



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique



Université Mohamed Khider- Biskra
Faculté des Sciences et Technologies
Département chimie industrielle

THESE

Option : Génie des procédés des matériaux

Présentée Par

Laifaoui Sofia

Thème :

Etude de la Régénération des catalyseurs désactivés par les poisons de charge

Soutenu le : 14/01/2026

Devant le jury composé de :

Président : MERZOUGUI Abdelkrim	Pr	Université de Biskra
Examinatrice : TOUKAL Linda	Pr	Université de Setif
Examinatrice : ADAIKA Kalthoum	MCA	Université de Biskra
Rapporteur : SAKRI Adel	MCA	Université de Biskra
Co-rapporteur : BOUREMEL Cherifa	MCA	Université de Biskra

Remerciements

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude aux laboratoires du CRAPC de Ouargla, Laghouat et Béjaïa, ainsi qu'au CRAPC de Biskra, pour l'accueil, la mise à disposition des équipements et l'accompagnement technique ayant permis la réalisation des analyses expérimentales de ce travail de recherche.

*Je remercie sincèrement les membres du laboratoire MCA, et plus particulièrement le Professeur **Adel Sakri** et Madame **Chérifa Bourmel**, pour leur encadrement scientifique, leurs conseils avisés et leur disponibilité tout au long de cette thèse. Mes remerciements s'adressent également à **Monsieur Salah Eddine Hachani** pour son aide précieuse et son soutien technique.*

*Enfin, je remercie vivement mes collègues **Ahlem Ksouri** et **Lakhdar Smaili** pour leur aide, leur collaboration et leur soutien constant durant la réalisation de ce travail.*

Dédicace

*À mon époux, **Aboudjihad**,*

*pour ton soutien discret, ta patience et ta présence constante à mes
côtés.*

*À mes enfants, **Assil et Hafsia**,*

*vos sourires ont été ma lumière et ma force dans les moments les plus
intenses de ce parcours.*

*À ma mère **zineb** et mon père **otman** ,*

*pour vos prières, votre amour inconditionnel et vos sacrifices
silencieux.*

À mes frères et sœurs :

Hakim, Bachir, Lilia, Alim, Tahar, Islem et Karima,

*merci pour votre soutien, vos encouragements et votre affection,
qui m'ont portée jusqu'à ce jour.*

Résumé

Dans un contexte global de transition énergétique et de gestion des déchets, cette thèse s'inscrit dans la quête de méthodes catalytiques durables visant à produire du biodiesel à partir d'huile de cuisson recyclée. L'étude se concentre sur la conception, la mise en œuvre et la régénération d'un catalyseur hétérogène composé d'oxyde de calcium (CaO) dopé à l'oxyde de magnésium (MgO), fabriqué à partir de coquilles d'œufs de poule. L'objectif principal de cette étude est d'analyser le phénomène de désactivation du catalyseur causé par les poisons de charge contenus dans l'huile usagée, ainsi que de mettre au point une méthode de régénération efficace basée sur la recalcination. Les coquilles d'œuf ont subi un processus de nettoyage, de séchage, de broyage et de tamisage à différentes granulométries, avant d'être soumises à une calcination à des températures variées (850, 950 et 1100 °C) afin de produire du CaO actif. Le dopage avec une concentration de 2 % de MgO a été effectué en utilisant la méthode céramique. Par la suite, le catalyseur CaO/MgO a été utilisé dans le processus de transestérification de l'huile de cuisson usagée en présence d'éthanol afin de synthétiser du biodiesel. Les performances catalytiques ont été évaluées sur plusieurs cycles en examinant l'activité, la stabilité et la diminution de l'efficacité causée par la désactivation.

La réactivation du catalyseur inactif a été réalisée par recalcination à une température de 850°C, et son rendement a été évalué au moyen d'analyses structurales et morphologiques (diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage, adsorption d'azote BET, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier). Les résultats indiquent que la recalcination conduit à une restauration significative de l'activité catalytique, offrant ainsi la possibilité d'une utilisation prolongée des catalyseurs dérivés de déchets biosourcés. Cette recherche souligne l'intérêt des matériaux alternatifs dans la conception de catalyseurs durables, rentables et renouvelables pour la transformation des huiles usagées en biocarburants.

Mots clés :

Oxyde de calcium (CaO), Oxyde de magnésium (MgO), Biodiésel, Régénération, DRX, MEB, BET.

Abstract

As part of the global energy transition and waste valorization efforts, this thesis focuses on the development of sustainable catalytic processes for biodiesel production from used cooking oil. The study involves the synthesis, application, and regeneration of a heterogeneous catalyst based on calcium oxide (CaO), doped with magnesium oxide (MgO), derived from chicken eggshells. The main objective is to investigate catalyst deactivation due to feedstock impurities and to propose an efficient regeneration method through recalcination. The eggshells were cleaned, dried, ground, and sieved into different particle sizes, then calcined at various temperatures (850, 950, and 1100 °C) to obtain active CaO. Doping with 2% MgO was carried out using the ceramic method. The resulting CaO/MgO catalyst was then used in the transesterification of used cooking oil in an ethanol medium to produce biodiesel. The catalytic performance was evaluated over multiple cycles to assess activity, stability, and deactivation. The spent catalyst was regenerated by recalcination at 850 °C and characterized using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Brunauer–Emmett–Teller surface area analysis (BET), and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). The results demonstrate that recalcination effectively restores catalytic activity, enabling extended use of biomass-derived catalysts. This study highlights the potential of alternative, low-cost, and renewable materials for the development of environmentally friendly catalysts in biodiesel production processes.

Keywords:

Calcium oxide (CaO), Magnesium oxide (MgO), Biodiesel, Regeneration, XRD, SEM, BET.

الملخص

في إطار التوجّه العالمي نحو الطاقات المستدامة وتأمين النفايات، تهدف هذه الأطروحة إلى تطوير محفّز غير متجانس وفّعال لإنتاج وقود الديزل الحيوي انطلاقاً من زيت الطهي المستعمل. يركّز العمل على تحضير محفّز قاعدي قائم على والمستخلص من قشور بيض الدجاج باعتبارها مورداً ، (MgO) المدعّم بأكسيد المغنيسيوم (CaO) أكسيد الكالسيوم حيويًا متجددًا ومنخفض التكلفة.

تركّز الدراسة على تحليل آليات تعطيل المحفّز الناتجة عن الشوائب الموجودة في زيت الطهي المستعمل، واقتراح استراتيجية فعّالة لتجديد نشاطه عبر إعادة التكلّيس. شملت المنهجية تنظيف قشور البيض وتجفيفها وطحنها ونخلها إلى أحجام حبيبية محددة، ثم تكلّيسها عند درجات حرارة مختلفة (850، 950 و1100 °م) للحصول على أكسيد الكالسيوم. باستخدام الطريقة السيراميكية التقليدية MgO النشط. بعد ذلك، جرى تدعيم المحفّز بنسبة 2% من

تم تطبيق المحفّز في تفاعل التبادل الإستري لإنتاج الديزل الحيوي في وسط إيثانولي، مع تقييم أدائه عبر عدة دورات تشغيل متتالية لدراسة نشاطه التحفيزي، واستقراره، ومقاومته للتعطيل. ولغرض استرجاع النشاط التحفيزي، خضع المحفّز BET وFTIR وSEM وXRD المعطّل لعملية إعادة تكلّيس عند 850 °م، أعقبتها تحاليل متقدمة باستخدام تقنيات أظهرت النتائج أن إعادة التكلّيس تمكّن من استرجاع فعّال للنشاط التحفيزي، مما يعزّز إمكانية إعادة استخدام المحفّز بصورة مستدامة، ويؤكد جدوى توظيف مواد طبيعية مهمة في تطوير محفّزات صديقة للبيئة لإنتاج الوقود الحيوي

:الكلمات المفتاحية

BET، FTIR، SEM، XRD، تجديد المحفّز، MgO، CaO الديزل الحيوي، التحفيز غير المتجانس

Abréviations

BET : Isothermes d'adsorption-désorption

DRX : Diffraction des rayons X

MEB : Microscope électronique à balayage

EDX : Spectroscopie en dispersion d'énergie des rayons X

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

UV : Spectroscopie dans l'ultraviolet et le visible

CaO : Oxyde de Calcium

MgO : Oxyde de magnésium

Ca(OH)₂ : Hydroxyde de calcium

CaCO₃ : Carbonate de calcium

CO₂ : Dioxyde de carbone

AGL : Acide gras libre

π : Orbitale occupée liée à une double liaison

π^* : Orbitale vide correspondante, de plus haute énergie.

λ : la longueur d'onde du rayon.

n : L'ordre de diffraction.

