



Université Mohamed Khider – Biskra  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département : Chimie Industrielle  
Ref/

جامعة محمد خيضر بسكرة  
كلية العلوم و التكنولوجيا  
قسم : الكيمياء الصناعية  
المرجع/

Thèse présentée en vue de l'obtention  
Du diplôme de

**Doctorat en : Génie des procédés**

Option : Génie Chimique

**Preparation and characterization of new advanced materials  
for energy: synthesis and process optimization.**

Présentée Par :

**Bouthina DENDOUGA**

Devant le jury composé de :

|                 |            |              |                      |
|-----------------|------------|--------------|----------------------|
| Pr. A.MERZOUGUI | Professeur | President    | Université de Biskra |
| Pr. A.SAKRI     | Professeur | Directeur    | Université de Biskra |
| Pr.C.BOUREMEL   | Professeur | Co-Directeur | Université de Biskra |
| Dr. K.DIGHECHE  | MCA        | Examineur    | Université de Biskra |
| Dr. L.TOUKAL    | MCA        | Examineur    | Université de Setif  |



Université Mohamed Khider – Biskra  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département : Chimie Industrielle  
Ref/

جامعة محمد خيضر بسكرة  
كلية العلوم و التكنولوجيا  
قسم : الكيمياء الصناعية  
المرجع/

Thèse présentée en vue de l'obtention  
Du diplôme de

**Doctorat en : Génie Chimique**

Option : Génie des procédés

**Préparation et caractérisation de nouveaux matériaux avancés  
pour l'énergie : synthèse et optimisation du procédé**

Présentée Par :

**Bouthina DENDOUGA**

Devant le jury composé de :

|                        |                   |                     |                             |
|------------------------|-------------------|---------------------|-----------------------------|
| <b>Pr. A.MERZOUGUI</b> | <b>Professeur</b> | <b>President</b>    | <b>Université de Biskra</b> |
| <b>Pr. A.SAKRI</b>     | <b>Professeur</b> | <b>Directeur</b>    | <b>Université de Biskra</b> |
| <b>Pr.C.BOUREMEL</b>   | <b>Professeur</b> | <b>Co-Directeur</b> | <b>Université de Biskra</b> |
| <b>Dr. K.DIGHECHE</b>  | <b>MCA</b>        | <b>Examineur</b>    | <b>Université de Biskra</b> |
| <b>Dr. L.TOUKAL</b>    | <b>MCA</b>        | <b>Examineur</b>    | <b>Université de Setif</b>  |

**Remerciement**

*Les recherches présentées dans cette thèse constituent la continuité des travaux d'investigation menés au sein du Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Université Mohamed Khider – Biskra, sous la direction scientifique estimée du Pr. A. Sakri.*

*Tout d'abord, j'exprime ma profonde gratitude à Dieu le Tout-Puissant, dont la bienveillance m'a donné la force, le courage et la persévérance nécessaires pour mener à bien ce travail scientifique.*

*Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à mon directeur de thèse, le Pr. A. Sakri, pour la confiance qu'il m'a accordée, pour son encadrement scientifique, ses précieux conseils ainsi que pour son soutien constant tout au long de ce travail. J'adresse également mes vifs remerciements au Pr. C. Bouremel pour son accompagnement scientifique et ses orientations tout au long de cette étude.*

*Je remercie très respectueusement le Pr. A. Merzougui pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de cette thèse. Mes sincères remerciements s'adressent également aux membres du jury, Dr. K. Digheche et Dr. L. Toukal, pour avoir accepté d'examiner ce travail et pour l'intérêt qu'ils lui ont porté.*

*Je souhaite également adresser mes remerciements au Dr. Gediz Uğuz de l'Université Ondokuz Mayıs, pour son accueil chaleureux au sein du Département de Chimie Industrielle, ainsi que pour ses conseils avisés et son soutien scientifique.*

*J'adresse également mes sincères remerciements à Dr. Mohamed Berkani, Maître de conférences A à l'École Nationale Supérieure de Biotechnologie, pour son soutien et ses encouragements.*

*Je tiens aussi à remercier l'ingénieure Rania Habechi en laboratoire de l'entreprise industrielle Petrobaraka pour son aide précieuse, sa disponibilité et son soutien durant la réalisation de ce travail.*

*Enfin, je remercie toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à l'aboutissement de ce travail.*

## Dédicace

*A l'âme de mon cher Père...*

*A chère Mère ...*

*Mes Frères ...*

*Mon mari*

*Mes amies*

*Je dédie ce modeste travail..*

### Résumé

La production de biodiesel à partir d'huiles usagées pourrait être considérée comme une alternative durable aux combustibles fossiles. Cependant, l'efficacité dépend souvent du type de catalyseur utilisé. Cette étude vise à fabriquer un nouveau catalyseur hétérogène (CaO/ZnO wt. 10%) dopé au NiO, où l'oxyde de calcium (CaO) est dérivé de coquille d'œuf. Pour évaluer l'efficacité du CaO/ZnO/NiO préparé, il a été utilisé comme catalyseur dans la réaction de transestérification pour générer du biodiesel à partir de la friture d'huile de soja. La méthode Box-Behnken (BBD) a été utilisée pour optimiser le procédé de transestérification catalytique, tandis que le catalyseur a été caractérisé par des techniques de DRX, MEB, FTIR et BET afin d'évaluer sa structure, sa morphologie et ses propriétés de surface. Un modèle a été conçu pour étudier l'influence des variables de la réaction de transestérification, notamment : le rapport molaire de l'huile (3:1 à 12:1), la température de réaction (50–70 °C), le poids du catalyseur (1–3 % en poids) et le temps de réaction (3–5 h) sur la réponse du modèle (rendement en biodiesel). Les résultats obtenus indiquent un rendement optimal en biodiesel dans les conditions suivantes : rapport molaire de l'huile de 8,18:1, poids du catalyseur ( de 1,95 % en poids, température de réaction de 62,5 °C et temps de réaction de 4,18 h. L'analyse par GC-MS a permis d'identifier les principaux types d'acides gras présents dans l'ester méthylique d'huile de friture de soja usagée (SFOME). Les résultats obtenus ont démontré que le nouveau catalyseur (CaO/ZnO/NiO) est efficace dans la production de biodiesel à partir d'huile usagée par la réaction d'estérification, car l'incorporation d'un pourcentage de NiO améliore l'activité du catalyseur CaO/ZnO dans la réaction de transestérification pour produire du carburant diesel. Au cours de la phase finale de cette étude, les mélange de diesel -biodiesel des échantillons (Y2.Y3.Y4) ont été diminuer les émissions de gaz d'échappements notamment : émission de fumé, émission de CO<sub>2</sub> et NO<sub>x</sub> à ceux du diesel (Y1).

**Mots clés** : Optimisation, Biodiesel, Catalyseur hétérogène , Émissions, Procédé de transestérification, Huile de friture de soja.

### Abstract

One sustainable substitute for fossil fuels might be the production of biodiesel from used oils. However, the type of catalyst utilized frequently affects efficiency. The goal of this work was to create a new heterogeneous catalyst (CaO/ZnO weight 10%) doped with NiO, using eggshell as the source of calcium oxide (CaO). The produced CaO/ZnO/NiO was utilized as a catalyst in the transesterification reaction to produce biodiesel from soybean frying oil in order to assess its effectiveness. The catalytic transesterification process was optimized using the Box-Behnken (BBD) method, and the structure, morphology, and surface characteristics of the catalyst were evaluated using XRD, SEM, FTIR, and BET techniques. A model was designed to study the influence of transesterification reaction variables including: oil molar ratio (3:1 to 12:1), reaction temperature (50–70 °C), catalyst weight (1–3 wt%), and reaction time (3–5 h) on the model response (biodiesel yield). The results obtained indicate optimal biodiesel yield under the following conditions: oil molar ratio of 8.18:1, catalyst weight (of 1.95 wt%), reaction temperature of 62.5 °C and reaction time of 4.18 h. Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) analysis identified the main types of fatty acids present in used soybean frying oil methyl ester (SFOME). The results obtained demonstrated that the new catalyst (CaO/ZnO/NiO) is effective in the production of biodiesel from used oil by the esterification reaction, as the incorporation of a percentage of NiO improves the activity of the CaO/ZnO catalyst in the transesterification reaction to produce diesel fuel. During the final phase of this study, the diesel-biodiesel blends of the samples (Y2, Y3, Y4) were able to reduce exhaust gas emissions, including smoke emissions, CO<sub>2</sub> emissions, and NO<sub>x</sub> emissions, compared to diesel (Y1)

**Keywords:** Optimization, Biodiesel, Heterogeneous catalyst; Emissions; Transesterification process, Soybean frying oil.

## ملخص

يمكن اعتبار إنتاج الديزل الحيوي من الزيوت المستعملة بديلاً مستداماً للوقود الأحفوري. ومع ذلك، تعتمد الكفاءة في كثير من الأحيان على نوع المحفز المستخدم. تهدف هذه الدراسة إلى تصنيع محفز غير متجانس جديد (CaO/ZnO) بنسبة 10% مضاف إليه أكسيد النيكل (NiO)، حيث يتم الحصول على أكسيد الكالسيوم (CaO) من قشر البيض. لتقييم فعالية CaO/ZnO/NiO المحضر، تم استخدامه كمحفز في تفاعل الاسترة لتوليد الديزل الحيوي من قلي زيت فول الصويا. تم استخدام طريقة Box-Behnken (BBD) لتحسين عملية الاسترة التحفيزية، في حين تم وصف المحفز باستخدام تقنيات XRD و SEM و FTIR و BET لتقييم بنيته وشكله وخصائص سطحه. تم تصميم نموذج لدراسة تأثير متغيرات تفاعل الاسترة المتبادلة بما في ذلك: النسبة المولية للزيت (3:1 إلى 12:1)، ودرجة حرارة التفاعل (50-70 درجة مئوية)، ووزن المحفز (1-3% وزنياً)، ووقت التفاعل (3-5 ساعات) على استجابة النموذج (إنتاج الديزل الحيوي). تشير النتائج التي تم الحصول عليها إلى إنتاج مثالي للديزل الحيوي في ظل الظروف التالية: النسبة المولية للزيت 8.18:1، وزن المحفز (1.95% وزني)، درجة حرارة التفاعل 62.5 درجة مئوية ووقت التفاعل 4.18 ساعة. تمكن تحليل الغاز الكروماتوغرافيا-مطيافية الكتلة (GC-MS) من تحديد الأنواع الرئيسية للأحماض الدهنية الموجودة في ميثيل إستر زيت القلي فول الصويا المستعمل (SFOME). وأظهرت النتائج المتحصل عليها أن المحفز الجديد (CaO/ZnO/NiO) فعال في إنتاج الديزل الحيوي من الزيوت المستعملة عن طريق تفاعل الاسترة، حيث أن إضافة نسبة من NiO يحسن من نشاط محفز CaO/ZnO في تفاعل الاسترة لإنتاج وقود الديزل. خلال المرحلة النهائية من هذه الدراسة، وجد أن مخاليط الديزل والديزل الحيوي للعينات (Y2.Y3.Y4) تعمل على تقليل انبعاثات غازات العادم بما في ذلك: انبعاثات الدخان، وانبعاثات ثاني أكسيد الكربون وأكاسيد النيتروجين إلى تلك الموجودة في الديزل (Y1).

**الكلمات المفتاحية:** التحسين، وقود الديزل الحيوي، المحفز غير المتجانس؛ الانبعاثات؛ عملية الاسترة، زيت القلي من

فول الصويا

## Table des matières

|                        |     |
|------------------------|-----|
| Remerciement           | i   |
| Dédicace               | ii  |
| Résumé                 | iii |
| Liste des figures      | vi  |
| Liste des tableaux     | vii |
| Liste des abréviations | ix  |
| Introduction générale  | 1   |

## Chapitre I

|                                                                    |    |
|--------------------------------------------------------------------|----|
| I. Revue bibliographique                                           | 8  |
| I.1.Introduction                                                   | 8  |
| I.2.Biomasse et énergie renouvelable                               | 9  |
| I.3. Biocarburants                                                 | 9  |
| I.3.1.Définition                                                   | 9  |
| I.3.2.Classification des biocarburants                             | 9  |
| I.4.Production de biodiesel                                        | 10 |
| I.4.1. Définition du biodiesel                                     | 10 |
| I.4.2 Caractérisation physico-chimiques de l'huile végétale usagée | 11 |
| I.4.2.1.Indice d'acidité                                           | 12 |
| I.4.2.2.Indice d'iode                                              | 12 |
| I.4.2.3.Indice De saponification                                   | 12 |
| I.4.3.Réaction de Trans estérification                             | 12 |
| I.4.4 Caractérisation du biodiesel par GC-MS                       | 13 |
| I.5.Facteurs influences sur la qualité du biodiesel                | 14 |
| I.5.1.Effet d'humidité et d'acides gras libres                     | 14 |
| I.5.2.Effet de la nature du le catalyseur                          | 15 |
| I.5.2.1.Catalyseur homogène                                        | 15 |
| I.5.2.2.Catalyseur hétérogène                                      | 16 |
| I.5.3..Type d'alcool et le rapport molaire alcool/huile            | 18 |
| I.5.4.Effet de La température et la durée de la réaction           | 19 |
| I.6.Optimisation des conditions opératoires                        | 20 |
| I.7.Qualité de biodiesel                                           | 21 |
| I.8.Effets des impuretés                                           | 22 |
| I.9. Technologies de purification du biodiesel                     | 23 |
| I.9.1 Purification par voie humide                                 | 23 |
| I.9.2.Purification par voie solide (sec)                           | 24 |
| I.9.3.Purification du biodiesel par membrane                       | 25 |
| I.10.Stokage et stabilité de biodiesel                             | 25 |
| I.11. Avantages et inconvénients de biodiesel                      | 26 |
| I.11.1. Avantages                                                  | 26 |
| I.11.2. Inconvénients                                              | 27 |
| I.12.biodiesel comme carburants pour moteurs à combustion interne  | 27 |
| I.12.1. mélange diesel-biodiesel                                   | 27 |
| I.12.2. moteur à combustion interne                                | 28 |
| I.12.3.Classification des moteurs à combustion interne             | 28 |
| I.12.4.Emission de gaz après la combustion                         | 29 |
| I.12.4.1. Oxydes d'azote (NOx)                                     | 29 |

## Table des matières

|                                              |    |
|----------------------------------------------|----|
| I.12.4.2. Particules (PM)                    | 30 |
| I.12.4.3. Hydrocarbures imbrûlés (HC)        | 30 |
| I.12.4.4. Monoxyde de carbone                | 31 |
| I.13. Production de biodiesel dans l'Algérie | 31 |
| Références                                   | 35 |

## Chapitre II

|                                                                                          |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| II. Synthèse et caractérisation                                                          | 46 |
| II.1.Introduction                                                                        | 46 |
| II.2.Préparation des échantillons                                                        | 46 |
| II.2.1.Préparation de CaO à partir de coquilles d'œufs                                   | 46 |
| II.2.2.Préparation des catalyseurs                                                       | 47 |
| II.2.3.Préparation de la matière première (prétraitement des huiles de friture usagées ) | 48 |
| II.2.4. Synthèse de biodiesel                                                            | 48 |
| II.3.Caractérisation des échantillons                                                    | 50 |
| II.3.1.Caractérisation des catalyseurs                                                   | 50 |
| II.3.1.1.Analyse par diffraction des rayons X                                            | 50 |
| II.3.1.2.Analyse morphologique (MEB/EDS)                                                 | 50 |
| II.3.1.3. Analyse de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)            | 51 |
| II.3.1.4. Analyse de Brunauer-Emmett-Teller (BET)                                        | 51 |
| II.3.2.Caractérisation d'huile de friture usagée et le biodiesel                         | 51 |
| II.3.2.1. Densité (15 °C, g cm <sup>-3</sup> )                                           | 51 |
| II.3.2.2. Viscosité cinématique (40 °C, CST)                                             | 52 |
| II.3.2.3. Indice d'acidité (mg KOH g <sup>-1</sup> )                                     | 52 |
| II.3.2.4. Point d'éclair (°C)                                                            | 52 |
| II.3.2.5. Point d'écoulement et Point de trouble (°C)                                    | 53 |
| II.3.2.6. Analyse par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse (GC-MS) | 53 |
| II.4.Plan d'expériences                                                                  | 53 |
| II.4.1. Plan d'expériences utilisé pour le biodiesel synthétisé                          | 54 |
| II.4.2.Domains d'étude et les matrices des plans d'optimisation Box-Behnken (BBD)        | 54 |
| II.4.3.Analyse statistique de plan d'expérience utilisé                                  | 55 |
| II.5. Teste de moteur                                                                    | 56 |
| II.5.1.Carburants utilisés dans les tests et leurs noms dans les graphiques              | 56 |
| II.5.2.Vitesses du moteur et conditions de charge testées                                | 57 |
| II.5.3.Conditions et procédure expérimentale                                             | 57 |
| II.5.4.Procédure de test Avant de commencer les tests                                    | 60 |
| Références                                                                               | 61 |

## Chapitre III

|                                                                    |    |
|--------------------------------------------------------------------|----|
| III. Résultats et discussion                                       |    |
| III.1.Introduction                                                 | 63 |
| III.2. Caractérisation de CaO préparé à partir de coquilles d'œufs | 63 |
| III.2.1.Analyse par diffraction des rayons X du CaO obtenu         | 63 |
| III.2.2.Analyse morphologique du CaO obtenu                        | 65 |
| III.2.3.Analyse FTIR du CaO                                        | 66 |
| III.3.Caractérisation du catalyseur préparé                        | 67 |
| III.3.1.Analyse par diffraction des rayons X                       | 67 |
| III.3.2.Analyse par Microscopie Électronique à Balayage (MEB)      | 69 |

## Table des matières

|                                                                                                    |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| III.3.3. Analyse par FTIR                                                                          | 72 |
| III.3.4. Analyse de mesure de surface spécifique BET                                               | 73 |
| III.4. Caractérisation d'huile de friture de soja                                                  | 74 |
| III.4.1. Propriété physico-chimiques                                                               | 74 |
| III.4.2. Acides gras de l'huile de friture de soja                                                 | 74 |
| III.5. Caractérisation de Biodiesel obtenu                                                         | 74 |
| III.5.1. Propriété physico-chimiques                                                               | 74 |
| III.5.2. Analyse GC-MS du biodiesel obtenu en utilisant différents catalyseurs                     | 76 |
| III.6. Analyse du modèle de méthodologie de surface de réponse (MSR)                               | 79 |
| III.6.1. modèle du plan de Box-Behnken                                                             | 80 |
| III.6.2. Analyse de variance                                                                       | 80 |
| III.6.3. Interactions des paramètres de processus                                                  | 81 |
| III.6.3.1. Effet du poids du catalyseur et du rapport méthanol à huile                             | 82 |
| III.6.3.2. Effet du poids du catalyseur et de la température de réaction ( $^{\circ}\text{C}$ )    | 82 |
| III.6.3.3. Effet du poids du catalyseur et du temps de réaction (h)                                | 83 |
| III.6.3.4. Effet des paramètres opératoires rapport méthanol/huile, $T^{\circ}\text{C}$ , et temps | 83 |
| III.6.4. Validation du modèle                                                                      | 86 |
| III.6.5. Caractérisation du biodiesel (optimum)                                                    | 86 |
| III.6.5.1. Propriétés physiques du produit EMHFS                                                   | 86 |
| III.6.5.2. Analyse GC-MS                                                                           | 87 |
| III.7. Étude de l'influence des mélanges diesel-biodiesel sur les émissions des gaz d'échappements | 88 |
| III.7.1. Emissions de CO                                                                           | 88 |
| III.7.2. Emissions de HC                                                                           | 89 |
| III.7.3. Emissions de $\text{NO}_x$                                                                | 90 |
| III.7.4. Emissions de $\text{CO}_2$                                                                | 91 |
| III.7.5. Émissions densité de fumée                                                                | 91 |
| Conclusion                                                                                         | 93 |
| Références                                                                                         | 94 |
| Conclusion générale                                                                                | 99 |

### Liste des figures

**Figure I.1** : Technique de production de biodiesel.

**Figure I.2** : Etapes de la réaction de Trans estérification.

**Figure I.3** : Réaction de saponification des triglycérides .

**Figure I.4** : Schéma de principe de la technologie de lavage à sec du biodiesel.

**Figure I.5** : Système de production de biodiesel.

**Figure II .1** : Etapes de préparation d'oxyde de calcium CaO à partir de coquilles d'œufs.

**Figure II.2** : Purification d'huile usagée.

**Figure II. 3** : Synthèse de biodiesel.

**Figure II.4** : Etapes de purification de biodiesel.

**Figure II.5** : Appareils Bosch BEA 060 et BEA070 ont été utilisés pour mesurer les émissions d'échappement et la densité de fumée.

**Figure II.6** : Schématique de la cellule de test.

**Figure II.7** : Vue du moteur expérimental.

**Figure III.1** : Comparaison des profils de pics de DRX entre des coquilles d'œufs de poule avant et après calcination à 850, 950 et 1100 °C .

**Figure III. 2** : Analyse MEB des coquilles d'œufs : (A) avant calcination (B) après calcination à 1100°C.

**Figure III.3** : EDX des coquilles d'œufs : (C) avant calcination (D) après calcination à 1100°C

**Figure III.4** : Spectres FTIR des coquilles d'œufs avant et après calcination à 1100°C.

**Figure III.5:** DRX des diagrammes des catalyseurs préparés S1, S2, S3 et S4 .

**Figure III.6** : Analyse MEB des échantillons S1, S2, S3 et S4 .

**Figure III.7** : Analyse EDS des catalyseurs S1, S2, S3 et S4 .

**Figure III.8** : Spectres infrarouges des échantillons S1, S2, S3 et S4 .

**Figure III.9** : GC-MS du produit biodiesel utilisant différents catalyseurs : a) S1 ; b) S2, C) S3 et d) S4

**Figure III.10** : Rendement en biodiesel prévu et réel selon l'étude ANOVA.

**Figure III.11** : Surface de réponse et courbes de niveau illustrant les effets sur la production de biodiesel à partir de l'huile de soja de friture

**Figure III.12** : Chromatogramme de l'analyse GC-MS du biodiesel préparé à partir de l'huile de friture de soja utilisant CaO/ZnO10%/NiO8% (SFO)

## Liste des figures

**Figure III.13:** Variations de CO en fonction de le nombre de tour du moteur.

**Figure III. 14:** Variations de HC en fonction du nombre de tour de moteur.

**Figure III. 15:** Variations de NO<sub>x</sub> en fonction du nombre de tour de moteur.

**Figure III.16 :** Variation de CO<sub>2</sub> en fonction du nombre de tour de moteur

## Liste des tableaux

**Tableau I.1 :** Spécifications ASTM D6751 et EN14214 pour le biodiesel

**Tableau II.1 :** Pourcentages des constituants du catalyseur (CaO /ZnO/NiO)

**Tableau II .2 :** Paramètres du modèle Box-Behnken pour la transestérification de l'huile de soja de friture.

**Tableau II .3 :** Matrice expérimentale du modèle Box-Behnken.

**Tableau II .4 :** Echantillons de carburant utilisés dans les tests.

**Tableau II .5 :** Vitesses de moteur utilisé dans les testes

**Tableau II .6 :** Spécifications du moteur diesel Lombardini LDW1003

**Tableau II.7:** Spécifications techniques des dispositifs d'émission de gaz d'échappement

**Tableau III.1 :** Principales phases cristallines identifiées par DRX pour la poudre de coquille d'œuf brute et calcinée à différentes températures

**Tableau III.2 :** Phases formées et leur composition pour les catalyseurs CaO/ZnO 10%/NiO x% avec x=0,6,8,10%

**Tableau III.3 :** Propriétés texturales du catalyseur CaO(pur) et les catalyseur dopé par ZnO et NiO

**Tableau III .4:** Principales caractéristiques physico-chimiques de l'huile de friture de soja.

**Tableau III.5 :** Composition en acides gras de l'huile de friture de soja

**Tableau III.6:** Propriétés du biodiesel produit pour différentes catalyseurs préparé

**Tableau III.7 :** Rendement du produit en biodiesel avec différents catalyseurs (S1, S2, S3 et S4)

**Tableau III.8:** Matrice expérimentale du modèle Box-Behnken

**Tableau III.9 :** ANOVA pour le rendement EMHFS

**Tableau III.10 :** Conditions optimales et validation du modèle

**Tableau III.11 :** Propriétés physico-chimiques de l'EMHFS optimal (méthanol : huile = 8,18 : 1, temps de réaction 4,18 h, charge en catalyseur 1,95 %, température 62,5 °C).

**Tableau III.12 :** Esters méthyliques d'acides gras obtenus par analyse GC-MS utilisant CaO/ZnO10%/NiO8% d'huile de friture de soja.

**LISTE DES ABREVIATIONS**

**ASTM:** American Society for Testing and Materials .

**AGL :** Acides Gras Libres.

**ANOVA :** Analysis Of Variance

**DOE:** Design of Experiment

**EMAG:** Ester Méthylique d'Acide Gras.

**FTIR :** Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

**IA :** Indice d'acide

**GC-MS :** Chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse

**BBD :** Plant Box-Behnken

**RSM :** Méthodologie de Surface de Réponse

**HC :**Hydrocarbures imbrûlés

**EMHFS :** Ester Méthylique d'huile de friture de soja

**HFS :** Huile de Friture de Soja

**DRX :**Diffraction des Rayons X

**MEB :**Microscopie Electronique à Balayage

**BET :** Analyse de Brunauer-Emmett-Teller

# ***Introduction générale***

### Introduction générale

Actuellement, l'énergie est essentielle à la croissance économique à long terme et au maintien du niveau de vie de l'humanité. Les combustibles fossiles ne sont pas renouvelables et leur prix est variable, bien qu'ils contribuent largement aux besoins énergétiques mondiaux. De plus, leur combustion libère des gaz à effet de serre (GES), qui aggravent les problèmes environnementaux les plus urgents auxquels la planète est confrontée aujourd'hui [1-5]. D'ici 2030, les émissions de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) devraient augmenter de 40 milliards de kg. Une augmentation des températures mondiales de plus de deux degrés Celsius par rapport aux niveaux préindustriels pourrait exposer l'humanité à des dangers [6]. L'offre limitée de combustibles fossiles et la conviction que l'augmentation des émissions de dioxyde de carbone aggrave le changement climatique ont suscité un intérêt accru pour la promotion d'alternatives énergétiques renouvelables [7,8]. Dans ce contexte, il est nécessaire de découvrir des sources d'énergie alternatives très rentables, performantes et écologiquement durables [9-12]. Nous pouvons œuvrer pour réduire la dépendance au pétrole et respecter les réglementations environnementales dans le monde entier en utilisant des combustibles alternatifs respectueux de l'environnement. Le biodiesel, un carburant hydrocarboné, est utilisé comme substitut aux carburants fossiles [13-18]. Le biodiesel est un carburant respectueux de l'environnement, avec un indice de cétane élevé et un point d'éclair supérieur à 130 °C [19-22]. L'ester méthylique d'acide gras, ou biodiesel, est un carburant qui peut être fabriqué à partir de graisses usagées, d'huiles de cuisson restantes, d'huiles végétales, de graisses animales et de micro-organismes comme matière première pétrolière. Il présente de nombreux avantages [23]. Comparé au diesel pétrolier traditionnel, le biodiesel présente une efficacité de combustion améliorée, un indice de cétane plus élevé, des émissions plus faibles de composés sulfureux et aromatiques et un point d'éclair plus élevé de 160 °C [24]. Les catalyseurs hétérogènes sont une technologie courante de production de biodiesel. Étant plus stables et plus respectueux de l'environnement, les catalyseurs hétérogènes ont également une activité catalytique importante dans les réactions de transestérification [25]. Dans les réactions d'estérification par conversion, les catalyseurs hétérogènes peuvent être constitués, sans s'y limiter, de  $\text{TiO}_2$ , Zn,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , CaO, MgO et de zéolite [26-27]. Comme elle peut déterminer les propriétés du catalyseur produit, la synthèse du catalyseur joue un rôle crucial. La synthèse du catalyseur hétérogène se fait en plusieurs étapes pour créer un catalyseur à haute réactivité pour la réaction de

transestérification. La matière première du catalyseur et le type de composé catalyseur à utiliser déterminent les étapes de la synthèse du catalyseur. Comparé aux catalyseurs acides hétérogènes, le CaO est un catalyseur hétérogène basique avec une réactivité du catalyseur plus élevée. Les ions  $\text{Ca}^{2+}$  sont libérés en raison de la faible stabilité du CaO dans la réaction de transestérification. Cela peut être résolu en empêchant la libération d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  pendant la réaction en imprégnant le support du catalyseur CaO humide [28-31].

L'objectif de cette thèse à synthétiser un nouveau catalyseur hétérogène à base d'oxyde (CaO/ZnO 10 % en poids) dopé au NiO, où l'oxyde de calcium (CaO) est issu des déchets (coquilles d'œufs). Le catalyseur synthétisé CaO/ZnO/NiO<sub>x</sub> a été utilisé pour améliorer le processus de transestérification visant à générer du biodiesel à partir d'huile de soja usagée. Diverses techniques analytiques ont été utilisées pour caractériser les produits obtenus : diffraction des rayons X (DRX) pour l'analyse structurale ; microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'évaluation morphologique ; spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) pour l'identification des groupes fonctionnels ; méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) pour évaluer la surface spécifique du catalyseur ; et chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse (GC-MS) pour l'identification et la quantification des esters méthyliques présent dans le biodiesel. Par la suite, nous avons procédé à l'optimisation des processus de transestérification. L'estérification de l'huile de soja usagée a été réalisée en présence d'un catalyseur hétérogène (CaO/ZnO 10 %/NiO 8 %) en utilisant la méthodologie de surface de réponse selon le plan Box-Behnken pour étudier l'influence de divers paramètres de réaction sur le rendement du biodiesel. Enfin, une évaluation a été menée concernant le biodiesel produit, en conjonction avec ses mélanges avec le diesel conventionnel, à l'aide d'un appareil de test pour examiner l'impact des émissions d'échappement résultantes ; cela a été réalisé lors d'un stage pratique à la célèbre université Ondokuz Mayıs en Turquie.

Cette thèse comporte trois chapitres :

Le premier chapitre comporte une revue bibliographique concernant les biocarburants et leur génération, en se concentrant principalement sur la synthèse du biodiesel dérivé d'huiles usagées par le processus de transestérification, en utilisant des catalyseurs à la fois homogènes et hétérogènes. En suite, l'optimisation de la réaction de transestérification pour produire du biodiesel conforme aux normes internationales, une attention particulière étant accordée à l'application du biodiesel dans les moteurs à combustion interne et à l'examen des émissions d'échappement qui en résultent.

## Introduction générale

Dans le deuxième chapitre, est consacré en premier lieu à la synthèse de nouveau catalyseur CaO.ZnO 10%. NiO Avec (X : 6%.8%.10%). En deuxième lieu, nous présentons les différentes méthodes des préparations et caractérisations des catalyseurs biodiesel obtenu à partir de transestérification des huiles de friture usagée, en suite une description précise de plan d'optimisation utilisé pour la réaction. Et on termine par une description le moteur et leur caractérisation.

Dans le troisième chapitre, nous proposons une discussion complète concernant les résultats de la caractérisation des catalyseurs et du biodiesel synthétisé, les résultats de l'optimisation des paramètres opérationnels pertinents pour la réaction de transestérification ; en fin de compte, nous abordons les émissions de gaz d'échappement telles que mesurées pendant la phase d'essai du moteur.

En conclusion, nous résumons l'essentiel fondamental de notre recherche dans une conclusion générale.

### *Référence*

- [1] Ogunkunle, O., & Ahmed, N. A. (2021). Overview of biodiesel combustion in mitigating the adverse impacts of engine emissions on the sustainable human–environment scenario. *Sustainability*, 13(10), 5465.
- [2] Benti, N. E., Gurmesa, G. S., Argaw, T., Aneseyee, A. B., Gunta, S., Kassahun, G. B., ... & Asfaw, A. A. (2021). The current status, challenges and prospects of using biomass energy in Ethiopia. *Biotechnology for Biofuels*, 14, 1-24.
- [3] Benti, N. E., Woldegiyorgis, T. A., Geffe, C. A., Gurmesa, G. S., Chaka, M. D., & Mekonnen, Y. S. (2023). Overview of geothermal resources utilization in Ethiopia: Potentials, opportunities, and challenges. *Scientific African*, 19, e01562.
- [4] Hashmi, S. Z., Bareth, D., Dwivedi, J., Kishore, D., & Alvi, P. A. (2024). Green advancements towards the electrochemical synthesis of heterocycles. *RSC advances*, 14(26), 18192-18246.
- [5] Weldemicheal, H. T., Desta, M. A., & Mekonnen, Y. S. (2023). Derivatized photosensitizer for an improved performance of the dye-sensitized solar cell. *Results in Chemistry*, 5, 100838.
- [6] Ahmad, A. L., Yasin, N. M., Derek, C. J. C., & Lim, J. K. (2011). Microalgae as a sustainable energy source for biodiesel production: a review. *Renewable and sustainable energy reviews*, 15(1), 584-593.
- [7] Admasu, A., Bogale, W., & Mekonnen, Y. S. (2022). Experimental and simulation analysis of biogas production from beverage wastewater sludge for electricity generation. *Scientific Reports*, 12(1), 9107.
- [8] Benti, N. E., Aneseyee, A. B., Asfaw, A. A., Geffe, C. A., Tiruye, G. A., & Mekonnen, Y. S. (2022). Estimation of global solar radiation using sunshine-based models in Ethiopia. *Cogent Engineering*, 9(1), 2114200.

- [9] Weldehlase, M. G., Benti, N. E., Desta, M. A., & Mekonnen, Y. S. (2023). Maximizing biodiesel production from waste cooking oil with lime-based zinc-doped CaO using response surface methodology. *Scientific Reports*, 13(1), 4430.
- [10] Akubude, V. C., Nwaigwe, K. N., & Dintwa, E. (2019). Production of biodiesel from microalgae via nanocatalyzed transesterification process: A review. *Materials Science for Energy Technologies*, 2(2), 216–225.
- [11] Antolin, G., Tinaut, F. V., Briceno, Y., Castano, V., Perez, C., & Ramirez, A. I. (2002). Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification. *Bioresource technology*, 83(2), 111-114.
- [12] Sutapa, I. W., & Ropa, H. (2019, October). Non-edible Oil of *Cerbera manghas* L. Seed From Seram Island-Maluku as Oil Source of Biodiesel Production. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1341, No. 3, p. 032001).
- [13] Atabania, A. E., Silitonga, A. S., Mahliaa, T. M., Masjukia, H. H., & Badruddina, I. A. (2011). *Calophyllum inophyllum* L. as a potential feedstock for bio-diesel production. *Seed*, 40(50), 40-50.
- [14] Brennan, L., & Owende, P. (2010). Biofuels from microalgae—a review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. *Renewable and sustainable energy reviews*, 14(2), 557-577.
- [15] Crane, S., Aurore, G., Joseph, H., Mouloungui, Z., & Bourgeois, P. (2005). Composition of fatty acids triacylglycerols and unsaponifiable matter in *Calophyllum calaba* L. oil from Guadeloupe. *Phytochemistry*, 66(15), 1825-1831.
- [16] Darnoko, D., & Cheryan, M. (2000). Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77, 1263-1267.
- [17] Sutapa, I. W., Armunanto, R., & Wijaya, K. (2010). EFFECT OF SCANDIUM ON HYDROGEN DISSOCIATION ENERGY AT MAGNESIUM SURFACE: AB INITIO DFT STUDY. *Indonesian Journal of Chemistry*, 10(2), 184-188.

