoup plus élevés atteignant 76,8 %, 85,8 % et 75,8 % respectivement pour les températures de calcination de 400 °C, 500 °C et 600 °C. Ces résultats montrent clairement que la présence du cobalt améliore considérablement l'efficacité de la réaction d'estérification [3,68].

Cette amélioration peut être expliquée par l'existence d'une synergie entre :

- le cobalt, qui apporte les centres actifs responsables de l'activation des molécules réactives ;

- le phosphore, qui génère des sites acides favorisant l'activation des fonctions carboxyliques ;
- la silice, qui assure une bonne dispersion de la phase active grâce à sa surface spécifique élevée et à sa stabilité thermique [7,8,66].

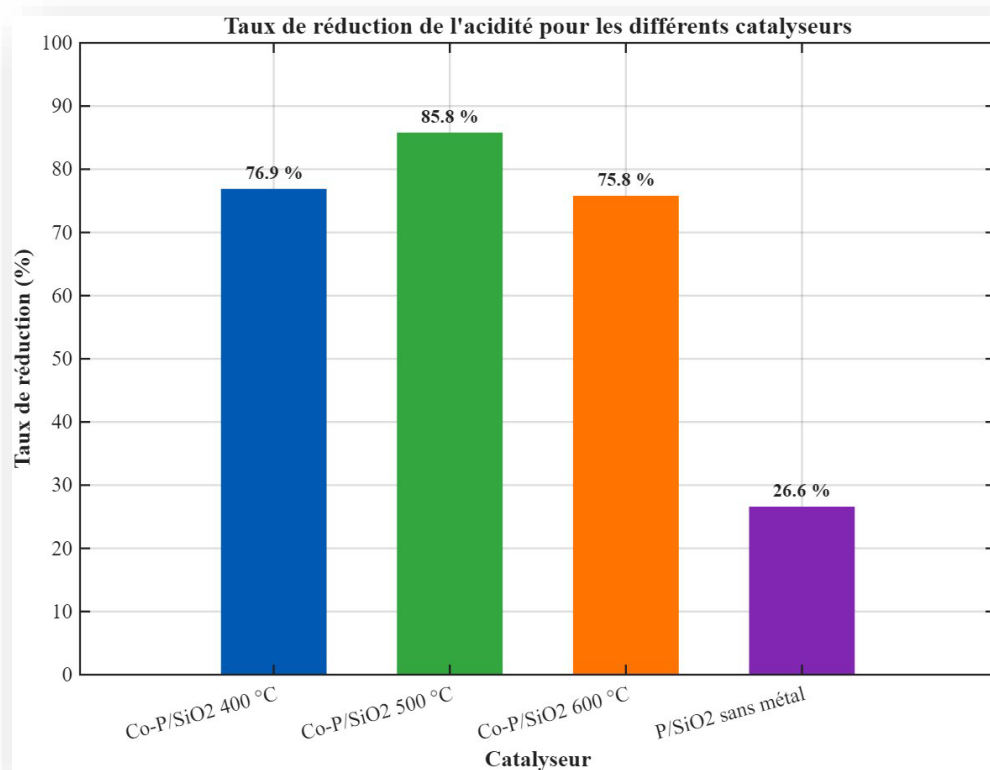


Figure IV.7 : Taux de réduction de l'acidité obtenus avec les différents catalyseurs Co/P–SiO₂ et le support phosphaté P/SiO₂.

Conclusion

Les résultats obtenus au cours de cette étude montrent que le support SiO₂ présente des caractéristiques physico-chimiques favorables à son utilisation comme support catalytique. Le pH légèrement acide, la faible teneur en humidité, la densité apparente appropriée ainsi que le taux de résidu élevé après calcination indiquent que ce support possède une bonne stabilité et une surface adaptée aux étapes de phosphatation et d'imprégnation par la phase active cobaltée.

L'analyse FTIR du support phosphaté P–SiO₂ a mis en évidence les bandes caractéristiques de la matrice siliceuse ainsi que la présence de groupements phosphatés à la surface du matériau. Après imprégnation par le cobalt, le spectre FTIR du catalyseur Co/P–SiO₂ montre la conservation de la structure principale

de la silice, avec de légères modifications de surface liées à l'interaction entre les espèces cobaltées, les groupements phosphatés et le réseau Si–O–Si.