θ_{hkl} : L'angle de Bragg.

d_{hkl} : L'espacement interplanaire

N₂ : l'azote

Sommaire

Introduction générale.....	1
Références bibliographiques.....	3

Chapitre I : Recherche bibliographique

I.1. Biodiesel	5
I.1.1. Méthodes de production traditionnelles.....	5
I.2.Catalyseurs alcalins	7
I.2.1 Propriétés et avantages des catalyseurs alcalins	7
I.3.Catalyseurs hétérogènes	8
I.3.1. Oxydes métalliques	8
I.3.1.1 Avantages des oxydes métalliques	8
I.3.1.2. Sources de CaO utilisées dans la production de biodiesel.....	9
I.3.2. La structure du CaO (Oxyde de calcium).....	10
I.3.2.1. Impact du dopage du CaO sur le rendement en biodiesel.....	11
I.3.2.2. L'impact du dopage du CaO avec le MgO	12
I.4.Poison de charge et ses effets sur les catalyseurs.....	14
I.4.1 Types de poisons de charge	14
I.4.2 Les principaux poisons incluent	15
I.5.Mécanismes de désactivation catalytique	15
I.7. Le rendement	16
I.6. Facteurs influençant le rendement de production du biodiesel.....	16
Conclusion.....	17
Références bibliographiques.....	18

Chapitre II : Techniques expérimentales élaboration et caractérisation du catalyseur CaO/MgO

II.1. .Le choix des produits	23
II.2. Élaboration du catalyseur CaO à partir de coquilles d'œufs.....	24

II.2.1. Préparation des échantillons	24
II.2.2. Calcination	24
II.2.3. Dopage du catalyseur CaO avec MgO.....	24
II.2.4. Application du catalyseur dans la réaction de transestérification.....	26
II.2.4.1 Procédure de récupération.....	28
II.2.5. Régénération du catalyseur CaO-MgO.....	29
II.3. Caractérisations structurales et morphologiques	30
II.3.1. La diffraction des rayons X (DRX).....	30
II.3.2. La microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie à dispersion en énergie (EDX)	31
II.3.3. L'analyse par le BET (Brunauer–Emmett–Teller).....	32
II.3.4. FTIR Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.....	32
II.3.5. L'analyse par L'UV-visible (ultravioletvisible).....	33
Conclusion.....	34
Références bibliographiques.....	35

Chapitre III : Les propriétés structurales et morphologiques du catalyseur CaO/MgO

III.1. Préparation du CaO à différentes températures de calcination	37
III.1.1. Caractérisation des poudres par la spectroscopie infrarouge FTIR.....	38
III.1.2. Analyse par diffraction des rayons X(DRX).....	39
III.1.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	41
III.2. Préparation et caractérisation du catalyseur CaO/MgO.....	42
III.2.1. Analyse FTIR du catalyseur CaO/MgO.....	43
III.2.2. Analyse DRX du catalyseur CaO/MgO.....	44
III.2.3. Analyse MEB du catalyseur CaO/MgO	46
III.2.4. Analyse par spectroscopie EDS.....	48
III.2.5. RésultatsBET.....	50
III.3. Résultats de la production de biodiesel	51
III.3.1 Spectres FTIR du biodiesel obtenu à partir des catalyseurs CaO/MgO de différentes tailles.....	52
Conclusion.....	54

Références bibliographiques.....	55
Chapitre IV Désactivation et régénération du catalyseur CaO/MgO	
IV.1. Évolution structurale du catalyseur CaO-MgO après plusieurs cycles	57
IV.1.1. Transestérification.....	57
IV.1.2. Analyse des spectres UV-Vis du biodiesel sur quatre cycles catalytiques.....	58
IV.1.3. Analyse morphologique du catalyseur CaO-MgO après la réaction de transestérification	
IV.1.4. par microscopie électronique à balayage (MEB).....	61
IV.1.5. Analyse EDS du catalyseur CaO/MgO après plusieurs cycles.....	62
IV.1.4. Analyse des spectres FTIR du catalyseur CaO/MgO.....	64
IV.2. Régénération du catalyseur.....	65
IV.2.1. Recalcinassions.....	66
IV.3. Évolution de la cristallinité du catalyseur CaO/MgO au cours des cycles de réaction et de régénération.....	66
IV.3.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	66
IV.3.2. Microscopie électronique à balayage MEB.....	68
Conclusion.....	69
Références bibliographiques.....	70
Conclusion générale	72

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 : structure du CaO oxyde de calcium.....	11
Figure I.2 : La dispersion du MgO dans le CaO après dopage.....	14
Figure I.3: schéma comparatif du dopage et de l'empoisonnement du catalyseur CaO par les impuretés de la réaction.....	16

Chapitre II

Figure II.1 : schéma explicatif du but de dopage	25
Figure II.2 : schéma explicatif de la désactivation du catalyseur CaO/MgO.....	29
Figure II.3 : La diffraction des rayons X (DRX).....	31
Figure II.4 : Microscopie électronique à balayage (EVO 15).....	32
Figure II.5 : FTIR Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.....	33
Figure II.6 : L'UV-visible (ultraviolet-visible).....	34

Chapitre III

Figure III.1 : Spectres FTIR des échantillons de coquilles d'œufs de différentes tailles, calcinés à différentes températures : (a) échantillon de coquille de 63 μm , (b) échantillon de coquille de 90 μm , (c) échantillon de coquille de 125 μm , et (d) échantillon de coquille de 250 μm	39
Figure III.2 : Diffraction des rayons X (DRX) de coquilles d'œufs de différentes tailles, calcinés à 1100 °C(a) échantillon de coquille de 63 μm , (b) échantillon de coquille de 90 μm , (c) échantillon de coquille de 125 μm , et (d) échantillon de coquille de 250 μm	40
Figure III.3 : Micrographies MEB du catalyseur CaO/MgO après régénération à différents grossissements ($\times 1\,000$, $\times 3\,000$ et $\times 10\,000$).....	42

Figure III.4 : Spectres FTIR comparatifs des catalyseurs CaO et CaO/MgO obtenus à partir de coquilles d'œufs de tailles granulométriques différentes (63, 90, 125 et 250 μm).....	44
Figure III .5 : DRX des catalyseurs CaO-MgO – tailles de 63, 90, 125 et 250 μm (calcination à 850 °C).....	46
Figure III.6 : Images MEB des catalyseurs CaO dopés au MgO préparés à partir de coquilles d'œufs calcinées à 850 °C avec quatre tailles de particules différentes : (a) 63 μm , (b) 90 μm , (c) 125 μm et (d) 250 μm	48
Figure III.7 : Spectres EDS des catalyseurs CaO dopés au MgO, préparés à partir de coquilles d'œufs calcinées à 850 °C avec des tailles de particules de (a) 63 μm , (b) 90 μm , (c) 125 μm et (d) 250 μm , montrant la présence des éléments Ca et Mg.....	49
Figure III.8: Isothermes d'adsorption-désorption d'azote et distribution de la taille des pores des catalyseurs CaO/MgO pour les tailles de particules (a) 63 μm , (b) 90 μm , (c) 125 μm et (d) 250 μm	51
Figure III.9 : Schéma de la réaction de transestérification de l'huile de cuisson usagée catalysée par CaO–MgO en présence d'éthanol.....	52
Figure III.10 : Spectres infrarouges (FTIR) des échantillons de biodiesel obtenus à partir de catalyseurs CaO-MgO de tailles différentes (a) 63 μm ; (b) 90 μm ; (c) 125 μm ; (d) 250 μm ...	53

Chapitre IV

Figure IV.1 : Évolution du rendement en biodiesel (%) au cours des quatre cycles.....	58
Figure IV.2 : Les spectres UV-Vis de la transestérification de l'huile de cuisson usagée, en présence du catalyseur CaO/MgO.....	59
Figure IV.3 : Évolution des diffractogrammes DRX du catalyseur CaO-MgO au cours des quatre cycles de transestérification successifs.....	61
Figure IV.4 : Évolution morphologique du catalyseur CaO-MgO après chaque cycle de transestérification observée par microscopie électronique à balayage (MEB).....	62
Figure IV.5 : Spectres EDS du catalyseur CaO/MgO après chaque cycle de transestérification.....	64.

Figure IV.6 : Spectres FTIR du catalyseur CaO/MgO avant et après les 4 cycles de transestérification.....	65
Figure IV.7 : Schéma de la régénération du catalyseur CaO/MgO utilisé par calcination à 850 °C.....	66
Figure IV.8: Diffraction des rayons X (DRX) du catalyseur CaO/MgO avant réaction, après désactivation et après régénération.....	67
Figure IV.9: Comparaison des microstructures du catalyseur CaO/MgO avant utilisation, après désactivation et après régénération.....	69

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Effet du dopage de CaO avec différents oxydes métalliques sur le rendement en biodiesel.....	12
--	----

Chapitre II

Tableau III.1 : Résultats EDS des échantillons CaO/MgO de tailles (a) 63 μm , (b) 90 μm , (c) 125 μm , (d) 250 μm	38
---	----

Chapitre III

Tableau III.1 : Résultats EDS des échantillons CaO/MgO de tailles (a) 63 μm , (b) 90 μm , (c) 125 μm , (d) 250 μm	50
---	----

Introduction générale

L'un des défis majeurs actuels pour l'humanité réside dans la contrainte de l'approvisionnement énergétique, causée par la surconsommation des énergies fossiles, notamment dans un contexte de croissance économique rapide, d'amélioration du niveau de vie et d'augmentation démographique continue. Ces éléments sont responsables d'une augmentation continue de la demande mondiale d'énergie [1].

Dans ce contexte, il est devenu essentiel de promouvoir le développement de ressources énergétiques efficaces, alternatives et respectueuses de l'environnement. Le biodiesel est largement reconnu comme l'un des substituts les plus prometteurs aux carburants fossiles classiques en raison de ses propriétés renouvelables, durables et biodégradables [2].

De manière générale, le biodiesel est fabriqué par le processus de transestérification qui consiste à faire réagir des huiles comestibles, des huiles non comestibles, des huiles de cuisson usagées ou des graisses animales avec un alcool, généralement du méthanol ou de l'éthanol [3]. Il représente une option durable par rapport aux carburants fossiles en raison de son caractère non toxique, biodégradable et renouvelable. Cette réaction peut être favorisée par différents types de catalyseurs tels que des catalyseurs homogènes, hétérogènes, voire biologiques [4].

La nature du catalyseur est un facteur crucial parmi ceux qui influencent cette réaction. Les catalyseurs homogènes classiques tels que le NaOH, le KOH, l' H_2SO_4 ou l' HCl se distinguent par leur haute activité et une cinétique de réaction rapide. Cependant, la séparation du catalyseur, la purification du produit et la régénération engendrent des coûts énergétiques et matériels supplémentaires significatifs. En revanche, les catalyseurs hétérogènes tels que CaO, MgO, ainsi que des systèmes plus complexes comme CaO-SnO₂ et SiC-NaOH/GO, ont attiré une attention croissante en raison de leur capacité à être réutilisés, leur stabilité thermique et leur facilité de séparation.

Le CaO, également connu sous le nom d'oxyde de calcium, est largement employé en tant que catalyseur basique dans les réactions de transestérification. Il est apprécié pour son rendement élevé, sa forte basicité, sa grande activité catalytique et surtout pour la facilité d'obtention de sa matière première. Des études ont contribué à l'amélioration des performances du CaO en le dopant avec d'autres oxydes métalliques tels que MgO ou ZnO, ou en l'immobilisant sur des supports poreux tels que MCM-41, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ou SiO₂. Ces méthodes favorisent une dispersion plus efficace des particules, une augmentation de la surface spécifique et une maîtrise de la taille des pores, ce qui conduit à une amélioration de l'activité catalytique [5].