- [18] Duffield, J. A. (2007). Biodiesel: production and economic issues. *Inhalation toxicology*, 19(12), 1029-1031.
- [19] Knothe, G., Sharp, C. A., & Ryan, T. W. (2006). Exhaust emissions of biodiesel, petrodiesel, neat methyl esters, and alkanes in a new technology engine. *Energy & fuels*, 20(1), 403-408.
- [20] Köse, Ö., Tüter, M., & Aksoy, H. A. (2002). Immobilized *Candida antarctica* lipase-catalyzed alcoholysis of cotton seed oil in a solvent-free medium. *Bioresource technology*, 83(2), 125-129.
- [21] Harimu, L., Matsjeh, S., Siswanta, D., Sentosa, S. J., & Sutapa, I. W. (2019, October). Synthesis of poly (ethyl eugenyl oxyacetate) as carrier for separation of heavy metal ions Fe (III), Cr (III), Cu (II), Ni (II), Co (II), and Pb (II) using liquid-liquid extraction method. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1341, No. 3, p. 032003).
- [22] McCormick, R. L., Fioroni, G. M., Mohamed, S. Y., Naser, N., Alleman, T. L., Kim, S., ... & Kar, K. (2024). Fuel property evaluation of unique fatty acid methyl esters containing  $\beta$ -hydroxy esters from engineered microorganisms. *Fuel Communications*, 19, 100120.
- [23] Chellappan, S., Nair, V., Sajith, V., & Aparna, K. (2018). Experimental validation of biochar based green Bronsted acid catalysts for simultaneous esterification and transesterification in biodiesel production. *Bioresource Technology Reports*, 2, 38-44.
- [24] Sia, C. B., Kansedo, J., Tan, Y. H., & Lee, K. T. (2020). Evaluation on biodiesel cold flow properties, oxidative stability and enhancement strategies: A review. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 24, 101514.
- [25] Addad, A., Sieber, B., Roussel, P., Boukherroub, R., & Jain, S. L. (2015). Highly efficient reduction of nitroarenes using a nanocatalyst under mild conditions. *RSC Advances*, 5, 88567–88574

- [26] Chen, G., Shan, R., Li, S., & Shi, J. (2015). A biomimetic silicification approach to synthesize CaO–SiO<sub>2</sub> catalyst for the transesterification of palm oil into biodiesel. *Fuel*, 153, 48-55.
- [27] Changmai, B., Vanlalveni, C., Ingle, A. P., Bhagat, R., & Rokhum, S. L. (2020). Widely used catalysts in biodiesel production: a review. *RSC advances*, 10(68), 41625-41679
- [28] Kingkam, W., Maisomboon, J., Khamenkit, K., Nuchdang, S., Nilgumhang, K., Issarapanacheewin, S., & Rattanaphra, D. (2024). Preparation of CaO@ CeO<sub>2</sub> solid base catalysts used for biodiesel production. *Catalysts*, 14(4), 240.
- [29] Lani, N. S., Ngadi, N., & Taib, M. R. (2017). Parametric study on the transesterification reaction by using cao/silica catalyst. *Chemical Engineering Transactions*, 56, 601-606.
- [30] Ozor, P. A., Aigbodion, V. S., & Sukdeo, N. I. (2023). Modified calcium oxide nanoparticles derived from oyster shells for biodiesel production from waste cooking oil. *Fuel Communications*, 14, 100085.
- [31] Manurung, R., Parinduri, S. Z. D. M., Hasibuan, R., Tarigan, B. H., & Siregar, A. G. A. (2023). Synthesis of nano-CaO catalyst with SiO<sub>2</sub> matrix based on palm shell ash as catalyst support for one cycle developed in the palm biodiesel process. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 7, 100345.

***Premier chapitre :***

**Revue bibliographique**

## I. Revue bibliographique

### I.1.Introduction

L'utilisation des énergies renouvelables est devenue un résultat inévitable à l'heure actuelle, et cela est dû à l'épuisement des combustibles fossiles, sans parler des problèmes environnementaux causés par l'utilisation continue du pétrole, du charbon et du gaz naturel [1,2]. L'énergie renouvelable est disponible sous diverses formes, notamment solaire, éolienne, hydraulique, géothermique et biomasse. La biomasse peut être convertie en biocarburants comme le biodiesel [3]. Le biodiesel est très prometteur en raison de son caractère respectueux de l'environnement (nature) et de sa haute qualité : c'est un carburant renouvelable, hautement dégradable et non toxique dérivé d'huiles végétales ou de graisses animales [4,5,6]. Le biodiesel est généralement produit sous forme d'ester méthylique, dérivé d'huiles ou de graisses végétales par une réaction de transestérification avec un catalyseur (acide, basique, hétérogène et homogène). En raison des taux de réaction lents, des coûts plus élevés, des problèmes de séparation et de la pollution de l'environnement, les catalyseurs homogènes ne sont généralement pas préférés dans la réaction de transestérification ; Cependant, l'utilisation d'un catalyseur hétérogène pour la réaction de transestérification présente plusieurs avantages par rapport au catalyseur homogène, notamment la séparation facile du biodiesel du glycérol, la réutilisation du catalyseur, des besoins énergétiques moindres et le rapport catalyseur solide/matière première est également important. Dans la littérature sur les oxydes de métaux alcalins, ils sont couramment utilisés comme catalyseurs en phase solide pour la transestérification des bio-huiles [7-8]. Parmi les catalyseurs hétérogènes les plus fréquemment utilisés, l'oxyde de calcium (CaO) est largement reconnu, ayant suscité un vif intérêt scientifique pour son rôle dans la réaction de transestérification, en raison de sa résistance basique exceptionnelle, de son impact environnemental minimal en raison de sa solubilité limitée dans le méthanol et de la faisabilité de sa synthèse à partir de déchets tels que des coquilles d'œufs et du calcaire... [9].

Ce chapitre constitue une revue documentaire sur les biocarburants, leur classification, et se focalise principalement sur la production de biodiesel à partir d'huiles usagées via la réaction de transestérification, en employant des catalyseurs (homogènes, hétérogènes et enzymatiques). De plus, on étudiera l'optimisation de la réaction de transestérification afin de produire un biodiesel conforme aux normes internationales, en mettant l'accent sur l'utilisation du biodiesel

produit dans les moteurs à combustion interne, et examinerons leurs émissions de gaz d'échappement

## **I.2.Biomasse et énergie renouvelable**

La biomasse est un ensemble des organismes vivants ou morts non fossiles et des matières organiques possédant une teneur intrinsèque en énergie chimique [10].

La biomasse peut provenir de diverses sources, notamment des déchets organiques qui se rassemblent dans des lieux désignés, tels que les déchets solides municipaux (DSM), ainsi que des matières végétales résiduelles restant dans les champs agricoles ou les forêts après la récolte des cultures ou du bois [11].

L'énergie dérivée de la biomasse est relativement renouvelable, plus économique, nettement plus fiable et entraîne une réduction des niveaux de pollution lorsqu'elle est associée à des combustibles fossiles. La biomasse constitue l'une des sources d'énergie renouvelables les plus répandues au monde, représentant environ 10 % de l'énergie totale consommée dans le monde [12].

## **I.3. Biocarburants**

### **I.3.1.Définition**

Les biocarburants, qui sont des fluides provenant de la biomasse ou des déchets (par exemple : huiles végétales, de betteraves sucrières, de céréales...), peuvent représenter une alternative d'énergie durable et non polluante pour l'environnement. Le concept de biocarburant est général et englobe le bioéthanol, le biodiesel, la bio-huile, le biogaz. Effectivement, ils participent à la diminution des rejets de gaz à effet de serre et, par conséquent, à l'amélioration de la qualité de l'air [13].

### **I.3.2.Classification des biocarburants**

Les biocarburants de première génération ou les « biocarburants conventionnels » sont des carburants produits à partir de matières premières alimentaires, comme les céréales, les huiles végétales et les sucres. Ils sont essentiellement des combustibles fabriqués à base de la fermentation des sucres (betterave, canne à sucre, etc.) pour produire l'éthanol, ainsi que de la catalysée hydrodésoxygénation des huiles, produisant le biodiesel. Les biocarburants de la 1<sup>ère</sup> génération incluent également les émissions de biogaz issues des matières premières ou des décharges. Ces biocarburants sont fréquemment employés dans le domaine des transports et peuvent participer à la diminution des émissions de gaz à effet de serre, malgré les inquiétudes

liées à leur influence sur la sécurité alimentaire [14.15]. Des millions de personnes dans le monde sont actuellement confrontées au double défi de la faim et de la malnutrition associé à l'utilisation des ressources alimentaires pour la production d'énergie [16].

La source de la matière première des biocarburants de 2<sup>em</sup> génération ne doit pas être acceptable pour la consommation humaine ; par exemple, les huiles non comestibles cultivées, les déchets agricoles et les huiles usagées. Dans le domaine de la synthèse des biocarburants, la désignation « biomasse végétale » concerne principalement les substances lignocellulosiques, qui constituent la grande majorité des ressources non alimentaires bon marché et abondantes disponibles à partir des plantes [17].

Les micro algues et d'autres microorganismes tels que les cyanobactéries, les bactéries, les champignons et les levures constituent la source des biocarburants de troisième génération [14]. La synthèse d'éthanol à partir de lignocelluloses et la fabrication de biodiesel à partir des huiles usagées présentent un potentiel prometteur pour remplacer les carburants conventionnels [15].

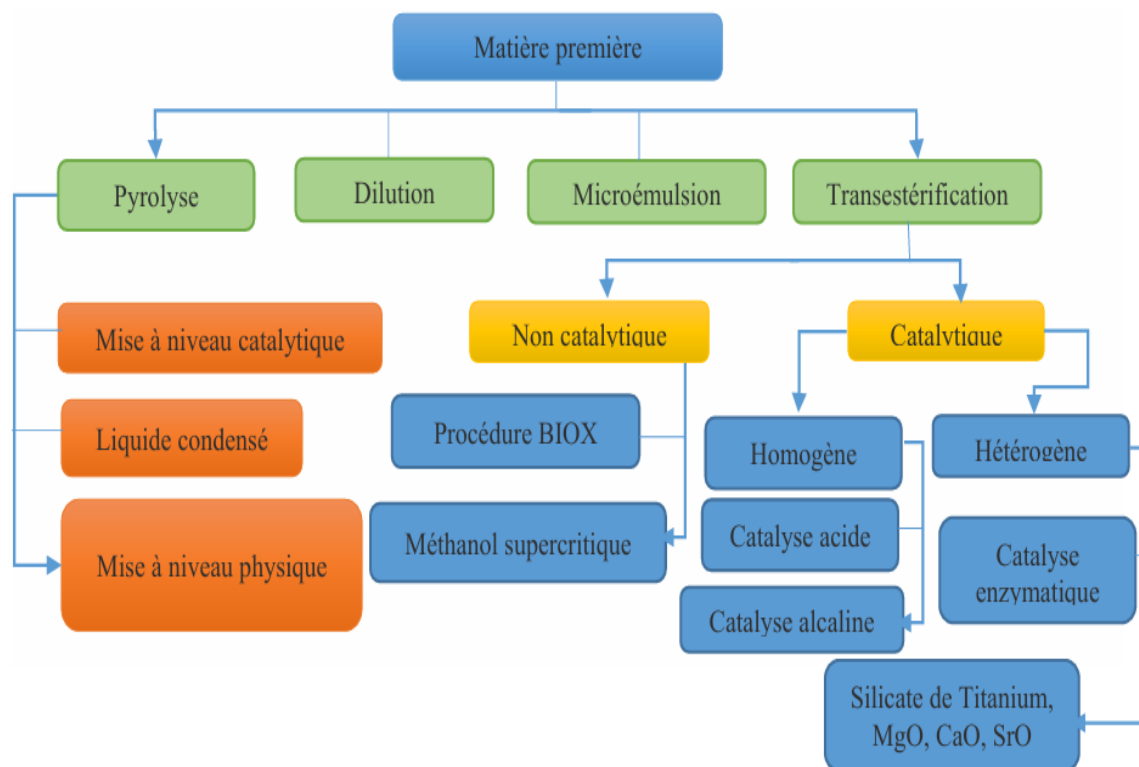
## **I.4. Production de biodiesel**

### **I.4.1. Définition du biodiesel**

L'appellation du terme « biodiesel » a été validée par le ministère de l'Énergie (DOE), l'Agence de protection de l'environnement (EPA) et l'American Society for Testing and Materials (ASTM). Le biodiesel constitue une forme alternative de diesel, synthétisée à partir de matières biologiques renouvelables, notamment des huiles végétales et des graisses animales [18]. Ce biocarburant présente de nombreux avantages, tels que sa nature renouvelable, ses caractéristiques non toxiques, sa biodégradabilité et ses émissions relativement faibles de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et de composés soufrés, ce qui en fait une source d'énergie écologiquement favorable [19.20]. Le biodiesel peut être utilisé directement dans les moteurs sans nécessiter de modifications et peut être mélangé dans n'importe quelle proportion avec du carburant diesel conventionnel [21]. Les principales sources de production de biodiesel comprennent l'huile de soja, diverses huiles végétales, l'huile de palme, l'huile de tournesol, l'huile de colza et l'huile dérivée des déchets des restaurants [22].

Il existe quatre technologies majeures et bien établies pour la production de biodiesel : la microémulsion, le craquage thermique (ou pyrolyse), la transestérification et la dilution

figure I.1. L'utilisation de la microémulsion et de la dilution reste limitée, principalement en raison de la viscosité importante des huiles végétales, ainsi que leur faible volatilité [23].



**Figure I.1 :** Technique de production de biodiesel [23].

#### I.4.2 Caractérisation physico-chimiques de l'huile végétale usagée

Plusieurs chercheurs ont utilisé la transestérification des huiles végétales usagées pour la production de biodiesel [24-26].

Ces huiles végétales usagées sont collectées à partir de restaurant ou hôtel... etc., ensuite prétraitée afin d'éliminer les particules solides (par filtration), l'excès d'eau (par chauffage) et testée pour sa qualité et sa teneur en acides gras libres (AGL), dans La procédure de cuisson induit la dégradation des triglycérides des huiles végétales, conduisant à la formation de diglycérides, de monoglycérides et d'acides gras libres (AGL) [26], ce qui contribue ensuite à l'augmentation des acides gras libres (AGL) dans l'huile végétale hydrogénée [24]. Une forte concentration en AGL et d'eau stimule la production de savon, réduisant par conséquent le rendement du processus de transestérification [25].

Il est impératif de réaliser cette évaluation, car plusieurs propriétés distinctives attestent de l'adéquation de ces huiles comme matière première pour la synthèse du biodiesel : l'indice d'acidité (IA), l'indice d'iode, l'indice de saponification et la teneur en humidité [25].

#### **I.4.2.1. Indice d'acidité**

Il définit la quantité de potasse (en mg) requise pour neutraliser les acides gras libres présents dans 1 g de graisse contenue dans l'échantillon d'huile ou de biodiesel [27]. Si l'indice d'acide (IA) dépasse 2 mg KOH/g d'huile, il devient impératif que l'huile soit soumise à un processus de prétraitement avant la réaction de transestérification [22].

#### **I.4.2.2. Indice d'iode**

L'indice d'iode correspond à la quantité d'iode  $I_2$  en grammes consommée par 100 grammes de l'échantillon (huile ou biodiesel). Elle présente une corrélation directe avec le degré d'insaturation présent dans la molécule d'acide gras ; en d'autres termes, l'indice d'iode augmente en même temps que l'augmentation des doubles liaisons au sein du composé. Cette caractéristique est essentielle puisqu'elle indique directement la stabilité de l'oxydation (OS) du carburant [28,29]. La norme EN 14214 et la norme EN 14213 ont précisé un indice iode de 120 en g/100gramme respectivement [30].

#### **I.4.2.3. Indice De saponification**

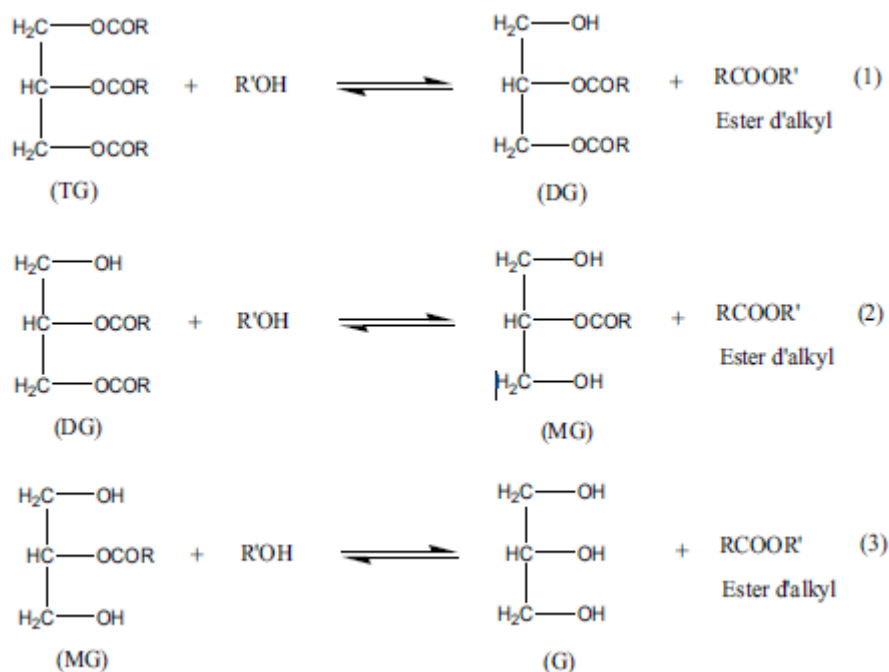
Il est la quantité de KOH en milligrammes requise pour saponifier les acides gras associés dans un gramme de matières grasses. [27].

#### **I.4.3. Réaction de Trans estérification**

La principale technique utilisée pour produire des esters méthyliques d'acides gras (biodiesel) à partir de de biomasse, qui a suscité une grande attention scientifique ces dernières années, sont la Trans estérification ou l'alcoolyse des triglycérides et/ou estérification d'acides gras libres et des huiles. [20].

La transestérification est une processus chimique inversible des huiles ou matières grasses animales qui implique la transformation des triglycérides en utilisation d'un catalyseur lorsque ceux-ci sont mélangés à de l'alcool. (homogène, hétérogène ou enzymatiques) dans une proportion spécifique ; qui produisant le biodiesel, et de glycérol, qui est un coproduit à haute valeur ajoutée [18].

La processus de Trans estérification englobe trois réactions réversibles discrètes qui se produisent de manière séquentielle. Dans chaque phase de cette procédure, les glycérides sont transformées en glycérol, ce qui entraîne la formation d'un ester [17].



**Figure I.2 :** Etapes de la réaction de Transestérification[27].

La transestérification, en tant que processus, subit l'influence de plusieurs facteurs. Parmi ceux-ci, on trouve la présence d'eau et d'acides gras libres au sein de l'huile de départ. La nature et la concentration du catalyseur employé jouent également un rôle clé, au même titre que la température et la durée de la réaction. La vitesse d'agitation se révèle être un autre élément déterminant, tout comme la nature de l'alcool utilisé et le rapport molaire alcool/huile. Pour assurer une conversion optimale, il est essentiel de souligner que les valeurs idéales de ces paramètres sont fortement conditionnées par les propriétés physico-chimiques de l'huile initiale[24].

#### I.4.4.Caractérisation du biodiesel par GC-MS

Le biodiesel constitue un mélange complexe d'esters monoalkyliques dérivés d'acides gras. Sa synthèse s'effectue par un processus de trans estérification impliquant des triglycérides naturels et de l'alcool, facilité par la présence d'un catalyseur. Les esters méthyliques d'acides gras (FAME) ont été analysés quantitativement dans divers échantillons de biodiesel en utilisant diverses méthodologies, notamment la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse (GC-MS), la chromatographie liquide avec détection par diffusion de la lumière par

évaporation (LC-ELSD) , la chromatographie en couche mince à haute performance couplée à la spectrométrie de masse par ionisation par électrospray (HPTLC-EASI-MS) et la chromatographie en phase gazeuse avec flamme détection par ionisation (GC-FID) [31 .32].

Les chercheurs ont récemment remporté une quantification des EMAG par GC-MS. Hammad Ahmad Jan et al . [33] ont employé la technique de chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) pour effectuer une analyse qualitative du biodiesel produit par la transestérification de l'huile issue de *Carthamus tinctorius* L (CT). L'utilisation de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  en tant que catalyseur a révélé, grâce à l'analyse GC-MS, des pics correspondant à 17 variétés distinctes d'esters méthyliques d'acides gras. Dans le CTB, les principaux FAME (esters méthyliques d'acides gras) identifiés comprennent l'ester méthyle de l'acide linoléique (C18:2 cis), l'ester méthyle de l'acide oléique (C18:1 cis), l'ester méthyle de l'acide palmitique (C16:0 cis) et l'ester méthylique de l'acide stéarique (C18:0 cis). Le chromatogramme GC a indiqué que la majorité des FAME étaient saturés et monoinsaturés..

Selon Fitsum Fekadu Abebe et ses collègues. [34] l'huile de *Maesa lanceolata* a été considérée comme une matière première non alimentaire. Ils l'ont exploitée pour la production de biodiesel en utilisant un processus qui requiert du méthanol et de NaOH en tant que catalyseurs. L'examen effectué par chromatographie gazeuse et spectrométrie de masse (GC-MS) a démontré que les esters majeurs des acides gras incluent l'ester méthyle de l'acide hexadécanoïque et l'ester méthyle de l'acide 13-octadécénoïque.

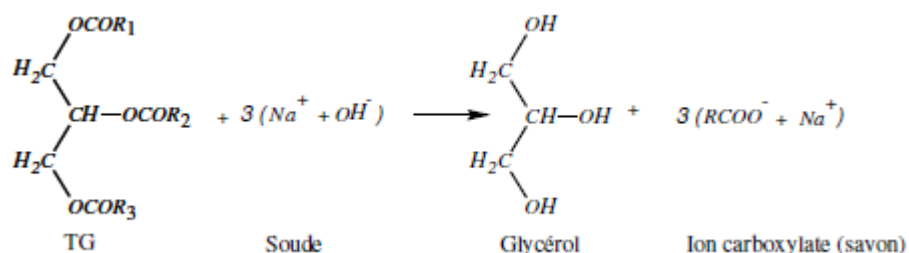
Dino Wicaksono et al. [35] On montre que, en utilisant le GC-MS, on a découvert les composés les plus dominants dans le biodiesel sont : l'acide 9-octadécénoïque (acide oléique) et l'acide hexadécanoïque (acide palmitique). Biodiesel synthétisé à partir de la transestérification des huiles de cuisson usagées en présence du catalyseur basique hétérogène synthétisé à partir de déchets de coquilles d'œufs, combiné au métal actif  $\text{ZnO}$ , ce qui a donné un catalyseur  $\text{ZnO/CaO}$  .

## **I.5.Facteurs influences sur la qualité du biodiesel**

### **I.5.1.Effet d'humidité et d'acides gras libres**

Pour évaluer la possibilité d'une transestérification des huiles végétales, il faut principalement étudier les deux paramètres d'acides gras libres et d'humidité. L'influence des acides gras libres, ainsi que l'existence de l'eau, dépendent du catalyseur spécifique utilisé tout au long du processus de transestérification. Lorsqu'il y a soude ou potasse, une réaction

indésirable se produira avec la transestérification, c'est-à-dire la saponification, conformément à la réaction suivante [36] :



**Figure I.3 :** Réaction de saponification des triglycérides [36].

Des recherches montrent [37-40] que l'augmentation de quantité de l'eau (supérieure à 0,06 % W/W) et des acides gras libres (supérieure à 0,5 % W/W) dans les huiles végétales usagées diminue le rendement de réaction de transestérification catalysée par un alcali ; donc il faut faire des méthodes originales pour résoudre le problème des acides gras libre dans les huiles usagées. On peut faire référence au processus de transestérification, qui se déroule en deux étapes distinctes : estérification des acides gras libre en utilisant un catalyseur acide. Cette étape est le prétraitement des huiles. Ensuite, la transestérification des triglycérides est exécutée avec l'application d'un catalyseur basique [36].

### I.5.2.Effet de la nature du le catalyseur

Dans la réaction de transestérification, le choix du catalyseur est un élément important. Il existe plusieurs types de catalyseur utilisé pour la transestérification des huiles végétales usagée tel que catalyseur homogène ou hétérogène ; basique ou acide [41].

### I.5.2.1.Catalyseur homogène

La production de biodiesel à l'échelle industrielle, généralement utilisant les catalyseurs homogènes (par exemple : KOH, NaOH, HCL et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>..etc ) en raison de leur activité élevée, permet de produire un biodiesel à haute performance dans un temps court (30 à 45 minutes) et se produit sous pression ambiante [42 ,43].Cependant, les catalyseurs homogènes ils présente des nombreux inconvénients, tels que : non recyclables, augmentent les coûts globaux et affectent l'environnement, produisent du biodiesel et du glycérol contaminés par des ions comme le sodium ou le potassium [44] à cause de la séparation difficile des produits (biodiesel et glycérol) après la réaction de transestérification . Par ailleurs, ces catalyseurs génèrent du

savon plutôt que du biodiesel et se désactivent lorsque les taux d'humidité et/ou d'acides gras libres (AGL) dans la matière première dépassent respectivement 0,3 et/ou 0,5 % en poids. Ainsi, les catalyseurs homogènes nécessitent l'utilisation de matières premières coûteuses et de haute qualité pour la synthèse du biodiesel, ce qui augmente le coût de production du biodiesel [45].

Dans la littérature, Nasim Hasan et all. [46] ont étudié le processus de transestérification des graisses animales résiduelles comme matière première en présence d'un catalyseur acide homogène de l'hydroxyde de potassium (KOH) et un catalyseur basique homogène (acide sulfurique  $H_2SO_4$ ) avec le méthanol comme alcool. La température à 60 °C, le temps de réaction de 2 heures pour le catalyseur acide et 55 °C, le temps de réaction de 90 minutes pour le catalyseur basique avec un rapport méthanol/huile de 5 :1 sont les conditions expérimentales et optimisées du procédé. Avec le catalyseur  $H_2SO_4$ , le rendement en biodiesel était de 65,7 %, tandis qu'avec le catalyseur KOH, il était de 48,8 %. Il a été trouvé que le catalyseur acide ( $H_2SO_4$ ) était un catalyseur plus actif que le KOH pour produire du biodiesel .

Madhu Agarwal et al. [47] ont fait une comparaison entre le processus de transestérification en présence d'hydroxyde de potassium (KOH) en tant que catalyseur homogène, tandis que le KOH chargé sur alumine était utilisé comme catalyseur hétérogène. Dans les conditions optimales de réaction (température de réaction 70 °C, temps de 2 heures, concentration du catalyseur 5 %, poids et une charge de catalyseur de 15 % en poids et ratio molaire méthanol/huile 6 :1), on a atteint un rendement biodiesel de 96,8 % obtenu avec KOH chargé. Tandis qu'un rendement de 98,2 % a été obtenu avec un catalyseur KOH homogène dans les conditions de réaction optimales de temps de réaction 1 h ,température de réaction 70 °C, concentration de catalyseur 1 % et rapport molaire méthanol/huile 6 :1. L'essai de réutilisation du KOH chargé sur un catalyseur en alumine a révélé une performance satisfaisante jusqu'à 3 cycles .

#### **I.5.2.2.Catalyseur hétérogène**

Le grand avantage de l'utilisation des catalyseurs hétérogènes dans la transestérification des huiles végétales usagées est la possibilité facile de la séparation et la réutilisabilité. En plus, l'applicabilité des catalyseurs basiques hétérogènes à l'échelle commerciale à cause de leur résistance basique élevée et leur conditions de réaction de transestérification douces (le temps plus court et la quantité de méthanol requise)[48,49] mais L'emploi excessif de catalyseurs basiques favorise le développement d'émulsions caractérisées par une viscosité élevée, compliquant ainsi la récupération du biodiesel [50].

Les catalyseurs hétérogènes peuvent être constitués, sans s'y limiter, de  $\text{TiO}_2$ , Zn,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , CaO, MgO et de zéolite [51,52]. Les catalyseurs acides les plus couramment employés dans la fabrication du biodiesel comprennent : le  $\text{ZrO}_2$  [53], le  $\text{SnO}_2$  [54] et les zéolithes [55].

Dans des études récentes, parmi la variété de catalyseurs alcalins identifiés, l'oxyde de calcium (CaO) a fait l'objet d'études approfondies en raison de son efficacité catalytique élevée, de son abondance importante, de ses coûts de production économiques et de sa facilité de disponibilité, et aussi de la possibilité de le préparer à partir de déchets tels que les coquilles d'œufs et le calcaire... etc[56-60]. Mais les ions  $\text{Ca}^{2+}$  sont libérés en raison de la faible stabilité du CaO dans la réaction de transestérification. Ce problème peut être résolu en empêchant la libération d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  pendant la réaction en imprégnant le support du catalyseur CaO humide [61,62]. Ainsi, des recherches récentes visent à optimiser la stabilité et la basicité de surface en incorporant différents autres oxydes métalliques (comme le ZnO, le  $\text{SiO}_2$ , l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , etc.)[48].

G. Arenas-Quevedo et al.[63] ils ont étudié le processus de transestérification de l'huile de palme mexicaine avec du méthanol pour produire du biodiesel, en utilisant des catalyseurs binaires à base solide noyau-coquille qui avaient une meilleure stabilité catalytique. en utilisant une série de solides mixtes CaO-ZnO qui ont été fabriqués avec une technique de coprécipitation bon marché et avaient une teneur en ZnO allant de 5 à 20 mol%. Un certain nombre de variables, y compris les compositions de phase, la basicité de surface, la teneur en ZnO et le traitement thermique du catalyseur, se sont avérées essentielles pour produire du biodiesel de haute qualité. La stabilité des catalyseurs a été considérablement augmentée en ajoutant du ZnO au CaO ; néanmoins, cela a entraîné une diminution de la basicité de surface et une certaine diminution de l'activité catalytique.

Hongyu Fu et al.[64] ils ont étudié la production par la méthode de calcination par précipitation d'urée des catalyseurs hétérogènes  $\text{ZnOx}/\text{CaO}$  pour la transestérification de l'huile de cuisson usagée comme matière première. Ils ont découvert que pour Zn:Ca, un rapport massique de 0,2 était idéal, un rapport molaire alcool:huile de 12:1 produisait le rendement maximal en biodiesel (97,6 %). Pour la première fois. Joseph V.L. Ruatpuia et al.[65] ont synthétisé un catalyseur basique solide unique, à grande surface et recyclable de taille nanométrique à partir de CaO/ZnO dérivé du MOF ZIF-8 pour la transestérification à haut rendement de l'huile de soja (SO) en biodiesel en utilisant du méthanol sous irradiation par micro-ondes. La processus de transformation de l'huile de soja en biodiesel est endothermique

plutôt que spontané, selon des études thermodynamiques. Lorsque l'huile de soja 1:20 est convertie en méthanol à l'aide d'un catalyseur CaO/ZnO à 7 % en poids, le rendement de transestérification obtenu est de 97,4 % de biodiesel à 90 °C pendant 50 minutes. Après cinq cycles consécutifs, le catalyseur présente une bonne réutilisabilité, ce qui indique des utilisations potentielles à l'échelle industrielle.

Zeni Rahmawati et al. [66] ont exposé des résultats de production de biodiesel atteignant 98 % lorsqu'ils ont employé l'huile non comestible issue de *Reutealis Trisperma* (RTO), combinée à un catalyseur hétérogène de type CaO/ZnO. Les conditions de transestérification les plus favorables selon leurs observations étaient les suivantes : un ratio Ca/Zn de 1, un rapport méthanol-huile de 30, et une durée de réaction fixée à 2 heures. Pranyoto Nugroho et al. [67]. Ont obtenu des rendements de biodiesel de 90,17 % à partir d'huile végétale en utilisant l'oxyde métallique mixte modifié CaO-CuO/C6. Siow Hwa et al. [68] ont présenté une comparaison. Ils ont mis en évidence que le catalyseur CaO-NiO présentait une activité supérieure à celle du catalyseur CaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans le cadre de la réaction de transestérification. Pour aboutir à un rendement en EAME dépassant les 80 %, les conditions optimales relevées furent un rapport molaire méthanol/huile de 15:1, une proportion de catalyseur de 5 % en poids et une température de réaction de 65 °C. L'emploi excessif de catalyseurs basiques favorise le développement d'émulsions caractérisées par une viscosité élevée, compliquant ainsi la récupération du biodiesel.

### **I.5.3.Type d'alcool et le rapport molaire alcool/huile**

Le processus de transestérification peut être utilisé avec des alcools comme le méthanol, l'éthanol, le propanol et le butanol. Le méthanol et l'éthanol sont les plus couramment employés parmi ces alcools. Le méthanol est principalement utilisé en raison de son coût plus faible et de ses propriétés physiques et chimiques [69]. Le rapport molaire entre l'alcool et l'huile est un facteur qui influence la performance de la conversion et le coût de fabrication du biodiesel [70]. Stœchiométriquement, la réaction de transestérification nécessite trois moles d'alcool sont combinées à une mole d'huile, du biodiesel (3 mol) et du glycérol (1 mol) sont produits [71]. Parce que la transestérification des acides gras libres par le méthanol est réversible, la réaction nécessite un excès de méthanol pour favoriser la réaction dans le sens direct [39]. Cependant, l'excès de l'alcool interfère avec la séparation de la glycérine, car il y a une augmentation de la solubilité ; donc la présence de glycérine dans la solution favorise un déplacement de l'équilibre vers la gauche, ce qui entraîne une réduction du rendement en esters [72,40]. Pour cette raison,

les chercheurs étudient attentivement le rapport molaire de l'alcool/huile dans la réaction de transestérification. Yen-Ping Peng et al.[73] ils ont étudié l'effet de le rapport molaire méthanol /huile de réaction de transestérification des huiles usagées en présence de coquille d'œuf calcinée comme catalyseur, ont utilisé plusieurs fractions molaires de méthanol en huile (7:1, 8:1, 9:1, 10:1 et 11:1), ils ont trouvés une augmentation par rapport à la proportion molaire comprise entre 7 et 9 a entraîné une augmentation substantielle de la production de biodiesel de 85,3 % à 87,8 % ; tandis que lorsque la fraction molaire a été augmentée à 11, la production de biodiesel a diminué de 87,8 % à 83,7 % .

#### **I.5.4. Effet de La température et la durée de la réaction**

Le temps de réaction exerce généralement une influence significative sur le processus de transestérification, en particulier dans le contexte de l'utilisation d'un catalyseur hétérogène [74]. L'augmentation de la durée de réaction est bénéfique pour convaincre le processus de production en augmentant la surface du catalyseur afin de restaurer les sites actifs [75]. Ibrahim M. Maafa et al. [74] ont étudié l'effet des temps de réaction qui s'échelonnent de 0,5 à 3 h sur le rendement de transestérification de distillat désodorisant de soja estérifié utilisant CPW-CaO comme catalyseur ; avec Les autres paramètres de réaction suivants restaient constants : un rapport molaire méthanol/huile de 12 :1, un dosage de catalyseur de 8 % en poids et une température de réaction de 60 °C. Ils ont trouvé qu'à une heure, la conversion ne dépassait pas 65 %. Lorsque le temps de réaction a été prolongé de 0,5 à 1,5 heure, la conversion est passée de 27,8 % à 85 %. Lorsque le temps de réaction a été prolongé à 2 heures, la conversion a atteint son apogée. Quand la durée de réaction a persisté, le pourcentage de conversion est passé de 95,1 % à 90 %. Ainsi, une longue durée de réaction n'a pas optimisé la conversion ; peut-être à cause de L'obstruction des pores du catalyseur ont été attribuée au dépôt potentiel de biodiesel et/ou de glycérine à la surface du catalyseur.