Les essais catalytiques réalisés dans la réaction d'estérification de l'huile usagée montrent que les catalyseurs Co/P–SiO₂ permettent une réduction importante de l'indice d'acidité, traduisant une conversion efficace des acides gras libres. L'influence de la température de calcination a été clairement mise en évidence. Parmi les matériaux étudiés, le catalyseur Co/P–SiO₂-500 présente les meilleures performances catalytiques, avec le taux de réduction de l'acidité le plus élevé. Cette performance peut être attribuée à un compromis favorable entre la formation des espèces actives du cobalt, leur dispersion à la surface du support phosphaté et la préservation de la structure du matériau.

La comparaison avec le support phosphaté P–SiO₂ sans métal confirme le rôle important de la phase active cobaltée dans l'amélioration de l'activité catalytique. En effet, le support seul présente une activité limitée par rapport aux catalyseurs métallisés.

L'ensemble de ces résultats met en évidence l'intérêt des catalyseurs phosphatés supportés à base de cobalt pour la valorisation des huiles usagées par estérification.

Conclusion générale

Conclusion générale

La valorisation des huiles de friture usagées représente aujourd'hui une solution prometteuse pour la production de biocarburants, tout en contribuant à la réduction des impacts environnementaux liés à l'élimination de ces déchets. Dans ce contexte, le développement de catalyseurs hétérogènes performants constitue une voie intéressante pour améliorer l'efficacité des réactions d'estérification et favoriser la production de biodiesel.

L'objectif principal de ce travail était de préparer un catalyseur phosphaté supporté à base de cobalt, noté Co/P-SiO₂, d'évaluer son activité catalytique dans la réaction d'estérification d'une huile de friture usagée et d'étudier l'influence de la température de calcination sur ses performances.

Dans un premier temps, le support phosphaté P-SiO₂ a été préparé par imprégnation du gel de silice avec de l'acide phosphorique. Le support de silice a été caractérisé par la détermination du pH, de la densité apparente, de la teneur en humidité et de la teneur en cendres. Par la suite, le catalyseur Co/P-SiO₂ a été synthétisé par imprégnation du support phosphaté à l'aide d'une solution de nitrate de cobalt. Les matériaux obtenus ont ensuite été soumis à des traitements thermiques à 400, 500 et 600 °C. La caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a permis de mettre en évidence les principaux groupements fonctionnels associés aux matériaux préparés.

Les essais catalytiques réalisés dans la réaction d'estérification ont montré une diminution significative de l'indice d'acidité de l'huile usagée après traitement. Les résultats obtenus ont révélé que le catalyseur Co/P-SiO₂-500 présente la meilleure activité catalytique, avec un taux de réduction de l'acidité de 85,8 %, contre 76,8 % et 75,8 % pour les catalyseurs calcinés respectivement à 400 et 600 °C. Le support phosphaté P-SiO₂ sans métal a présenté une activité nettement plus faible, avec un taux de réduction de seulement 26,7 %, confirmant ainsi le rôle déterminant de la phase active à base de cobalt dans le processus catalytique.

L'ensemble des résultats obtenus montre que la température de calcination influence fortement les performances catalytiques du matériau préparé. La température de 500 °C apparaît comme la condition optimale parmi les températures étudiées, assurant un compromis favorable entre la formation des espèces actives du cobalt, leur bonne dispersion à la surface du support et la préservation des propriétés du matériau.

En conclusion, cette étude a permis de démontrer l'intérêt du système Co/P-SiO₂ pour la valorisation des huiles de friture usagées par estérification. Les résultats obtenus confirment le potentiel de ce

Conclusion générale

catalyseur comme matériau efficace pour la réduction de l'acidité des huiles usagées et leur conversion en produits à plus forte valeur ajoutée.

Comme perspectives, il serait intéressant d'approfondir la caractérisation des matériaux préparés par des techniques complémentaires telles que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse de surface spécifique BET. L'étude de la stabilité du catalyseur et de sa réutilisation au cours de plusieurs cycles catalytiques constituerait également une étape importante pour envisager une application à plus grande échelle.