Toutefois, les catalyseurs modifiés peuvent parfois rencontrer des problèmes de stabilité tels que le frittage, la carbonatation ou l'empoisonnement par les impuretés, ce qui entraîne une diminution de leur longévité [5]. Fabrication of hollow cage-like CaO catalyst for the enhanced biodiesel production via transesterification of. En réalité, l'inactivation des catalyseurs constitue l'un des principaux défis à surmonter pour leur réutilisation. Elle peut résulter de divers mécanismes, tels que l'adsorption irréversible d'impuretés telles que les acides gras libres, l'eau ou les impuretés métalliques, la formation de carbonates, ou encore l'agglomération des particules à des températures élevées [6].

Afin de pallier ces contraintes, différentes méthodes de régénération des catalyseurs ont été développées, notamment pour les catalyseurs à base de CaO [7]. Ces procédés impliquent habituellement le traitement thermique du catalyseur désactivé, appelé recalcination, parfois combiné à un lavage, afin d'éliminer les espèces adsorbées ou les dépôts indésirables, et de rétablir partiellement ou totalement l'activité catalytique initiale. Par conséquent, malgré l'importance de la désactivation, l'intérêt croissant pour les catalyseurs hétérogènes, en particulier ceux dérivés de matières premières renouvelables telles que les coquilles d'œufs, qui combinent économie circulaire et valorisation des déchets de manière durable, est renforcé par la possibilité de régénérer efficacement ces catalyseurs solides [8,9].

Cette étude est structurée en quatre chapitres majeurs, abordant les dimensions théoriques, expérimentales, analytiques et appliquées du sujet.

Le premier chapitre traite d'une analyse approfondie de la littérature concernant les principes essentiels de la réaction de transestérification dans la fabrication de biodiesel, les diverses sources de matières grasses utilisées (végétales, animales, recyclées), ainsi que les catalyseurs habituellement utilisés. Un intérêt particulier est porté aux catalyseurs basiques solides tels que le CaO en raison de leur efficacité, de leur coût abordable et de leur aspect respectueux de l'environnement. Les techniques visant à améliorer leur efficacité catalytique par le dopage avec des oxydes métalliques tels que le MgO, le ZnO, le MnO, etc., sont également examinées, en mettant l'accent sur leurs effets sur la structure et l'activité catalytique.

Le deuxième chapitre expose de manière détaillée la méthodologie expérimentale utilisée. Il expose la méthode de valorisation des coquilles d'œufs en tant que source de CaO, le protocole de dopage par la méthode céramique, ainsi que les conditions opératoires de la réaction de transestérification en milieu éthanolique. Ce chapitre inclut également les méthodes de caractérisation physico-chimique utilisées (diffraction des rayons X - DRX, microscopie électronique à balayage - MEB, analyse BET de la surface, spectroscopie infrarouge - FTIR),

qui permettent d'analyser la structure cristalline, la morphologie, la porosité et les groupes fonctionnels présents sur les catalyseurs.

Le troisième chapitre expose et examine de façon critique les résultats expérimentaux obtenus. Il étudie l'impact de divers paramètres - tels que la température de calcination, la taille des particules de coquilles, la nature et la concentration du dopant - sur les caractéristiques des catalyseurs et leur efficacité en matière de production de biodiesel. Les résultats sont comparés à ceux présents dans la littérature afin d'évaluer les performances atteintes et de déterminer les leviers d'optimisation les plus appropriés.

Le quatrième chapitre traite de manière approfondie de la désactivation des catalyseurs hétérogènes par des poisons de charge, en particulier en raison de la présence d'impuretés dans l'huile de cuisson usagée telles que les acides gras libres, l'eau, le glycérol, etc. Ce chapitre examine les processus d'intoxication, les conséquences sur l'activité catalytique, et les approches de régénération envisagées. Une méthode de régénération thermique est suggérée et examinée à travers des tests de recyclage itératifs, dans le dessein de rétablir l'efficacité originelle du catalyseur et de garantir sa durabilité dans un environnement industriel.

Références bibliographiques

- [1] Gebremariam SN, Marchetti JM. Economics of biodiesel production: Review. *Energy Convers Manage* 2018;168:74–84.
- [2] Wang S, Shan R, Wang Y, Lu L, Yuan H. Synthesis of calcium materials in biochar matrix as a highly stable catalyst for biodiesel production. *Renewable Energy* 2019; 130:41–9.
- [3] Ambat I, Srivastava V, Sillanpää M. Recent advancement in biodiesel production methodologies using various feedstock: A review. *Renew Sustain Energy Rev* 2018.
- [4] Li, M., Xu, J., Xiao, H., Liu, X., Yu, G., & Chen, X. (2022). Exploring influence of MgO/CaO on crystallization characteristics to understand fluidity of synthetic coal slags. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2022.03.003>
- [5] Huang, J., Zou, Y., Yaseen, M., Qu, H., He, R., & Tong, Z. (2021). Fabrication of hollow cage-like CaO catalyst for the enhanced biodiesel production via transesterification of soybean oil and methanol. *Fuel*, 290. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119799>.
- [6] Butt, J. B., & Petersen, E. E. (1988). *Activation, Deactivation, and Poisoning of Catalysts*. Academic Press.
- [7] Argyle, M. D., & Bartholomew, C. H. (2015). Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: A review. *Catalysts*, 5(1), 145–269.
- [8] Chamoumi, M. (2013). Optimisation de la production du biodiesel à partir d'huiles de microalgues et d'huiles usées. Mémoire de maîtrise, Université de Sherbrooke.
- [9] Labidi, S. (2015). Élaboration des nanoparticules d'oxyde de zirconium par voie sol-gel : mise en forme et application pour la synthèse de biodiesel (Thèse de doctorat, Université Paris 13).

Chapitre I

Recherche bibliographique

Ce chapitre propose une revue approfondie de la littérature sur les catalyseurs hétérogènes employés dans le processus de transestérification, les mécanismes de désactivation causés par les agents polluants, ainsi que les différentes approches de régénération des catalyseurs basiques ayant subi une désactivation. Le but de cette étude est de poser des fondements scientifiques robustes afin de mieux appréhender les phénomènes observés et de légitimer la sélection du système catalytique examiné dans le cadre de cette recherche.

I.1. Biodiesel

Le biodiesel est un carburant renouvelable fabriqué par la transestérification de triglycérides provenant d'huiles végétales, de graisses animales ou d'huiles de cuisson usagées, en présence d'un alcool léger tel que le méthanol ou l'éthanol, ainsi que d'un catalyseur, pour former des esters monoalkylés d'acides gras à longue chaîne. Ce biocarburant possède des caractéristiques physico-chimiques similaires à celles du diesel conventionnel, ce qui le rend compatible avec les moteurs diesel sans nécessiter de modifications significatives. En raison de sa biodégradabilité, de son caractère non toxique et de ses faibles émissions de gaz à effet de serre, le biodiesel est considéré comme une alternative durable aux carburants fossiles, s'inscrivant dans une stratégie énergétique respectueuse de l'environnement [1].

I.1.1. Méthodes de production traditionnelles

Le biodiesel est un biocarburant obtenu par transestérification des triglycérides présents dans les huiles végétales ou les graisses animales avec un alcool léger, généralement le méthanol ou l'éthanol. Cette réaction nécessite la présence d'un catalyseur pour améliorer le rendement. Traditionnellement, deux types de catalyseurs sont utilisés : homogènes (comme NaOH ou KOH) et hétérogènes (comme CaO, ZnO ou MgO) [2].

I.1.2. Choix des huiles dans la production du biodiesel

Diverses recherches ont été réalisées concernant la fabrication de biodiesel à partir de diverses huiles, démontrant que le type de matière première a un impact significatif sur le rendement, les coûts de production et les implications environnementales.

Les huiles végétales vierges telles que celles de soja, de colza, de tournesol ou de jatropha ont été largement préférées dans les premières itérations de biodiesel en raison de leur composition stable et de leur faible teneur en acides gras libres (AGL), favorisant ainsi une transestérification efficace avec des catalyseurs basiques tels que le CaO (Gupta et al., 2023) [3]. Ces huiles offrent des rendements dépassant les 95 %, cependant leur coût élevé et leur utilisation dans l'alimentation humaine suscitent des interrogations d'ordre éthique et économique [4] (Varma & Madras, 2007). Pour pallier à ces contraintes, des études se sont concentrées sur les huiles de seconde génération, telles que les huiles de friture usagées (OFU), qui se distinguent par leur coût abordable, leur disponibilité locale et leur origine en tant que déchet valorisable. Cependant, en raison de leur teneur élevée en Acides Gras Libres (AGL) supérieure à 2 % et en eau, ces matières premières nécessitent un traitement préalable, généralement une estérification acide, avant la transestérification. Cela est essentiel pour prévenir la formation de savons qui pourraient inhiber la réaction, comme souligné par Fadhil & Saeed (2017) [5]. et Cheng et al. (2012) [6].

En dépit de ces contraintes, les catalyseurs CaO dopés (avec ZnO, CeO₂, SrO, etc.) ont démontré une excellente résistance à ces impuretés, ce qui a permis d'obtenir des rendements similaires à ceux des huiles vierges [3] (Gupta et al., 2023). D'autres études se sont penchées sur l'exploitation des matières grasses animales (suif, graisse de mouton ou de boeuf), qui sont des dérivés de l'industrie agroalimentaire. Ces matières grasses offrent un potentiel élevé pour être transformées en biodiesel, cependant en raison de leur structure plus saturée et de leur point de fusion élevé, leur processus de transformation s'avère plus complexe. Cependant, certains catalyseurs hétérogènes tels que CaO/SrO supportés sur du carbone ont conduit à des rendements dépassant les 80 %, tout en maintenant une stabilité satisfaisante sur plusieurs cycles [7] (Chen et al., 2012). En résumé, le choix de l'huile a un impact sur la faisabilité technique et la durabilité du procédé.