Pour que des réactions endothermiques comme la transestérification se produisent, une température importante est requise. Une réaction à une température trop basse conduit à une transformation partielle des triglycérides en biodiesel. Nasar Mansiret et al. [76] ils ont synthétisé un nouveau catalyseur bifonctionnel à coquille de déchets modifié au tungstène-zircone (W-Zr) bimétallique a été utilisé pour l'estérification et la transestérification simultanées d'huiles de déchets dérivées de palme non raffinées (PDWO) en biodiesel ,et étudier l'effet de différentes températures de réaction allant de 60 à 100 °C sur le rendement de réaction. On résulte que l'élévation de la température de réaction a induit une diminution de la viscosité

d'huile et L'accroissement de l'énergie cinétique des molécules, ce qui augmente ensuite la vitesse de réaction et aboutit par conséquent à un rendement élevé en biodiesel et trouvé le rendement optimal à 80<sup>0</sup> C. Cependant, les modifications de l'état du méthanol de phase liquide vers gazeux à une température supérieure (~70 °C) peuvent réduire le rendement du biodiesel et sa teneur en esters.

### **I.6.Optimisation des conditions opératoires**

Pour optimiser l'efficacité et la transformation des triglycérides en esters méthyliques ou éthyliques (biodiesel), de nombreux scientifiques ont examiné l'impact des conditions opératoires telles que : concentration de catalyseur, rapport molaire alcool/huile, temps de réaction, température de réaction... etc. sur la processus de transestérification. Ils ont utilisé des plans d'expérience pour effectuer des analyses paramétriques d'optimisation.

Ines Simbi et al. [77] ont mené une étude approfondie sur l'optimisation des esters méthyliques libres produits à partir d'huile de tournesol usagée en utilisant un nouveau catalyseur CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en association avec du méthanol, en appliquant une méthodologie centrale de surface de réponse composite. Les paramètres sélectionnés pour cette étude comprenaient la charge du catalyseur, la température et la durée, tandis que la réponse résultante mesurée était le rendement en esters méthyliques. Les chercheurs ont obtenu un rendement remarquable de 98,23 % dans des conditions optimales caractérisées par une charge de catalyseur de 2,5 % en poids, un temps de réaction de 5 heures et une température maintenue à 60 °C.

Joy Marie R. Mora et al . [78] Ont utilisé LiOH supporté par de la pierre ponce comme catalyseur pour la transestérification de l'huile de soja pour produire un biodiesel. Un plant Box-Behnken -une méthodologie de surface de réponse (BBD-RSM) pour optimiser le rendement du biodiesel avec les trois paramètres de fonctionnement tels que le temps de réaction (A), le rapport méthanol/huile (B) et la charge du catalyseur (C) a été trouvé avec les conditions optimales (A = 1,2 h, B = 8,9 : 1 et C = 1,08 % en poids), ce qui a donné lieu à un rendement en FAME de 98,8 %.

Selon S. Niju et ses collaborateurs. [79] ils ont attribué une valeur à l'huile de Moringa oleifera en tant que ressource pour la fabrication de biodiesel, grâce à un nouveau catalyseur hétérogène (CuO-CaO). On a utilisé une approche de surface de réponse fondée sur la Conception Centrale de Réponse (CCD-RSM) pour optimiser le taux de réaction de transestérification, en considérant les variables suivantes : la quantité de catalyseur, le rapport méthanol/huile et la

durée de la réaction. La plus grande conversion de biodiesel, soit 95,24 %, a été réalisée en employant une charge CuO-CaO représentant 4 % du poids, un ratio méthanol/huile de 0,3 :1 (en volume) et une durée de réaction de 150 minutes comme paramètres optimaux du procédé.

### I.7. Qualité de biodiesel

Il existe plusieurs normes établies pour garantir la qualité des carburants. Deux organisations ont une importance majeure dans la définition et la conservation des spécifications pour divers types de carburants. Cela inclut l'Association américaine pour les essais et les matériaux (ASTM) ainsi que les normes de l'Union européenne (UE), considérées comme des normes internationales sur le biodiesel (IBS), et comparées aux spécifications de ces normes, le tableau I.1 présente les spécifications des normes ASTM D6751 et EN14214 [80 ,25].

**Tableau I.1** : Spécifications ASTM D6751 et EN14214 pour le biodiesel [80 ,25].

| Propriétés                 | ASTM D6751          | Méthode limite | EN14214                    | Méthode limite             |
|----------------------------|---------------------|----------------|----------------------------|----------------------------|
| Densité à 15 °C            | 870-890             | ASTM D4052-91  | 860_900                    | EN ISO 3675, EN ISO 121 85 |
| Viscosité à 40°C           | 1.9-6.0 mm          | ASTM D445      | 3.5-5.0 mm <sup>2</sup> /s | EN ISO 3140                |
| Teneur en eau et sédiments | 0.050 (%v) max      | ASTM D 2709    | 500 mg /kg (max)           | EN ISO 12937               |
| Point d'éclair             | 130°C (min)         | ASTM D93       | >101°C (min)               | EN ISO 3679                |
| valeur calorifique         | 35MJ/kg             | ASTM D240      | -                          | -                          |
| Nombre de cétane           | 47(min)             | ASTM D 613     | 51 (min)                   | EN ISO 5165                |
| Indice d'acide             | 0.50 mg KOH/g (max) | ASTM D 664     | 0.50 mg KOH/g (max)        | EN 14104                   |
| indice d'iode              | -                   | -              | 120 g /100 g (max)         | EN 14111                   |

|                                            |                      |                |                      |              |
|--------------------------------------------|----------------------|----------------|----------------------|--------------|
| <b>glycérol total</b>                      | 0.24% m/m<br>(max)   | ASTM<br>D6548  | 0.25 % m /m          | EN 14105     |
| <b>teneur en<br/>méthanol</b>              | -                    | -              | 0.20 % m /m<br>(max) | EN 14110     |
| <b>résidu de<br/>carbone</b>               | 0.05 max<br>wt%      | ASTM D<br>4530 | 0.30 % m /m<br>(max) | EN ISO 10370 |
| <b>teneur en<br/>cendres<br/>sulfatées</b> | 0.020%<br>m /m (max) | ASTM D 874     | 0.02% m/m<br>(max)   | EN ISO 3987  |

### I.8.Effets des impuretés

La performance du biodiesel en tant que carburant pour les moteurs à combustion par compression dépend directement de sa pureté. Le but essentiel de toutes les initiatives de production de biodiesel à échelle commerciale est d'obtenir une teneur minimale, voire nulle, d'impuretés dans le produit fini. Le biodiesel est principalement composé de glycérol et de diverses impuretés, notamment du catalyseur résiduel, de l'excès d'alcool et de métaux, des triglycérides n'ayant pas réagi ou ayant partiellement réagi et du savon. Ces contaminants nuisent à la qualité du biodiesel et ont un impact négatif sur les performances du moteur par une multitude de conséquences négatives. La présence de méthanol dans le biodiesel diminue la viscosité, la densité et le point d'éclair [81,82].

L'eau réduit la chaleur de combustion, hydrolyse une partie des esters méthyliques produits, favorise la croissance bactérienne, provoquant le colmatage des filtres, la formation de cristaux de glace, entraînant la gélification du carburant et la corrosion des conduites de carburant et des pompes d'injection. La présence de savon (catalyseur) endommage les injecteurs et provoque des problèmes de corrosion dans le moteur, le colmatage du filtre et la fragilisation du moteur [83].

Le glycérol a plusieurs effets négatifs sur le biodiesel et les moteurs, tels que des problèmes de stockage, des problèmes de sédimentation, des dépôts au fond du réservoir, l'encrassement des injecteurs, des émissions accrues d'aldéhydes et d'acroléine, ainsi qu'une réduction de la durabilité du moteur. Les normes telles que EN 14214 et ASTM D6751 indiquent la composition chimique correcte du biodiesel. Les producteurs de biodiesel ont

tendance à produire du biodiesel dont les indicateurs de qualité satisfont à ceux prescrits par les normes [81].

## **I.9. Technologies de purification du biodiesel**

La première phase habituellement employée pour récupérer le biodiesel après la réaction de transestérification est la séparation du biodiesel brut du sous-produit, le glycérol. La séparation rapide du biodiesel et du glycérol résulte de leurs différences de polarité et d'une différence significative de densité. Le biodiesel et le glycérol ont une densité d'au moins 0,88 g/cc et 1,05 g/cc respectivement. La densité du glycérol est influencée par la proportion d'eau, de catalyseur et de méthanol qu'il renferme. Cette disparité de densité est adéquate pour employer une méthode simple de séparation gravitationnelle afin de distinguer la phase biodiesel de la phase glycérol. [84,85].

Les technologies de purification du biodiesel sont définies conformément aux mécanismes utilisés pour éliminer les impuretés présentes dans le biodiesel brut, en les classant en deux catégories : purification humide (procédé classique), traitement à sec et séparation par membrane [86].

### **I.9.1 Purification par voie humide**

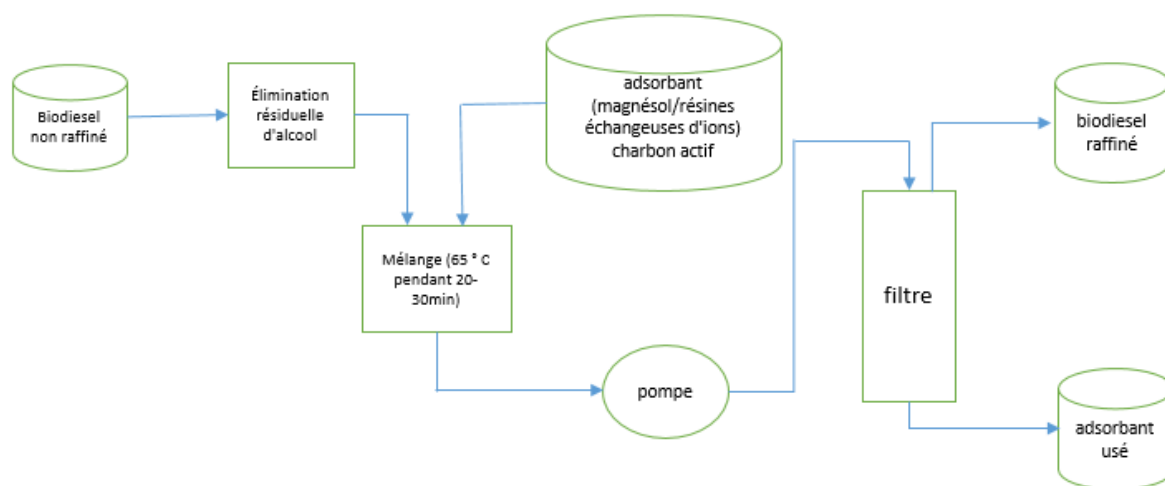
Parmi les différentes méthodologies de purification établies, la technique la plus conventionnelle et la plus largement utilisée est la purification humide, caractérisée par sa rentabilité, sa simplicité et son efficacité opérationnelle. Cette approche repose sur les caractéristiques de solubilité du glycérol et de l'alcool dans les solutions aqueuses et facilite la production de biodiesel purifié conforme aux normes réglementaires internationales. Le lavage humide s'effectue principalement par lavage à l'eau désionisée, lavage à l'acide (acide phosphorique à 5 %) et à l'eau, et lavage au solvant organique [86,84]

Coêlho et al. [87] ont effectué la purification des esters éthyliques d'huile de ricin en utilisant un procédé de lavage utilisant de l'eau à différentes températures (30 et 70 °C) et à différents niveaux de pH (2 et 5), en appliquant un plan factoriel complet de 23 avec deux répétitions. Deux catalyseurs distincts, à savoir l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium, ont été utilisés dans le procédé. Lors de la phase de lavage initiale, de l'eau acidifiée (contenant 25 % de la masse de biodiesel) a été introduite dans le biodiesel brut. L'émulsion

résultante a été agitée puis laissée au repos jusqu'à la séparation des phases. Un volume d'eau équivalant à la moitié de celui utilisé lors du lavage initial a été introduit dans les procédures de lavage suivantes. La séparation de phase a été réalisée par centrifugation à 2000 tr/min pendant une durée de 10 minutes. Le processus de lavage a été considéré comme terminé lorsque la fraction de biodiesel a atteint la neutralisation à un pH de 7. La variable ayant l'impact le plus significatif sur le volume d'eau de lavage a été identifiée comme étant le pH, suivi par les interactions entre le catalyseur et le pH et la température. Le volume d'eau de lavage a augmenté à mesure que le pH de la solution de lavage montait de 2 à 5.

### I.9.2.Purification par voie solide (sec)

Le lavage à sec représente une technologie alternative couramment utilisée dans la dynamique du processus de purification du biodiesel. Cette méthodologie est réalisée grâce à l'utilisation de divers adsorbants, notamment des résines échangeuses d'ions (telles que l'amberlite ou la purolite), des celluloses, des silicates (tels que le magnésol ou le trisyl), du charbon actif, des fibres actives et de l'argile activée. Les adsorbants possèdent à la fois des sites d'adsorption basiques et acides, présentant ainsi une propension à attirer efficacement les substances polaires, telles que le glycérol et le méthanol. Cette technique est suivie par l'emploi d'un filtre pour améliorer l'efficacité du processus, comme démontré à la figure I.4 [84,88]



**Figure I.4 :** Schéma de principe de la technologie de lavage à sec du biodiesel [88]

L'une des objections persistantes à l'utilisation d'un adsorbant comme le magnésol est qu'il laisse de fines particules abrasives présentes dans le carburant, susceptibles d'obstruer les

filtres ou de les endommager sur les systèmes de carburant si des mesures de filtration adéquates ne sont pas mises en œuvre[89].

André L et al. [90] ont fait une étude explicite l'application de la pulpe d'eucalyptus comme adsorbant pour l'extraction des contaminants métalliques du biodiesel. Les esters méthyliques d'acides gras synthétisés à partir d'huile de tournesol (SFMB) et d'huile de cuisson usagée recyclée (RMB), qui contenaient du fer, du manganèse et du cuivre, ont été traités par filtration sur une colonne contenant un adsorbant cellulosique, puis lavés à l'eau désionisée pour une analyse comparative. Le traitement à la cellulose a facilité l'élimination de 13 à 81 %, 35 à 84 %, 35 à 84 % et 40 à 74 % du Fe, du Mg et du cuivre dans les biodiesels, tandis que le processus de lavage à l'eau a permis d'éliminer 4 à 40 %, 10 à 47 % et 4 à 19 %, respectivement. Au-delà de son efficacité supérieure, l'utilisation de la cellulose représente une méthodologie plus durable sur le plan écologique par rapport à la purification de l'eau, qui produit un volume important d'effluents nécessitant un traitement avant d'être éliminé, ainsi qu'une consommation d'eau importante .

### **I.9.3.Purification du biodiesel par membrane**

La technologie membranaire spécialement conçue pour la séparation et le raffinage du biodiesel brut semble présenter plusieurs avantages par rapport aux méthodologies traditionnelles, notamment une réduction des dépenses d'investissement et des dépenses de production globales, ainsi qu'une surface de transfert de masse spécifique améliorée. Les systèmes de membranes utilisés pour le raffinage du biodiesel sont principalement fabriqués à partir de membranes céramiques microporeuses inorganiques et présentent un large éventail d'applications dans le domaine de la biotechnologie. Ces membranes présentent un potentiel d'application prometteur dans le secteur des biocarburants. Parmi les instruments les plus efficaces utilisés pour la séparation et la purification du biodiesel brut figurent le réacteur à membrane et la membrane céramique séparative [91].

### **I.10.Stockage et stabilité de biodiesel**

Il est nécessaire que le biodiesel respecte les normes après une longue période de stockage. Le stockage du biodiesel nécessite de tenir compte de divers éléments, notamment la température d'exposition, la stabilité à l'oxydation, la capacité de dissolution du carburant et la compatibilité des matériaux [92].

La stabilité du biodiesel représente une caractéristique critique lorsqu'il est nécessaire de le conserver pendant une longue durée [92]. La stabilité au stockage du biodiesel a été étudiée pour la première fois par du Plessis et al. En 1985, qui ont suivi la production d'acides, de peroxydes et d'aldéhydes, ainsi que l'augmentation de la viscosité et de l'acidité et la diminution du temps d'induction sur une période de 90 jours [93].

Ils ont constaté que l'exposition à la chaleur et à l'air accélérerait considérablement la dégradation du biodiesel, mais qu'une fois stocké à 20 °C dans des récipients fermés (Fait de : en aluminium, en acier, en téflon et en polyéthylène fluoré ou en polypropylène) ou après ajout d'un antioxydant, le biodiesel restait stable. Des recherches ultérieures sur la stabilité du biodiesel pendant 180 jours de stockage ont montré que l'exposition aux métaux augmentait également le taux de dégradation, et que l'exposition à des températures plus élevées dans des conditions pro-oxydantes accélérerait la perte de stabilité [93].

## **I.11. Avantages et inconvénients de biodiesel**

### **I.11.1. Avantages**

- Effet sur l'environnement : Il produit une quantité réduite d'émissions nocives, telles que des oxydes de carbone ( $\text{CO}_x$ ), du dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ), des particules et des hydrocarbures (HC) par rapport au carburant diesel.
- Il a démontré des performances supérieures dans les applications automobiles en raison de son indice d'octane élevé.
- Le biodiesel présente un profil de sécurité supérieur en termes de manipulation, en raison de sa toxicité réduite et de sa facilité de stockage supérieure à celle du pétrole.
- fabriqué à partir de ressources durables .
- Un large éventail de substances peut être utilisé dans la production de biocarburants.
- Les ressources brutes de la biomasse, servant à fabriquer les biocarburants, sont aptes à être générées sans interruption
- Amélioration économique.
- déversements de biocarburants peuvent être décomposés et absorbés naturellement .
- Le coût des biocarburants est inférieur à celui de l'essence et des autres carburants fossiles [94-98].

### **I.11.2. Inconvénients**

- À l'heure actuelle, le coût du biodiesel est approximativement 50% supérieur à celui du diesel issu du pétrole.
- Principalement élaboré à partir d'huile comestible, ce qui pourrait provoquer des carences alimentaires et une augmentation des coûts.
- Moins approprié pour les températures froides
- À utiliser exclusivement dans les moteurs fonctionnant au diesel.
- Plus susceptible d'attirer l'humidité que le diesel d'origine fossile.
- Hausse des émissions de NO<sub>x</sub>
- Un autre désavantage du biodiesel est qu'il peut détériorer les membranes en caoutchouc de certains moteurs [94,95, 98].

## **I.12. Biodiesel comme carburants pour moteurs à combustion interne**

### **I.12.1. Mélange diesel-biodiesel**

Le biodiesel constitue une source d'énergie durable caractérisée par un minimum de soufre et de composants aromatiques, des propriétés lubrifiantes améliorées, un point d'éclair élevé, une biodégradabilité supérieure et une toxicité réduite. Cependant, il est également associé à certains inconvénients, notamment une viscosité et un point d'écoulement élevés, une diminution du pouvoir calorifique (CV), une stabilité à l'oxydation diminuée et une volatilité réduite [99].

Le biodiesel est fondamentalement un ester méthylique dérivé des triglycérides, synthétisé à la fois à partir de lipides animaux et d'huiles végétales vierges ou déjà utilisées (comestibles et non comestibles[100]).

Il est applicable dans les moteurs diesel soit en tant que carburant autonome, soit en association avec un mélange diesel-biodiesel. Ces mélanges ne nécessitent que peu ou pas de modifications du moteur [100]. De nombreux travaux de recherche ont démontré une réduction des émissions contrôlées, notamment du monoxyde de carbone (CO), des hydrocarbures (HC), des oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>) et des particules fines (PM) provenant des moteurs diesel utilisant du biodiesel comme carburant. Dans la plupart des cas (à l'exception notable des NO<sub>x</sub>) [101], le mélange de différents pourcentage de biodiesel et diesel est l'un des moyens d'améliorer les performances des moteurs diesel et diminuer des émissions de gaz des échappements, ainsi que

de réduire la dépendance aux combustibles fossiles et aux huiles alimentaires pour la production de carburant [102].

Dans la littérature les chercheurs étudier l'influence des mélanges biodiesel-diesel à différents pourcentages sur les performances de moteur diesel et leur émission des gaz d'échappement. R. Mohsin et al. [103] ont étudié l'impact des mélanges de biodiesel sur les performances opérationnelles et les émissions d'échappement associées au moteur HINO H07C DDF. Les mélanges de biodiesel composés de B5, B10, B15 et B20 ont été utilisés comme carburants pilotes pour remplacer partiellement le diesel conventionnel dérivé du pétrole (DP), tandis que le gaz naturel comprimé (GNC) a servi de carburant principal dans la chambre de combustion. Les moteurs au biodiesel et au diesel affichaient des couples de 455 Nm et 287 Nm, respectivement. Il a été démontré que la puissance de sortie du biodiesel augmente de 10 à 20 % par rapport à celle du diesel. Le mélange comprenant 20 % de biodiesel et de GNC (B20-DDF) a produit le couple moteur le plus élevé par rapport aux mélanges de carburants alternatifs. Le biodiesel augmente considérablement les émissions de monoxyde de carbone (de 15 à 32 %) et d'oxydes d'azote (6,67 à 7,03 %), tout en réduisant les émissions d'hydrocarbures imbrûlés (5,76 à 6,25 %) et de dioxyde de carbone (0,47 à 0,58 %). Ces résultats suggèrent que le biodiesel pourrait être utilisé comme carburant alternatif et respectueux de l'environnement sans nécessiter de modifications du moteur, en particulier dans les flottes de transport lourd.

#### **I.12.2. moteur à combustion interne**

Un moteur à combustion interne constitue un mécanisme de conversion d'énergie. Il convertit l'énergie thermique générée par le processus de combustion (comprenant le carburant et comburant) en énergie mécanique adaptée au fonctionnement du moteur [22].

#### **I.12.3. Classification des moteurs à combustion interne**

Les moteurs sont systématiquement classés en deux catégories distinctes en fonction de la méthodologie utilisée pour l'allumage de la fusion air-combustible :

##### **❖ Moteurs Diesel (à allumage par compression)**

C'est allemand Rudolf Diesel qui, en 1893, a imaginé le premier exemplaire du moteur qui allait marquer son nom. Ce moteur, qui fonctionne selon un cycle à quatre temps, se caractérise par l'injection directe, à haute pression, du carburant dans la chambre de combustion.

Ce type de moteur, doté d'un taux de compression important, a vu son utilisation se propager rapidement dans l'industrie automobile dès son apparition [104].

#### ❖ Moteurs à essence (à allumage commandé)

Le moteur à essence, en comparaison, affiche un poids plus modéré et réagit plus rapidement aux faibles vitesses et lors du démarrage à froid. Cela est dû à l'allumage assuré par une bougie d'allumage. En contrepartie, il s'avère également plus discret. L'explosion du mélange air-carburant dans un moteur Diesel, consécutive à l'auto-inflammation, engendre une onde de choc significative qui se manifeste par un bruit de claquement prononcé [104].

### I.12.4. Emission de gaz après la combustion

Les mélanges de biodiesel sont préparés en proportions variables avec du diesel pour alimenter les moteurs diesel, ce qui a permis de diminuer de façon importante les polluants nuisibles pour l'environnement [105] ce qui facilite un processus de combustion plus efficace et améliore la qualité des émissions d'échappement. Les oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ ) et les particules sont les facteurs les plus importants des émissions des moteurs diesel [106].

#### I.12.4.1. Oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ )

La majorité des chercheurs dans la littérature ont observé que l'utilisation du biodiesel dans les moteurs à combustion interne entraîne des émissions de  $\text{NO}_x$  plus élevées, principalement en raison de la teneur plus élevée en oxygène du biodiesel ; On considère généralement que les émissions de  $\text{NO}_x$  du biodiesel sont affectées par des facteurs physiques et des processus chimiques. De plus, les émissions de  $\text{NO}_x$  issues sont aussi influencées par divers paramètres d'injection et indices de cétane [106,107]. D'autre côté, si le biodiesel contient des composés insaturés, son effet sur les émissions de  $\text{NO}_x$  est plus important. Toutefois, lorsque la teneur en composés insaturés est élevée, les émissions de  $\text{NO}_x$  sont réduites [107].

#### I.12.4.2. Particules (PM)

Les particules fines, issues d'une combustion incomplète, découlent de l'utilisation de combustibles fossiles. Leur apparition est principalement attribuable à un mélange air-combustible dont la proportion est trop riche [108].

L'emploi de mélanges diesel-biodiesel diminue les émissions de particules comparativement au diesel [105]. Vijayakumar et al. [109] ont constaté que les plus fortes émissions de particules de suie pour le D55 étaient enregistrées à des charges de 20 %, 40 % et 60 %. Les mélanges de carburant D65 ont généré leurs émissions maximales de particules de suie à des charges de 80 % et 100 %. Tous les mélanges d'alcool ont présenté des émissions de particules de suie moindres que celles du diesel de référence. La teneur en oxygène du carburant et le délai d'inflammation contribuent à la production minimale de fumée dans le carburant à base d'alcool.

#### **I.12.4.3. Hydrocarbures imbrûlés (HC)**

Les rejets d'hydrocarbures imbrûlés proviennent d'une combustion imparfaite, attribuable à différents facteurs, tels que :

- Une composition excessivement riche des gouttelettes de carburant, de dimensions conséquentes, injectées à basse vitesse. Cela entrave leur vaporisation et leur combustion.
- une Combustion à proximité des parois. Les conditions thermiques aux interfaces des parois sont nettement inférieures aux températures de combustion maximales, ce qui entraîne une présence accrue de particules non brûlées [110].

. Les résultats de la littérature comparent le diesel classique et le mélange diesel-biodiesel, Ils montrent que le mélange diesel-biodiesel réduit les émissions d'hydrocarbures . Goga et al.[111] ont observé que les émissions de HC du mélange de carburant B10 étaient moindres que celles du diesel de référence, alors que le B20 enregistrerait des émissions minimales, ce qui pourrait être imputable à un délai d'allumage bref, en raison de l'indice de cétane supérieur du biodiesel comparativement au diesel. Un délai d'allumage plus court favorise une combustion plus complète du carburant et, par conséquent, des émissions d'hydrocarbures réduites .

#### **I.12.4.4. Monoxyde de carbone**

L'apparition principale de CO dans les moteurs à combustion interne est due à la concentration d'oxygène au sein du cylindre et aux températures des gaz après combustion. Les émissions de CO sont accrues par les basses températures post-combustion, car elles entravent les réactions d'oxydation .Néanmoins, le biodiesel, caractérisé par sa teneur en oxygène, assure une diminution des émissions de monoxyde de carbone [112].

### I.13. Production de biodiesel dans l'Algérie

Face à la hausse des coûts et à l'impact environnemental du pétrole brut, la transition vers des alternatives énergétiques durables et renouvelables, telles que les biocarburants, prend de l'ampleur dans le monde entier. Parmi celles-ci, le biodiesel se distingue comme une source d'énergie propre et renouvelable issue de la valorisation de diverses matières premières, notamment les huiles de cuisson usagées. Afin d'optimiser la rentabilité, Boulal et ses collègues ; Ils ont exploité l'énergie solaire, une ressource écologique et renouvelable, pour la production de biodiesel en milieu saharien algérien. Cette étude présente un prototype innovant développé à l'Unité de Recherche sur les Énergies Renouvelables en Milieu Saharien (Adrar, Algérie), permettant une production de 50 litres de biodiesel avec un rendement impressionnant de 90 %. Le procédé repose sur la Trans estérification, qui transforme les triglycérides en esters méthyliques (biodiesel) à l'aide d'un catalyseur ( KOH). Le système fonctionne de manière autonome, alimenté par un chauffe-eau solaire et un générateur photovoltaïque, garantissant ainsi sa durabilité. Le biodiesel obtenu répond aux normes internationales de qualité (EN14214, ASTM D6751) et présente des propriétés physicochimiques clés, telles qu'une densité optimale et un point d'éclair élevé, garantissant à la fois sécurité et performance énergétique élevée. Ce prototype pionnier marque une étape importante vers la valorisation des déchets et l'adoption des énergies renouvelables en Algérie [113].



**Figure I.5 :** Système de production de biodiesel [113].

Quelques études portant sur la production de biodiesel dans l'Algérie par la méthode de transestérification des huiles végétales ou usagées sont présentées ci-après :

A.Boulal et al. [114] ont utilisé huile de ricin extraite a été utilisée pour la préparation de biodiesel (BD) par transestérification, tandis que les résidus de ricin, notamment les tiges, le tourteau et les feuilles, ont été utilisés pour la préparation d'éthanol et de biogaz. Les effets des conditions d'exploitation, tels que le rapport méthanol/huile de ricin, la température et le temps de réaction, sur la production de BD ont été étudiés. Le meilleur rendement en BD a atteint 91 % avec un rapport molaire méthanol/huile de ricin de 9:1, obtenu à 60 °C pendant 60 minutes. Ce rendement correspond à 910 g de BD par kg d'huile de ricin. D'après le suivi du processus de distillation du BD obtenu, celui-ci est positif et se situe entre le diesel léger et le diesel lourd. De plus, ce dernier (BD) n'est pas nocif pour l'environnement.

Souaad Chibi et al. [115] Ont étudié la valorisation de deux espèces d'euphorbiacées,, *Jatropha curcas* L. et *Ricinus communis* L., qui prospèrent dans les zones les plus arides et résistent aux conditions climatiques les plus difficiles. Leurs graines matures peuvent produire une quantité importante d'huiles végétales par simple chauffage au méthanol, ce qui permet d'obtenir du biodiesel à faible teneur en soufre. Le choix de ces deux plantes comme cultures énergétiques se justifie par la disponibilité de leurs graines contenant des huiles non comestibles à forte valeur énergétique, dont les caractéristiques sont similaires à celles du diesel.. Les résultats encourageants montrent que les biodiesels obtenus sont très proches du pétrodiesel en termes de caractéristiques, ce qui en fait des substituts appropriés au diesel fossile, conformes aux normes ASTM D6751 et EN 14214.

Chameau.Hadri et al.[116] ont examiné la production de biodiesel produit à partir de l'huile de fruits d'*Aegyptiaca* (dattier du désert). Cette plante existe dans plusieurs endroits du monde, en particulier l'Asie et l'Afrique. Cet arbre est disponible principalement dans le sud de l'Algérie, et plus précisément à Willaya, Adrar, Bordj-Badji Mokhtar et Tamanrasset. En fait, l'huile a été extraite en solvant avec une méthode d'extraction de Soxlet utilisant du bioéthanol. Les résultats reçus étaient de 35,5%. Pour la production de biodiesel par des réactions de transfert, il se compose du catalyseur hétérogène des coquilles de fruits de l'égyptiaca balanite avec l'ajout d'éthanol ou de méthanol et d'huile extraite. Le rendement reçu dans cette affaire était de 92,2%. Le biodiesel généré a ensuite été caractérisé pour déterminer les propriétés physicochimiques de paramètres tels que la densité, la viscosité, l'indice de réfraction, et les points flash. Les

valeurs générées pour les propriétés du biodiesel généré étaient très proches de celles recommandées par la norme ASTM..

F. Danane et al.[117] Ont établi et amélioré les capacités de production de biodiesel d'une usine semi-industrielle locale qui fonctionne en utilisant des sources d'énergie renouvelables, tout en exploitant efficacement le potentiel des huiles de cuisson usagées. Une unité de production de biodiesel composée de deux réservoirs en acier inoxydable (l'un de plus grande capacité et l'autre de plus petite capacité) a été construite, en plus de composants auxiliaires supplémentaires essentiels à sa fonctionnalité, tels qu'un système photovoltaïque pour l'énergie électrique, des pompes, des vannes et des conduits. L'unité a été fixée à un cadre métallique amovible. Les paramètres idéaux pour la production de biodiesel ont été identifiés, notamment la concentration du catalyseur (1 %), la température de réaction (60 °C) et le rapport molaire alcool/huile (6:1). Ces paramètres ont permis d'atteindre un rendement en biodiesel proche de 96 %. L'étude se termine par une évaluation des propriétés physico-chimiques du biodiesel produit dans les conditions spécifiées. Les résultats indiquent sans équivoque que la production de biodiesel de qualité acceptable est conforme aux normes internationales ainsi qu'aux spécifications classiques du diesel algérien.

### Références

- [1] Pranyoto, N., Dewi Susanti, Y., Joseph Ondang, I., Angkawijaya, A. E., Edi Soetaredjo, F., Santoso, S. P., ... & Budi Hartono, S. (2022). Facile synthesis of silane-modified mixed metal oxide as catalyst in transesterification processes. *Nanomaterials*, 12(2), 245.
- [2] Yi, L., Wang, L., Guo, L., Cheng, K., Jin, H., Chen, Y., & Cao, W. (2021). Hydrogen production by supercritical water gasification of methylhydrazine in continuous system. *Journal of Water Process Engineering*, 42, 102037.
- [3] Lu, H., Yadav, V., Zhong, M., Bilal, M., Taherzadeh, M. J., & Iqbal, H. M. (2022). Bioengineered microbial platforms for biomass-derived biofuel production—A review. *Chemosphere*, 288, 132528.
- [4] Habibullah, M., Masjuki, H. H., Kalam, M. A., Rahman, S. A., Mofijur, M., Mobarak, H. M., & Ashraful, A. M. (2015). Potential of biodiesel as a renewable energy source in Bangladesh. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 819-834.
- [5] Demirbas, A. (2009). Production of biodiesel fuels from linseed oil using methanol and ethanol in non-catalytic SCF conditions. *Biomass and bioenergy*, 33(1), 113-118.
- [6] da Silva, C. A., dos Santos, R. N., Oliveira, G. G., de Souza Ferreira, T. P., de Souza, N. L. G. D., Soares, A. S., ... & Campos, F. S. (2022). Biodiesel and bioplastic production from waste-cooking-oil transesterification: an environmentally friendly approach. *Energies*, 15(3), 1073.
- [7] Montaña, M., Navas, M. B., Bideberri, H. P., Barbelli, M. L., Lick, I. D., & Casella, M. L. (2021). A heterogeneous catalytic process to mitigate the acidity of bio-oils caused by the presence of volatile organic acids. *Fuel*, 299, 120919.
- [8] Jayasinghe, P., & Hawboldt, K. (2012). A review of bio-oils from waste biomass: Focus on fish processing waste. *Renewable and sustainable energy reviews*, 16(1), 798-821.
- [9] Boey, P. L., Maniam, G. P., & Abd Hamid, S. (2011). Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: A review. *Chemical engineering journal*, 168(1), 15-22.
- [10] Klass, D. L. (2004). Biomass for renewable energy and fuels. *Encyclopedia of energy*, 1(1), 193-212.
- [11] Khan, S., Paliwal, V., Pandey, V. V., & Kumar, V. (2015). Biomass as renewable energy. *Int. Adv. Res. J. Sci. Eng. Technol*, 2, 301-304.