Références bibliographiques

- [1] Mannu, A. ; Garroni, S. ; Ibáñez Porras, J. ; Mele, A. Available Technologies and Materials for Waste Cooking Oil Recycling. Processes, vol. 8, n° 3, 2020, p. 366.
- [2] Foo, W. H. ; Chia, W. Y. ; Tang, D. Y. Y. ; Koay, S. S. N. ; Lim, S. S. ; Chew, K. W. The Conundrum of Waste Cooking Oil: Transforming Hazard into Energy. Journal of Hazardous Materials, vol. 417, 2021, article 126129.
- [3] Liu, Y. ; Yang, B. ; Zhang, J. ; et al. Recent Advances in Heterogeneous Catalysts for Esterification: From Solid Acids to Bifunctional Materials. Catalysts, vol. 13, n° 3, 2023, p. 597.
- [4] Salaheldeen, M. ; Mariod, A. A. ; Aroua, M. K. ; Rahman, S. M. A. ; Soudagar, M. E. M. ; Fattah, I. M. R. Current State and Perspectives on Transesterification of Triglycerides for Biodiesel Production. Catalysts, vol. 11, n° 9, 2021, p. 1121.
- [5] Thomas, J. M. ; Thomas, W. J. Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis, 2^e éd. Wiley-VCH, Weinheim, 2014, 768 p.
- [6] Hagen, J. Industrial Catalysis: A Practical Approach, 3^e éd., Wiley-VCH, Weinheim, 2015, 522 p.
- [7] Rashid, U. ; Bhuyan, S. K. ; Sneha, M. ; Bora, B. J. ; Sharma, P. ; Medhi, B. J. A Brief Overview of Recent Progress in Porous Silica as Catalyst Supports. Journal of Composites Science, vol. 5, n° 3, 2021, p. 75.
- [8] Liu, Y. ; Chen, L. ; Zhang, X. ; et al. Synergetic Effects of Hydrogenation and Acidic Sites in Phosphorus-Modified Nickel Catalysts for the Selective Conversion of Furfural to Cyclopentanone. Catalysis Science & Technology, vol. 11, 2021, p. 1387-1398.
- [9] Gunstone, F. D. Vegetable Oils in Food Technology: Composition, Properties and Uses, 2^e éd., Wiley-Blackwell, Oxford, 2011.
- [10] Belitz, H.-D. ; Grosch, W. ; Schieberle, P. Food Chemistry, 4^e éd., Springer, Berlin, 2009.

- [11] Knothe G., Van Gerpen J., Krahl J., The Biodiesel Handbook, AOCS Press, vol. 1, Champaign, 2005.
- [12] Choe, E. ; Min, D. B. Chemistry of Deep-Fat Frying Oils. *Journal of Food Science*, vol. 72, n° 5, 2007, p. R77-R86.
- [13] Athar, M. ; Zaidi, S. A Review of the Feedstocks, Catalysts, and Intensification Techniques for Sustainable Biodiesel Production. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 8, n° 6, 2020, p. 104523.
- [14] Hoekman, S. K. ; Broch, A. ; Robbins, C. ; Cenicerros, E. ; Natarajan, M. Review of Biodiesel Composition, Properties, and Specifications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, n° 1, 2012, p. 143-169.
- [15] Knothe, G. ; Razon, L. F. Biodiesel Fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 58, 2017, p. 36-59.
- [16] Mansir, N. ; Teo, S. H. ; Rashid, U. ; Saiman, M. I. ; Tan, Y. P. ; Alsultan, G. A. ; Taufiq-Yap, Y. H. Modified Waste Eggshell Derived Bifunctional Catalyst for Biodiesel Production from High FFA Waste Cooking Oil: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 82, 2018, p. 3645-3655.
- [17] Quirino, M. R. ; Lucena, G. L. ; Medeiros, J. A. ; et al. Biodiesel Production from Waste Cooking Oil: A Perspective on Catalytic Processes. *Processes*, vol. 11, n° 7, 2023, p. 1952.
- [18] Topi, D. Transforming Waste Vegetable Oils to Biodiesel — Establishing of a Waste Oil Management System in Albania. *SN Applied Sciences*, vol. 2, 2020, p. 513.
- [19] Lotero, E. ; Liu, Y. ; Lopez, D. E. ; Suwannakarn, K. ; Bruce, D. A. ; Goodwin, J. G. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 44, n° 14, 2005, p. 5353-5363.
- [20] Hoff, K. L. ; Eisenacher, M. Process Intensification Strategies for Esterification: Kinetic Modeling, Reactor Design, and Sustainable Applications. *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 26, n° 15, 2025, p. 7214.
- [21] Zheng, X. ; Wang, J. ; Liu, Y. Review on Performance and Preparation of Catalysts for Oxidative Esterification of Aldehydes or Alcohols to Esters. *ChemCatChem*, vol. 16, 2024,

e202300976.