Les huiles vierges permettent une meilleure maîtrise de la réaction, cependant elles sont onéreuses. Les huiles usagées et les graisses animales présentent une durabilité accrue, cependant, elles nécessitent l'utilisation de catalyseurs spécifiques et la mise en œuvre d'étapes de prétraitement. Il est crucial de développer des catalyseurs robustes, recyclables et peu sensibles aux impuretés afin de favoriser l'exploitation de ces ressources dans une production de biodiesel économiquement et écologiquement viable.

I.2.Catalyseurs alcalins

Les catalyseurs alcalins sont des composés basiques qui favorisent la vitesse des réactions chimiques sans subir de modification chimique permanente. Dans le domaine de la production de biodiesel, ces catalyseurs facilitent la réaction de transestérification impliquant des triglycérides provenant d'huiles ou de graisses, et un alcool léger tel que le méthanol ou l'éthanol. Les catalyseurs peuvent se présenter sous forme homogène, tels que NaOH ou KOH, ou sous forme hétérogène, tels que CaO, MgO ou des mélanges dopés de ces oxydes métalliques. Leur utilisation est répandue en raison de leur forte basicité, de leur disponibilité abondante, de leur coût abordable et de leur haute efficacité catalytique. Cependant, l'utilisation de catalyseurs alcalins homogènes présente des difficultés en matière de séparation, de recyclage et de traitement des effluents, alors que les catalyseurs alcalins hétérogènes présentent des avantages en termes de réutilisabilité et de facilité de séparation post-réaction [8].

I.2.1 Propriétés et avantages des catalyseurs alcalins

Le dioxyde de calcium est largement étudié en tant que catalyseur hétérogène en raison de sa forte basicité, de sa disponibilité, de son coût modéré et de son innocuité. Le MgO, bien qu'il soit moins basique que le CaO, se caractérise par une stabilité thermique supérieure. Il peut être employé pour dopage du CaO dans le but d'accroître sa surface spécifique et sa résistance à la désactivation.

Les catalyseurs présentent divers avantages, notamment la facilité de récupération après la réaction, que ce soit par filtration ou par centrifugation. La capacité de réutilisation sur plusieurs cycles après régénération. Stabilité thermique élevée à des températures élevées. L'incorporation de MgO dans le CaO permet d'accroître la surface spécifique BET. Diminuer la précipitation du carbonate de calcium. Optimiser la répartition des sites basiques. Difficultés liées à la désactivation

En dépit de leurs multiples avantages, les catalyseurs à base de CaO et MgO présentent certaines limitations :

L'absorption du CO₂ et de H₂O de l'air conduit à la formation de composés inactifs tels que le CaCO₃ et le Ca(OH)₂. Formation de savon en présence d'acides gras libres, les sites actifs peuvent être obstrués par les produits de réaction tels que le glycérol et l'eau.

Afin de remédier à ces problèmes, des méthodes de régénération sont mises en œuvre, notamment la recalcination à haute température. Le lavage des impuretés peut être effectué en

utilisant de l'éthanol ou de l'eau distillée. Altération de la surface par dopage ou revêtement [9,10,11].

I.3.Catalyseurs hétérogènes

Les catalyseurs hétérogènes sont des catalyseurs solides qui interviennent dans des réactions où les réactifs se trouvent dans une phase différente, le plus souvent liquide. Ils sont largement employés dans la production de biodiesel en raison de leur facilité de séparation, de leur capacité de réutilisation et de leur faible empreinte environnementale. Les oxydes métalliques tels que le CaO, ZnO et le MgO sont parmi les plus répandus. Toutefois, leur efficacité peut être réduite en raison de l'inactivation par des impuretés ou du frittage [12].

I.3.1. Oxydes métalliques

Les oxydes métalliques se forment par la réaction entre un élément métallique et l'oxygène. En catalyse hétérogène, les nanoparticules sont fréquemment employées en tant que catalyseurs ou supports catalytiques. Le CaO (oxyde de calcium) et le MgO (oxyde de magnésium) se distinguent par leur efficacité dans la production de biodiesel en raison de leur caractère basique élevé, de leur stabilité thermique et de leur faible coût. Ils favorisent la réaction de transestérification et peuvent être régénérés une fois utilisés [13].

I.3.1.1. Avantages des oxydes métalliques

Une grande basicité est observée pour les oxydes basiques tels que CaO et MgO. Pour favoriser la réaction de transestérification, il est nécessaire d'activer les molécules d'alcool telles que l'éthanol ou le méthanol [8], une stabilité thermique et chimique satisfaisante. Il est essentiel de maintenir une résistance aux températures élevées pendant la réaction et la régénération [9]. Faible coût et disponibilité importante

Particulièrement pour les oxydes dérivés de matières premières naturelles telles que les coquilles d'œuf, qui se transforment en CaO. La facilité de récupération et de réutilisation est un aspect important à prendre en compte.

En catalyse hétérogène, les oxydes solides peuvent être aisément récupérés du mélange réactionnel grâce à des techniques telles que la filtration ou la centrifugation et la capacité de régénération. Il est possible de restaurer leur activité en les soumettant à une recalcination, ce processus permettant d'augmenter leur durée de vie. La surface spécifique peut être modifiée. Il

est possible d'accroître leur surface active en ayant recours à des traitements physiques ou en dopant les matériaux (par exemple : le dopage de CaO avec MgO). Adaptabilité aux huiles usagées. Moins réactifs face à certaines impuretés que les catalyseurs enzymatiques ou homogènes [14].

I.3.1.2. Sources de CaO utilisées dans la production de biodiesel

Les matières premières contenant du CaO utilisées dans la fabrication du biodiesel. Le dioxyde de calcium (CaO) est largement employé comme catalyseur hétérogène basique dans le processus de production de biodiesel par transestérification, en raison de sa basicité élevée, de son caractère non toxique, de sa disponibilité économique et de sa capacité à être facilement séparé du milieu réactionnel. Les caractéristiques catalytiques du CaO, telles que sa surface spécifique, sa porosité, sa stabilité thermique et sa résistance à la désactivation, sont étroitement liées à l'origine et aux méthodes de préparation de ce matériau [15].

a) Origines naturelles

Les matériaux contenant une quantité significative de carbonate de calcium (CaCO_3) sont largement utilisés comme matières premières pour la production de CaO par calcination, parmi ces derniers :

Les coquilles d'œufs de poule ou de canard, composées à plus de 94 % de carbonate de calcium (CaCO_3), constituent une ressource abondante et économique provenant des résidus agroalimentaires. La conversion en oxyde de calcium (CaO) par calcination à des températures variant de 850 à 950 °C conduit à la formation d'un catalyseur performant, stable et efficace pour le processus de transestérification. Pattanasiriwisawa et Jitkarnka [16] ont démontré l'efficacité du CaO dérivé de coquilles d'œufs dans le processus de transestérification de l'huile de palme, aboutissant à un rendement élevé.

Les coquilles des mollusques marins tels que les huîtres, les palourdes, les moules et les escargots de mer constituent également une source significative de CaCO_3 . Ces ressources sont largement présentes dans les régions côtières et peuvent être durablement valorisées par calcination. La densité de leur structure et leur abondance en minéraux confèrent une haute stabilité thermique au catalyseur [17].

Les os des animaux, malgré leur composition complexe, renferment du carbonate de calcium (CaCO_3) et du phosphate de calcium. Suite à un processus de prétraitement et de calcination, ces matériaux sont capables de produire du CaO ayant une activité catalytique [18].

La dolomie, de formule chimique $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, est une roche sédimentaire naturelle qui renferme à la fois du carbonate de calcium et du carbonate de magnésium [19]. La calcination en deux étapes conduit à la formation d'un matériau composite CaO-MgO . Ce catalyseur présente un intérêt particulier en raison de l'amélioration de sa stabilité thermique et de sa tolérance aux acides gras libres grâce à la présence de MgO [20].

La roche calcaire, qui est une source géologique classique de CaCO_3 , est fréquemment exploitée, même si sa durabilité est moindre par rapport aux sources biologiques [21].

b) Origines industrielles et résiduelles

Certains déchets industriels ont la capacité d'être convertis en oxyde de calcium (CaO), ce qui favorise le concept d'économie circulaire :

Les résidus de combustion du charbon, connus sous le nom de cendres volantes, qui contiennent fréquemment une quantité significative de calcium, peuvent subir un processus d'activation thermique afin de générer de l'oxyde de calcium (CaO) [22].

Les résidus de l'industrie papetière, connus sous le nom de boues papetières, renferment des composés riches en calcium qui peuvent être valorisés suite à un processus de traitement. Ces sources contribuent à diminuer l'empreinte environnementale globale du processus de production de biodiesel [23].

I.3.2. La structure du CaO (Oxyde de calcium)

De la structure du dioxyde de calcium (CaO). Le dioxyde de calcium, noté CaO , se présente sous forme d'un solide ionique cristallin constitué de cations calcium (Ca^{2+}) et d'anions oxyde (O^{2-}). Il présente une organisation cristalline de type cubique à faces centrées (CFC), connue sous le nom de structure NaCl (halite) [24].

• Les implications catalytiques de cette structure

Compacte résident dans son interaction ionique intense, qui est responsable de sa haute basicité. L'arrangement périodique des ions dans la structure cristalline contribue à la stabilité thermique du matériau. En apparence, ce sont les sites basiques (O^{2-} non-coordonnés) qui jouent un rôle crucial dans l'activité catalytique des réactions de transestérification utilisées pour la production de biodiesel [25].