- [12] Houcinate, I., & Outil, (2020). Étude expérimentale de la gazéification à l'eau supercritique. Application à la dégradation du glycérol (Thèse de doctorat). Université Constantine 3, Faculté de génie des procédés pharmaceutiques..
- [13] Jegannathan, K. R., Chan, E. S., & Ravindra, P. (2009). Harnessing biofuels: a global Renaissance in energy production?. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(8), 2163-2168.
- [14] Demirbas, A. (2007). Importance of biomass energy sources for Turkey. *Energy Policy*, 35(8), 4242–4250.
- [15] Chisti, Y. (2007). Biodiesel from microalgae. *Biotechnology Advances*, 25(3), 294–306
- [16] Mahmud, M., Sonia, Z., & Hossen, M. M. (2020). Review on biofuel production process from biomass. Available at SSRN 3996367.
- [17] Saleh, A. M., Alias, A. B., Saleh, N. M., Yassin, K. F., Ahmed, O. K., Abdulqader, M. A., & Mahdi, H. H. (2023). Production of first and second-generation biodiesel for diesel engine operation: A review. *NTU Journal of Renewable Energy*, 5(1), 8-23.
- [18] Naik, S. N., Goud, V. V., Rout, P. K., & Dalai, A. K. (2010). Production of first and second generation biofuels: a comprehensive review. *Renewable and sustainable energy reviews*, 14(2), 578-597
- [19] Fandougouma, O. (2023). Production du biodiesel à partir des noyaux de quatre variétés de palmiers dattiers (H'mira, Takerbouchet, Tegazza et Tinaceur) de la région d'Adrar. Thèse de doctorat, Algérie.
- [20] Arafah, M. N., Sukmawati, R., Safitri, H. M., & Budiastuti, H. (2021). Non-Edible Moringa Oleifera Seeds for Environmentally Friendly Biodiesel A Review. *Rekayasa Hijau: Jurnal Teknologi Ramah Lingkungan*, 5(1), 79-90.
- [21] Madsen, A. T. (2011). Catalytic production of biodiesel. Thèse de doctorat, Technical University of Denmark, Kgs. Lyngby, Danemark.
- [22] Kerras, H. (2018). Étude expérimentale et modélisation des carburants alternatifs : Formulations carburants-biocarburants (Thèse de doctorat). Université de Constantine 3 – Salah Boubnider, Algérie

- [23] Amouri, M. (2019). Développement d'une filière de biodiesel en Algérie : apport des outils d'aide à la décision (Thèse de Doctorat, Génie Chimique). École Nationale Polytechnique d'Alger, Algérie
- [24] Raqeeb, M. A., & Bhargavi, R. (2015). Biodiesel production from waste cooking oil. *Journal of chemical and pharmaceutical research*, 7(12), 670-681.
- [25] Linganiso, E. C., Tlhaole, B., Magagula, L. P., Dziike, S., Linganiso, L. Z., Motaung, T. E., & Tetana, Z. N. (2022). Biodiesel production from waste oils: a South African outlook. *Sustainability*, 14(4), 1983.
- [26] Agarwal, M., Singh, K., Upadhyaya, S., & Chaurasia, S. P. (2012). Potential vegetable oils of Indian origin as biodiesel feedstock—An experimental study.
- [27] Ulukardeşler, A. H., Atmanlı, A., & Karaduman, A. (2023). Biodiesel production from waste cooking oil using reactive extraction and in situ transesterification: Parametric study and fuel properties. *Processes*, 11(7), 2035
- [28] Moraes, M. S. A., Krause, L. C., da Cunha, M. E., Faccini, C. S., de Menezes, E. W., Veses, R. C., ... & Caramão, E. B. (2008). Tallow biodiesel: properties evaluation and consumption tests in a diesel engine. *Energy & Fuels*, 22(3), 1949-1954.
- [29] Ahmad, M., Khan, M. A., Zafar, M., & Sultana, S. (2012). *Practical handbook on biodiesel production and properties*. CRC press.
- [30] Tinprabath, P. (2015). The influence of physical properties of biodiesel, Diesel and their blended fuels on injection and spray (Thèse de doctorat). Université d'Orléans, France.
- [31] Musharraf, S. G., Ahmed, M. A., Zehra, N., Kabir, N., Choudhary, M. I., & Rahman, A. U. (2012). Biodiesel production from microalgal isolates of southern Pakistan and quantification of FAMES by GC-MS/MS analysis. *Chemistry Central Journal*, 6, 1-10.
- [32] Abdul Razak, Z. K., Kamarullah, S. H., Mohd Shohaimi, N. A., Mohd Kamalluddin, N. A. I., & Wan Teh, W. N. S. (2020). Transesterification of palm oil for biodiesel production using ni/cao supported with alumina beads. *Gading Journal for Science and Technology*, 3(1), 100-106.
- [33] Jan, H. A., Saqib, N. U., Khusro, A., Sahibzada, M. U. K., Rauf, M., Alghamdi, S., ... & Mohafez, H. (2022). Synthesis of biodiesel from *Carthamus tinctorius* L. oil using TiO<sub>2</sub> nanoparticles as a catalyst. *Journal of King Saud University-Science*, 34(8), 102317.

- [34] Abebe, F. F., Nallamothu, R. B., Ancha, V. R., Teklehaimanot, H., & Tefera, N. T. (2025). Production of novel biodiesel from inedible *Maesa lanceolata* seeds, process optimization using response surface methodology, characterization, and GC-MS analysis. *Biofuels*, 1-17.
- [35] Wicaksono, D., & Kusumaningtyas, R. D. (2019). Synthesis of ZnO/CaO Catalyst from Eggshell Waste for Biodiesel Production. *Jurnal Bahan Alam Terbarukan*, 8(1), 65-71.
- [36] Khiari, K. (2016). Contribution à l'étude des propriétés thermo-physiques des biocarburants de seconde génération et leur influence sur le comportement des moteurs (Thèse de doctorat). École des Mines de Nantes, Nantes, France.
- [37] Siti Zullaikah, S. Z., Lai, C. C., Shaik Ramjan Vali, S. R. V., & Ju, Y. H. (2005). A two-step acid-catalyzed process for the production of biodiesel from rice bran oil. *Bioresource Technology*, 96(8), 1889–1896
- [38] Hamad, B., De Souza, R. L., Sapaly, G., Rocha, M. C., De Oliveira, P. P., Gonzalez, W. A., ... & Essayem, N. (2008). Transesterification of rapeseed oil with ethanol over heterogeneous heteropolyacids. *Catalysis Communications*, 10(1), 92-97.
- [39] Refaat, A. A., Attia, N. K., Sibak, H. A., El Sheltawy, S. T., & ElDiwani, G. I. (2008). Production optimization and quality assessment of biodiesel from waste vegetable oil. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 5, 75-82 .
- [40] Chai, F., Cao, F., Zhai, F., Chen, Y., Wang, X., & Su, Z. (2007). Transesterification of vegetable oil to biodiesel using a heteropolyacid solid catalyst. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 349(7), 1057-1065.
- [41] Kadi, M. E. A. (2020). Contribution à l'étude de l'influence des biocarburants et de leurs propriétés sur le fonctionnement des moteurs à combustion interne (Thèse de doctorat). École Nationale Supérieure Mines-Télécom Atlantique Bretagne Pays de la Loire – IMT Atlantique, France
- [42] Nguyen, H. C., Nguyen, M. L., Su, C. H., Ong, H. C., Juan, H. Y., & Wu, S. J. (2021). Bio-derived catalysts: A current trend of catalysts used in biodiesel production. *Catalysts*, 11(7), 812.
- [43] Kataria, J., Mohapatra, S. K., & Kundu, K. J. J. O. T. E. I. (2019). Biodiesel production from waste cooking oil using heterogeneous catalysts and its operational characteristics on variable compression ratio CI engine. *Journal of the Energy Institute*, 92(2), 275-287.

- [44] Eldine, R. A., Abdelhady, H. H., Abd Elhafez, S., & El-Deab, M. S. (2024). Synthesis & Characterization of Novel CaO-based Heterogeneous Catalysts for Efficient Biodiesel Production from Waste Cooking Oil. *Egyptian Journal of Chemistry*, 67(8), 13-28.
- [45] Kumar, D., & Ali, A. (2013). Transesterification of low-quality triglycerides over a Zn/CaO heterogeneous catalyst: kinetics and reusability studies. *Energy & Fuels*, 27(7), 3758-3768.
- [46] Hasan, N., Hobicho, L., & Venkata Ratnam, M. (2022). Biodiesel production from waste animal fat by transesterification using H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and KOH catalysts: A study of physiochemical properties. *International Journal of Chemical Engineering*,
- [47] Agarwal, M., Chauhan, G., Chaurasia, S. P., & Singh, K. (2012). Study of catalytic behavior of KOH as homogeneous and heterogeneous catalyst for biodiesel production. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43(1), 89-94.
- [48] Sharma, S., Saxena, V., Baranwal, A., Chandra, P., & Pandey, L. M. (2018). Engineered nanoporous materials mediated heterogeneous catalysts and their implications in biodiesel production. *Materials Science for Energy Technologies*, 1(1), 11-21.
- [49] Cornu, D. (2012). Etude des paramètres influençant la réactivité de bases inorganiques faibles: application à la catalyse hétérogène de transestérification (Doctoral dissertation, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI).
- [50] Ma, F., & Hanna, M. A. (1999). Biodiesel production: a review. *Bioresource technology*, 70(1), 1-15.
- [51] Chen, G., Shan, R., Li, S., & Shi, J. (2015). A biomimetic silicification approach to synthesize CaO–SiO<sub>2</sub> catalyst for the transesterification of palm oil into biodiesel. *Fuel*, 153, 48-55.
- [52] Changmai, B., Vanlalveni, C., Ingle, A. P., Bhagat, R., & Rokhum, S. L. (2020). Widely used catalysts in biodiesel production: a review. *RSC advances*, 10(68), 41625-41679.
- [53] Jitputti, J., Kitiyanan, B., Rangsunvigit, P., Bunyakiat, K., Attanatho, L., & Jenvanitpanjakul, P. (2006). Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 116(1), 61-66.

- [54] Lam, M. K., Lee, K. T., & Mohamed, A. R. (2010). Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: a review. *Biotechnology advances*, 28(4), 500-518.
- [55] Kiss, A. A., Dimian, A. C., & Rothenberg, G. (2006). Solid acid catalysts for biodiesel Production—Towards sustainable energy. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 348(1-2), 75-81.
- [56] Basumatary, S. F., Brahma, S., Hoque, M., Das, B. K., Selvaraj, M., Brahma, S., & Basumatary, S. (2023). Advances in CaO-based catalysts for sustainable biodiesel synthesis. *Green Energy and Resources*, 1(3), 100032.
- [57] Banković-Ilić, I. B., Miladinović, M. R., Stamenković, O. S., & Veljković, V. B. (2017). Application of nano CaO-based catalysts in biodiesel synthesis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 72, 746-760.
- [58] Szkudlarek, Ł., Chałupka-Śpiewak, K., Maniukiewicz, W., Nowosielska, M., Albińska, J., Szyrkowska-Jóźwik, M. I., & Mierczyński, P. (2024). CaO catalysts supported on ZSM-5 zeolite for biodiesel production via transesterification of rapeseed oil. *Applied Catalysis O: Open*, 194, 206999.
- [59] Hardi, J., Sosidi, H., Ridhay, A., & Agus, A. Y. (2021). Production of biodiesel based on moringa seed oil at varied reaction times by using CaO catalyst from chicken eggshells. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1763, No. 1, p. 012054). IOP Publishing.
- [60] Ramírez-Paredes, E. A., Rodriguez, J. A., Chavez-Esquivel, G., & Tavizón-Pozos, J. A. (2024). Effect of Sr concentration in SrK/CaO oyster shell derived catalysts for biodiesel production. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 22(6), 689-700.
- [61] Kingkam, W., Maisomboon, J., Khamenkit, K., Nuchdang, S., Nilgumhang, K., Issarapanacheewin, S., & Rattanaphra, D. (2024). Preparation of CaO@ CeO<sub>2</sub> solid base catalysts used for biodiesel production. *Catalysts*, 14(4), 240.
- [62] Manurung, R., Parinduri, S. Z. D. M., Hasibuan, R., Tarigan, B. H., & Siregar, A. G. A. (2023). Synthesis of nano-CaO catalyst with SiO<sub>2</sub> matrix based on palm shell ash as catalyst support for one cycle developed in the palm biodiesel process. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 7, 100345.
- [63] Arenas-Quevedo, M. G., Manríquez, M. E., Wang, J. A., Elizalde-Solís, O., Gonzalez-Garcia, J., Zúñiga-Moreno, A., & Chen, L. F. (2024). ZnO-Doped CaO Binary Core-Shell

catalysts for Biodiesel Production via Mexican Palm Oil Transesterification. *Inorganics*, 12(2), 51.

[64] Fu, H., Bai, H., Abulizi, A., Okitsu, K., Maeda, Y., Ren, T., & Wang, S. (2024). Surfactant-enhanced ZnO x/CaO catalytic activity for ultrasound-assisted biodiesel production from waste cooking oil. *Reaction Chemistry & Engineering*, 9(3), 543-557.

[65] Ruatpuia, J. V., Halder, G., Mohan, S., Gurunathan, B., Li, H., Chai, F., ... & Rokhum, S. L. (2023). Microwave-assisted biodiesel production using ZIF-8 MOF-derived nanocatalyst: A process optimization, kinetics, thermodynamics and life cycle cost analysis. *Energy Conversion and Management*, 292, 117418.

[66] Rahmawati, Z., Holilah, H., Purnami, S. W., Bahruji, H., Oetami, T. P., & Prasetyoko, D. (2021). Statistical optimisation using Taguchi method for transesterification of Reutealis trisperma oil to biodiesel on CaO-ZnO catalysts. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 16(3), 686-695.

[67] Pranyoto, N., Dewi Susanti, Y., Joseph Ondang, I., Angkawijaya, A. E., Edi Soetaredjo, F., Santoso, S. P., ... & Budi Hartono, S. (2022). Facile synthesis of silane-modified mixed metal oxide as catalyst in transesterification processes. *Nanomaterials*, 12(2), 245.

[68] Teo, S. H., Rashid, U., & Taufiq-Yap, Y. H. (2014). Biodiesel production from crude *Jatropha Curcas* oil using calcium based mixed oxide catalysts. *Fuel*, 136, 244-252.

[69] Dhar, B. R., & Kirtania, K. (2009). Excess methanol recovery in biodiesel production process using a distillation column: a simulation study. *Chemical Engineering Research Bulletin*, 13(2), 55-60.

[70] Ding, J., Xia, Z., & Lu, J. (2012). Esterification and deacidification of a waste cooking oil (TAN 68.81 mg KOH/g) for biodiesel production. *Energies*, 5(8), 2683-2691.

[71] Ahmad, M., Ezeji, T. C., Emmanuel, O., Qureshi, N., & Khan, A. (2024). Utilization of waste seed oil from *Cestrum nocturnum* as a novel source for cleaner production of biodiesel using green nano-catalyst of antimony oxide. *Fuel*, 364, 131124.

[72] Kalu-Uka, G. M., Kumar, S., Kalu-Uka, A. C., Vikram, S., Okorafor, O. O., Kigozi, M., ... & Onwualu, A. P. (2021). Prospects for biodiesel production from *Macrotermes nigeriensis*: Process optimization and characterization of biodiesel properties. *Biomass and bioenergy*, 146, 105980.

- [73] Peng, Y. P., Amesho, K. T., Chen, C. E., Jhang, S. R., Chou, F. C., & Lin, Y. C. (2018). Optimization of biodiesel production from waste cooking oil using waste eggshell as a base catalyst under a microwave heating system. *Catalysts*, 8(2), 81.
- [74] Maafa, I. M., Alahl, A. A. S., Abd El-Magied, M. O., Cui, X., & Dhmees, A. S. (2024). Eco-friendly self-terminated process for preparation of CaO catalyst based on chitosan production wastes for biodiesel production. *Journal of Materials Research and Technology*, 30, 1217-1227.
- [75] Özkar, S. (2009). Enhancement of catalytic activity by increasing surface area in heterogeneous catalysis. *Applied surface science*, 256(5), 1272-1277.
- [76] Mansir, N., Teo, S. H., Mijan, N. A., & Taufiq-Yap, Y. H. (2021). Efficient reaction for biodiesel manufacturing using bi-functional oxide catalyst. *Catalysis Communications*, 149, 106201.
- [77] Simbi, I., Aigbe, U. O., Oyekola, O., & Osibote, O. A. (2022). Optimization of biodiesel produced from waste sunflower cooking oil over bi-functional catalyst. *Results in Engineering*, 13, 100374.
- [78] Mora, J. M. R., Lacson, C. F. Z., Choi, A. E. S., Chung, T. W., Retumban, J. D., Abarca, R. R. M., ... & de Luna, M. D. G. (2024). Biodiesel production from soybean oil via LiOH-pumice catalytic transesterification and BBD-RSM optimization. *Energy Reports*, 11, 4032-4043.
- [79] Niju, S., Raj, F. R., Anushya, C., & Balajii, M. (2019). Optimization of acid catalyzed esterification and mixed metal oxide catalyzed transesterification for biodiesel production from *Moringa oleifera* oil. *Green Processing and Synthesis*, 8(1), 756-775.
- [80] Ferella, F., Di Celso, G. M., De Michelis, I., Stanisci, V., & Vegliò, F. (2010). Optimization of the transesterification reaction in biodiesel production. *Fuel*, 89(1), 36-42.
- [81] Stojković, I. J., Stamenković, O. S., Povrenović, D. S., & Veljković, V. B. (2014). Purification technologies for crude biodiesel obtained by alkali-catalyzed transesterification. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 32, 1-15.
- [82] Banga, S., & Varshney, P. K. (2010). Effect of impurities on performance of biodiesel: A review. *Journal of scientific and industrial research*, 69(8), 575-579.

- [83] Atadashi, I. M., Aroua, M. K., Aziz, A. A., & Sulaiman, N. M. N. (2012). The effects of water on biodiesel production and refining technologies: A review. *Renewable and sustainable energy reviews*, 16(5), 3456-3470.
- [84] Atadashi, I. M., Aroua, M. K., Aziz, A. A., & Sulaiman, N. M. N. (2011). Refining technologies for the purification of crude biodiesel. *Applied energy*, 88(12), 4239-4251.
- [85] Manique, M. C., Faccini, C. S., Onorevoli, B., Benvenuti, E. V., & Caramão, E. B. (2012). Rice husk ash as an adsorbent for purifying biodiesel from waste frying oil. *Fuel*, 92(1), 56-61.
- [86] Paschoal, S. M., Gheller, M. B., Gomes, M. C. S., Sgorlon, J. G., & Andrade, M. M. (2024). Métodos de separação e purificação de biodiesel: uma revisão. *Evidencia*, (24), 3.
- [87] Coêlho, D. G., Almeida, A. P., Soletti, J. I., & De Carvalho, S. H. (2011). Influence of variables in the purification process of castor oil biodiesel. *Chem. Eng. Trans*, 24, 829-834.
- [88] Atadashi, I. M. (2015). Purification of crude biodiesel using dry washing and membrane technologies. *Alexandria Engineering Journal*, 54(4), 1265-1272.
- [89] Kadi, M. E. A. (2020). Contribution à l'étude de l'influence des biocarburants et de leurs propriétés sur le fonctionnement des moteurs à combustion interne. Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure Mines-Télécom Atlantique, Nantes, France.
- [90] Squissato, A. L., Lima, A. F., Almeida, E. S., Pasquini, D., Richter, E. M., & Munoz, R. A. (2017). Eucalyptus pulp as an adsorbent for metal removal from biodiesel. *Industrial Crops and Products*, 95, 1-5.
- [91] Atadashi, I. M., Aroua, M. K., & Aziz, A. A. (2011). Biodiesel separation and purification: a review. *Renewable Energy*, 36(2), 437-443.
- [92] Boukhalkhal Lamine, A. (2017). L'advection chaotique : Nouveau procédé de production en continu du biodiesel. Thèse de doctorat, Université Djilali Liabès, Sidi Bel Abbès, Algérie.
- [93] Christensen, E., & McCormick, R. L. (2014). Long-term storage stability of biodiesel and biodiesel blends. *Fuel processing technology*, 128, 339-348.
- [94] Alalwan, H. A., Alminshid, A. H., & Aljaafari, H. A. (2019). Promising evolution of biofuel generations. Subject review. *Renewable Energy Focus*, 28, 127-139.
- [95] Viesturs, D., & Melece, L. (2014). Advantages and disadvantages of biofuels: observations in Latvia. Latvia University of Agriculture.

- [96] Torkashvand, M., Hasan-Zadeh, A., & Torkashvand, A. (2022). Mini review on importance, application, advantages and disadvantages of biofuels. *J. Mater. Environ. Sci*, 13(6), 612-630.
- [97] Alaswad, A., Dassisti, M., Prescott, T., & Olabi, A. G. (2015). Technologies and developments of third generation biofuel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51, 1446-1460.
- [98] Firoz, S. (2017). A review: advantages and disadvantages of biodiesel. *International Research Journal of Engineering and Technology*, 4(11), 530-533.
- [99] Niyas, M. M., & Shaija, A. (2022). Effect of repeated heating of coconut, sunflower, and palm oils on their fatty acid profiles, biodiesel properties and performance, combustion, and emission, characteristics of a diesel engine fueled with their biodiesel blends. *Fuel*, 328, 125242.
- [100] Shahir, S. A., Masjuki, H. H., Kalam, M. A., Imran, A., & Ashraful, A. M. (2015). Performance and emission assessment of diesel–biodiesel–ethanol/bioethanol blend as a fuel in diesel engines: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 48, 62-78.
- [101] Wu, G., Ge, J. C., & Choi, N. J. (2020). A comprehensive review of the application characteristics of biodiesel blends in diesel engines. *Applied Sciences*, 10(22), 8015.
- [102] Damanik, N., Ong, H. C., Tong, C. W., Mahlia, T. M. I., & Silitonga, A. S. (2018). A review on the engine performance and exhaust emission characteristics of diesel engines fueled with biodiesel blends. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 15307-15325.
- [103] Mohsin, R., Majid, Z. A., Shihnan, A. H., Nasri, N. S., & Sharer, Z. (2014). Effect of biodiesel blends on engine performance and exhaust emission for diesel dual fuel engine. *Energy conversion and management*, 88, 821-828.
- [104] Maamri, R. (2014). Modélisation et expérimentation des moteurs à combustion fonctionnant avec différents carburants de substitution et mélanges. Thèse de doctorat, Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières, Canada.
- [105] Palani, Y., Devarajan, C., Manickam, D., & Thanikodi, S. (2022). Performance and emission characteristics of biodiesel-blend in diesel engine: A review. *Environmental Engineering Research*, 27(1).

- [106] Coniglio, L., Bennadji, H., Glaude, P. A., Herbinet, O., & Billaud, F. (2013). Combustion chemical kinetics of biodiesel and related compounds (methyl and ethyl esters): experiments and modeling—advances and future refinements. *Progress in Energy and Combustion Science*, 39(4), 340-382.
- [107] Altarazi, Y. S., Yu, J., Gires, E., Ghafir, M. F. A., Lucas, J., & Yusaf, T. (2022). Effects of biofuel on engines performance and emission characteristics: A review. *Energy*, 238, 121910.
- [108] Colville, R. N., Hutchinson, E. J., Mindell, J. S., & Warren, R. F. (2001). The transport sector as a source of air pollution. *Atmospheric environment*, 35(9), 1537-1565.
- [109] Vijayakumar, M., & Mukesh Kumar, P. C. (2017). Performance enhancement and emissions analysis of diesel engine with biodiesel, n-propanol and 1-butanol blend. *Journal of Applied Fluid Mechanics*, 10(Special Issue), 79-84.
- [110] Nohra, C. (2009). Diagnostic de défauts sur un moteur diesel. Thèse de doctorat, Université Paul Cézanne – Aix-Marseille III, Aix-en-Provence, France.
- [111] Goga, G., Chauhan, B. S., Mahla, S. K., & Cho, H. M. (2019). Performance and emission characteristics of diesel engine fueled with rice bran biodiesel and n-butanol. *Energy Reports*, 5, 78-83.
- [112] Solmaz, H., Calam, A., Yılmaz, E., Şahin, F., Ardebili, S. M. S., & Aksoy, F. (2023). Evaluation of MWCNT as fuel additive to diesel–biodiesel blend in a direct injection diesel engine. *Biofuels*, 14(2), 147-156.
- [113] Boulal, A., Hamden, Z., Khelafi, M., & Hadri, K. (2025). Solar-powered biodiesel production from waste cooking oils: A sustainable waste valorization prototype for the Saharan environment. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 46, 102121.
- [114] Boulal, A., Khelafi, M., & Djaber, A. (2022). Quality Study of biodiesel produced from *Ricinus communis* L.(Kharouaa) in southwest Algeria. *Algerian Journal of Environmental Science and Technology*, 8(4).
- [115] Chibi, S., Nacer, S. N., Moussaoui, Y., Ghernaout, D., Elboughdiri, N., Menaa, F., ... & El Hadi, D. (2025). Valorizing Seed Oils for Sustainable Biodiesel Production via Transesterification Process. *Scientific Journal of King Faisal University: Basic and Applied Sciences*.

- [116] Hadri, K., Boulal, A., & Khelafi, M. (2024). Study of biodiesel produced using a heterogeneous catalyst from *Balanites aegyptiaca* in southwestern Algeria. (15), 12989–13001
- [117] Danane, F., Bessah, R., Alloune, R., Abada, S., Kechkar, M., Tebbouche, L., & Guetni, L. (2025). Unlocking the potential of used cooking oil for biodiesel production beyond lab scale. In *Technological and Innovative Progress in Renewable Energy Systems: Proceedings of the 2024 International Renewable Energy Days (IREN Days 2024)* (pp. 289-292). Cham: Springer Nature Switzerland.

***D**euxième chapitre :*

***S**ynthèse et caractérisation*

## II. Synthèse et caractérisation

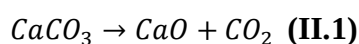
### II.1.Introduction

Dans ce chapitre, sera présentée les méthodes de préparation des échantillons ,les appareil utilisés pour la caractérisation , L'objectif principal étant de transformer des déchets des coquille d'œuf en oxyde de calcium CaO et utilisé dans la préparation des catalyseurs, la transestérification des huile de friture pour la production de biodiesel, en plus optimiser les conditions opératoires de réaction de transestérification pour trouver un rendement maximale; Le procédé de transestérification catalytique a été optimisé par la méthode des surfaces de réponse (RSM), et la matrice expérimentale a été organisée selon le modèle de Box-Behnken (BBD). Les différents produits obtenus ont ensuite été caractérisés par différentes techniques, dont la diffraction des rayons X (DRX) pour l'analyse structurale, la microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'analyse morphologique, le BET pour Mesuré la surface Spécifique et la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) pour le biocarburant. Par la suite, nous avons effectué une évaluation du biodiesel produit, ainsi que de ses mélange avec le diesel, en utilisant un banc d'essai pour analyser l'influence de la proportion de biodiesel incorporé sur les émissions d'échappement résultantes.

### II.2.Préparation des échantillons

#### II.2.1.Préparation de CaO à partir de coquilles d'œufs

La coquille d'œuf de poule a été utilisée comme source de production de nanocristaux de CaO. Il a été collecté dans les restaurants, lavé à l'eau pour enlever les impuretés et pour retirer sa membrane blanche. Puis, il a été rincé plusieurs fois à l'eau distillée et ensuite séché dans un four à 100 °C pendant 24 heures [1,2]. Les coquilles d'œufs séchées ont été broyées pour réduire la taille des particules et tamisées dans une plage de 63 µm. Ensuite, il a été calciné à des températures de 850°C, 950°C et 1100°C pendant 4 heures pour décomposer le CaCO<sub>3</sub> en CaO selon la réaction suivante :



Finalement, le produit obtenu a été conservé dans un récipient hermétiquement fermé, puis placé dans un dessiccateur afin d'éviter toute absorption d'humidité jusqu'à son utilisation ultérieure.



**Figure II .1 : Etapes de préparation d' oxyde de calcium CaO à partir de coquilles d'œufs**

### II.2.2.Préparation des catalyseurs

Le catalyseur CaO /ZnO/NiO a été élaboré par la méthode conventionnelle (via solid-state réaction ). Le tableau II.1 ci-après présente les proportions des composants du catalyseur (CaO/ZnO/NiO). Dans un milieu alcoolique (éthanol), la quantité d'oxyde de zinc, d'oxyde de CaO et d'oxyde de nickel est combinée. Le mélange obtenu a par la suite été remué pendant deux heures à une température de 60°C sous agitation constante, puis séché dans un four à 100°C. La poudre qui en résulte a été minutieusement broyée avec un mortier pendant six heures. La technique de moulage a été mise en œuvre pour produire une poudre hautement raffinée qui favorise la cinétique de la réaction. Les poudres sont soumises à une calcination dans un four électrique à 750°C pendant une durée de cinq heures.

**Tableau II.1 : Pourcentages des constituants du catalyseur (CaO /ZnO/NiO)**

| Echantillons | CaO (wt%) | ZnO(wt%) | NiO (wt%) |
|--------------|-----------|----------|-----------|
| S1           | 90        | 10       | 0         |
| S2           | 84        | 10       | 6         |
| S3           | 82        | 10       | 8         |
| S4           | 80        | 10       | 10        |

### II.2.3. Préparation de la matière première (prétraitement des huiles de friture de soja )

Les huiles de friture de soja ont été récupérées et prétraitées pour éliminer les impuretés. L'huile de 100 % de soja utilisée 2 à 3 fois a été récupérée dans un restaurant. Les huiles de friture usagées ont été filtrées à travers du papier filtre pour séparer les impuretés solides en suspension, et afin d'éliminer l'eau, l'huile a été chauffée à 100°C pendant 30 min.



**Figure II.2 :** Purification d'huile usagée

### II.2.4. Synthèse de biodiesel

L'huile de friture de soja et le méthanol ont été soumis à une réaction de transestérification en utilisant les catalyseurs S1, S2, S3 et S4. L'objectif était de produire du biodiesel dans un réacteur discontinu, qui est équipé d'un condenseur à reflux et d'un réchauffeur à plaque chauffante. La réaction s'est déroulée à une température de  $60 \pm 5$  °C, en utilisant une quantité de catalyseur équivalente à 1% du poids et avec un ratio huile/méthanol de 1:9. La vitesse de mélange a été établie à 1100 tours par minute pour une période de trois heures.



**Figure II. 3 : Synthèse de biodiesel**

#### **Séparation des catalyseurs dans le mélange**

Suite au processus de transestérification,, le mélange a été soumis à une centrifugation à 2000 tr/min pendant 30 minutes pour l'élimination facile de catalyseur solide.

#### **Décantation et séparation des phases**

Le mélange résultant comprenait deux phases distinctes : le biodiesel et le glycérol, qui ont été transféré dans un entonnoir séparateur pour permettre à la gravité de séparer le glycérol et le biodiesel sur 24 h.

#### **lavage et le séchage de biodiesel**

La processus de purification du biodiesel à l'aide d'eau distillée est essentiel pour éliminer l'alcool résiduel, les constituants du savon et les agents catalytiques. En raison de la propension des esters à générer des émulsions, il est conseillé de ne pas agiter le mélange tout au long de la procédure de lavage. Le processus de lavage aqueux a persisté jusqu'à l'obtention d'une couche d'eau transparente, le volume d'eau utilisé représentant 20 % du volume de biodiesel dans chaque cas [3]. Puis séchez le biodiesel obtenu au four pendant 15 h à 105 °C. Le rendement en biodiesel peut être calculé à l'aide de l'équation ( II.2).

$$\text{Rendement de biodiesel (\%)} = \frac{\text{masse de biodiesel}}{\text{m huile usagé}} \times 100 \quad (\text{II.2})$$

Les catalyseurs ont ensuite été séchés pour une utilisation ultérieure. Notamment, ces catalyseurs possèdent la capacité d'être récupérés et réutilisés, faisant ainsi de cette méthode une approche durable et respectueuse de l'environnement pour la fabrication de biodiesel.



**Figure II.4 :** Etapes de purification de biodiesel

## **II.3.Caractérisation des échantillons**

### **II.3.1.Caractérisation des catalyseurs**

#### **II.3.1.1.Analyse par diffraction des rayons X**

La DRX, ou diffraction des rayons X, est une technique analytique sans destruction employée pour caractériser les matériaux cristallins sur la base de leur diagramme de diffraction. Les données acquises incluent les structures cristallines, l'identification des phases, les orientations cristallines privilégiées (texture) et divers autres paramètres structuraux tels que la détermination de la dimension des grains, du niveau de cristallisation, de la contrainte et des imperfections cristallines [4]. Nous avons réalisé les expériences de DRX en utilisant un diffractomètre PANalytical Empyrean, qui est doté d'une source de rayons X Cu opérant à 60 kV et 50 mA. L'intervalle de 2-thêta variait de 10° à 90° avec une incrémentation de 0,03°.

#### **II.3.1.2.Analyse morphologique (MEB/EDS)**

Une microscopie électronique à balayage (MEB) a été réalisée pour examiner la morphologie des composites. L'analyse comprenait l'utilisation d'un microscope électronique à balayage environnemental Thermo Scientific Quattro (MEB, Thermo Fisher Scientific, États-Unis) pour les examens MEB et EDS. La tension d'accélération s'étendait de 200 V à 30 kV.

L'analyse MEB joue donc un rôle crucial dans la compréhension des caractéristiques physiques et de la composition chimique du catalyseur CaO-ZnO-NiO, qui sont des facteurs clés influençant ses performances catalytiques.

L'analyse EDS a été réalisée sur l'échantillon dans les conditions suivantes : une résolution d'image de 512 x 380, une taille de pixel d'image de 0,17  $\mu\text{m}$ , une tension d'accélération de 10 kV et un grossissement de 2500. Ces paramètres ont permis une imagerie détaillée et une résolution spatiale précise des éléments présents dans l'échantillon. La tension d'accélération de 10 kV a fourni l'énergie nécessaire pour exciter l'échantillon et générer des rayons X caractéristiques pour l'identification élémentaire. Le fort grossissement de 2500 a permis un examen plus approfondi des régions d'intérêt spécifiques, tandis que la taille de pixel de 0,17  $\mu\text{m}$  a assuré une imagerie claire et une différenciation des éléments rapprochés. Dans l'ensemble, ces conditions ont facilité l'analyse et la cartographie élémentaires précises à l'aide de l'EDS.

#### **II.3.1.3. Analyse de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)**

Pour déterminer les groupes fonctionnels des différents échantillons préparés (catalyseur), nous avons utilisé un spectromètre FTIR, entretenu par Agilent Cary 630. Les spectres infrarouges ont été collectés en mode transmission sur la plage de nombres d'ondes (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ).

#### **II.3.1.4. Analyse de Brunauer-Emmett-Teller (BET)**

Les mesures de surface et de volume des pores du CaO pur et du catalyseur CaO synthétisé dopé de ZnO et de NiO, déterminées à l'aide de la méthode d'adsorption/désorption  $\text{N}_2$  multipoint Brunauer-Emmett-Teller (BET).

### **II.3.2. Caractérisation d'huile de friture usagée et le biodiesel**

#### **II.3.2.1. Densité (15 °C, g $\text{cm}^{-3}$ )**

Le poids moléculaire du biodiesel est l'un des facteurs contribuant à l'augmentation de sa densité [5]. La masse volumique du carburant est importante car elle donne une indication du délai entre l'injection et la combustion du carburant dans un moteur diesel (qualité d'allumage) et de l'énergie par unité de masse (énergie massique). Cela peut influencer l'efficacité de l'atomisation du carburant dans les systèmes de combustion sans air. La norme ASTM D4052 utilisée pour mesurer la masse volumique du biodiesel. Selon ces normes, la masse volumique doit être testée à une température de référence de 15 °C à l'aide d'un densimètre [6].