- [22] Gardy, J. ; Rehan, M. ; Hassanpour, A. ; Lai, X. ; Nizami, A.-S. Advances in Nano-Catalysts Based Biodiesel Production from Non-Food Feedstocks. *Journal of Environmental Management*, vol. 249, 2019, p. 109316.
- [23] Aguiéiras, E. C. G. ; Cavalcanti-Oliveira, E. D. ; Freire, D. M. G. Current Status and New Developments of Biodiesel Production Using Fungal Lipases. *Fuel*, vol. 159, 2015, p. 52-67.
- [24] Meher L.C., Vidya Sagar D., Naik S.N., Technical aspects of biodiesel production by transesterification, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 10, n° 3, 2006, p. 248-268.
- [25] Gui M.M., Lee K.T., Bhatia S., Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock, *Energy*, vol. 33, n° 11, 2008, p.1646-1653.
- [26] Canakci M., The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks, *Bioresource Technology*, vol. 98, n° 1, 2007, p. 183-190.
- [27] Chorkendorff, I. ; Niemantsverdriet, J. W. *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, 3^e éd., Wiley-VCH, Weinheim, 2017, 488 p.
- [28] Munnik, P. ; de Jongh, P. E. ; de Jong, K. P. Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts. *Chemical Reviews*, vol. 115, n° 14, 2015, p. 6687-6718.
- [29] Sotelo-Boyás, R. ; Liu, Y. ; Minowa, T. Phosphorus as a Promoter of a Nickel Catalyst to Obtain 1-Phenylethanol from Chemoselective Hydrogenation of Acetophenone. *Heliyon*, vol. 5, n° 6, 2019, e01931.
- [30] Khentit L, Cherief S. 2022. Préparation et caractérisation de catalyseur supporté (Ni/kaolin): application dans la réaction d'oxydation de deux colorants organiques: Méthyle orange (MO) et bleu de méthylène (BM). Mémoire de master, Université 20 Août 1955, Skikda, Algérie
- [31] Bousba D. 2024. Synthèse et caractérisation des catalyseurs supportés et leurs applications. Thèse de doctorat, Université 20 Août 1955, Skikda, Algérie
- [32] Trambouze, P. ; Euzen, J.-P. *Les Réacteurs Chimiques : De la Conception à la Mise en Œuvre*, Éditions Technip, Paris, 2002, 681 p.

- [33] Anastas, P. T. ; Warner, J. C. Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford University Press, New York, 1998.
- [34] Ribeiro, M. F. ; Silva, J. M. ; Brito, A. Recent Advances in Heterogeneous Catalysis for the Synthesis of Esters from Renewable Resources. *Catalysis Today*, vol. 366, 2021, p. 1-17.
- [35] Ertl, G. ; Knözinger, H. ; Schüth, F. ; Weitkamp, J. (éd.). *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2^e éd., Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- [36] Bartholomew, C. H. ; Farrauto, R. J. *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, 2^e éd., John Wiley & Sons, Hoboken, 2011, 966 p.
- [37] Fogler, H. S. *Elements of Chemical Reaction Engineering*. Pearson Education, 2016.
- [38] Somorjai, G. A., & Li, Y. *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*. Wiley, 2010.
- [39] Kalantar, F. ; Asghari, A. ; Karbalaee-Mehrizi, M. Heterogeneous Catalysts for Esterification and Transesterification: Recent Progress. *Applied Catalysis A : General*, vol. 643, 2022, 118765.
- [40] Corma, A., & García, H. Lewis acids in heterogeneous catalysis. *Chemical Reviews*, vol. 103, 2003, 4307–4366.
- [41] Mettler Toledo. Heterogeneous Catalysis. Mettler-Toledo International Inc., Disponible sur: https://www.mt.com/ca/fr/home/applications/L1_AutoChem_Applications/L2_ReactionAnalysis/Catalytic-Reactions/heterogeneous-catalysis.html consulté le 15/05/2026.
- [42] Pérez-Ramírez, J. ; López, N. Strategies to Break Linear Scaling Relationships in Heterogeneous Catalysis. *Nature Catalysis*, vol. 2, 2019, p. 971-976.
- [43] Vogt, C. ; Weckhuysen, B. M. The Concept of Active Site in Heterogeneous Catalysis. *Nature Reviews Chemistry*, vol. 6, 2022, p. 89-111.
- [44] Védrine, J. C. Heterogeneous Catalysis on Metal Oxides. *ChemSusChem*, vol. 12, n° 3, 2019, p. 577-588.
- [45] Védrine, J. C. (éd.). *Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, 2018, 538 p.