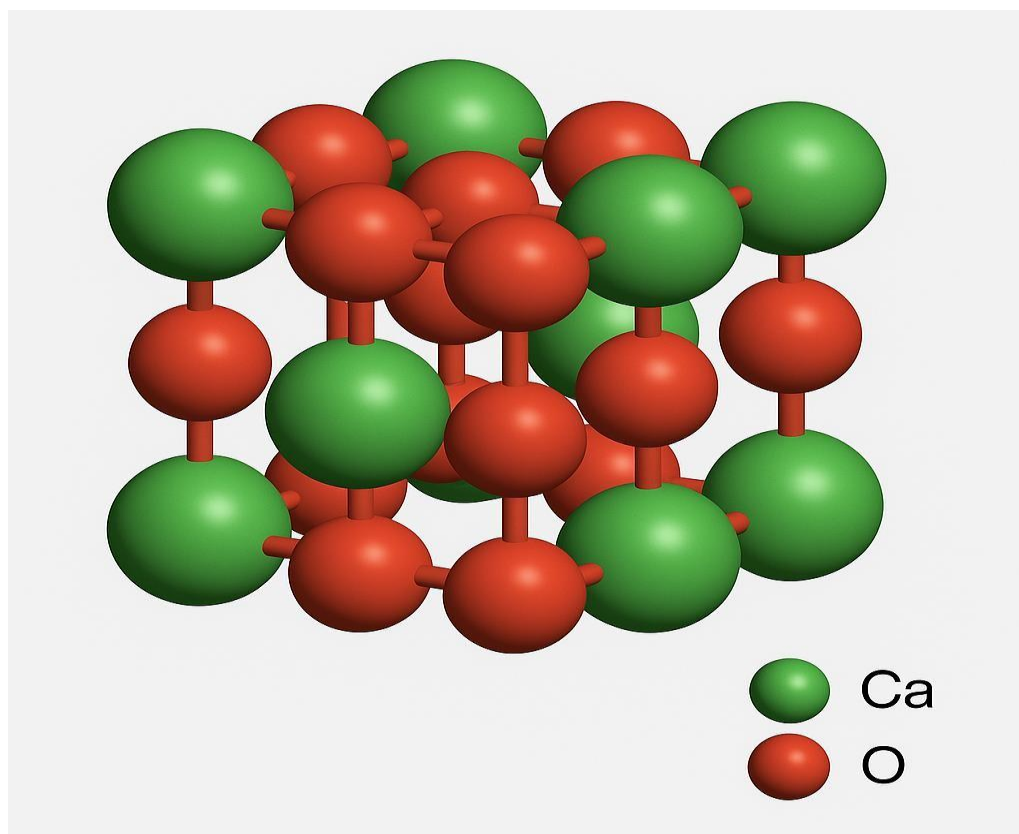


Figure I.1 : structure d'oxyde de calcium (CaO).

I.3.2.1. Impact du dopage du CaO sur le rendement en biodiesel

L'addition d'oxydes métalliques au CaO est une méthode efficace pour augmenter le taux de conversion en biodiesel. Le choix du dopant est déterminé par un équilibre entre le rendement, les conditions de fonctionnement, la recyclabilité et le coût du catalyseur.

Le tableau I.1 suivant offre une comparaison des performances des catalyseurs à base de CaO dopés avec divers oxydes métalliques (CeO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , NiO , $\text{K}+\text{Sr}$) dans le processus de production de biodiesel à partir d'huiles usagées. Il identifie la performance maximale réalisée pour chaque catalyseur ainsi que les paramètres optimaux de réaction (température, durée, ratio méthanol/huile, quantité de catalyseur) tels qu'indiqués dans les études antérieures.

Ce tableau permet donc de mettre en évidence l'influence du dopant sur l'efficacité catalytique du CaO dans les processus de transestérification.

Tableau I.1 : Effet du dopage de CaO avec différents oxydes métalliques sur le rendement en Biodiesel.

Dopants	Rendement maximal (%)	Conditions optimales
CeO₂ [26]	95 %	2 % catalyseur, 75 °C, 13:1 MeOH/Huile, 2 h
ZnO [27]	99 %	Catalyseur CaO-ZnO, 25 min, T° ambiante, méthanol en excès
Fe₂O₃ [28]	~90–95 %	Catalyseur CaO/Fe ₂ O ₃ /Feldspath, huile usagée, plusieurs recyclages
NiO [29]	96,9 %	6 % catalyseur, 65 °C, 1 h, 1:18 huile/méthanol
K + Sr [30]	92,5 %	7 % catalyseur, 70 °C, 1 h, 12,5:1 MeOH/huile

I.3.2.2. L'impact du dopage du CaO avec le MgO

La structure cristalline du CaO et l'impact du dopage par MgO sur les catalyseurs hétérogènes. Le dioxyde de calcium (CaO) est un catalyseur alcalin fréquemment employé dans les réactions de transestérification pour la fabrication de biodiesel en raison de sa grande basicité, de sa disponibilité et de son coût modéré. Il se cristallise dans une structure similaire à celle du NaCl (halite), qui correspond à un système cubique à faces centrées (CFC) avec un groupe spatial Fm-3m et un paramètre de maille d'environ 4,80 Å. Au sein de cette configuration, chaque ion calcium (Ca²⁺) est entouré par six ions oxyde (O²⁻), formant ainsi une coordination octaédrique. Néanmoins, malgré son efficacité, le CaO est sujet à certaines limitations telles que sa sensibilité à l'humidité et au dioxyde de carbone, ce qui conduit à la formation de Ca(OH)₂ ou de CaCO₃, des composés inactifs dans les réactions catalytiques [31]. Afin de pallier ces lacunes, diverses études ont suggéré le dopage du CaO par le MgO. Le MgO, caractérisé par une structure similaire à celle du NaCl avec un paramètre de maille légèrement plus petit (~4,21 Å), peut être introduit dans la structure cristalline du CaO par substitution ionique. L'ion Mg²⁺,

avec un rayon ionique d'environ 0,72 Å, a la capacité de substituer en partie l'ion Ca^{2+} , qui possède un rayon ionique d'environ 1,00 Å. Cette substitution entraîne une légère contraction de la structure cristalline et une modification du paramètre de maille qui peut être observée par diffraction des rayons X [32].

Cette substitution contribue à accroître la stabilité structurale et à améliorer les caractéristiques de surface du catalyseur. De plus, le MgO joue un rôle d'agent texturant en favorisant la dispersion optimale des particules de CaO, ce qui empêche leur agglomération et limite leur désactivation due à la carbonatation. Dans leur recherche portant sur la transestérification de l'huile de soja, des études ont démontré que l'incorporation de Mg dans le CaO conduisait à une augmentation de la surface spécifique, à une amélioration de la stabilité thermique et à une conversion plus efficace de l'huile en esters méthyliques. La croissance des sites basiques forts est également associée à la présence de Mg, ce qui améliore l'efficacité catalytique. En d'autres contextes applicatifs similaires, tel que la réaction de méthanisations du CO_2 à basse température, le MgO a démontré sa capacité à engendrer des catalyseurs stables, comme le système Ni-MgO, élaboré par la méthode sol-gel. Ces résultats corroborent le fait que le MgO peut servir de support ou de dopant de grande qualité, non seulement pour les métaux, mais également pour les oxydes alcalinoterreux tels que le CaO.

Le système catalytique CaO-MgO présente une synergie structurale et chimique qui est avantageuse pour améliorer l'efficacité de la réaction de transestérification. Cela conduit à une amélioration de la réutilisabilité, une plus grande résistance à l'oxydation et une conversion plus efficace des lipides du substrat en biodiesel [33].

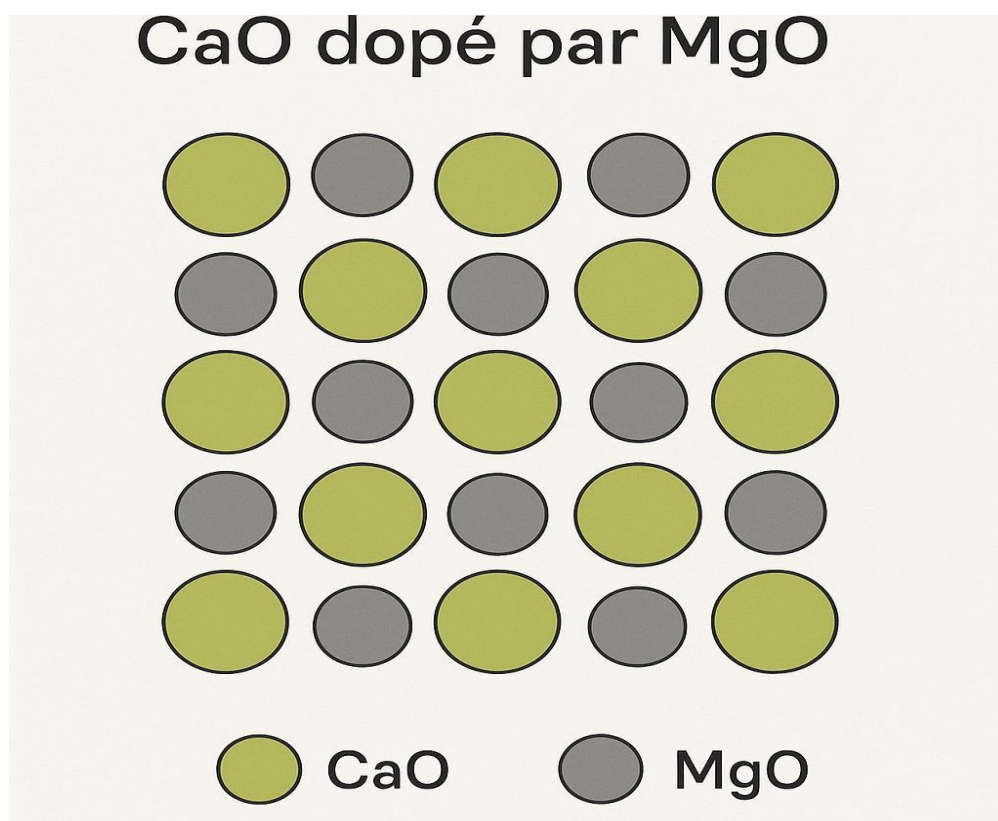


Figure I.2 : La dispersion du MgO dans le CaO après dopage.

I.4. Poison de charge et ses effets sur les catalyseurs

Le poison de charge est une impureté qui se trouve couramment dans le mélange réactionnel, notamment dans les matières premières telles que le pétrole brut, les huiles usagées ou les gaz industriels, et qui :

L'adsorption se produit de manière irréversible ou difficilement réversible à la surface active du catalyseur.

Il convient de bloquer les sites actifs afin d'empêcher l'adsorption des réactifs [34].