### II.3.2.2. Viscosité cinématique (40 °C, CST)

La viscosité représente une caractéristique critique du carburant qui doit être évaluée pour garantir que les performances du moteur restent comparables à celles d'un moteur diesel. Une viscosité élevée entraîne un débit de carburant insuffisant dans la chambre de combustion du moteur pendant la phase d'admission, prolongeant ainsi le temps nécessaire pour un mélange d'air optimal. Par conséquent, cette condition entraîne un retard dans le processus de combustion. Des données empiriques indiquent que la viscosité du carburant diminue à mesure que la température augmente. La viscosité cinématique est déterminée conformément aux méthodologies d'essai ASTM D445 à une température de 40 degrés Celsius à l'aide d'un viscosimètre capillaire [6,7].

### II.3.2.3. Indice d'acidité (mg KOH g-1)

L'indice d'acidité (AN) doit être considéré comme l'une des premières analyses évaluatives, étant donné que ce paramètre sert d'indicateur de l'efficacité du processus de production de biodiesel. Si le taux d'AN est élevé (supérieur à 2 mg de KOH par gramme d'échantillon), on peut en déduire que les acides gras libres (AGL) persistent dans le biodiesel. En outre, la mise en œuvre d'un lavage à l'acide après la transestérification, visant à éliminer le catalyseur alcalin et à empêcher la formation de savon, peut contribuer à des indices d'acidité élevés. Une augmentation de l'AN peut entraîner l'accumulation de dépôts dans le moteur et provoquer des problèmes liés à la corrosion. La norme ASTM D664 utilisée pour mesurer l'indice d'acide par une titration automatique [8].

### II.3.2.4. Point d'éclair (°C)

La température du point d'éclair indique quand le carburant devient un mélange susceptible de s'enflammer en présence d'une étincelle ou d'une flamme. C'est une caractéristique essentielle pour évaluer les performances du moteur. Le processus de transestérification qui génère des alcools tels que le méthanol a une incidence directe sur le point d'éclair. Le point d'éclair du biodiesel est déterminé grâce aux procédures de test ASTM D92 [9].

### II.3.2.5. Point d'écoulement et Point de trouble (°C)

Le point de trouble et le point d'écoulement revêtent une importance significative pour les applications de combustible à basse température [5]. La baisse de la température est susceptible de provoquer la cristallisation, matérialisée par des cristaux visibles ( $d > 0,5 \mu\text{m}$ ) au sein du biodiesel, et ce, jusqu'à une limite thermique : le point trouble. La réduction du point trouble est mise en relation avec l'abondance de composés non saturés. Par contraste, on observe une légère élévation de ce point avec l'allongement de la chaîne carbonée. On définit le point d'écoulement comme la température à laquelle le biodiesel cesse de s'écouler. Les deux sont employés pour caractériser l'aptitude au l'écoulement à froid d'un carburant, car le point d'écoulement d'un carburant affecte son utilité, notamment dans des conditions climatiques froides. Les points de trouble et d'écoulement sont déterminés en suivant les méthodes d'essai ASTM D2500 et D97, respectivement [9].

### II.3.2.6. Analyse par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse (GC–MS)

L'analyse par GC-MS est un outil essentiel utilisé pour évaluer la qualité des produits de biodiesel. Cette méthode analytique est utilisée pour identifier et l'ester méthylique d'acide gras a été analysé à l'aide de l'instrument GC-MS-QP2020 NX (fabriqué par SHIMADZU) pour discerner la formation de (FAME). Le processus de chromatographie impliquait l'utilisation du modèle GC-2030, qui était couplé à un spectromètre de masse. La séparation a été effectuée sur une colonne capillaire DB-5MS (30 m  $\times$  0,25 mmID, 0,25  $\mu\text{m}$ ). Le gaz vecteur était l'hélium avec un débit de 1,5 ml/min. La température de la colonne a été programmée de 40 à 200 °C à une vitesse de 4 °C/min. La température de l'injecteur et du détecteur a été fixée à 250 °C. Le volume de 1  $\mu\text{L}$ . Le mode d'injection qui l'utilisait était un mode split, avec un rapport de split de 30 et une température de 220°C.

## II.4. Plan d'expériences

Les plans d'expériences ("Design of Experiment" (D.O.E.) en anglais, abrégés PEX en français) ; Un plan d'expériences (DOE) représente une approche méthodique pour concevoir ou structurer des essais, tant en recherche scientifique qu'en milieu industriel. L'objectif principal est de recueillir autant d'informations que possible avec le moins d'expérimentations en regard de l'objectif que nous nous sommes attribué. Il s'agit donc d'une stratégie efficace

pour maximiser le rendement des investigations. Dans le cadre de la production de biodiesel à partir d'huiles alimentaires usagées, l'objectif visé consiste à réaliser une étude approfondie des paramètres impliqués, en vue d'optimiser les conditions d'opération [10,11]. La méthode des surfaces de réponse (MSR) est une approche statistique de nature empirique, conçue pour évaluer les fluctuations de la fonction de réponse en lien avec les facteurs d'influence pertinents présents au sein d'une expérience. La visualisation graphique de la réaction d'un processus face à des variables stimulantes est désignée par le terme de surface de réponse. Pour ce faire, on a recours à la méthodologie des surfaces de réponse, et plus spécifiquement, à la mise en œuvre d'un plan expérimental de type Box-Behnken. En 1960, Box et Behnken ont innové en proposant une autre forme de plans d'expériences, particulièrement adaptée aux modèles du second ordre, et qui facilitent l'évaluation de certaines interactions. Cette matrice est caractérisée par le fait que les facteurs adoptent uniquement trois niveaux : -1, 0, et +1 [12]

#### **II.4.1. Plan d'expériences utilisé pour le biodiesel synthétisé**

En utilisant le plan Box-Behnken (BBD) accessible via le logiciel Design-Expert 13, nous avons créé un plan expérimental pour étudier les effets d'interaction des variables de réaction (,) comprenant : le poids du catalyseur (p/p), la température de réaction ( $^{\circ}\text{C}$ ), le rapport molaire méthanol/huile et le temps de réaction (h) ; sur le rendement de la réaction de transestérification d'huile de friture de soja (HFS). un modèle à trois niveaux et quatre paramètres; Le plan expérimental proposé comprend 27 essais expérimentaux,

#### **II.4.2. Domaines d'étude et les matrices des plans d'optimisation Box-Behnken (BBD)**

Ce plan utilise un domaine d'étude à trois niveaux et quatre paramètres, les valeurs réelles et codées pour le plan d'expériences utilisé indiqué dans les tableaux présentés ci-dessous.

**Tableau II .2 :** Paramètres du modèle Box-Behnken pour la transestérification de l'huile de soja de friture.

| Facteurs                                 | symbole | Valeurs codées et réelles |       |      |
|------------------------------------------|---------|---------------------------|-------|------|
|                                          |         | -1                        | 0     | +1   |
| Rapport molaire méthanol/huile (mol/mol) | A       | 1:3                       | 1:7.5 | 1:12 |
| Poids du catalyseur (w/w)                | B       | 1                         | 2     | 3    |
| Température de réaction (°C)             | C       | 50                        | 60    | 70   |
| Temps de réaction (h)                    | D       | 3                         | 4     | 5    |

**Tableau II .3 :** Matrice expérimentale du modèle Box-Behnken.

| Essais | Facteurs codés |    |    |    | Facteur réels |                          |       |      |
|--------|----------------|----|----|----|---------------|--------------------------|-------|------|
|        | A              | B  | C  | D  | Ratio M :H    | Poids de Catalyseur(w/w) | T(°C) | T(h) |
| 1      | -1             | 1  | 0  | 0  | 1 : 3         | 3                        | 60    | 4    |
| 2      | 0              | 0  | 0  | 0  | 1 : 7.5       | 2                        | 60    | 4    |
| 3      | 0              | 0  | 1  | -1 | 1 : 7.5       | 2                        | 70    | 3    |
| 4      | -1             | 0  | 0  | -1 | 1 : 3         | 2                        | 60    | 3    |
| 5      | 1              | 0  | 0  | -1 | 1 : 12        | 2                        | 60    | 3    |
| 6      | 0              | 1  | -1 | 0  | 1 : 7.5       | 3                        | 50    | 4    |
| 7      | 0              | 0  | -1 | 1  | 1 : 7.5       | 2                        | 50    | 5    |
| 8      | 0              | 0  | -1 | -1 | 1 : 7.5       | 2                        | 50    | 3    |
| 9      | 1              | 0  | 1  | 0  | 1 : 12        | 2                        | 70    | 4    |
| 10     | 0              | -1 | 0  | 1  | 1 : 7.5       | 1                        | 60    | 5    |
| 11     | 0              | 0  | 1  | 1  | 1 : 7.5       | 2                        | 70    | 5    |
| 12     | 0              | -1 | 1  | 0  | 1 : 7.5       | 1                        | 70    | 4    |
| 13     | 0              | 0  | 0  | 0  | 1 : 7.5       | 2                        | 60    | 4    |
| 14     | 0              | 1  | 0  | -1 | 1 : 7.5       | 3                        | 60    | 3    |
| 15     | -1             | -1 | 0  | 0  | 1 : 3         | 1                        | 60    | 4    |
| 16     | 1              | 0  | -1 | 0  | 1 : 12        | 2                        | 50    | 4    |
| 17     | 0              | -1 | 0  | -1 | 1 : 7.5       | 1                        | 60    | 3    |
| 18     | -1             | 0  | 0  | 1  | 1 : 3         | 2                        | 60    | 5    |
| 19     | -1             | 0  | -1 | 0  | 1 : 3         | 2                        | 50    | 4    |
| 20     | -1             | 0  | 1  | 0  | 1 : 3         | 2                        | 70    | 4    |
| 21     | 1              | -1 | 0  | 0  | 1 : 12        | 1                        | 60    | 4    |
| 22     | 0              | -1 | -1 | 0  | 1 : 7.5       | 1                        | 50    | 4    |
| 23     | 1              | 0  | 0  | 1  | 1 : 12        | 2                        | 60    | 5    |
| 24     | 1              | 1  | 0  | 0  | 1 : 12        | 3                        | 60    | 4    |
| 25     | 0              | 0  | 0  | 0  | 1 : 7.5       | 2                        | 60    | 4    |
| 26     | 0              | 1  | 1  | 0  | 1 : 7.5       | 3                        | 70    | 4    |
| 27     | 0              | 1  | 0  | 1  | 1 : 7.5       | 3                        | 60    | 5    |

### II.4.3. Analyse statistique de plan d'expérience utilisé

À la fin des expériences de conception, l'analyse des données a été réalisée à l'aide de logiciel Design-Expert 13, qui comprenait la dérivation de modèles, ainsi que des représentations graphiques illustrant les impacts des principaux facteurs et leurs interactions.

L'analyse de la variance (ANOVA) a été utilisée pour la validation statistique du modèle. Les coefficients de détermination ( $R^2$ ) et la valeur P ont été utilisés pour évaluer la qualité et la signification du modèle. Une équation polynomiale du second ordre (équation 3) est utilisée dans le modèle mathématique pour déterminer la relation fonctionnelle entre la réponse (rendement en biodiesel) et les facteurs indépendants.

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j}^k b_{ij} X_i X_j + e \quad (\text{II.2})$$

Y désigne la variable de réponse ;  $b_0$  représente le coefficient d'interception ;  $(b_i)$ ,  $(b_{ii})$  et  $(b_{ij})$  sont les coefficients de régression ;  $(x_i)$  et  $(x_j)$  correspondent aux variables indépendantes ; et  $e$  représente l'erreur totale.

### II.5. Teste de moteur

Une combustion dans un banc d'essai de diesel, biodiesel et des mélanges diesel-biodiesel a été effectuée dans un banc d'essai à l'université d'Ondokuz Mayıs en Turquie, les gaz d'échappement sont examinés afin de déterminer les teneurs en CO, NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub>, émission de fumée, et les hydrocarbures imbrûlés.

#### II.5.1. Carburants utilisés dans les tests et leurs noms dans les graphiques

Les échantillons de carburant utilisés dans les tests sont nommés dans les graphiques créés comme dans le tableau II.4.

**Tableau II .4 :** Echantillons de carburant utilisés dans les tests.

| Nom du carburant d'essai | Nom dans les graphiques | Explication                                                                        |
|--------------------------|-------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| D100                     | Y1                      | Carburant diesel pur                                                               |
| B10.1                    | Y2                      | 90 % de diesel, 10 % de biodiesel Échantillon n° 1 (catalyseur CaO.ZnO 10%.NiO10%) |
| B10.2                    | Y3                      | 90 % de diesel, 10 % de biodiesel Échantillon n° 2 (catalyseur CaO pur)            |
| B10.3                    | Y4                      | 90 % de diesel, 10 % de biodiesel Échantillon n° 3 (catalyseur KOH)                |

### II.5.2.Vitesses du moteur et conditions de charge testées

Une charge de 400 tr/min a été appliquée dans les expériences. Le moteur a été chargé jusqu'à ce que le régime du moteur à vide diminue de 400 tr/min. Par exemple, un moteur tournant à vide à 4200 tr/min est chargé de ralentir jusqu'à 3800 tr/min. Au cours des expériences, des tests ont été réalisés avec des variations de 400 tr/min entre la limite inférieure (1000 tr/min) et la limite supérieure (3800 tr/min) du régime moteur. Les résultats graphiques sont préparés en fonction des régimes moteurs chargés.

**Tableau II .5 :** Vitesses de moteur utilisé dans les testes

| Régime moteur à vide | Vitesse du moteur chargé | Explication                                  |
|----------------------|--------------------------|----------------------------------------------|
| 1400 rpm             | 1000 rpm                 | Vitesse minimale de charge du moteur d'essai |
| 1800 rpm             | 1400 rpm                 |                                              |
| 2200 rpm             | 1800 rpm                 |                                              |
| 2600 rpm             | 2200 rpm                 |                                              |
| 3000 rpm             | 2600 rpm                 |                                              |
| 3400 rpm             | 3000 rpm                 |                                              |
| 3800 rpm             | 3400 rpm                 |                                              |
| 4200 rpm             | 3800 rpm                 | Vitesse maximale en charge du moteur d'essai |

### II.5.3. Conditions et procédure expérimentale

Les essais ont été menés dans la chambre d'expérimentation au niveau de la mer, avec une pression atmosphérique que l'on peut considérer comme étant de 1,01325 bar. Les

expériences ont été conduites à une température d'entrée de l'air variant entre 15 et 17 °C. Les expériences ont été menées en utilisant un moteur à trois cylindres et à aspiration naturelle, refroidi par liquide. Le tableau II.6 [13] fournit les spécifications techniques du moteur testé.

**Tableau II .6 :** Spécifications du moteur diesel Lombardini LDW1003

| <b>caractéristiques</b> | <b>unités</b> | <b>propriétés</b>          |
|-------------------------|---------------|----------------------------|
| modèle                  | -             | Lombardini LDW1003         |
| type de moteur          | -             | 4 temps, injection directe |
| nombre de cylindres     | -             | 3                          |
| Volume de cylindre      | cc            | 1028                       |
| alésage-course          | mm-mm         | 75-77,6                    |
| taux de compression     | -             | 22 ,8 :1                   |
| puissance max.          | KW            | 19.5                       |

Un dynamomètre électrique à courant continu (CC) de Puissance de charge maximale : 22 kW de marque NetFren a été utilisé dans les expériences [14]. Dans les expériences, les appareils Bosch BEA 060 et BEA070 ont été utilisés pour mesurer les émissions d'échappement et la densité de fumée. Les appareils ont été calibrés par le service agréé Bosch avant les tests. Les spécifications techniques des dispositifs d'émission de gaz d'échappement sont indiquées dans le tableau II.7.

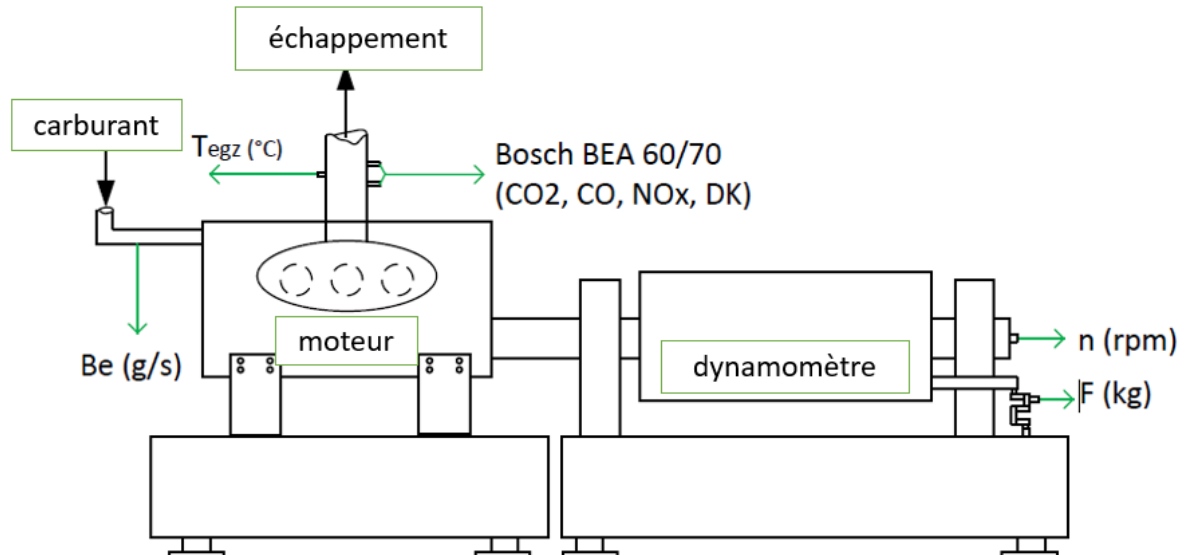
**Tableau II.7 :** Spécifications techniques des dispositifs d'émission de gaz d'échappement

| <b>composante</b>  | <b>plage de mesure</b>    | <b>résolution</b> |
|--------------------|---------------------------|-------------------|
| CO                 | 0.000.....14.000% par vol | 0.001% par vol    |
| CO <sub>2</sub>    | 0.00.....18.00 par vol    | 0.01% par vol     |
| HC                 | 0.....9999 ppm par vol    | 1ppm par vol      |
| O <sub>2</sub>     | 0.00.....25.00 % par vol  | 0.01% par vol     |
| Lambda             | 0.500.....9.999           | 0.001             |
| CO <sub>vral</sub> | 0.00..... 10.00 % par vol | 0.01% par vol     |
| NO                 | 0.....5000 ppm par vol    | 1 ppm par vol     |

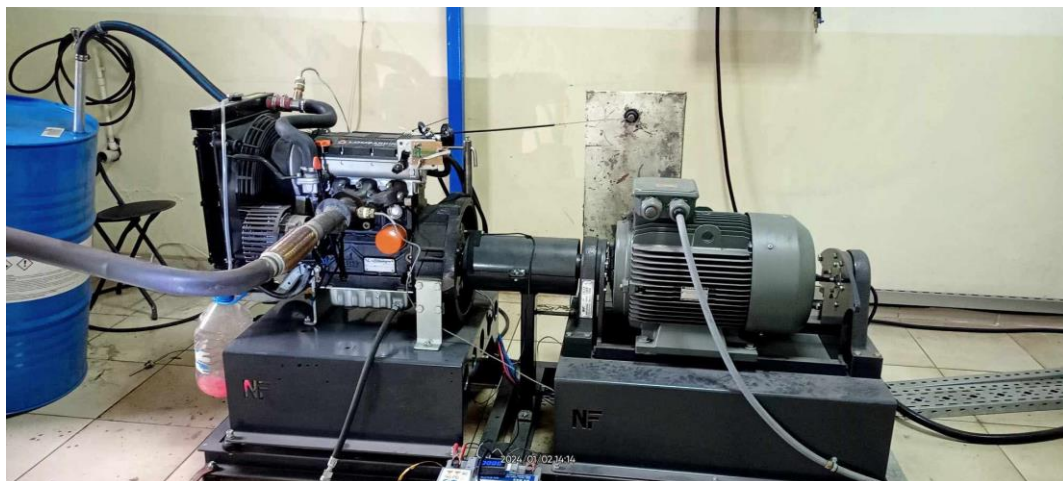


**Figure II.5 :** Appareils Bosch BEA 060 et BEA070 ont été utilisés pour mesurer les émissions d'échappement et la densité de fumée

Au cours des tests, la température des gaz d'échappement du moteur, la température de l'huile moteur, la température de l'air d'admission, les températures d'entrée et de sortie du liquide de refroidissement du moteur, le régime moteur et le couple moteur ont été mesurés. La vue schématique de la cellule de test est la suivante.



**Figure II.6:** Schématique de la cellule de test



**Figure II.7 :** Vue du moteur expérimental

La mesure de la consommation de carburant a été effectuée manuellement. Le changement de masse du réservoir de carburant a été surveillé pendant environ 30 secondes à l'aide d'une balance de précision Dikomsan ACS-Z et d'un chronomètre Kenko KK-613D. La balance a une précision de mesure de  $\pm 0,5$  g et le chronomètre a une précision de 0,01 s. La consommation de carburant a été mesurée pendant environ 30 s à l'aide d'un chronomètre. La consommation instantanée de carburant a été calculée en g/s en comparant la différence de masse entre les masses de départ et d'arrivée du test avec la durée du test.

#### **II.5.4.Procédure de test Avant de commencer les tests**

L'huile de moteur (Castrol CRB Turbomax SAE15W-40), le filtre à huile et les filtres à carburant ont été changés. Le niveau du liquide de refroidissement et les niveaux d'huile moteur sont dans des conditions normales. Avant les mesures d'essai, le moteur a fonctionné à faible charge et a été chauffé jusqu'à la température du régime (température de sortie du liquide de refroidissement du moteur 80 °C). Le levier d'accélérateur est tiré et maintenu jusqu'à ce que le moteur atteigne sa vitesse de fonctionnement à vide. Ensuite, le régime moteur est réduit de 400 tr/min par chargement via le panneau de commande du dynamomètre. Après le chargement, une augmentation de la température des gaz d'échappement du moteur est observée. Une fois la température d'échappement stabilisée, les données sont enregistrées via le panneau de commande du dynamomètre. Simultanément, la consommation de carburant est surveillée par un deuxième opérateur pendant environ 30 s et les données sont enregistrées. Pendant ce temps, les ports de mesure des appareils de mesure des émissions de gaz d'échappement sont placés dans le tuyau d'échappement. Les données d'émissions de gaz d'échappement sont enregistrées par des ordinateurs appartenant aux dispositifs d'émission. La procédure de test est répétée pour

chaque régime moteur. Lors du changement des échantillons de carburant, tout le vieux carburant présent dans les conduites de carburant est vidangé. Le filtre à carburant est retiré et le nouveau filtre à carburant est installé à sa place. Une fois l'air du système de carburant évacué, la procédure de test décrite ci-dessus est appliquée.

### *Références*

- [1] Rahman, W. U., Khan, A. M., Anwer, A. H., Hasan, U., Karmakar, B., & Halder, G. (2022). Parametric optimization of calcined and Zn-doped waste egg-shell catalyzed biodiesel synthesis from *Hevea brasiliensis* oil. *Energy Nexus*, 6, 100073.
- [2] Sulaiman, N. F., Ramly, N. I., Abd Mubin, M. H., & Lee, S. L. (2021). Transition metal oxide (NiO, CuO, ZnO)-doped calcium oxide catalysts derived from eggshells for the transesterification of refined waste cooking oil. *RSC advances*, 11(35), 21781-21795.
- [3] Kerras, H. (2023). Étude expérimentale et modélisation des carburants alternatifs. Formulation : carburants-biocarburants. Thèse de doctorat, Université de Constantine 3, Constantine, Algérie.
- [4] Daoura, O., Boutros, M., & Launay, F. (2021). Ni-silica-based catalysts for CH<sub>4</sub> reforming by CO<sub>2</sub> with enhanced stability: recent designs and the impacts of Ni confinement, promoters, and core-shell structures. *Journal of Energy and Power Technology*, 3(1).
- [5] Atabani, A. E., Silitonga, A. S., Ong, H. C., Mahlia, T. M. I., Masjuki, H. H., Badruddin, I. A., & Fayaz, H. (2013). Non-edible vegetable oils: a critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production. *Renewable and sustainable energy reviews*, 18, 211-245.
- [6] Ashraful, A. M., Masjuki, H. H., Kalam, M. A., Fattah, I. R., Imtenan, S., Shahir, S. A., & Mobarak, H. M. (2014). Production and comparison of fuel properties, engine performance, and emission characteristics of biodiesel from various non-edible vegetable oils: A review. *Energy conversion and management*, 80, 202-228.
- [7] Akbar, E., Yaakob, Z., Kamarudin, S. K., Ismail, M., & Salimon, J. (2009). Characteristic and composition of *Jatropha curcas* oil seed from Malaysia and its potential as biodiesel feedstock feedstock. *European journal of scientific research*, 29(3), 396-403.
- [8] Moraes, M. S. A., Krause, L. C., da Cunha, M. E., Faccini, C. S., de Menezes, E. W., Veses, R. C., ... & Caramão, E. B. (2008). Tallow biodiesel: properties evaluation and consumption tests in a diesel engine. *Energy & Fuels*, 22(3), 1949-1954.
- [9] Knothe, G. (2010). Biodiesel and renewable diesel: A comparison. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36(3), 364–373.

- [10] Bouzaouit-Boudjeniba, N. (2016). Optimisation de la synthèse enzymatique d'esters de sucres par la méthodologie des plans d'expériences. Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar – Annaba, Annaba, Algérie
- [11] Antony, J. (2023). Design of experiments for engineers and scientists. Elsevier, Amsterdam, Pays-Bas.
- [12] Lavaud, C. (2013). Traitement d'effluents aqueux par complexation en milieu micellaire et précipitation par voie sol-gel. Thèse de doctorat, Université Montpellier II – Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier, France.
- [13] Böğrek, A., & Sümbül, H. (2022). A novel engine vibration measurement system based on the MEMS sensor. International Journal of Automotive Science and Technology, 6(4), 357–363

*Troisième chapitre :*

***R****ésultats et discussion*

### III. Résultats et discussion

#### III.1. Introduction

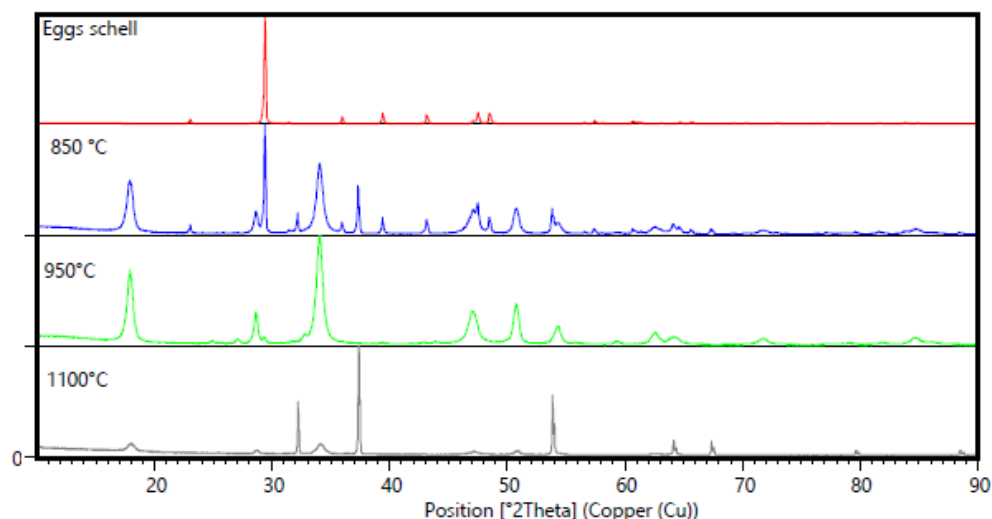
nous présentons dans ce chapitre les différents résultats des caractérisations les échantillons .les mesures structurales et morphologiques obtenus par diffraction des rayons X , microscope électronique à balayage, FTIR et le BET pour mesuré la surface spécifique ; tous pour les catalyseur et l'oxydes de calcium préparé. L'analyse de GC- MS pour le biodiesel obtenu. Une étude d'optimisation concernant la synthèse du biodiesel par transestérification d'huiles végétales usagées a été menée afin de déterminer les paramètres opérationnels appropriés qui garantissent une efficacité optimale ; l'optimisation est exécutée à l'aide d'une méthodologie de surface de réponse (RSM) fondée sur un design Box-Behnken. Une fois que les conditions opérationnelles idéales sont établies pour la procédure, les résultats sont validés empiriquement et comparés aux normes internationales reconnues pour le biodiesel (ASTM ). Nous concluons ce chapitre par un examen des implications du mélange de biodiesel et de diesel conventionnel sur les moteurs à combustion interne : ce segment a été réalisé lors d'un stage pratique au laboratoire de l'université Ondokuz Mayıs en Turquie.

#### III.2.Caractérisation de CaO préparé à partir de coquilles d'œufs

##### III.2.1. Analyse par diffraction des rayons X du CaO obtenu

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée afin d'étudier la structure cristalline de la poudre de coquille d'œuf brute et calcinée à différentes températures (850, 950 et 1100 °C). Les diffractogrammes présentés dans la Figure III.1 montrent que la coquille d'œuf brute est principalement constituée de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ), caractérisé par plusieurs pics de diffraction situés à  $2\theta = 29,39^\circ, 31,81^\circ, 35,95^\circ, 39,38^\circ, 43,13^\circ, 47,48^\circ, 48,48^\circ, 57,39^\circ, 60,65^\circ$  et  $64,63^\circ$ . Comme indiqué dans le Tableau III.1, après calcination à 850 °C, certains pics caractéristiques du  $\text{CaCO}_3$  persistent, indiquant une décomposition partielle, tandis que l'apparition de nouveaux pics à  $2\theta = 17,90^\circ$  et  $28,60^\circ$  révèle la formation de l'hydroxyde de calcium  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Lorsque la température de calcination atteint 950 °C, la décomposition du  $\text{CaCO}_3$  devient plus avancée et de faibles pics apparaissent à  $53,84^\circ$  et  $64,15^\circ$ , correspondant à la phase cubique de l'oxyde de calcium ( $\text{CaO}$ ). Enfin, après calcination à 1100 °C, les pics caractéristiques à  $2\theta = 32,29^\circ, 37,48^\circ, 53,93^\circ$  et  $64,49^\circ$  confirment la transformation complète

du  $\text{CaCO}_3$  en  $\text{CaO}$ . Ainsi, comme le montrent la Figure III.1 et le Tableau III.1, la calcination des coquilles d'œufs à  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  permet leur conversion totale en oxyde de calcium.



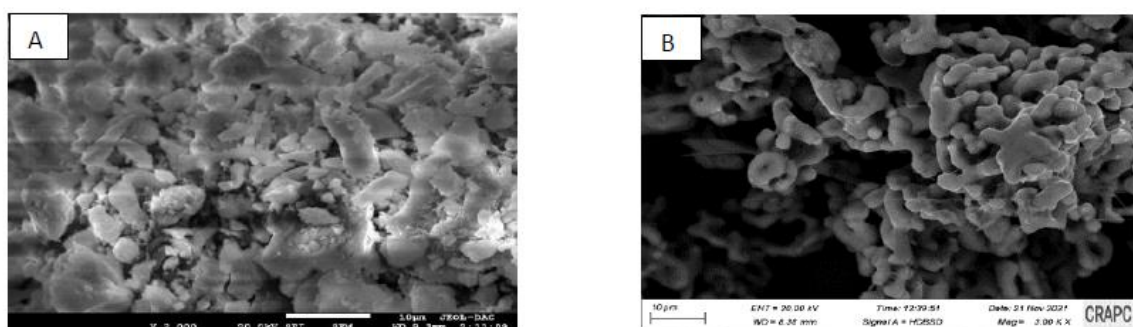
**Figure III.1** : Comparaison des profils de pics de DRX entre des coquilles d'œufs de poule avant et après calcination à  $850$ ,  $950$  et  $1100\text{ }^\circ\text{C}$

**Tableau III.1** : Principales phases cristallines identifiées par DRX pour la poudre de coquille d'œuf brute et calcinée à différentes températures

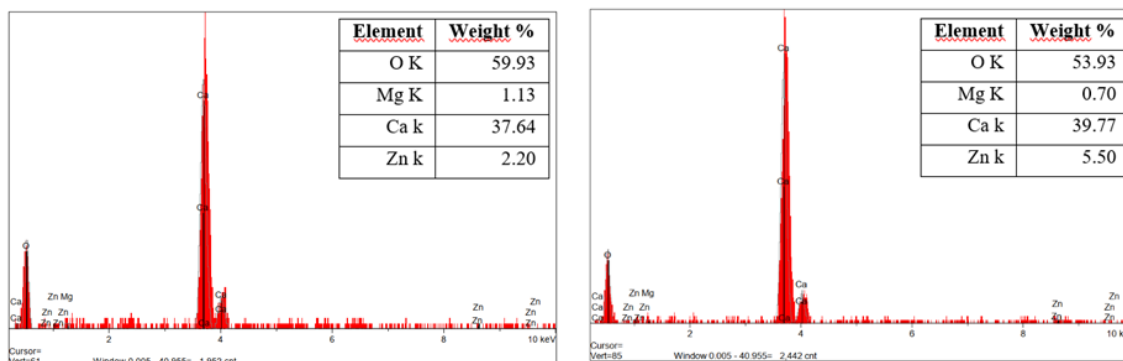
| Échantillon /<br>Température | Pics $2\theta$ ( $^\circ$ ) principaux                                              | Phase<br>identifiée          | Interprétation                                                |
|------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| Coquille d'œuf<br>brute      | 29,39 ; 31,81 ; 35,95 ; 39,38 ;<br>43,13 ; 47,48 ; 48,48 ; 57,39 ;<br>60,65 ; 64,63 | $\text{CaCO}_3$<br>(calcite) | Phase principale de la coquille<br>d'œuf                      |
| $850\text{ }^\circ\text{C}$  | 29,39 ; 31,81 ; 39,38 ; 43,13 ;<br>48,48                                            | $\text{CaCO}_3$              | Décomposition partielle du<br>carbonate de calcium            |
| $850\text{ }^\circ\text{C}$  | 17,90 ; 28,60                                                                       | $\text{Ca}(\text{OH})_2$     | Formation d'hydroxyde de<br>calcium                           |
| $950\text{ }^\circ\text{C}$  | 53,84 ; 64,15                                                                       | $\text{CaO}$                 | Début de formation de l'oxyde<br>de calcium                   |
| $1100\text{ }^\circ\text{C}$ | 32,29 ; 37,48 ; 53,93 ; 64,49                                                       | $\text{CaO}$                 | Transformation complète du<br>$\text{CaCO}_3$ en $\text{CaO}$ |

### III.2.2. Analyse morphologique du CaO obtenu

L'analyse MEB a été réalisée pour déterminer la morphologie des coquilles d'œufs (avant et après calcination), comme illustré dans la Figure III.2. Il est clairement observé que les plaques à la surface sont agglomérées et que la surface des plaques est rugueuse et microporeuse (avant la calcination)[1,2]. Mais après calcination, la morphologie de la coquille disparaît complètement et des structures asphériques sous forme de fleurs apparaissent [2]. L'analyse EDS correspondant aux images MEB est présentée dans la Figure III.3, où l'on constate que la teneur en Ca dans les coquilles d'œufs était de 37.64 % de la composition totale, tandis que celle en O était de 59.93%. Les éléments restants étaient des traces de Mg et de Zn. Après calcination à 1100°C, la teneur en Ca est d'environ 39,77 % et celle en O de 53,93 %. Nous constatons également que le Mg disparaît presque complètement. Enfin, nous pouvons dire que la calcination à 1100 °C de la coquille d'œuf favorise la conversion du  $\text{CaCO}_3$  en CaO avec une meilleure pureté. (diminue Mg content). Et les résultats de la DRX renforcent ce que nous avons obtenu en tant que résultats morphologiques.