- [46] de Jong, K. P. (éd.). *Synthesis of Solid Catalysts*, Wiley-VCH, Weinheim, 2009, 422 p.
- [47] Le Page, J.-F. *Catalyse de Contact : Conception, Préparation et Mise en Œuvre des Catalyseurs Industriels*, Éditions Technip, Paris, 1978.
- [48] Bell, A. T. ; The impact of nanoscience on heterogeneous catalysis. *Science*, 299, 2003, 1688–1691.
- [49] Soler-Illia, G. J. A. A. ; Azzaroni, O. Multifunctional Hybrids by Combining Ordered Mesoporous Materials and Macromolecular Building Blocks. *Chemical Society Reviews*, vol. 40, n° 2, 2011, p. 1107-1150.
- [50] Bond, G. C. ; Louis, C. ; Thompson, D. T. *Catalysis by Gold*, Imperial College Press, London, 2006.
- [51] Brinker, C. J. ; Scherer, G. W. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, 1990.
- [52] Iler, R. K. *The Chemistry of Silica*. Wiley-Interscience, 1979.
- [53] Lowell, S. ; Shields, J. E. , Thomas, M. A. ; Thommes, M. *Characterization of Porous Solids and Powders*. Springer, 2004.
- [54] Kresge, C. T. ; Leonowicz, M. E. ; Roth, W. J. ; Vartuli, J. C. ; Beck, J. S. Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism. *Nature*, vol. 359, 1992, p. 710–712.
- [55] Yu, X. ; Wang, R. ; Zhang, Y. ; et al. Preparation of Sustainable Ni/SiO₂ Catalysts from Rice Husk by Different Methods for CO₂ Methanation. *ChemSusChem*, vol. 18, 2024, e202401514.
- [56] Védrine, J. C. Acid-Base Sites at the Surface of Catalysts: Their Role in Heterogeneous Catalysis. *Catalysts*, vol. 13, n° 7, 2023, p. 1086.
- [57] Greenwood N.N., Earnshaw A., *Chemistry of the Elements*, 2^e édition, Butterworth-Heinemann, 1997, pp. 1113–1116.
- [58] Haynes W.M., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 97^e édition, CRC Press, 2016, Section 4 (Properties of the Elements).

- [59] Iglesia E., “Design, Synthesis, and Use of Cobalt-Based Fischer–Tropsch Synthesis Catalysts”, *Applied Catalysis A: General*, vol. 161, 1997, pp. 59–78.
- [60] Huber G.W., Iborra S., Corma A., “Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering”, *Chemical Reviews*, vol. 106, 2006, pp. 4044–4098.
- [61] Rostrup-Nielsen J.R., Christiansen L.J., *Concepts in Syngas Manufacture*, Imperial College Press, 2011, pp. 120–140.
- [62] Busca G., “Heterogeneous Catalytic Materials for Environmental Applications”, *Chemical Reviews*, 107 (2007), pp. 5366–5410.
- [63] Rostrup-Nielsen J.R., *Catalytic Steam Reforming*, Springer, 1984, pp. 85–110.
- [64] Busca G., *Heterogeneous Catalysis and Applications*, Elsevier, 2014, pp. 120–140.
- [65] Iglesia, E. ; Soled, S. L. ; Fiato, R. A. Bimetallic Synergy in Cobalt-Ruthenium Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts. *Journal of Catalysis*, vol. 137, n° 1, 1992, p. 212-224.
- [66] Oyama S.T., *Phosphorus Chemistry of Transition Metal Phosphides*, *Catalysis Today*, vol. 143, n° 1-2, 2009, p. 94–100.
- [67] Abbes S, Betihi B. 2022. Préparation et caractérisation d’un catalyseur supporté. Mémoire de master, Université 8 mai 1945, Geulma, Algérie.
- [68] Mansir, N. ; Taufiq-Yap, Y. H. ; Rashid, U. ; Lokman, I. M. Investigation of Heterogeneous Solid Acid Catalyst Performance on Low Grade Feedstocks for Biodiesel Production: A Review. *Energy Conversion and Management*, vol. 141, 2017, p. 171-182.
- [69] Mile, B. ; Stirling, D. ; Zammitt, M. A. ; Lovell, A. ; Webb, M. The Location of Nickel Oxide and Nickel in Silica-Supported Catalysts: Two Forms of NiO and the Assignment of Temperature-Programmed Reduction Profiles. *Journal of Catalysis*, vol. 114, n° 2, 1988, p. 217-229.