I.4.1 Types de poisons de charge

Lors des procédés de transestérification faisant appel à des catalyseurs solides, il est possible que certains composés contenus dans les huiles usagées ou provenant d'impuretés introduites pendant le processus entraînent une désactivation des catalyseurs. Ces substances sont désignées sous le terme de "poisons de charge" [10,35].

I.4.2 Les principaux poisons incluent

- L'eau : elle peut hydrolyser les esters formés et provoquer la saponification.
- Les acides gras libres (AGL) : ils réagissent avec les catalyseurs basiques pour former des savons, ce qui inhibe la catalyse.
- Le soufre et les métaux lourds : dans certains cas, ces éléments peuvent interagir chimiquement avec le catalyseur.
- Les particules solides : peuvent bloquer les pores du catalyseur et réduire sa surface active [36].

I.5. Mécanismes de désactivation catalytique

La désactivation peut se faire de manière physique ou chimique :

Le fouling, également appelé encrassement, se réfère à l'accumulation de composés organiques ou solides sur la surface du catalyseur. Le processus de frittage, qui consiste en l'agglomération des particules de catalyseur à haute température, peut entraîner une diminution de la surface spécifique disponible. L'empoisonnement chimique se produit lorsqu'il y a une interaction irréversible entre le poison et le site actif du catalyseur. Le blocage des pores entraîne une diminution de la capacité des réactifs à atteindre les sites actifs. Ces effets induisent une réduction de l'activité catalytique, voire une perte complète d'efficacité après plusieurs cycles [37].

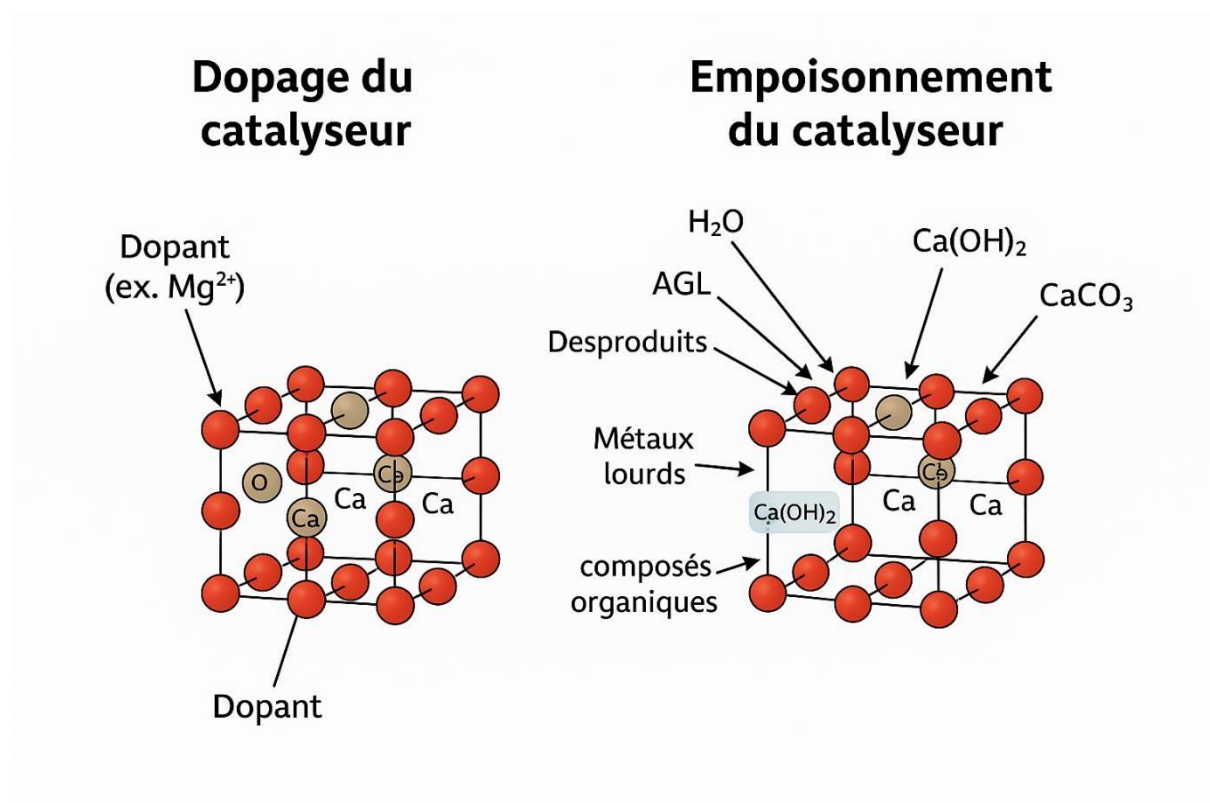


Figure I.3: schéma comparatif du dopage et de l'empoisonnement du catalyseur CaO par les impuretés de la réaction.

I.6. Le rendement

Le rendement est un indicateur essentiel dans la production de biodiesel, car il permet d'évaluer l'efficacité du catalyseur et l'optimisation des conditions opératoires telles que le ratio molaire alcool/huile, la température, la durée de réaction ou encore la pureté des réactifs [38].

I.7. Facteurs influençant le rendement de production du biodiesel

La performance de la production de biodiesel est significativement impactée par divers paramètres interdépendants tels que la composition de la matière première, le catalyseur utilisé, les conditions de réaction et la qualité des réactifs. Le choix de l'huile revêt une importance capitale dans le processus, car les huiles végétales raffinées affichent des taux de conversion élevés (> 95 %) en raison de leur faible teneur en acides gras libres (AGL). En revanche, les huiles de cuisson usagées, bien qu'elles soient plus durables et économiques, nécessitent souvent une étape préalable d'estérification pour prévenir la formation de savons [39,40].

Les catalyseurs hétérogènes contenant du CaO suscitent un vif intérêt en raison de leur importante basicité et de leur aptitude au recyclage. L'addition d'oxydes métalliques tels que MgO, ZnO ou MnO au CaO par dopage a pour effet d'améliorer sa stabilité thermique, sa surface spécifique et sa résistance à l'empoisonnement par les sous-produits de réaction. Ces améliorations se traduisent par une augmentation de l'activité catalytique et du rendement, comme démontré par différentes études [41,42,43].

D'autre part, les paramètres opératoires tels que la température (généralement située entre 50 et 65 °C), le rapport molaire alcool/huile (habituellement de 6:1 à 12:1), la durée de réaction et l'agitation sont des facteurs essentiels à ajuster de manière optimale afin de garantir un transfert de masse efficace et une conversion totale [44]. Il est impératif d'utiliser un alcool de haute pureté tel que le méthanol ou l'éthanol, car la présence d'eau peut provoquer la décomposition hydrolytique des esters formés, ce qui entraîne une diminution du rendement [45].

Conclusion

L'optimisation de la production de biodiesel repose sur une approche intégrée combinant la valorisation de matières premières durables, l'utilisation de catalyseurs performants et le contrôle rigoureux des conditions de réaction. Les catalyseurs hétérogènes basiques, en particulier ceux à base de CaO dopé au MgO, offrent un bon compromis entre efficacité et réutilisabilité. Cependant, leur désactivation progressive, notamment par des poisons de charge, limite leur durée de vie et leur rendement à long terme. Face à ce défi, le développement de stratégies de régénération efficaces s'impose comme une solution clé pour garantir la durabilité du procédé. L'ensemble de ces enjeux constitue le fondement de la présente recherche expérimentale.

Références bibliographiques

- [1] Rokni, K., Mostafaei, M., Dehghani Soufi, M., & Kahrizi, D. (2022). Microwave-assisted intensification of transesterification reaction for biodiesel production from camelina oil: Optimization by Box-Behnken Design. *Bioresource Technology Reports*, 17. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100928>.
- [2] Zhang, W., Wang, C., Luo, B., He, P., Li, L., & Wu, G. (2023). Biodiesel production by transesterification of waste cooking oil in the presence of graphitic carbon nitride supported molybdenum catalyst. *Fuel*, 332. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126309>.
- [3] Gupta, A. R., et al. (2023). Advances in CaO-based catalysts for sustainable biodiesel synthesis: A review. *Fuel*, 346, 128334. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128334>.
- [4] Varma, M. N., & Madras, G. (2007). Synthesis of biodiesel from castor oil and linseed oil in supercritical fluids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(1), 1–6. <https://doi.org/10.1021/ie060392o>.
- [5] Fadhil, A. B., & Saeed, L. F. (2017). Biodiesel production from mixed non-edible oils using CaO–ZnO catalysts: Effects of free fatty acids. *Renewable Energy*, 113, 832–840. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.06.042>.
- [6] Cheng, J., et al. (2012). Biodiesel production from waste cooking oil catalyzed by CaO–CeO₂ mixed oxide. *Fuel*, 97, 848–853. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.02.062>.
- [7] Chen, G., Shan, R., & Shi, J. (2012). Biodiesel production from waste animal fat using a CaO/SrO/bamboo catalyst. *Bioresource Technology*, 123, 332–336. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.07.062>.
- [8]
- [9] Rabelo, S. N., Oliveira, L. S., & França, A. S. (2018). BIODIESEL PRODUCTION FROM MICROWAVE IRRADIATED REACTOR USING HOMOGENEOUS AND HETEROGENEOUS CATALYSIS. In *Engenharia Térmica (Thermal Engineering)* (Vol. 18, Issue 1).
- [10] Kouzu, M., & Hidaka, J. (2012). Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO: A review. *Fuel*, 93, 1–12.