**Figure III. 2 :** Analyse MEB des coquilles d'œufs : (A) avant calcination (B) après calcination à 1100°C

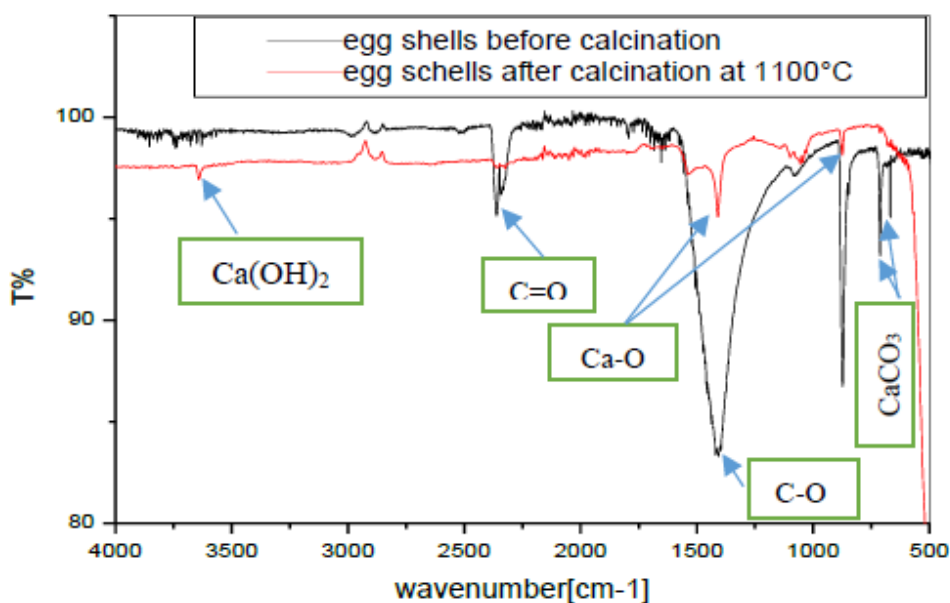


**Figure III. 3 :** EDX des coquilles d'œufs : (C) avant calcination (D) après calcination à 1100°C

### III.2.3. Analyse FTIR du CaO

Les spectres FTIR des coquilles d'œufs avant et après calcination à 1100°C sont présentés dans la Figure III.4. Dans le spectre des coquilles d'œufs (avant calcination), on observe la présence de bandes d'absorption situées à 712 et 872  $\text{cm}^{-1}$ , associées aux vibrations de flexion du carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) dans sa forme polymorphe de calcite [6]. Une bande d'absorption à 1413  $\text{cm}^{-1}$  a été attribuée à la liaison C–O des groupes carbonates de la coquille d'œuf ( $\text{CO}_3$ ) [7], ainsi qu'un pic d'absorption à 2343,5  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant à une vibration d'étirement C=O [6]. Le spectre de la poudre de coquille d'œuf calcinée à 1100 °C illustre la présence d'un pic à 3642  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux groupes hydroxyles de flexion présents dans  $\text{Ca(OH)}_2$  [8], ainsi que deux pics à 1420  $\text{cm}^{-1}$  et 869,24  $\text{cm}^{-1}$  qui sont dus à la vibration de tension de la liaison Ca–O [9,10].

Ce résultat montre que la phase  $\text{CaCO}_3$  dans les déchets de coquille d'œuf a été transformée en CaO après calcination à 1100 °C pendant 4 h [11].



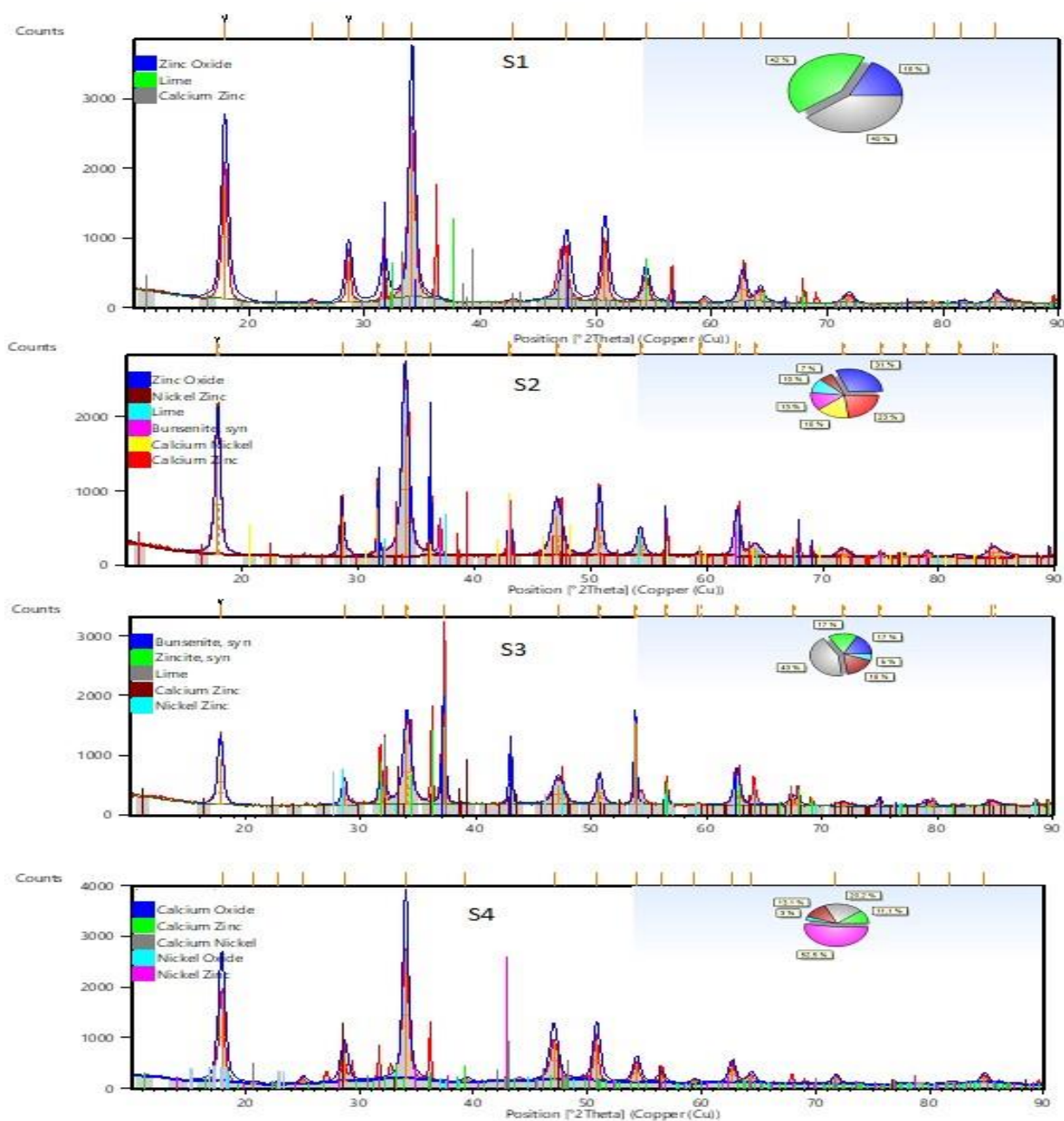
**Figure III.4 :** Spectres FTIR des coquilles d'œufs avant et après calcination à 1100°C

### III.3.Caractérisation du catalyseur préparé

#### III.3.1.Analyse par diffraction des rayons X

L'étude par diffraction des rayons X (DRX) des catalyseurs CaO/ZnO et CaO/ZnO/NiO est illustrée par la Figure III.5 et le Tableau III.1, montre des informations importantes sur leur formation de phase. L'augmentation de la quantité d'oxyde de nickel ajoutée de 6 % à 10 % a conduit à la formation de davantage de phases contenant des liaisons nickel-calcium et nickel-zinc, avec une diminution de la formation de phases contenant des liaisons calcium-zinc. Ces résultats indiquent un déplacement de la composition du catalyseur vers une présence plus élevée de ligands à base de nickel.

Selon la Figure III.5 et le Tableau III.2, il est évident que l'accroissement de la quantité d'oxyde de nickel conduit à la combinaison et à la formation de différentes phases avec les réactifs de base. Nous observons la formation d'une seule nouvelle phase calcium-zinc ( $\text{Ca}_{6,67}\text{Zn}_{20,26}$ ) avec une composition de 40 % lorsque l'oxyde de nickel n'est pas ajouté ( $x = 0$  %). Le dopage avec 6 % d'oxyde de nickel conduit à la formation des nouvelles phases Calcium Zinc ( $\text{CaZn}_{3.04}$ ), Nickel Zinc ( $\text{NiZn}$ ) et Calcium Nickel ( $\text{CaNi}_5$ ) avec une composition respective de 23 %, 7 % et 16 %. L'ajout de 8 % d'oxyde de nickel au mélange de base (CaO-ZnO10 %) crée trois phases de composition différente : calcium zinc ( $\text{CaZn}_{3.04}$ ), qui est composé de 16,2 % de zinc, nickel zinc ( $\text{NiZn}$ ), qui est composé de 4 % de zinc, et nickel zinc ( $\text{Ni}_2\text{Zn}_{11}$ ), qui est composé de 13,1 % de zinc. Finalement, si on ajoute 10% d'oxyde de nickel, on obtient trois phases : 11,1% de calcium zinc ( $\text{Ca}_{6,67}\text{Zn}_{20,26}$ ), nickel zinc ( $\text{NiZn}$ ) à 13,1%, nickel zinc ( $\text{Ni}_2\text{Zn}_{11}$ ) à 52,5 (majoritaire), et la formation d'une nouvelle phase calcium nickel ( $\text{CaNi}_5$ ) à 20,2%. On constate la consommation complète des réactifs de base (oxyde de zinc et oxyde de calcium) [12].



**Figure III.5:** DRX des diagrammes des catalyseurs préparés S1, S2, S3 et S4

**Tableau III.2 :** Phases formées et leur composition pour les catalyseurs CaO/ZnO 10%/NiO x% avec x=0,6,8,10%

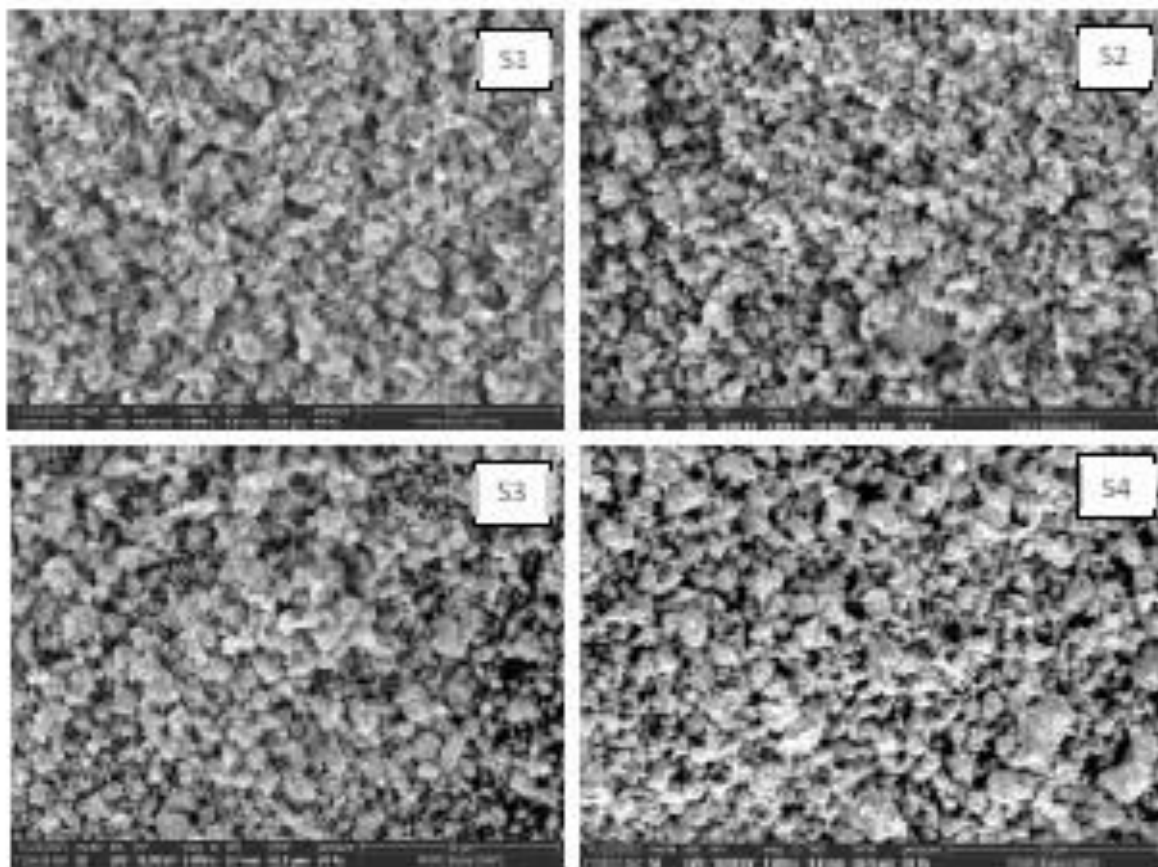
| Échantillons | Oxyde de zinc (%) |                                 | Oxyde de Calcium (%)        | Calcium Zinc (%)                                       |                                      | Nickel oxide (%)     |                                     | Nickel Zinc (%)    |                                                 | Calcium Nickel (%)                  |
|--------------|-------------------|---------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------------|----------------------|-------------------------------------|--------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------|
|              |                   |                                 |                             |                                                        |                                      |                      |                                     |                    |                                                 |                                     |
|              | Zinc Oxide (ZnO)  | Oxyde de Zinc(Zincite, syn ZnO) | Oxyde de Calcium (lime CaO) | Calcium Zinc (Ca <sub>6</sub> .67Zn <sub>20</sub> .26) | Calcium Zinc (CaZn <sub>3.04</sub> ) | Bunsenite, syn (NiO) | Oxyde de Nickel (NiO <sub>2</sub> ) | Nickel Zinc (NiZn) | Nickel Zinc (Ni <sub>2</sub> Zn <sub>11</sub> ) | Calcium Nickel (CaNi <sub>3</sub> ) |
| S1           | 18                | //                              | 42                          | 40                                                     |                                      | //                   |                                     | //                 | //                                              | //                                  |
| S2           | 31                | //                              | 10                          | //                                                     | 23                                   | 13                   |                                     | 07                 | //                                              | 16                                  |
| S3           | //                | 14.1                            | 37.4                        | //                                                     | 16.2                                 | 15.2                 |                                     | 04                 | 13.1                                            | //                                  |
| S4           | //                | //                              | //                          | 11.1                                                   | //                                   | //                   | 03                                  | 13.1               | 52.5                                            | 20.2                                |

### III.3.2. Analyse par Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

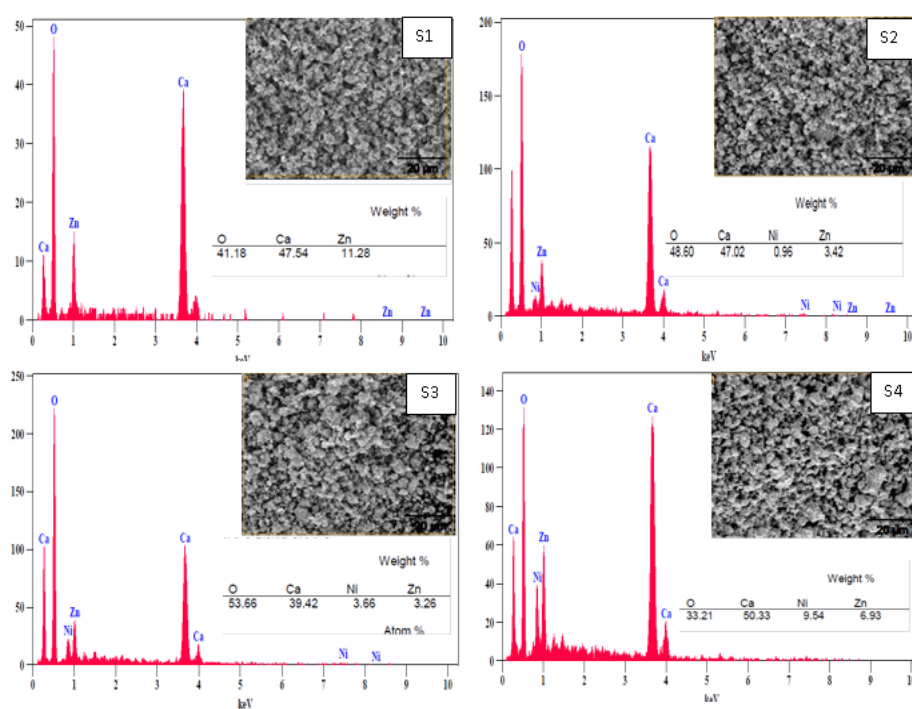
La Figure III.6 illustre l'analyse par MEB des échantillons de catalyseurs S1 (composé uniquement de CaO-ZnO), S2, S3 et S4, qui intègrent différentes concentrations de dopant NiO dans la matrice CaO-ZnO. L'amélioration observée de la taille des grains, comme l'indiquent les images MEB, peut être expliquée par plusieurs mécanismes. L'introduction de NiO est hypothétisée pour modifier la cinétique de croissance cristalline, altérant ainsi la structure cristallographique et la morphologie des oxydes CaO-ZnO. Spécifiquement, l'incorporation d'atomes de NiO peut faciliter une diffusion atomique améliorée au sein de la structure du catalyseur, favorisant la redistribution et la coalescence des grains préexistants, ce qui aboutit à une augmentation prononcée de la taille des grains [13,14]. De plus, le dopage par NiO peut déclencher un processus de recristallisation au sein des oxydes CaO-ZnO, caractérisé par la réorganisation des atomes dans le réseau cristallin, ce qui conduit à l'émergence de structures de grains plus grandes. La formation de grains plus gros est cruciale, car elle peut influencer de manière significative à la fois la surface spécifique et la réactivité du matériau, modulant ainsi son efficacité catalytique. Ce phénomène souligne la nécessité d'une optimisation minutieuse des niveaux de dopage en NiO dans les catalyseurs CaO-ZnO pour atteindre les performances catalytiques souhaitées pour des applications spécifiques. Corroborent la présence de constituants élémentaires tels que le calcium, le zinc, le nickel et l'oxygène, validant ainsi la synthèse réussie du catalyseur CaO-ZnO-NiO. L'incorporation de NiO exerce également une

influence considérable sur la porosité et sa distribution spatiale au sein de la matrice catalytique, pouvant conduire à la formation de structures de pores plus grandes ou à des modifications de la connectivité des pores existants. Ces modifications ont des implications directes sur la surface spécifique, les caractéristiques d'adsorption des espèces réactantes et la dynamique de diffusion des réactants à travers le catalyseur, améliorant finalement l'activité catalytique. En conclusion, l'ajout stratégique de NiO modifie de manière significative les attributs structurels et de porosité du catalyseur S1, ce qui influence à son tour la surface réactive, les propriétés d'adsorption et les phénomènes de transfert de masse qui sont essentiels pour optimiser la performance catalytique.[12 ,15]. Les résultats de l'analyse par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) pour les catalyseurs S1, S2, S3 et S4, comme montré dans la Figure III.7, révèlent des variations significatives dans la composition élémentaire avec l'ajout progressif de NiO au catalyseur de base CaO-ZnO (10 % en poids).

Les données EDS pour le catalyseur CaO-ZnO (10 % en poids), qui ne contient pas de NiO, indiquent un contenu en oxygène (O) de 41,18 % en poids, un contenu en calcium (Ca) de 47,02 % en poids et un contenu en zinc (Zn) de 11,8 % en poids. Lors de l'introduction de 6 % en poids de NiO dans le catalyseur S2, la teneur en oxygène augmente à 48,50 % en poids, tandis que le calcium diminue légèrement à 47,02 % en poids et que le zinc chute significativement à 3,42 % en poids, avec du nickel (Ni) détecté à 0,96 % en poids. Pour le catalyseur S3, la teneur en oxygène augmente encore à 53,66 % en poids, le calcium diminue à 39,42 % en poids, le zinc réduit légèrement à 3,26 % en poids, et la teneur en nickel augmente à 3,66 % en poids. Dans le catalyseur S4, la teneur en oxygène diminue à 33,21 % en poids, le calcium reste élevé à 50,33 % en poids, le zinc diminue à 6,93 % en poids, et la teneur en nickel augmente significativement à 9,54 % en poids. L'augmentation de la teneur en oxygène avec l'ajout de NiO suggère une disponibilité accrue des espèces réactives de l'oxygène, essentielles pour les réactions catalytiques, tandis que la réduction du calcium pourrait résulter d'une substitution par le nickel, modifiant les propriétés structurales et électroniques du catalyseur. La diminution de la teneur en zinc pourrait indiquer la formation de composés ternaires impliquant le zinc, le calcium et le nickel, ce qui pourrait influencer directement l'activité catalytique. L'incorporation réussie du nickel est soutenue par l'augmentation de la teneur en nickel, qui devrait améliorer la performance catalytique, soulignant l'importance d'optimiser la composition élémentaire pour une efficacité catalytique accrue.



**Figure III.6:** Analyse MEB des échantillons S1, S2, S3 et S4



**Figure III.7 :** Analyse EDS des catalyseurs S1, S2, S3 et S4

### 3.3. Analyse par FTIR

La figure III.8 présente les spectres infrarouges (IR) des échantillons de catalyseurs S1, S2, S3 et S4, révélant des différences notables dans les bandes d'absorption qui indiquent des variations dans les composants et leurs interactions au sein des trois oxydes. Le pic à  $3600\text{ cm}^{-1}$ , observé dans tous les catalyseurs, est probablement associé à la vibration caractéristique des groupes hydroxyles (-OH) à la surface, ce qui pourrait être lié à l'absorption d'eau ou à des réactions de surface, influençant potentiellement l'activité catalytique. De plus, l'émergence d'un pic entre  $2500$  et  $2600\text{ cm}^{-1}$  après l'ajout de 10 % de NiO suggère la formation de nouveaux liens métal-oxygène (M-O), indiquant des interactions renforcées qui pourraient améliorer la performance du catalyseur. Le pic intense entre  $1400$  et  $1500\text{ cm}^{-1}$  dans tous les échantillons est généralement associé aux vibrations de flexion des groupes carbonyles (C=O) provenant des groupes fonctionnels de surface adsorbés, et peut également provenir de groupes carboxyles (COO-), suggérant la présence d'interactions de surface avec les oxydes CaO-ZnO-NiO. Enfin, le fort pic à  $800\text{ cm}^{-1}$  dans le dernier catalyseur (S4) indique des vibrations spécifiques liées aux interactions entre l'oxyde de calcium (CaO), l'oxyde de zinc (ZnO) et l'oxyde de nickel (NiO), qui peuvent résulter de liaisons chimiques ou de modifications dans la structure cristalline, améliorant ainsi les propriétés du catalyseur [15].

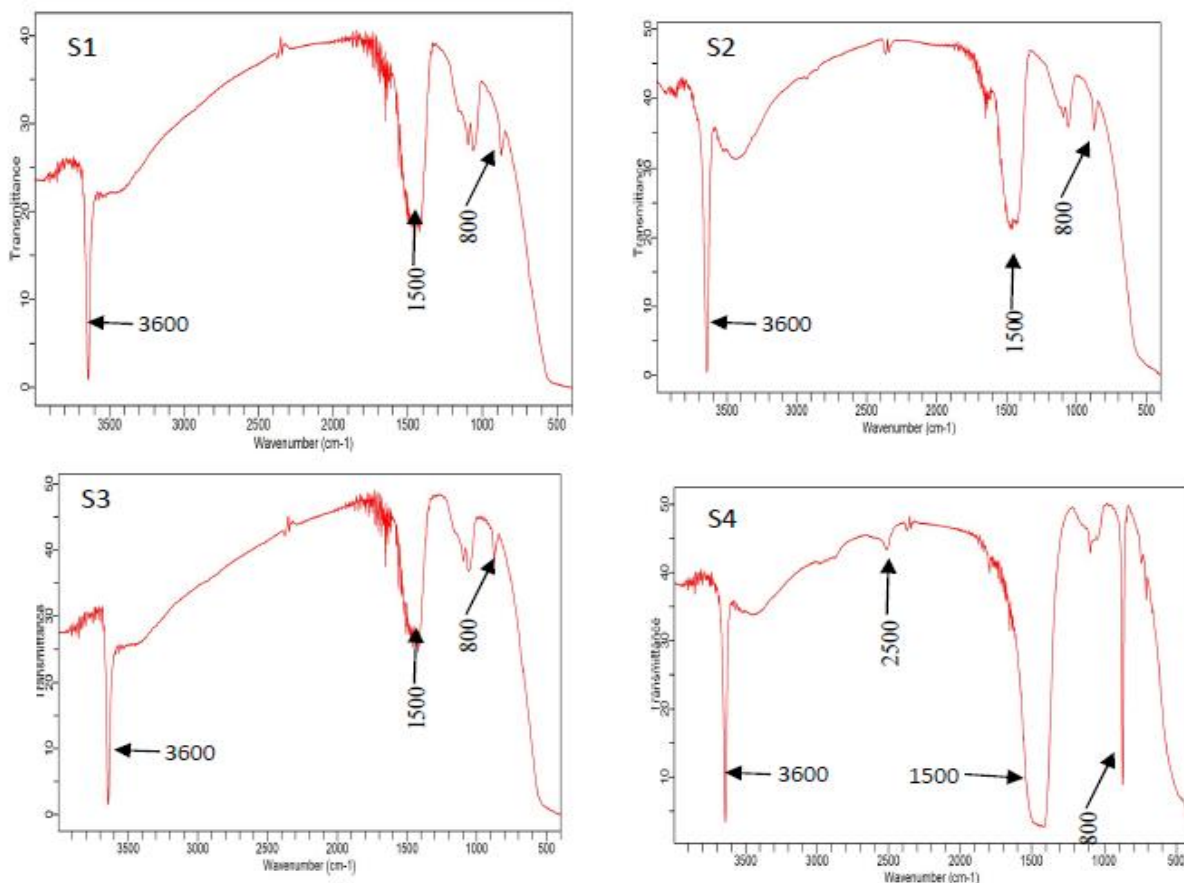


Figure III.8 : Spectres infrarouges des échantillons S1, S2, S3 et S4

### III.3.4. Analyse de mesure de surface spécifique BET

Le tableau III.3 présente les mesures de surface spécifique et de volume poreux du CaO pur et du catalyseur CaO synthétisé dopé à 10 % de ZnO et (6%, 8 % et 10%) de NiO, déterminées par la méthode d'adsorption/désorption multipoint de N<sub>2</sub> de Brunauer-Emmett-Teller (BET). La surface du catalyseur CaO/ZnO10% peut être augmentée de manière significative en chargeant de l'oxyde NiO sur la surface du catalyseur. On peut voir que 8 % en poids de CaO/ZnO10% à la surface spécifique la plus élevée (27.56 m<sup>2</sup>/g), et le volume de pores total le plus élevé (0.065 cm<sup>3</sup>/g) parmi les autres catalyseurs. La charge de NiO augmente le volume total des pores, améliorant ainsi la surface et augmentant le nombre de sites actifs basiques. Cependant, lorsque la charge de NiO est augmentée à 10 % en poids, la surface du catalyseur diminue à 11,51 m<sup>2</sup>/g. Cette diminution de la surface est due au fait que les sites actifs du catalyseur sont recouverts par le dopant NiO à des niveaux de charge en NiO plus élevés. Cependant, l'ajout de NiO peut augmenter la basicité du catalyseur, ce qui est nécessaire dans le processus de transestérification. L'augmentation significative du rendement en FAME (biodiesel) peut donc être attribuée à l'amélioration de la basicité et de la surface spécifique du catalyseur grâce au rôle du dopage au NiO. On retrouve selon le tableau III. 2 la taille des pores des particules dans tous les catalyseurs ne dépasse pas environ 2 nm. Donc nous pouvons dire que les catalyseurs préparés sont de type micropores, (selon la classification IUPAC sur les pores) [4,16].

**Tableau III.3 :** Propriétés texturales du catalyseur CaO(pur) et les catalyseurs dopés par ZnO et NiO

| Catalyst          | Surface Area (m <sup>2</sup> /g) | Pore Volume (cm <sup>3</sup> /g) | Pore Diameter (nm) | S <sub>bet</sub> (m <sup>2</sup> /g) |
|-------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------|--------------------------------------|
| CaO               | 8.16007                          | 0.018036                         | 1.88302            | 4.03196                              |
| CaO/ZnO10%        | 14.0987                          | 0.0388403                        | 1.6158             | 5.24728                              |
| CaO/ZnO10%/NiO6%  | 23.8189                          | 0.0514771                        | 1.50861            | 6.63916                              |
| CaO/ZnO10%/NiO8%  | 27.5644                          | 0.0651335                        | 1.86996            | 10.1228                              |
| CaO/ZnO10%/NiO10% | 11.5183                          | 0.0349843                        | 1.50075            | 4.13294                              |

### III.4.Caractéristion d’huile de friture de soja

#### III.4.1. Propriété physico-chimiques

Le tableau III .4 présente les principales propriétés physico-chimiques de l'huile de friture de soja, y compris la viscosité cinématique, la densité, indice d’acide, le point de trouble et le point d’écoulement, qui ont été mesurées après filtration et déshydratation.

**Tableau III .4** : Principales caractéristiques physico-chimiques de l'huile de friture de soja.

| <b>Propriétés physico-chimiques</b> | <b>Viscosité<br/>(40 °C)</b> | <b>Densité<br/>( 15°C)</b> | <b>Indice<br/>d’acide<br/>(mg<br/>KOH/g)</b> | <b>Point de<br/>trouble<br/>(°C)</b> | <b>point<br/>d'écoulement<br/>(°C)</b> |
|-------------------------------------|------------------------------|----------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------|
| <b>huile de friture de soja</b>     | 32.67                        | 0.95                       | 1.12                                         | -6                                   | -20                                    |

#### III.4.2. Acides gras de l’huile de friture de soja

**Tableau III.5** : Composition en acides gras de l'huile de friture de soja

| <b>Type d'acide gras</b> | <b>Nom systématique</b>                 | <b>Chaîne carbonée</b> | <b>%</b>     |
|--------------------------|-----------------------------------------|------------------------|--------------|
| <b>Acide linoléique</b>  | <b>Acide 9,12-octadécadiénoïque</b>     | <b>C18:2</b>           | <b>44,08</b> |
| <b>Acide linolénique</b> | <b>Acide 9,12,15-octadécatriénoïque</b> | <b>C18:3</b>           | <b>0,87</b>  |
| <b>Acide oléique</b>     | <b>Acide 9-octadécénoïque</b>           | <b>C18:1</b>           | <b>28,15</b> |
| <b>Acide stéarique</b>   | <b>Acide octadécanoïque</b>             | <b>C18:0</b>           | <b>4,38</b>  |
| <b>Acide arachidique</b> | <b>Acide eicosanoïque</b>               | <b>C20:0</b>           | <b>1,11</b>  |
| <b>Acide palmitique</b>  | <b>Acide hexadécanoïque</b>             | <b>C16:0</b>           | <b>0,26</b>  |

### III.5.Caractéristion de Biodiesel obtenu

#### III.5.1. Propriété physico-chimiques

Le tableau III.6 montre les propriétés du biodiesel produit en utilisant différentes combinaisons de catalyseurs. Ces résultats indiquent de manière significative que le biodiesel produit avec le catalyseur S2 était le plus dense, avec une densité de 0,90 g.cm-3, tandis que

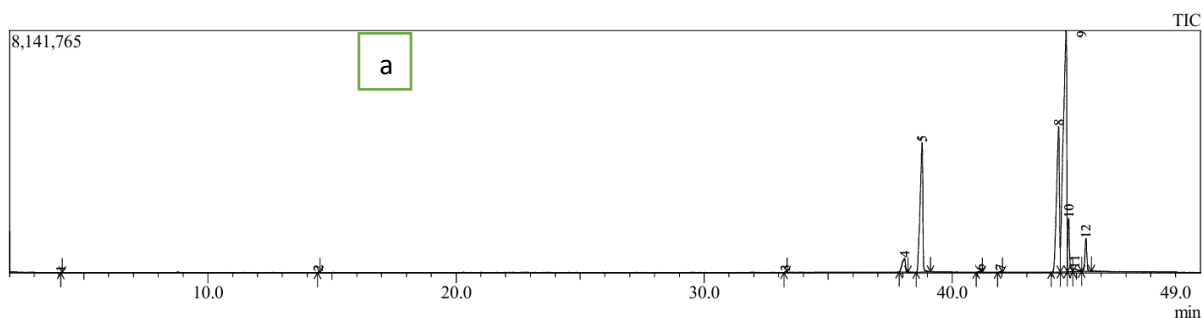
celui produit avec le catalyseur S1 a la densité la plus faible de 0,88 g.cm<sup>-3</sup>. De plus, le biodiesel produit avec le catalyseur S3 a la viscosité la plus faible, égale à 2,54 CST à 40°C, tandis que celui avec le catalyseur S1 a la plus grande valeur de viscosité, soit 4,63 CST. En ce qui concerne le nombre d'acide, il indique la quantité de composés acides présents dans le carburant. Des numéros d'acide plus bas sont souhaitables car ils indiquent une meilleure qualité de carburant. Pour toutes les combinaisons de catalyseurs, les résultats montrent des numéros d'acidité très faibles. Dans le cas du biodiesel produit avec le catalyseur S2, nous avons trouvé la valeur la plus basse de 0,05 mg KOH/g. Concernant les résultats obtenus pour le point d'éclair, la valeur la plus significative (80 °C) a été obtenue pour le biodiesel produit en utilisant le catalyseur S3. Pour point d'écoulement et point de trouble, les valeurs obtenues sont les mêmes pour toutes les combinaisons de catalyseurs. La production de biodiesel utilisant le catalyseur S3 permet d'atteindre un pourcentage total d'esters d'acides gras et un taux de production de biodiesel de 88,06 %. Dans l'ensemble, les résultats indiquent que le catalyseur S3 est le meilleur en termes de propriétés du biodiesel et de productivité

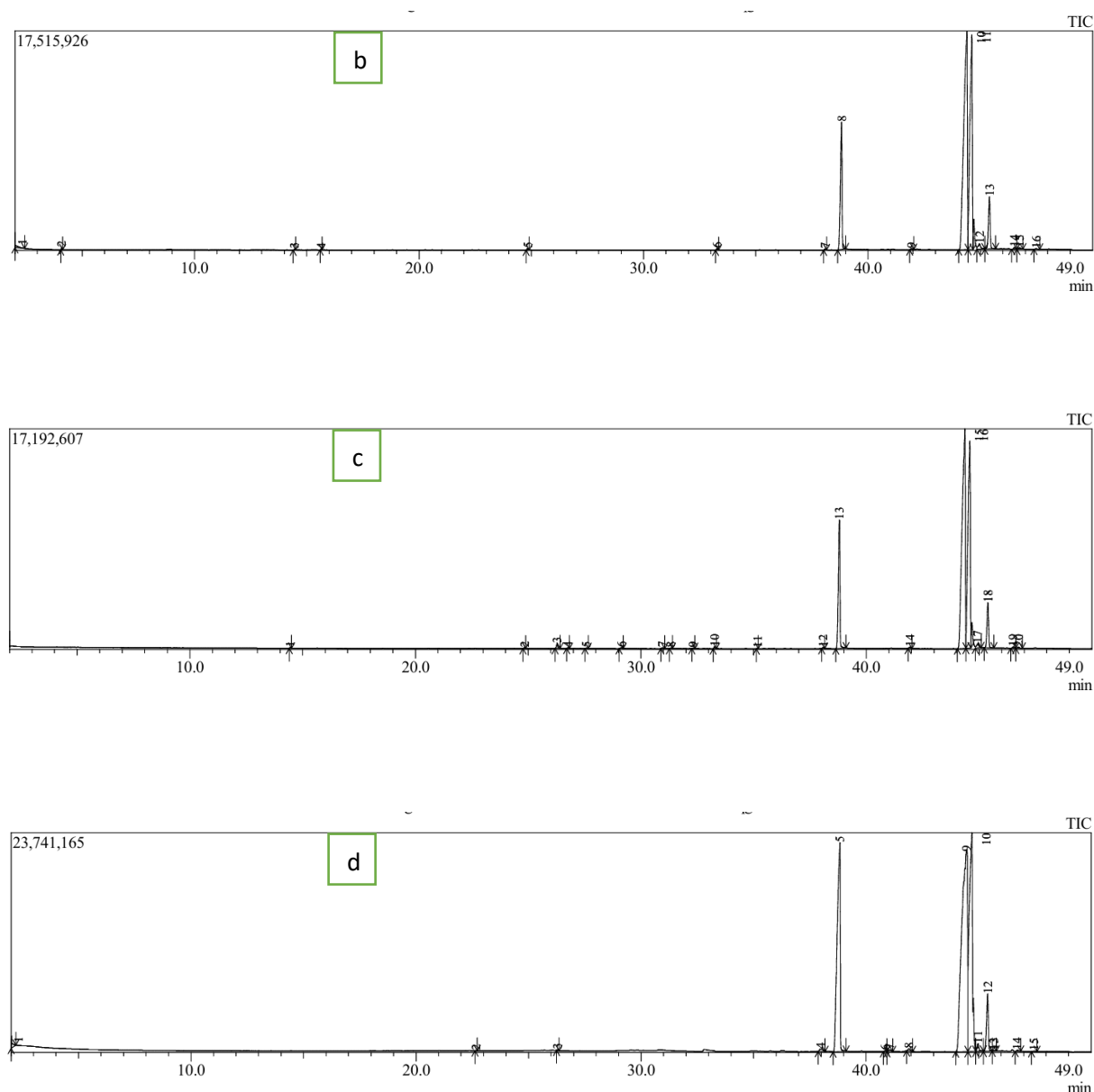
**Tableau III.6:** Propriétés du biodiesel produit pour différents catalyseurs préparé

| Propriétés du biodiesel                    | Méthodes    | ASTM D 6751 | Catalyseur utilisé |                           |                           |                          |
|--------------------------------------------|-------------|-------------|--------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|
|                                            |             |             | CaO,ZnO<br>10%     | CaO,ZnO<br>0%, NiO<br>06% | CaO,ZnO<br>0%, NiO<br>08% | CaO,ZnO<br>0%,<br>NiO10% |
| Densité (15 °C, g cm <sup>-3</sup> )       | ASTM D 5002 | 0.86 – 0.90 | 0.88               | 0.90                      | 0.89                      | 0.89                     |
| Viscosité cinématique (40 °C, CST)         | ASTM D 445  | 1.9 – 6.0   | 4.63               | 2.72                      | 4.6                       | 2.54                     |
| Indice d'acidité (mg KOH g <sup>-1</sup> ) | ASTM D 664  | 0.5         | 0.2                | 0.05                      | 0.07                      | 0.08                     |
| Point d'éclair (°C)                        | ASTM D 93   | 100–170     | 72                 | 68                        | 80                        | 78                       |
| Point d'écoulement (°C)                    | ASTM D 97   | -15 to 16   | -8                 | -10                       | -10                       | -10                      |
| Point de trouble (°C)                      | ASTM D 2500 | -3.0 to 12  | -2                 | -1                        | -1                        | -4                       |

### III.5.2. Analyse GC-MS du biodiesel obtenu en utilisant différents catalyseurs

L'analyse GC-MS présentée dans cette étude (Figure III.9) élucidé des principaux composants en acides gras présents dans le biodiesel dérivé de l'huile de soja de friture lors de l'utilisation de divers catalyseurs hétérogènes. (S1, S2, S3, and S4). Dans la Figure 9(a), le spectre GC-MS du biodiesel produit avec le catalyseur CaO/ZnO sans NiO (échantillon S1) révèle trois pics caractéristiques proéminents correspondant aux esters méthyliques d'acides gras. (FAME). Ces pics sont identifiés comme étant l'ester méthylique de l'acide 9-hexadécénoïque (C16:1), l'ester méthyle de l'acide 9,12-octadécadiénoïque (C18:2) et l'ester méthyle de l'acide 9-octadécénoïque (E)-(C18:1), sur la base de leurs temps de rétention et de leurs motifs de fragmentation. Les figures 9(b), 9(c) et 9(d) illustrent davantage les résultats de l'analyse GC-MS pour le biodiesel produit avec les autres catalyseurs (S2, S3 et S4), mettant en évidence la présence de composants d'acides gras supplémentaires significatifs, y compris l'acide myristique, l'acide linoléique, l'acide palmitique et l'acide linoléique. L'identification de ces FAME est cruciale, car ils influencent significativement les propriétés du biodiesel, telles que sa stabilité oxydative, sa viscosité et ses caractéristiques d'écoulement à froid. L'analyse du spectre GC-MS du biodiesel produit à partir d'huile de cuisson usagée et de méthanol en utilisant des catalyseurs CaO/ZnO/NiO aide non seulement à identifier les différents pics et leurs composés correspondants, mais souligne également l'influence de la composition du catalyseur sur le rendement et la qualité du biodiesel. La variation des profils d'acides gras parmi les différents échantillons de catalyseurs suggère que le choix du catalyseur a un impact significatif sur le processus de transestérification, pouvant conduire à un biodiesel avec des caractéristiques de performance améliorées. Dans l'ensemble, cette analyse fournit des informations précieuses sur la composition du biodiesel et les effets des catalyseurs hétérogènes sur sa production, ouvrant la voie à l'optimisation des formulations de biodiesel pour une meilleure qualité de carburant.





**Figure III.9 :** GC-MS du produit biodiesel utilisant différents catalyseurs : a) S1 ; b) S2, C) S3 et d) S4

Le Tableau III.7 montrent les résultats obtenus pour la synthèse de différents esters méthyliques d'acides gras dans des échantillons de biodiesel traités avec différents catalyseurs préparés. (S1, S2, S3 and S4). À partir du pourcentage de chaque ester méthylique d'acide gras (Y%) (formé en quantités considérables) dans les échantillons de biodiesel traités avec les combinaisons de catalyseurs respectives. On peut dire que pour le produit de biodiesel avec seulement le catalyseur S1, les principaux composants sont l'acide hexadécanoïque, ester méthylique (19,4 %), l'acide 9,12-octadécadiénoïque (Z, Z)-, ester méthylique (22,63 %), 9-

Octadecenoic acid, methyl ester, (E)- (46.46%) et l'acide 9-octadécénoïque (Z)-, ester méthylique (4,76 %), et la composition totale est d'environ 93,25 %. et lorsque l'on utilise les catalyseurs S2 et S3, la composition des esters méthyliques d'acides gras change, il est observé que le pourcentage de l'acide 9,12-octadécadiénoïque (Z, Z)-, ester méthylique augmente de manière significative, tandis que disparition de 9-Octadecenoic acid, methyl ester, (E) et diminution de l'acide hexadécanoïque, ester méthylique. Pour le catalyseur S4, la composition totale d'esters d'acides gras Méthylique est la plus élevée, atteignant environ 94,32 %, avec une part significative provenant de 9-Octadecenoic acid, methyl ester, (E) (43,18 %). Ces résultats suggèrent que la composition du catalyseur peut influencer la distribution des esters méthyliques d'acides gras. De plus, les rendements de biodiesel ont varié en fonction des compositions des catalyseurs, le rendement le plus élevé de 88,06 % ayant été observé avec le S3. Ces résultats soulignent le rôle crucial de la composition du catalyseur dans la formation des esters méthyliques d'acides gras et le rendement en biodiesel, affectant directement ses propriétés et sa qualité.

**Tableau III.7 :** Rendement du produit en biodiesel avec différents catalyseurs (S1, S2, S3 et S4)

|                                                    | <b>S1</b>    | <b>S2</b>    | <b>S3</b>    | <b>S4</b>    |
|----------------------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Acide hexadécanoïque, ester méthylique (%)         | 19.4         | 12.82        | 13.95        | 23.98        |
| Acide 9,12-octadécadiénoïque (Z,Z)-, méth (%)      | 22.63        | 47.69        | 46.45        | 0.03         |
| Acide 9-octadécénoïque, ester méthylique, (E)- (%) | 46.46        | 0            | 0            | 43.18        |
| Acide 9-octadécénoïque (Z)-, ester méthylique (%)  | 4.76         | 31.76        | 32.26        | 27.13        |
| <b>TOTAL (%)</b>                                   | 93.25        | 92.46        | 92.83        | 94.32        |
| <b>Rendement de Biodiesel (%)</b>                  | <b>78.32</b> | <b>86.40</b> | <b>88.06</b> | <b>86.79</b> |

### III.6. Analyse du modèle de méthodologie de surface de réponse (MSR)

Dans le tableau III.8, 27 expériences (séries) ont été conçues en utilisant la méthodologie de surface de réponse (RSM) via le plan de Box-Behnken (BBD) afin d'obtenir un modèle de régression multiple d'ordre supérieur, qui reliait les paramètres étudiés : le rapport méthanol/huile (A), le poids du catalyseur (B), la température de réaction (C) et le temps de

réaction (D), ainsi que leurs effets individuels et combinés sur le rendement de l'ester méthylique d'huile de friture de soja (HFS) (result).

**Tableau III.8:** Matrice expérimentale du modèle Box-Behnken.

| Exp | A  | B  | C  | D  | Rendement expérimental (%) | Rendement prévu (%) |
|-----|----|----|----|----|----------------------------|---------------------|
| 1   | -1 | 1  | 0  | 0  | 79,2                       | 81,49               |
| 2   | 0  | 0  | 0  | 0  | 98,39                      | 98,12               |
| 3   | 0  | 0  | 1  | -1 | 89,64                      | 90,92               |
| 4   | -1 | 0  | 0  | -1 | 91,3                       | 90,07               |
| 5   | 1  | 0  | 0  | -1 | 85,56                      | 85,95               |
| 6   | 0  | 1  | -1 | 0  | 84,9                       | 85,93               |
| 7   | 0  | 0  | -1 | 1  | 89,3                       | 88,45               |
| 8   | 0  | 0  | -1 | -1 | 92,5                       | 92,95               |
| 9   | 1  | 0  | 1  | 0  | 95,12                      | 95,48               |
| 10  | 0  | -1 | 0  | 1  | 89,5                       | 89,70               |
| 11  | 0  | 0  | 1  | 1  | 93,32                      | 93,29               |
| 12  | 0  | -1 | 1  | 0  | 90,78                      | 90,31               |
| 13  | 0  | 0  | 0  | 0  | 98,2                       | 98,12               |
| 14  | 0  | 1  | 0  | -1 | 89                         | 87,80               |
| 15  | -1 | -1 | 0  | 0  | 90                         | 89,82               |
| 16  | 1  | 0  | -1 | 0  | 84,2                       | 82,92               |
| 17  | 0  | -1 | 0  | -1 | 92,08                      | 92,39               |
| 18  | -1 | 0  | 0  | 1  | 83                         | 83,18               |
| 19  | -1 | 0  | -1 | 0  | 93,72                      | 92,37               |
| 20  | -1 | 0  | 1  | 0  | 82,34                      | 82,63               |
| 21  | 1  | -1 | 0  | 0  | 88,03                      | 86,16               |
| 22  | 0  | -1 | -1 | 0  | 91,53                      | 93,53               |
| 23  | 1  | 0  | 0  | 1  | 88,9                       | 90,70               |
| 24  | 1  | 1  | 0  | 0  | 87,94                      | 88,55               |
| 25  | 0  | 0  | 0  | 0  | 97,77                      | 98,12               |
| 26  | 0  | 1  | 1  | 0  | 93,4                       | 91,97               |
| 27  | 0  | 1  | 0  | 1  | 89,66                      | 88,35               |

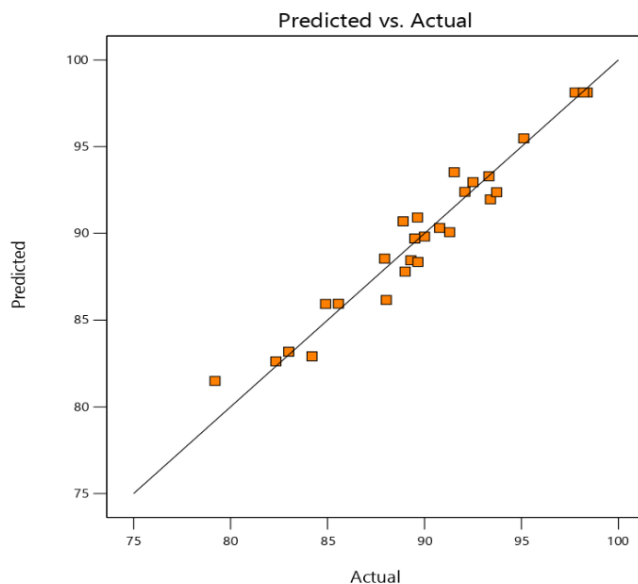
### III.6.1. Modèle du plan de Box-Behnken

Le modèle numérique a été présenté sous la forme codée d'une équation polynomiale de second degré, comme le montre l'équation (III.1):

$$\text{Rendement (\%)} = +98,12 + 0,8492A - 1,48B + 0,7042C + 0,5333D + 2,68AB + 5,57AC + 2,91AD + 2,31BC + 0,8100BD + 1,72CD - 6,85A^2 - 4,76B^2 - 2,92C^2 - 3,79D^2 \quad (\text{III.1})$$

Selon le graphique présenté dans la Figure III.10, il est évident que les performances prédites (%) du mélange (ester méthylique) fournies par la méthodologie de surface de réponse (MSR) sont très similaires aux valeurs expérimentales (actual). Cela confirme la fiabilité du

modèle développé pour établir une corrélation entre la variable de processus et le rendement de l'ester méthylique d'huile de friture de soja (EMHFS).



**Figure III.10** : Rendement en biodiesel prévu et réel selon l'étude ANOVA.

### III.6.2. Analyse de variance

L'analyse ANOVA a été réalisée afin de déterminer l'importance de tous les effets des variables et de valider le modèle utilisé pour optimiser le rendement du biodiesel.

Les résultats de l'ANOVA pour le modèle concernant la performance d'EMHFS sont présentés dans le Tableau III.9. La signification statistique de chaque facteur et interaction dans le modèle est indiquée par une valeur P inférieure à 0,05. De plus, la qualité de la régression est évaluée par les coefficients de régression linéaire ( $R^2$ ), qui atteint une valeur élevée de 0,9472, suggérant un bon ajustement entre les réponses observées et prédites. La valeur ajustée de  $R^2$  était remarquablement élevée, atteignant 0,8857, ce qui suggère que le modèle pourrait prédire le processus [17]. Dans le modèle, les termes B, AB, AC, AD et BC ont montré une importance significative. En revanche, les termes A, C, D, BD et CD n'étaient pas significatifs ou avaient un impact comparativement moindre sur la performance de EMHFS dans le processus de transestérification.

**Tableau III.9:** ANOVA pour le rendement EMHFS.

| Source           | Sum of Squares | Df | Mean Square | F-value | p-value  |             |
|------------------|----------------|----|-------------|---------|----------|-------------|
| <b>Model</b>     | 559,67         | 14 | 39,98       | 15,39   | < 0.0001 | Significant |
| A                | 8,65           | 1  | 8,65        | 3,33    | 0,0929   |             |
| B                | 26,46          | 1  | 26,46       | 10,19   | 0,0077   |             |
| C                | 5,95           | 1  | 5,95        | 2,29    | 0,1560   |             |
| D                | 3,41           | 1  | 3,41        | 1,31    | 0,2740   |             |
| AB               | 28,68          | 1  | 28,68       | 11,04   | 0,0061   |             |
| AC               | 124,32         | 1  | 124,32      | 47,87   | < 0.0001 |             |
| AD               | 33,87          | 1  | 33,87       | 13,04   | 0,0036   |             |
| BC               | 21,39          | 1  | 21,39       | 8,24    | 0,0141   |             |
| BD               | 2,62           | 1  | 2,62        | 1,01    | 0,3346   |             |
| CD               | 11,83          | 1  | 11,83       | 4,56    | 0,0541   |             |
| A <sup>2</sup>   | 250,34         | 1  | 250,34      | 96,39   | < 0.0001 |             |
| B <sup>2</sup>   | 120,97         | 1  | 120,97      | 46,57   | < 0.0001 |             |
| C <sup>2</sup>   | 45,51          | 1  | 45,51       | 17,52   | 0,0013   |             |
| D <sup>2</sup>   | 76,81          | 1  | 76,81       | 29,57   | 0,0002   |             |
| <b>Residual</b>  | 31,17          | 12 | 2,60        |         |          |             |
| Lack of Fit      | 30,97          | 10 | 3,10        | 30,69   | 0,0320   |             |
| Pure Error       | 0,2018         | 2  | 0,1009      |         |          |             |
| <b>Cor Total</b> | 590,84         | 26 |             |         |          |             |

### III.6.3.Interactions des paramètres de processus

Les graphiques de contour 2D et de surface 3D générés par l'outil Design Expert ont été utilisés pour analyser l'impact entre le rapport molaire méthanol/huile aux niveaux de 3:1, 7,5:1 et 12:1, la quantité de catalyseur aux niveaux de 1, 2 et 3 % en poids, le temps de réaction à 3,4 et 5 heures et la température à 50, 60 et 70 °C sur le rendement en EMHFS (%), comme le montre la Figure III.11. Ces graphiques servaient à définir les conditions permettant d'obtenir un rendement optimal en EMHFS. Pour chaque graphique de surface de réponse, nous identifions l'interaction entre deux facteurs tout en maintenant la valeur moyenne des autres facteurs constante.

### III.6.3.1.Effet du poids du catalyseur et du rapport méthanol à huile

La Figure III.11(a) montre un graphique de surface de l'interaction entre le rapport méthanol à huile (mol/mol) et le poids du catalyseur (w/w) sur le rendement de EMHFS (%). Selon les résultats, l'augmentation du rapport molaire méthanol-huile de 3:1 à 7,5:1 améliore l'efficacité de conversion du biodiesel [18]. Cependant, lorsque la valeur du rapport molaire dépasse 7,5:1, une baisse du rendement est attendue. Plusieurs éléments peuvent expliquer cette diminution de l'efficacité, tels qu'une dissolution excessive de glycérine dans le méthanol, ce qui entrave l'interaction entre le méthanol, le catalyseur et d'autres réactifs. De plus, l'accumulation de méthanol à la surface du catalyseur réduit la disponibilité des sites actifs, ce qui peut entraîner une diminution de l'efficacité du processus [19]. De même, augmenter la quantité de catalyseur de 1 % en poids à 2 % en poids améliore la production d'esters. Cependant, le rendement en biodiesel commence à diminuer lorsque la quantité de catalyseur dépasse 2 % en poids en raison de la résistance au transfert de masse. Il a été constaté que l'ajout de catalyseurs en excès de 2 % en poids entraîne une quantité significative d'eau pendant la réaction, ce qui conduit à la formation de savon. La formation de savon complique la séparation [20,21]. Dans cette corrélation entre le rapport molaire et le catalyseur, un rendement optimal de 98,39 % a été obtenu (avec : 2 % en poids de catalyseur et un rapport molaire de 7,5:1) tout en maintenant les autres variables constantes.

### III.6.3.2.Effet du poids du catalyseur et de la température de réaction (°C)

La Figure III.11(b) illustre l'effet de la température de réaction et de la quantité de catalyseur sur le rendement de la réaction de transestérification de l'huile de friture. Selon les résultats (Figure III.11 (b)), Il a été observé qu'avec une augmentation de la température jusqu'à 60°C, l'efficacité de conversion du biodiesel s'est améliorée. Cependant, au-delà de 60°C, une baisse d'efficacité a été constatée. On pense que l'augmentation de la température améliore l'interaction entre le méthanol, l'huile et le catalyseur, ce qui renforce l'efficacité catalytique et la performance globale. Néanmoins, une chaleur excessive peut provoquer la vaporisation du méthanol, diminuant ainsi son interaction avec l'huile et réduisant l'efficacité de la réaction. De plus, des températures supérieures à 60°C peuvent entraîner une diminution de l'efficacité de conversion du biodiesel en raison de la saponification des triglycérides avant le processus de transestérification, en raison de l'évaporation du méthanol [22-24]. À 60°C, le système a atteint le rendement optimal en biodiesel en utilisant une quantité de catalyseur de 2w%.

### III.6.3.3.Effet du poids du catalyseur et du temps de réaction (h)

Comme le montre la Figure III.11(c), le graphique de surface illustre la corrélation entre la quantité de catalyseur et le temps de réaction de la transestérification de l'huile de friture usagée sur le rendement de biodiesel ; une augmentation de la température de réaction a entraîné une hausse de la production de biodiesel, ce qui a conduit à une production maximale de 98,39 % après 4 heures. Après 5 heures, le taux de biodiesel est tombé à 89,50 %, probablement en raison du renversement de la réaction de transestérification, entraînant la formation de savon [22-25].

### III.6.3.4. Effet des paramètres opératoires rapport méthanol/huile, T°C, et temps

La corrélation entre le rapport molaire méthanol/huile, la température de réaction et le temps de réaction est montrée dans la Figure III.11(d) et (e). L'augmentation du rapport molaire méthanol-huile entraîne une augmentation significative du rendement en biodiesel. Stoechiométriquement, 3 moles d'esters et une mole de glycérol sont produites à partir d'une mole de triglycéride et de 3 moles de méthanol. Cependant, atteindre un rendement optimal en biodiesel est un défi en raison de la nature réversible de la réaction. Un excès de méthanol est nécessaire pour favoriser la formation d'esters méthyliques. Tout en optimisant le rapport molaire pour éviter l'accumulation de méthanol vers la fin de la réaction [21,26,27], à des températures dépassant le point d'ébullition du méthanol, la production de biodiesel diminue en raison de l'évaporation du méthanol [23]. Les variations de température et du temps de réaction peuvent avoir un impact négatif sur le rendement de la réaction, mais une performance optimale se produit généralement entre 50 et 60 °C et entre 3 et 4 heures [28].

Factor Coding: Actual

R1

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

79,2 98,39

X1 = A

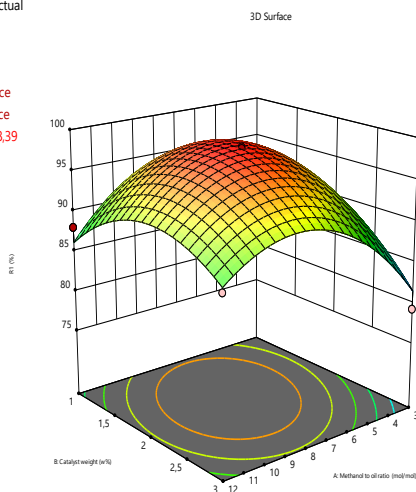
X2 = B

Actual Factors

C = 60

D = 4

a



Factor Coding: Actual

R1

● Design Points

79,2 98,39

X1 = A

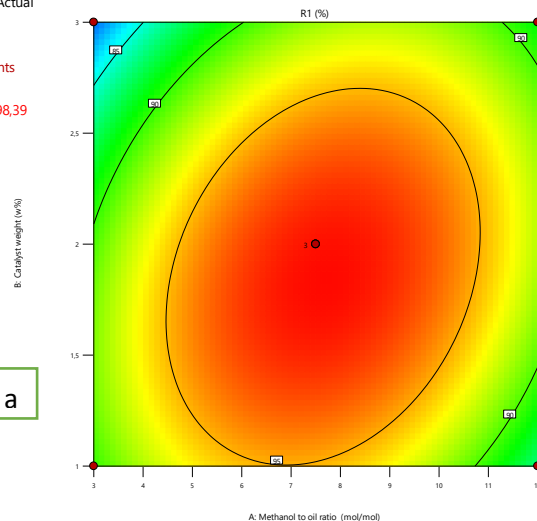
X2 = B

Actual Factors

C = 60

D = 4

a



Factor Coding: Actual

R1

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

79,2 98,39

X1 = B

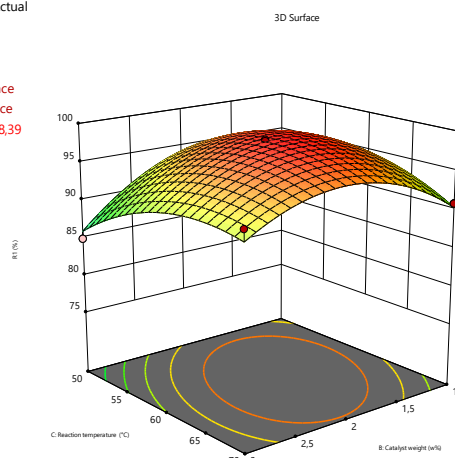
X2 = C

Actual Factors

A = 7,5

D = 4

b



Factor Coding: Actual

R1

● Design Points

79,2 98,39

X1 = B

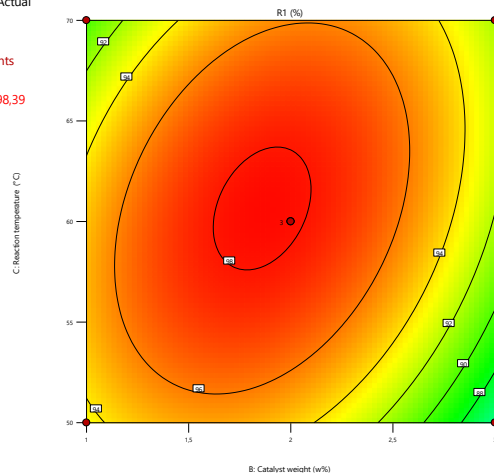
X2 = C

Actual Factors

A = 7,5

D = 4

b



Factor Coding: Actual

R1

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

79,2 98,39

X1 = B

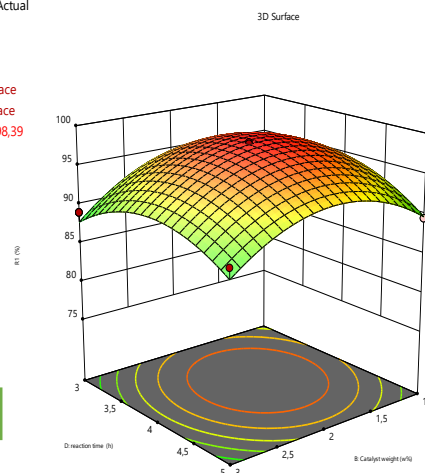
X2 = D

Actual Factors

A = 7,5

C = 60

c



Factor Coding: Actual

R1

● Design Points

79,2 98,39

X1 = B

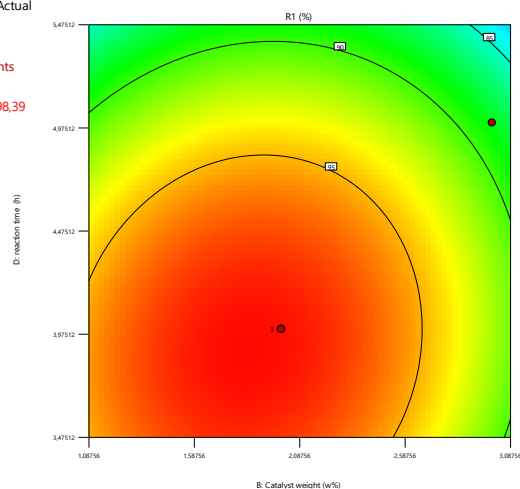
X2 = D

Actual Factors

A = 7,5

C = 60

c



Factor Coding: Actual

R1

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

79,2 98,39

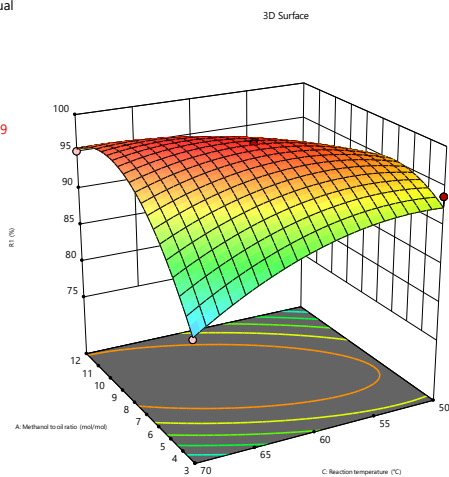
X1 = A

X2 = C

Actual Factors

B = 2

D = 4



d

Factor Coding: Actual

R1

● Design Points

79,2 98,39

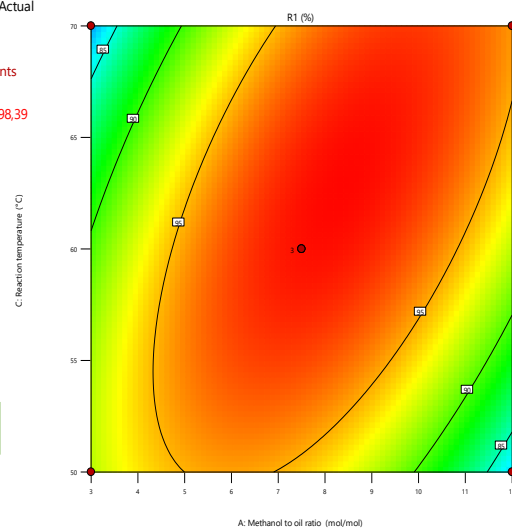
X1 = A

X2 = C

Actual Factors

B = 2

D = 4



d

Factor Coding: Actual

R1

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

79,2 98,39

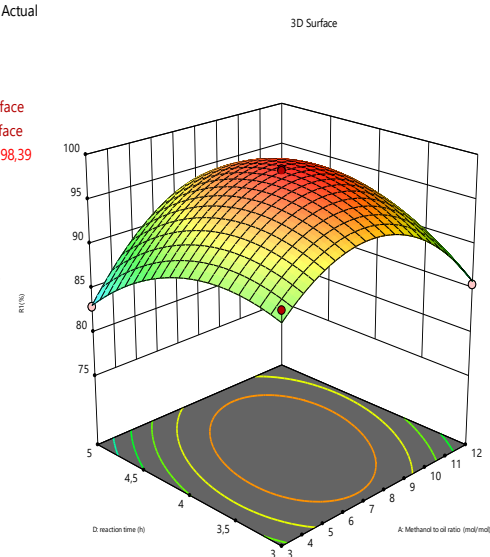
X1 = A

X2 = D

Actual Factors

B = 2

C = 60



e

Factor Coding: Actual

R1

● Design Points

79,2 98,39

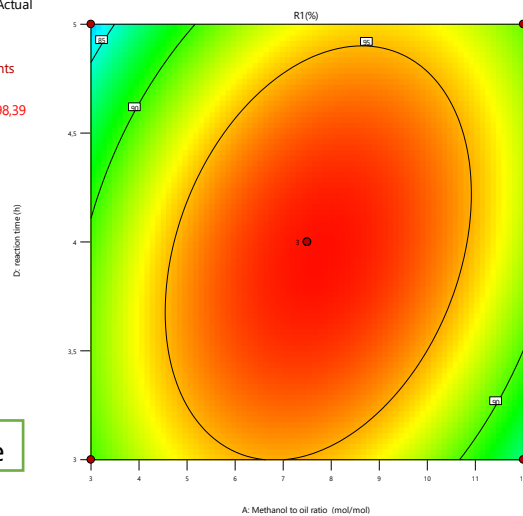
X1 = A

X2 = D

Actual Factors

B = 2

C = 60



e

**Figure III.11 :** Surface de réponse et courbes de niveau illustrant les effets sur la production de biodiesel à partir de l'huile de soja de friture

### III.6.4. Validation du modèle

Le processus de transestérification a été optimisée pour trouver le rendement le plus élevé possible d'EMHFS. Dans le tableau III.10, nous trouvons Les conditions optimales identifiées sont les suivantes : Rapport Méthanol-Huile : 8,18:1, temps de réaction de 4,18 heures, quantité de catalyseur de 1,95 % en poids et température de réaction de 62,5 °C ; dans ces conditions optimales, un rendement numérique de 98,31 % et un rendement expérimental de 96,30 % ont été obtenus. L'écart entre les résultats numériques et expérimentaux était faible (2,01 %), ce qui suggère un bon équilibre entre la prédiction numérique et l'expérimentation réelle.

**Tableau III. 10:** Conditions optimales et validation du modèle

| Facteurs de processus   | Unit    | Results |
|-------------------------|---------|---------|
| Rapport méthanol/huile  | mol/mol | 8.18:1  |
| Poids du catalyseur     | Wt%     | 1.95    |
| Température de réaction | °C      | 62.5    |
| Temps de réaction       | Hours   | 4.18    |
| Rendement prévu         | %       | 98.31   |
| Rendement expérimental  | %       | 96.30   |
| % d'erreur              | %       | 2.01    |

### III.6.5. Caractérisation du biodiesel (optimum)

#### III.6.5.1. Propriétés physiques du produit EMHFS

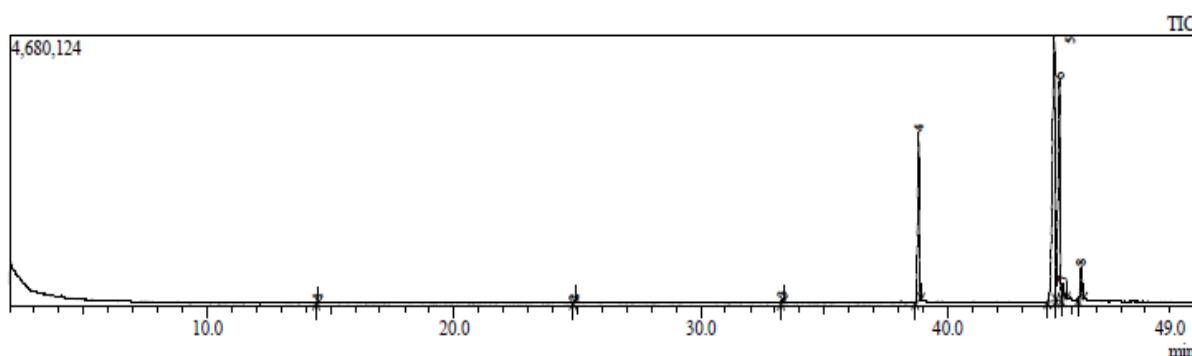
Les propriétés physico-chimiques des esters méthyliques d'acides gras (EMAG) produits sont présentées dans le tableau III.11. Il a été constaté que la densité, la viscosité, l'indice d'acide (mg KOH/g), le point de trouble et le point d'écoulement du biodiesel sont respectivement de 4,66 mm<sup>2</sup>/s, 0,89 kg/m<sup>3</sup>, 0,06 mg KOH/g, -3 °C et -14 °C. Les caractéristiques du biodiesel obtenu ont ensuite été comparées à celles du biodiesel (B100 ASTM D 6751) et du diesel. (ASTM D 975). Il est observé que les valeurs sont étroitement alignées, par conséquent, l'ester méthylique obtenu à partir de l'huile de soja répond aux normes de qualité internationales.