- [11] Sharma, Y. C., Singh, B., & Korstad, J. (2011). Latest developments on application of heterogenous basic catalysts for an efficient and ecofriendly synthesis of biodiesel: A review. *Fuel*, 90(4), 1309–1324.
- [12] Fan, M., Liu, Y., Zhang, P., & Jiang, P. (2016). Blocky shapes Ca-Mg mixed oxides as a water-resistant catalyst for effective synthesis of biodiesel by transesterification. *Fuel Processing Technology*, 149, 163–168. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.03.029>.
- [13] Torkzaban, S., Feyzi, M., & norouzi, L. (2022). A novel robust CaO/ZnFe₂O₄ hollow magnetic microspheres heterogenous catalyst for synthesis biodiesel from waste frying sunflower oil. *Renewable Energy*, 200, 996–1007. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.09.077>.
- [14] Win, T. T., & Khine, M. M. (2017). Synthesis and Characterization of CaO and KF Doped CaO (KF/CaO) Derived from Chicken Eggshell Waste as Heterogeneous Catalyst in Biodiesel Production. *Technology, and Sciences (ASRJETS) American Scientific Research Journal for Engineering*, 38(2), 134–151. <http://asrjetsjournal.org/>.
- [15] Wen, L., Wang, Y., & Lu, D. (2010). Preparation of Mg–Ca oxides and their use in transesterification of soybean oil. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 32(17), 1592–1600.
- [16] Sofia, L., Adel, S., & Cherifa, B. (2024). SYNTHESIS OF NEW CaO-MgO CATALYST FROM EGGSHELLS: EXPLORING THE INFLUENCE OF CATALYST SIZE VARIATIONS ON BIODIESEL FORMATION YIELD. *Journal of Chemistry and Technologies*, 32(4), 1006– 1015. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v32i4.307739>.
- [17] Haryono, H., Ishmayana, S., & Fauziyah, I. (2023). Synthesis and Characterization of Calcium Oxide Impregnated on Silica from Duck Egg Shells and Rice Husks as Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Synthesis. *Baghdad Science Journal*, 20, 1976–1984. <https://doi.org/10.21123/bsj.2023.7895>.
- [18] Huang, J., Zou, Y., Yaseen, M., Qu, H., He, R., & Tong, Z. (2021). Fabrication of hollow cage-like CaO catalyst for the enhanced biodiesel production via transesterification of soybean oil and methanol. *Fuel*, 290. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119799>.
- [19] Widiarti, N., Wijianto, W., Wijayati, N., Harjito, H., Kusuma, S. B. W., Prasetyoko, D., & Suprpto, S. (2022). Catalytic Performance for Transesterification Reaction Using Waste Cooking Oils Over Nano-Calcium Oxide (n-CaO) Catalyst from Different Waste Bones. *Jurnal Bahan Alam Terbarukan*, 6(2), 8335. <https://doi.org/10.15294/jbat.v6i2.8335>.

- [20] Murguía-Ortiz, D., Cordova, I., Manriquez, M. E., Ortiz-Islas, E., Cabrera-Sierra, R., Contreras, J. L., Alcántar-Vázquez, B., Trejo-Rubio, M., Vázquez-Rodríguez, J. T., & Castro, L. v. (2021).
- [21] Na-CaO/MgO dolomites used as heterogeneous catalysts in canola oil transesterification for biodiesel production. *Materials Letters*, 291. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129587>.
- [22] Sisca, V., Deska, A., Syukri, Zilfa, & Jamarun, N. (2021). Synthesis and characterization of CaO limestone from lintau buo supported by TiO₂ as a heterogeneous catalyst in the production of biodiesel. *Indonesian Journal of Chemistry*, 21(4), 979–989. <https://doi.org/10.22146/ijc.64675>.
- [23] Stanković, M., Pavlović, S., Marinković, D., Tišma, M., Gabrovska, M., & Nikolova, D. (n.d.). Solid Green Biodiesel Catalysts Derived from Coal Fly Ash.
- [23] Bouamrane, A., Chahidi Elouazzani, D., Tiruta Barna, L., & Mansouri, K. (2014). Valorisation des boues de papeterie comme matières premières secondaires dans les mortiers de ciment Portland: incidence des conditions d'incinération sur la résistance mécanique des mortiers (Valorization of paper mill sludge as a partial replacement of Portland cement in mortar: the impact of incineration conditions on the strength of mortars). *J. Mater. Environ. Sci*, 5(2), 605–614.
- [24] Ropp, R. C. (2012). *Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds*. Elsevier.
- [25] Meshram, A. R., & et al. (2021). “CaO based catalysts for biodiesel production: A review”. *Fuel*, 289, 119708. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119708>.
- [26] Kingkam, W., & Rungrot, T. (2024). Preparation of CaO@CeO₂ Solid Base Catalysts Used for Biodiesel Production. *Catalysts*, 14(4), 240.
- [27] Arenas-Quevedo, M. G., et al. (2024). ZnO–Doped CaO Binary Core–Shell Catalysts for Biodiesel Production via Mexican Palm Oil Transesterification. *Inorganics*, 12(2), 51
- [28] Hanif, M., et al. (2023). Nano-Magnetic CaO/Fe₂O₃/Feldspar Catalysts for the Production of Biodiesel from Waste Oils. *Catalysts*, 13(6), 998.
- [29] Sulaiman, S. A., et al. (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(27), 16577–16586.

- [30] González-García, J., et al. (2024). Biodiesel Production Using K–Sr/CaO and CaO Catalysts Derived from Waste Eggshells: Effect of the Doping on the Catalytic Performance. *ACS Omega*, 9(17), 14823–14833.
- [31] Hu, M., Pu, J., Qian, E. W., & Wang, H. (2022). The role of Mg in CaO–MgO composite catalyst for biodiesel production via transesterification of soybean oil [Preprint]. Research Square. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-2257903/v1>.
- [32] Kesić, Ž., Lukić, I., Zdujić, M., Mojović, L., & Skala, D. (2016). Katalizatori na bazi oksida kalcijuma u procesima sinteze biodizela: Presek stanja. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 22(4), 391–408. <https://doi.org/10.2298/CICEQ160203010K>.
- [33] Wang, K., He, X., & Liang, X. (2024). Ni–MgO catalyst prepared by a sol-gel method for low temperature CO₂ methanation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 66, 195–207. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.04.060>.
- [34] Bartholomew, C. H. (2001). Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General*, 212(1–2), 17–60. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00843-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00843-7).
- [35] Helwani, Z., Othman, M. R., Aziz, N., Kim, J., & Fernando, W. J. N. (2009). Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review. *Applied Catalysis A: General*, 363(1–2), 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.05.021>.
- [36] Bartholomew, C. H. (2001). Mechanisms of catalyst deactivation. In *Applied Catalysis A: General* (Vol. 212).
- [37] Hosseinzadeh-Bandbafha, H., Nizami, A. S., Kalogirou, S. A., Gupta, V. K., Park, Y. K., Fallahi, A., Sulaiman, A., Ranjbari, M., Rahnama, H., Aghbashlo, M., Peng, W., & Tabatabaei, M. (2022). Environmental life cycle assessment of biodiesel production from waste cooking oil: A systematic review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 161. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112411>.
- [38] Ul Haq, Z., Tahir, K., Aazam, E. S., Almarhoon, Z. M., Al-Kahtani, A. A., Hussain, A. A., Nazir, S., Khan, A. U., Subhan, A., & Ur Rehman, K. (2021). Surfactants assisted SiO₂Cu@Fe₂O₃ nanofibers: Ultra efficient photocatalyst for photodegradation of organic compounds and transesterification of waste edible oil to biodiesel. *Environmental Technology and Innovation*, 23. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101694>.

- [39] Lam, M. K., Lee, K. T., & Mohamed, A. R. (2010). Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil to biodiesel: A review. *Biotechnology Advances*, 28(4), 500–518. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.03.002>.
- [40] Talebian-Kiakalaieh, A., Amin, N. A. S., & Mazaheri, H. (2013). A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil. *Applied Energy*, 104, 683–710. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.11.061>.
- [41] Kouzu, M., & Hidaka, J. S. (2012). Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO: A review. *Fuel*, 93, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.09.015>.
- [42] Madhuvilakku, R., Piraman, S., & Gnanaprakasam, A. (2015). Synthesis and characterization of Mn-doped CaO nanocatalyst for biodiesel production. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 25, 224–232. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.10.011>.
- [43] Boey, P. L., Maniam, G. P., & Hamid, S. A. (2011). Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: A review. *Chemical Engineering Journal*, 168(1), 15–22. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.12.086>.
- [44] Betiku, E., & Ajala, S. O. (2014). Modeling and optimization of Thevetia peruviana oil biodiesel synthesis via Musa paradisiaca as a base catalyst. *Industrial Crops and Products*, 53, 314–322. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.12.039>.
- [45] Atadashi, I. M., Aroua, M. K., & Aziz, A. A. (2011). Biodiesel separation and purification: A review. *Renewable Energy*, 36(2), 437–443. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2010.07.019>.

Chapitre II

Techniques expérimentales :
élaboration et caractérisation
du catalyseur CaO/MgO

L'objectif de ce chapitre est d'élaborer et d'analyser un catalyseur composé d'oxyde de Calcium dopé au magnésium (CaO/MgO), fabriqué selon la méthode céramique, en utilisant des déchets contenant du carbonate de calcium, tels que les coquilles d'œufs. Par la suite, le catalyseur obtenu est utilisé dans la réaction de transestérification pour produire du biodiesel à partir d'huile de cuisson usagée. De plus, des expérimentations visant à régénérer le catalyseur sont en cours pour évaluer sa stabilité, sa capacité de réutilisation et son intérêt économique pour un processus durable. Sources et caractéristiques des échantillons : le MgO commercial et le CaO de la coquille d'œuf de poule.

II.1. Le choix des produits

Le choix de l'oxyde de calcium (CaO) en tant que catalyseur basique est motivé par divers avantages significatifs. Ce matériau est économique et facilement accessible, en particulier grâce à l'abondance de déchets contenant du carbonate de calcium (CaCO_3) comme les coquilles d'œufs. Cette décision vise à valoriser un déchet agroalimentaire commun, en particulier dans les restaurants rapides, et s'inscrit dans une approche écologique et durable, en réduisant la quantité de déchets organiques tout en offrant un avantage économique. D'un point de vue catalytique, le CaO se caractérise par une importante basicité, une efficacité notable dans le processus de transestérification, et une capacité de régénération prometteuse. Cependant, il peut perdre son activité au fil du temps, en raison notamment de l'adsorption de contaminants ou de sa conversion en carbonates [1].

Afin d'améliorer ses performances et sa stabilité, l'incorporation de dopants de MgO a été envisagée. La présence d'oxyde de magnésium favorise l'augmentation de la surface spécifique, la réduction de l'agglomération des particules et le renforcement de la stabilité thermique du catalyseur. La combinaison de CaO et MgO améliore donc le processus de conversion du biodiesel et augmente la durabilité du catalyseur.