**Tableau III.11 :** Propriétés physico-chimiques d'EMHFS optimal (méthanol : huile = 8,18 : 1, temps de réaction 4,18 h, charge en catalyseur 1,95 %, température 62,5 °C).

| Propriétés physico-chimiques | EMHFS | Diesel ASTM D 975 | B100 ASTM D 6751 |
|------------------------------|-------|-------------------|------------------|
| Viscosité (40 °C)            | 4.66  | 1.3 to 4.1        | 1.4 to 6.0       |
| Densité( 15°C)               | 0.89  | 0.84              | ≤ 0.90           |
| L'indice d'acide (mg KOH/g)  | 0.06  | -                 | 0.50 max         |
| point de trouble (°C)        | -3    | _3 to 12          | _3 to 12         |
| Point d'écoulement (°C)      | -14   | _ -35 to 15       | _ -15 to 16      |

### III.6.5.2. Analyse GC-MS

La caractérisation des esters méthyliques d'huile de friture de soja (EMHFS) obtenus par transestérification de l'huile de friture de soja (HFS) en utilisant le catalyseur CaO/ZnO 10%/NiO 8% a été réalisée à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (GC-MS) afin d'obtenir des chromatogrammes. Les chromatogrammes des composés identifiés sont présentés dans la Figure III. 12 et Le Tableau 9 présente la composition. Huit pics ont été observés au total sur le chromatogramme, avec trois pics majeurs correspondant aux esters méthyle d'acides gras (EMAG) : l'ester méthyle de l'acide hexadécanoïque (C16:0) ; l'ester méthyle de l'acide 9,12-octadécadiénoïque (Z,Z) (C18:2) ; et l'ester méthyle de l'acide 9-octadécénoïque (E) (C18:1), avec des temps de rétention de 38,787, 44,286 et 44,588 minutes respectivement. Les acides gras C16 à C18 offrent des avantages pour le stockage du biodiesel, tels qu'une faible viscosité, une grande stabilité oxydative et un bon démarrage du moteur [27].



**Figure III.12 :** Chromatogramme de l'analyse GC-MS du biodiesel préparé à partir de l'huile de friture de soja utilisant CaO/ZnO10%/NiO8% (HFS)

**Tableau III.12 :** Les esters méthyliques d'acides gras obtenus par analyse GC-MS utilisant CaO/ZnO10%/NiO8% d'huile de friture de soja (HFS).

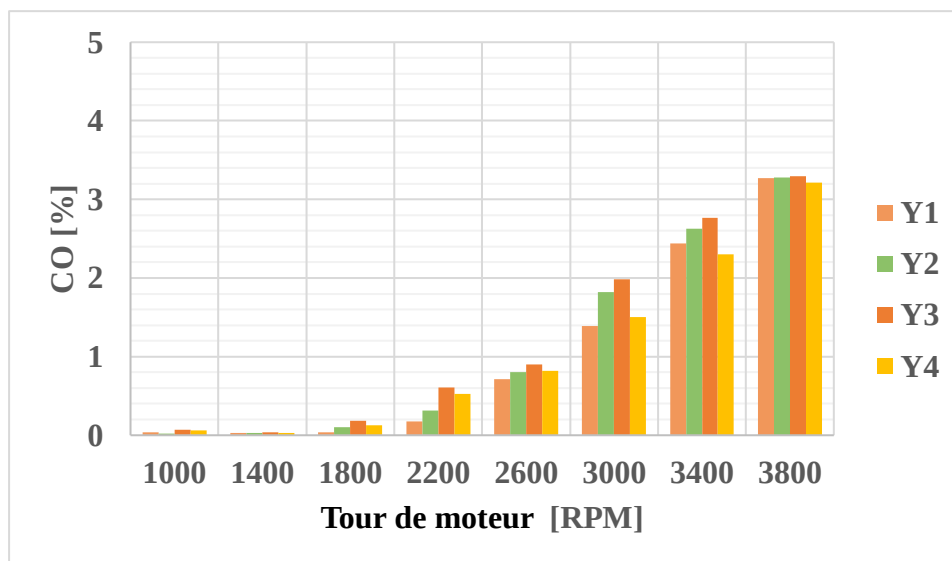
| No. | Temps de rétention (min) | Esters identifiés                              | Poids moléculaire | Formule moléculaire                            | % poids |
|-----|--------------------------|------------------------------------------------|-------------------|------------------------------------------------|---------|
| 1   | 14.469                   | Octanoic acid methyl ester                     | 158               | C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>  | 0.18    |
| 2   | 24.859                   | Nonanoic acid, 9-oxo-, methyl ester            | 186               | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> | 0.09    |
| 3   | 33.294                   | Myristic acid, methyl ester                    | 242               | C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> | 0.27    |
| 4   | 38.787                   | Hexadecanoic acid, methyl ester                | 270               | C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> | 17.93   |
| 5   | 44.286                   | 9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester | 294               | C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> | 44.51   |
| 6   | 44.588                   | 9-Octadecenoic acid, methyl ester, (E)-        | 296               | C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> | 30.85   |
| 7   | 44.665                   | 9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester         | 296               | C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> | 2.20    |
| 8   | 45.402                   | Methyl stearate                                | 298               | C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub> | 3.96    |

### III.7. Étude de l'influence des mélanges diesel-biodiesel sur les émissions des gaz d'échappements

Pour évaluer l'influence environnementale du biodiesel et de ses mélanges sur les émissions d'un moteur diesel, il a été procédé à une analyse des gaz d'échappement (monoxyde de carbone CO, dioxyde de carbone CO<sub>2</sub>, hydrocarbures non brûlés HC, oxydes d'azote NO<sub>x</sub> et les émissions de fumée ). À cette fin, un banc d'essai, constitué notamment d'un moteur diesel à 3 cylindres, a été employé pour tester divers mélanges binaires diesel-biodiesel en utilisant différents catalyseurs (Y2, Y3, Y4) , ainsi que le diesel classique (Y1). Les conclusions tirées de ces expériences sont exposées dans les sections subséquentes.

#### III.7.1. Emissions de CO

Le monoxyde de carbone est généré dans un moteur à allumage par compression lorsqu'il fonctionne avec un mélange riche en carburant, et que l'oxygène présent est en quantité insuffisante pour transformer tout le carbone en dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) [29]. La figure III.13 Indiqué les émissions de CO du diesel (Y1) et des mélanges diesel-biodiesel en utilisant différents catalyseurs de réaction de transestérification Y2 (CaO.ZnO10%.NiO10%), Y3 (CaO pur), Y4 ( NaOH). Les résultats suggèrent que les émissions de monoxyde de carbone restent faible pour tous les carburants et mélanges évalués à des niveaux de nombre de tour de moteur allant 2600 rpm. À l'inverse, dans des conditions de nombre de tour élevées, il y a une augmentation notable des émissions de monoxyde de carbone, l'Y2 puis l'Y3 présentant des émissions plus élevées que celles associées au carburant diesel. Dans la littérature [30], montrent que la réduction des émissions de CO des carburants mélangés par rapport au diesel ; est due à l'oxygène présent dans le biodiesel, ce qui améliore la combustion, au contraire Muhammed Niyas M et all , trouvé que les émissions de CO légèrement supérieures du biodiesel à base d'huile de tournesol sont dues à la présence d'acides gras à longue chaîne et à une viscosité plus élevée [31] .

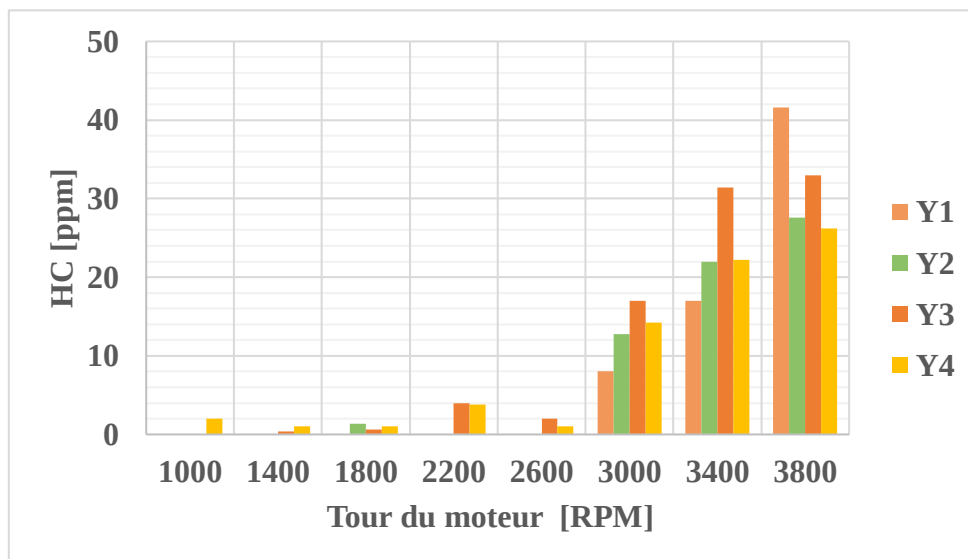


**Figure III.13:** Variations de CO en fonction de Tour du moteur.

### III.7.2. Emissions de HC

les émissions de HC du diesel (Y1) et des mélanges diesel-biodiesel en utilisant différent catalyseur de réaction de transestérification Y2 (CaO.ZnO10%.NiO10%), Y3 (CaO pur), Y4 ( NaOH). sont indiquées dans la figure III.14

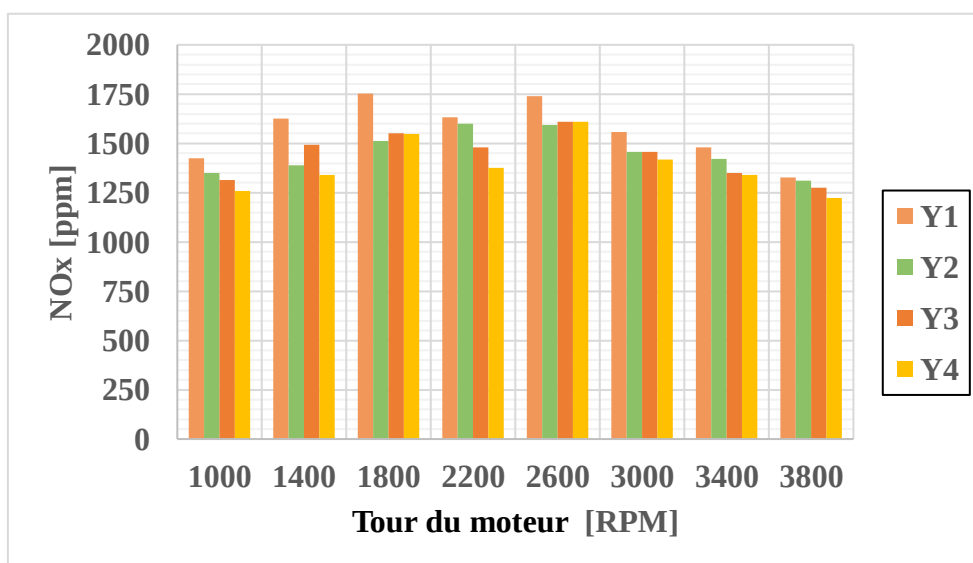
Dans les moteurs diesel, les émissions d'hydrocarbures imbrûlés sont principalement dues à une mauvaise combustion, En effet, le biodiesel à un effet significatif sur la réduction des émissions d'hydrocarbures. Cependant, ces émissions dépendent également de la conception du moteur et des taux d'injection [32,33]. d'après les résultats obtenus on remarque les émissions d'hydrocarbures plus élevées dans le mélange de Y3 sont observées à faible pression de carburant (à bas de Tour du moteur), puis diminuent avec l'augmentation de la pression de carburant ( dans le mélange Y4). Arun Teja Doppalapudi et all [34], justifier qu'à faible pression de carburant (à bas de Tour du moteur ), une faible quantité de carburant est injectée avec un important excès d'air dans la chambre. La formation insuffisante du mélange air-carburant dans la chambre entraîne une mauvaise répartition du carburant, ce qui réduit la température moyenne des gaz. Le mélange pauvre imbrûlé qui s'échappe par l'échappement entraîne des émissions d'hydrocarbures plus élevées à bas de Tour du moteur.



**Figure III. 14 :** Variations de HC en fonction de tour de moteur.

### III.7.3. Emissions de $\text{NO}_x$

La variation des émissions de  $\text{NO}_x$  en fonction du tour du moteur présenté dans la figure III.15



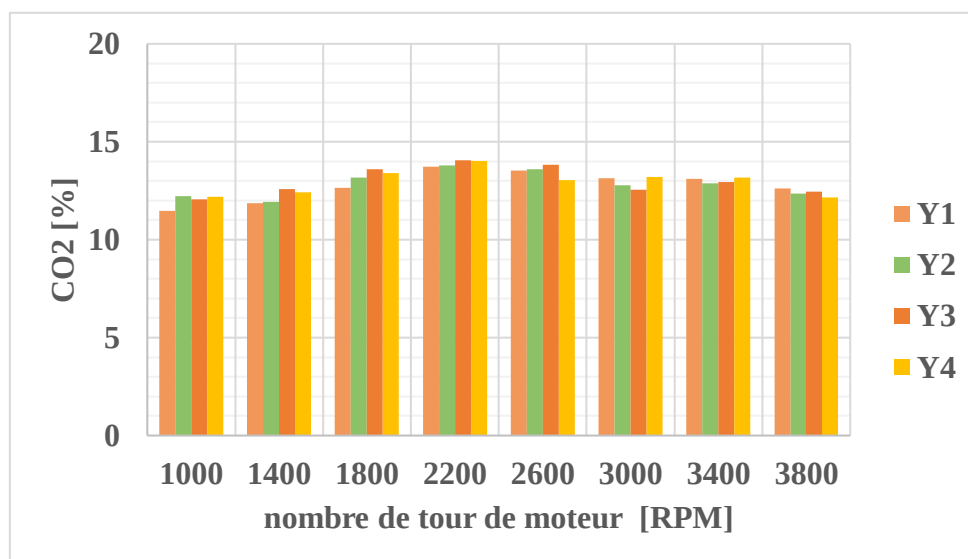
**Figure III. 15 :** Variations de  $\text{NO}_x$  en fonction de Tour de moteur.

D'après la figure III. 15 ont observé que la diminution des émissions de  $\text{NO}_x$  en fonction de tour de moteur .la plupart des recherches ont observé que l'utilisation des mélanges diesel-biodiesel dans les moteurs diesel entraîne des émissions de  $\text{NO}_x$  plus élevées [31,35], mais, les cas du biodiesel contient des composés insaturés, son effet sur les émissions de  $\text{NO}_x$  est plus important. Toutefois, lorsque la teneur en composés insaturés est élevée, les émissions de  $\text{NO}_x$  sont réduites. En général, l'augmentation ou la diminution des émissions d'échappement et des

paramètres de performance du moteur dépendent de la composition du biodiesel, des types de biodiesel et du diesel dans le mélange [36].

### III.7.4. Emissions de CO<sub>2</sub>

La variation des émissions de CO<sub>2</sub> en fonction de tour de moteur présenté dans la figure III.16

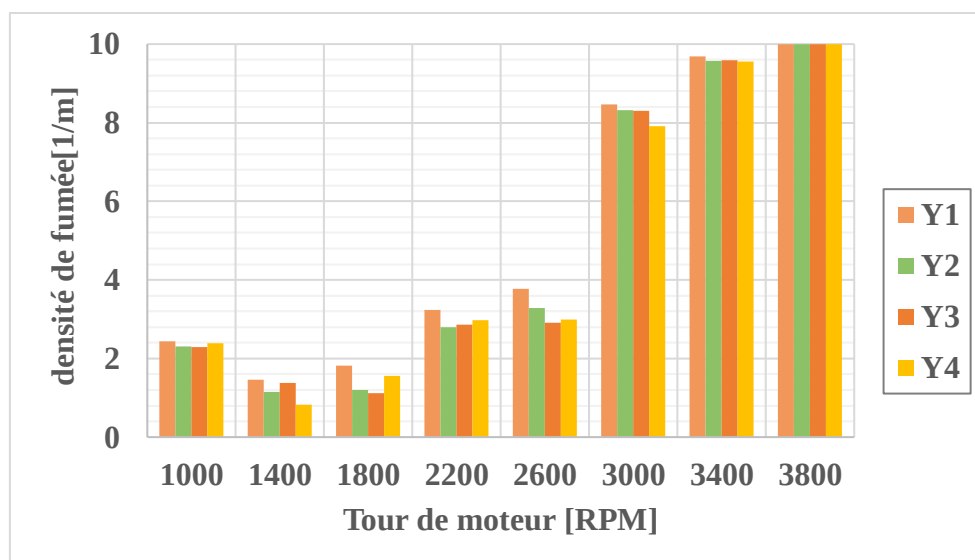


**Figure III.16 :** La variation de CO<sub>2</sub> en fonction de tour de moteur

Le CO<sub>2</sub> est un sous-produit de la combustion des moteurs diesel, où le carbone du carburant interagit avec l'oxygène de l'air pour produire du CO<sub>2</sub> [37]. La figure III. 16 montre que les niveaux de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) des mélanges (Y2, Y3, Y4) à faible de tour de moteur sont légèrement supérieurs à ceux du diesel (Y1), mais quand de tour de moteur à 3800 rpm on observe une diminution des émissions de CO<sub>2</sub> dans les mélanges à ceux du diesel (Y1). L'augmentation des émissions de CO<sub>2</sub> peut être attribuée à la présence de composés à nombre de carbone plus élevé dans le carburant mélangé que dans le diesel [38]. Une réduction des émissions de CO implique aussi une hausse des émissions de CO<sub>2</sub> [39].

### III.7.5. Émissions densité de fumée

La variation des émissions densité de fumée en fonction de tour de moteur présenté dans la figure III.17



**Figure III. 17 :** La variation des émissions densité de fumée en fonction de tour de moteur

L'opacité des fumées, indicateur du niveau d'émissions de particules, varie en fonction de la composition du carburant et de tour de moteur [38]. D'après la figure III. 17 on remarque qu'une diminution dans de émission de fumé des mélanges (Y2.Y3.Y4) à ceux du diesel (Y1). De nombreux chercheurs ont démontré que la réduction des émissions de fumée est obtenue en augmentant les proportions de biodiesel en association avec le diesel, augmentant ainsi la teneur en oxygène du mélange et améliorant l'efficacité de combustion [40].

### Conclusion

Dans ce chapitre ont été présentés les résultats de valorisation de déchets de coquille de d'œuf en oxyde de calcium, et dopé avec deux autres oxydes ( $\text{ZnO.NiO}$ ) pour préparer un catalyseur hétérogène ; ce catalyseur utilisé dans le processus de transestérification des huiles de friture pour la production de biodiesel.

Tout d'abord, une procédure d'optimisation utilisant un design Box-Benken (BBD) a été mise en œuvre pour déterminer les conditions optimales relatives au rapport molaire de l'huile, à la température de réaction, au poids du catalyseur et à la durée de réaction requises pour que la réponse analysée (rendement) atteigne les objectifs visés, notamment la conversion complète de l'huile usagée en biodiesel, une consommation d'énergie minimale et une production écologiquement durable. Le plan du BBD a permis d'atteindre les objectifs fixés tout en optimisant à la fois la performance et la qualité du biodiesel fabriqué.

Pour évaluer la qualité optimale obtenue, une évaluation complète des différentes caractéristiques du biodiesel a été réalisée, les résultats indiquant, en général, la conformité aux normes internationales ASTM pour la plupart des caractéristiques mesurées. Des analyses par chromatographie GC-MS d'échantillons de biodiesel ont été effectuées pour identifier les esters méthyliques, et les résultats ont montré un alignement considérable avec les données de la littérature existante.

Ce chapitre se termine par des évaluations des performances des moteurs effectuées sur un banc d'essai de carburant, en comparant le diesel (Y1) et les mélanges de biodiesel Y2, Y3 et Y4, afin d'étudier l'impact de différentes proportions de biodiesel dans le carburant sur la qualité des gaz d'échappement ; Les expériences menées montrent que le recours au biodiesel en tant que carburant de substitution pour les moteurs diesel diminue certaines émissions à des charges spécifiques du moteur.

### *Références*

- [1] Nath, D., Jangid, K., Susaniya, A., Kumar, R., & Vaish, R. (2021). Eggshell derived CaO-Portland cement antibacterial composites. *Composites Part C: Open Access*, 5, 100123.
- [2] Nadeem, F., Bhatti, I. A., Ashar, A., Yousaf, M., Iqbal, M., Mohsin, M., ... & Alwadai, N. (2021). Eco-benign biodiesel production from waste cooking oil using eggshell derived MM-CaO catalyst and condition optimization using RSM approach. *Arabian Journal of Chemistry*, 14(8), 103263.
- [3] Khatibi, M., Khorasheh, F., & Larimi, A. (2021). Biodiesel production via transesterification of canola oil in the presence of Na–K doped CaO derived from calcined eggshell. *Renewable Energy*, 163, 1626-1636.
- [4] Sulaiman, N. F., Ramly, N. I., Abd Mubin, M. H., & Lee, S. L. (2021). Transition metal oxide (NiO, CuO, ZnO)-doped calcium oxide catalysts derived from eggshells for the transesterification of refined waste cooking oil. *RSC advances*, 11(35), 21781-21795.
- [5] Attari, A., Abbaszadeh-Mayvan, A., & Taghizadeh-Alisaraei, A. (2022). Process optimization of ultrasonic-assisted biodiesel production from waste cooking oil using waste chicken eggshell-derived CaO as a green heterogeneous catalyst. *Biomass and Bioenergy*, 158, 106357.
- [6] Hamouda, M. A., Sweidan, H., Maraqa, M. A., & El-Hassan, H. (2020). Mechanistic study of Pb<sup>2+</sup> removal from aqueous solutions using eggshells. *Water*, 12(9), 2517.
- [7] Jitjamnong, J. (2018). Effect of barium loading on CaO derived from waste egg shell heterogeneous catalyst for canola oil biodiesel. In *MATEC Web of Conferences* (Vol. 192, p. 03006). EDP Sciences.
- [8] Demir, D., Ceylan, S., Öfkeli, F., Şen, D., & Karagülle, N. B. (2017). Eggshell derived nanohydroxyapatite reinforced chitosan cryogel biocomposites for tissue engineering applications. *Journal of the Turkish Chemical Society Section B: Chemical Engineering*, 1(Sp. is. 1), 77-88.
- [9] Bharathiraja, B., Sutha, M., Sowndarya, K., Chandran, M., Yuvaraj, D., & Praveen Kumar, R. (2018). Calcium oxide nanoparticles as an effective filtration aid for purification of vehicle gas exhaust. *Advances in Internal Combustion Engine Research*, 181-192.

- [10] Awogbemi, O., Inambao, F., & Onuh, E. I. (2020). Modification and characterization of chicken eggshell for possible catalytic applications. *Heliyon*, 6(10).
- [11] Usman, A. G. B. (2021). Optimization and Evaluation of Biodiesel Quality Produced from Cattle Fat Using  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  as Catalyst. *Moroccan Journal of Chemistry*, 9(1), J-Chem.
- [12] Bezerra, R. D. C. F., Mota, G., Vidal, R. M. B., Carmo, J. V. D., Saraiva, G. D., Campos, A., ... & Rodríguez-Castellón, E. (2022). Effect of basic promoters on porous supported alumina catalysts for acetins production. *Catalysts*, 12(12), 1616.
- [13] Daoura, O., Boutros, M., & Launay, F. (2021). Ni-silica-based catalysts for  $\text{CH}_4$  reforming by  $\text{CO}_2$  with enhanced stability: recent designs and the impacts of Ni confinement, promoters, and core-shell structures. *Journal of Energy and Power Technology*, 3(1).
- [14] Panigrahi, U. K., Das, P. K., Biswal, R., Sathe, V., Babu, P. D., Mitra, A., & Mallick, P. (2020). Zn doping induced enhancement of multifunctional properties in NiO nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 833, 155050.
- [15] Zakirov, T. R., & Khramchenkov, M. G. (2022). Effect of pore space heterogeneity on the adsorption dynamics in porous media at various convection-diffusion and reaction conditions: A lattice Boltzmann study. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 212, 110300.
- [16] Amal, R., Nadeem, R., Intisar, A., Rouf, H., Hussain, D., & Kousar, R. (2024). An insight into the catalytic properties and process optimization of Fe, Ni doped eggshell derived CaO for a green biodiesel synthesis from waste chicken fat. *Catalysis Communications*, 187, 106848.
- [17] Boulahbal, M., Malouki, M. A., Canle, M., Redouane-Salah, Z., Devanesan, S., AlSalhi, M. S., & Berkani, M. (2022). Removal of the industrial azo dye crystal violet using a natural clay: Characterization, kinetic modeling, and RSM optimization. *Chemosphere*, 306, 135516.
- [18] Aseibichin, C., Ulakpa, W. C., Omenogor, I., Doyah, E., Olaseinde, A. A., Anakpoha, O. C., ... & Karuppannan, S. (2024). Modeling and optimization of transesterification of *Jatropha* oil to fatty acid methyl ester: application of response surface methodology (CCD) and Taguchi orthogonal method. *RSC advances*, 14(17), 11784-11796.
- [19] Niju, S., Raj, F. R., Anushya, C., & Balajii, M. (2019). Optimization of acid catalyzed esterification and mixed metal oxide catalyzed transesterification for biodiesel production from *Moringa oleifera* oil. *Green Processing and Synthesis*, 8(1), 756-775.

- [20] Balamurugan, S., Seenivasan, D., Rai, R., & Agrawal, A. (2024). Optimization of biodiesel production process for mixed nonedible oil (processed dairy waste, mahua oil, and castor oil) using response surface methodology. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part E: Journal of Process Mechanical Engineering*, 238(2), 862-874.
- [21] Kumar, S., & Deswal, V. (2022). Optimization at low temperature transesterification biodiesel production from soybean oil methanolysis via response surface methodology. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 44(1), 2284-2293.
- [22] Ulakpa, W. C, Aseibichin, C, Chimezie, O. A., Olaseinde, A. A., Odeworitse, E, Onoriode, E, & Adaeze, I. M. (2024). Nano-CaO as a heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis by transesterification of Jatropha oil. *Journal of Trace Elements and Minerals*, 9, 100183.
- [23] Weldeslase, M. G., Benti, N. E., Desta, M. A., & Mekonnen, Y. S. (2023). Maximizing biodiesel production from waste cooking oil with lime-based zinc-doped CaO using response surface methodology. *Scientific Reports*, 13(1), 4430.
- [24] Gunisati, V. T., Singh, V. V., Kumar, S., Maitra, S., & Manjunatha, S. (2023). Synthesis of calcium oxide@magnesium oxide nanocatalyst for the transesterification of waste cooking oil (Version v1, published June 17, 2023)
- [25] Tefera, N. T., Nallamotheu, R. B., Alemayehu, G., & Kefale, Y. (2024). Optimization, characterization, and GC-MS analysis of CSOME produced using alkali catalyzed transesterification. *Energy Conversion and Management: X*, 22, 100549.
- [26] Mora, J. M. R., Lacson, C. F. Z., Choi, A. E. S., Chung, T. W., Retumban, J. D., Abarca, R. R. M., ... & de Luna, M. D. G. (2024). Biodiesel production from soybean oil via LiOH-pumice catalytic transesterification and BBD-RSM optimization. *Energy Reports*, 11, 4032-4043.
- [27] Gebremariam, S. N. (2023). Biodiesel as a transport fuel, advantages and disadvantages. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 17(5), 1445-1456.
- [28] Sanjurjo, C., Oulego, P., Bartolomé, M., Rodríguez, E., Gonzalez, R., & Battez, A. H. (2024). Biodiesel production from the microalgae *Nannochloropsis gaditana*: Optimization of the transesterification reaction and physicochemical characterization. *Biomass and Bioenergy*, 185, 107240.

- [29] Amini Niaki, S. R., Mahdavi, S., & Mouallem, J. (2018). Experimental and simulation investigation of effect of biodiesel-diesel blend on performance, combustion, and emission characteristics of a diesel engine. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 37(4), 1540-1550.
- [30] Coronado, C. R., de Carvalho Jr, J. A., Yoshioka, J. T., & Silveira, J. L. (2009). Determination of ecological efficiency in internal combustion engines: The use of biodiesel. *Applied Thermal Engineering*, 29(10), 1887-1892.
- [31] Niyas, M. M., & Shaija, A. (2022). Effect of repeated heating of coconut, sunflower, and palm oils on their fatty acid profiles, biodiesel properties and performance, combustion, and emission, characteristics of a diesel engine fueled with their biodiesel blends. *Fuel*, 328, 125242.
- [32] Paneerselvam, P., Panithasan, M. S., Venkatesan, G., & Malairajan, M. (2024). Optimization of common rail direct injection diesel engine performance with Melia dubia methyl ester peppermint oil blend using response surface methodology approach and investigation of hydrogen and hydroxy influence. *International Journal of Hydrogen Energy*, 50, 796-819.
- [33] Doppalapudi, A. T., Azad, A. K., & Khan, M. M. K. (2021). Combustion chamber modifications to improve diesel engine performance and reduce emissions: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 152, 111683.
- [34] Doppalapudi, A. T., Azad, A. K., & Khan, M. M. K. (2024). Experimental investigation on diesel engine performance, combustion, and emissions characteristics with Tucuma and Ungurahui biodiesel blends. *Fuel*, 371, 132161.
- [35] Vergel-Ortega, M., Valencia-Ochoa, G. U. I. L. L. E. R. M. O., & Duarte-Forero, J. (2021). Experimental study of emissions in single-cylinder diesel engine operating with diesel-biodiesel blends of palm oil-sunflower oil and ethanol. *Case Studies in Thermal Engineering*, 26, 101190.
- [36] Altarazi, Y. S., Yu, J., Gires, E., Ghafir, M. F. A., Lucas, J., & Yusaf, T. (2022). Effects of biofuel on engines performance and emission characteristics: A review. *Energy*, 238, 121910.

- [37] Kumar, A., Pali, H. S., & Kumar, M. (2024). Evaluation of waste plastic and waste cooking oil as a potential alternative fuel in diesel engine. *Next Energy*, 5, 100181.
- [38] Mangesh, V. L., Padmanabhan, S., Tamizhdurai, P., & Ramesh, A. (2020). Experimental investigation to identify the type of waste plastic pyrolysis oil suitable for conversion to diesel engine fuel. *Journal of Cleaner Production*, 246, 119066.
- [39] Kalargaris, I., Tian, G., & Gu, S. (2017). The utilisation of oils produced from plastic waste at different pyrolysis temperatures in a DI diesel engine. *Energy*, 131, 179-185.
- [40] Altıparmak, D., Keskin, A., Koca, A., & Gürü, M. (2007). Alternative fuel properties of tall oil fatty acid methyl ester–diesel fuel blends. *Bioresource technology*, 98(2), 241-246.

## ***Conclusion générale***

### Conclusion générale

Dans la production de biodiesel, la composition du catalyseur influence significativement la distribution des esters méthyliques d'acides gras (EMAG). Les catalyseurs hétérogènes sont les catalyseurs de biodiesel les plus étudiés.

Cette thèse examine la synthèse de nouvelles combinaisons des catalyseurs hétérogènes (CaO-ZnO dopé à 10 % pds avec NiO x pds %) pour la production de biodiesel à partir d'huile de friture de soja. Les résultats obtenus concluent que :

- ✚ Les résultats de DRX indiquent que l'augmentation de la teneur en oxyde de nickel influence significativement la formation de différentes phases dans le système catalytique, avec des compositions distinctes observées à différents niveaux de dopage. Notamment, la consommation complète des réactifs de base (oxyde de zinc et oxyde de calcium) confirme la réussite de la transformation de phase. Ces résultats soulignent le potentiel du dopage à l'oxyde de nickel pour améliorer les propriétés catalytiques pour la production de biodiesel.
- ✚ Les analyses MEB et EDS montrent que l'incorporation de NiO dans le catalyseur CaO-ZnO améliore sa granulométrie, sa porosité et sa composition élémentaire, améliorant ainsi ses propriétés structurales et catalytiques. L'intégration réussie du nickel dans le catalyseur CaO-ZnO à 10 % en poids souligne l'importance d'optimiser les niveaux de dopage NiO pour maximiser les performances catalytiques.
- ✚ Un pic prononcé apparaît à 800  $\text{cm}^{-1}$  pour le catalyseur dopé NiO à 10 % en poids. Cela confirme l'interaction entre les différents oxydes d'oxyde de calcium (CaO), d'oxyde de zinc (ZnO) et d'oxyde de nickel (NiO). Cette interaction pourrait être due à une liaison chimique ou à une modification de la structure cristalline.
- ✚ L'ajout de NiO a des effets significatifs sur la structure et la porosité du catalyseur CaO-ZnO à 10 % en poids, affectant directement la surface réactive, les propriétés d'adsorption et les phénomènes de transfert de masse.
- ✚ La synthèse d'esters méthyliques d'acides gras dans des échantillons de biodiesel traités avec différents catalyseurs (S1, S2, S3 et S4) démontre que la composition du catalyseur influence significativement la distribution des esters méthyliques d'acides gras et le rendement en biodiesel. Le catalyseur S4 a produit une composition de biodiesel dont les principaux composants sont l'ester méthylique de l'acide hexadécanoïque et l'ester méthylique 9-Octadécenoïque (E) , atteignant une composition totale d'environ 94.32%.

En revanche, le catalyseur S3 a produit le taux de production de biodiesel le plus élevé, soit 88,06 %, démontrant ses performances supérieures. De plus, le biodiesel produit avec le catalyseur S2 (CaO-ZnO/6 % en poids de NiO) présentait la densité la plus élevée, tandis que le catalyseur S3 (CaO-ZnO/8 % en poids de NiO) présentait la viscosité est 4.6 CST ( dans l'intervalle de ASTM D 6751) et le point d'éclair le plus élevé, suggérant une meilleure qualité du carburant. Globalement,

- ✚ les résultats montrent que le catalyseur S3 (CaO-ZnO/8 % en poids de NiO) maximise non seulement le rendement du biodiesel, mais améliore également ses propriétés, ce qui en fait le catalyseur le plus efficace parmi ceux testés.
- ✚ La combinaison de catalyseurs CaO-ZnO à 10 % en poids activés avec 8 % en poids de NiO est considérée comme le meilleur catalyseur pour la production de biodiesel, avec de bonnes propriétés et une productivité accrue.
- ✚ L'optimisation de la production de biodiesel synthétisé par transestérification d'huile de soja de friture à l'aide d'un catalyseur hétérogène CaO/ZnO 10 %/NiO 8 %. a été réalisé par la méthodologie de surface de réponse à l'aide de plan de Box-Behnken (BBD) et les conditions optimales obtenues sont comme suit: un rendement en biodiesel prévu de 98,31 % a été obtenu avec un rapport méthanol/huile de 8,18:1, une concentration en catalyseur de 1,95 % en poids, une température de réaction de 62,5 °C et un temps de réaction de 4,18 h. La validation de ces conditions optimales a permis d'obtenir un rendement réel de 96,31 %.
- ✚ Les esters méthyliques ont été analysés par GC-MS et leurs propriétés physico-chimiques ont été évaluées selon les normes ASTM D 975 et ASTM D 6751 pour le diesel. Les résultats obtenus démontrent que notre biodiesel produit répond aux normes internationales de qualité.
- ✚ Enfin, l'évaluation des performances des moteurs réalisée sur un banc d'essai de carburant, où le diesel (Y1) est aux mélanges de biodiesel Y2, Y3 et Y4, dans le but d'étudier les effets des différentes proportions de biodiesel sur la qualité des gaz d'échappement ; les résultats empiriques confirment que l'utilisation du biodiesel comme carburant alternatif pour les moteurs diesel atténue certaines émissions dans des conditions de nombre de tour du moteur