En outre, l'utilisation d'huile de cuisson usagée a été privilégiée en raison de sa disponibilité étendue, de son faible coût et de son impact environnemental limité. Son utilisation contribue à la valorisation des déchets alimentaires. Cependant, en raison de la présence d'impuretés telles que l'eau, les acides gras libres et les métaux, il est indispensable d'utiliser un catalyseur robuste tel que CaO/MgO pour maintenir une activité efficace malgré ces contraintes [2].

II.2. Élaboration du catalyseur CaO à partir de coquilles d'œufs

II.2.1. Préparation des échantillons

Un catalyseur à base d'oxyde de calcium (CaO) a été élaboré à partir de coquilles d'œufs de poule, un déchet alimentaire riche en carbonate de calcium (CaCO_3). Ce choix repose à la fois sur des considérations écologiques et économiques, les coquilles étant abondamment produites dans les ménages et les établissements de restauration rapide. Après un lavage soigneux, un séchage à l'étuve avec une température de $100\text{ }^\circ\text{C}$ durant toute une nuit ensuite l'élimination de la membrane interne, les coquilles ont été broyées, puis tamisées afin d'obtenir cinq fractions granulométriques différentes : 63, 90, 125, 180 et $250\text{ }\mu\text{m}$.

II.2.2. Calcination

Ces échantillons ont ensuite été calcinés à trois températures différentes ($850\text{ }^\circ\text{C}$, $950\text{ }^\circ\text{C}$ et $1100\text{ }^\circ\text{C}$) avec un temps de montée en température contrôlé réglé selon la formule $t = \Delta T / 10 / 60\text{ min}$, suivi d'un temps de maintien de 30 minutes à la température cible dans un four à haute température [3].

II.2.3. Dopage du catalyseur CaO avec MgO

Le but de ce dopage c'est l'amélioration des propriétés du catalyseur en utilisant la méthode céramique qui consiste à chauffer un mélange de matières premières solides pour déclencher des réactions chimiques et obtenir le matériau céramique désiré. Malgré les inconvénients associés à cette approche, tels que l'emploi de températures élevées et la lenteur des réactions à l'état solide, il est envisageable de les pallier en procédant à une mouture minutieuse des matières premières afin de diminuer la taille des particules, et en effectuant un mélange approfondi pour accroître la surface de contact entre les réactifs.

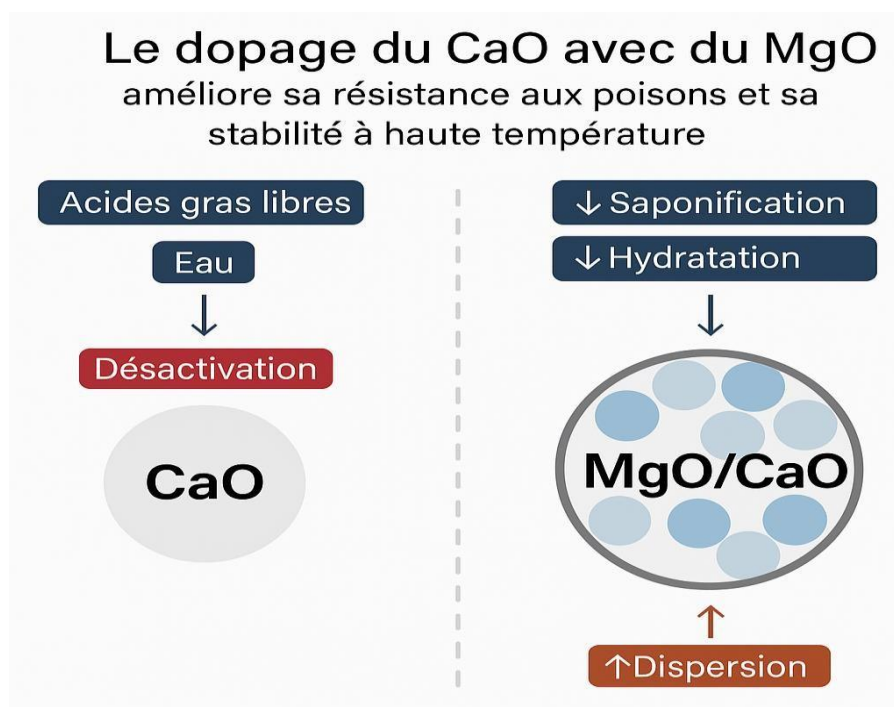


Figure II.1 : schéma explicatif du but de dopage

La méthode céramique est une technique largement employée dans l'industrie pour la fabrication de matériaux céramiques. Cette opération consiste à chauffer un mélange de matières premières solides pour déclencher des réactions chimiques et obtenir le matériau céramique désiré.

○ Le but du dopage

Renforcer la stabilité thermique : Le carbonate de calcium pur est sujet à l'hydratation (formation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$) ou à la carbonatation (formation de CaCO_3) en présence d'humidité ou de CO_2 , ce qui peut compromettre sa stabilité thermique. L'addition de MgO au catalyseur améliore la stabilité de sa structure vis-à-vis des réactions indésirables. Pour augmenter la longévité du catalyseur, l'incorporation de MgO est efficace pour limiter l'agglomération des particules de CaO lors du processus de réaction, connu sous le nom de "frittage". Cette approche favorise le recyclage répété du catalyseur sans subir de déclin rapide de son activité.

Accroître l'activité basique : Bien que CaO soit intrinsèquement un catalyseur basique puissant, l'incorporation de MgO peut altérer la répartition et l'intensité des sites basiques, conduisant ainsi à une augmentation de la réactivité du catalyseur lors de la transestérification.

Promouvoir une dispersion améliorée : L'association de CaO et de MgO favorise la formation de particules plus fines et uniformément dispersées sur le support (mordenite activée), ce qui facilite l'accès des molécules d'huile et d'alcool aux sites catalytiques [4].

Le CaO obtenu à la température optimale a été dopé avec 2 % massique de MgO dans la masse totale est de 4g selon la méthode céramique. Le mélange a été préparé dans un bécher contenant de l'éthanol, soumis à une agitation modérée à 60 °C pendant deux heures. Après évaporation du solvant à l'étuve, le produit a été broyé manuellement dans un mortier en céramique pendant six heures afin d'améliorer l'homogénéité. Il a ensuite été calciné à 850 °C dans un four ($t = \Delta T / 2 / 60 \text{ min}$) et un temps de maintien de 2h pour obtenir le catalyseur final.

II.2.4. Application du catalyseur dans la réaction de transestérification

La réaction de transestérification joue un rôle crucial dans le processus de conversion de l'huile de cuisson usagée en biodiesel, un carburant durable et écologique. Cette réaction permet de diminuer la pollution associée à la gestion des huiles usagées tout en générant une source d'énergie alternative aux combustibles fossiles. Ainsi, elle occupe une position essentielle dans le cadre de l'économie circulaire et de la transition énergétique [5].

Le catalyseur CaO-MgO élaboré a été appliqué dans la réaction de transestérification en utilisant un rapport molaire huile/éthanol de 12 :1. L'huile de cuisson usagée a été préalablement chauffée à 100 °C afin d'éliminer l'eau résiduelle, pouvant inhiber l'activité du catalyseur. L'éthanol a été utilisé comme agent alcoolique. La réaction a été conduite à température contrôlée de 70 °C pendant une durée de 6 heures. Afin d'évaluer la stabilité et la réutilisabilité du catalyseur, l'expérience a été répétée sur quatre cycles consécutifs. Le catalyseur a été récupéré après chaque cycle par centrifugation, puis lavé, séché et réutilisé [6].



○ Conditions expérimentales

- Catalyseur CaO–MgO : 2 g
- Huile de cuisson usagée : à déterminer
- Rapport molaire huile/éthanol : 12:1
- Température de réaction : 70 °C

1. Masse d'huile

On veut que 2 g de catalyseur représentent 2 % de la masse d'huile.

Formule :

$$\text{Masse d'huile} = (2 \text{ g} \times 100) / 2 = 100 \text{ g}$$

$$\text{Masse d'huile} = \mathbf{100 \text{ g}}.$$

Calcul des moles d'huile

Formule :

$$n_{\text{huile}} = \text{Masse d'huile} / \text{Masse molaire de l'huile Avec}$$

:

- Masse d'huile = 100 g
- Masse molaire du triglycéride $\approx 885 \text{ g/mol}$ Calcul :

$$n_{\text{huile}} = 100 / 885 \approx 0,113 \text{ mol}$$

3. Calcul des moles d'éthanol

$$\text{Formule : } = 12 \times n_{\text{huile}}$$

$$\text{Calcul : } n_{\text{éthanol}} = 12 \times 0,113 \approx 1,356 \text{ mol}$$

4. Calcul de la masse d'éthanol

$$\text{Formule : } m_{\text{éthanol}} = n_{\text{éthanol}} \times \text{Masse molaire de l'éthanol}$$

$$\text{Avec : Masse molaire de l'éthanol} = 46 \text{ g/mol}$$

$$\text{Calcul : } m_{\text{éthanol}} = 1,356 \times 46 \approx 62,38 \text{ g}$$

5. Calcul du volume d'éthanol

$$\text{Formule : } V_{\text{éthanol}} = m_{\text{éthanol}} / \text{Densité de l'éthanol}$$

$$\text{Avec : Densité de l'éthanol} = 0,789 \text{ g/mL}$$

$$\text{Calcul : } V_{\text{éthanol}} = 62,38 / 0,789 \approx 79,05 \text{ mL}$$

○ Résumé des Résultats

- Huile usagée : 100 g
- Catalyseur CaO–MgO : 2 g (2 % de l'huile)
- Éthanol : 79 ml (rapport 12 :1)
- Température de réaction : 70 °C

II.2.4.1 Procédure de récupération

- **Centrifugeuse :**

La centrifugeuse est un dispositif qui exploite la force centrifuge, produite par la rotation rapide autour d'un axe, afin de procéder à la séparation des constituants d'un mélange présentant des densités distinctes. En vertu de cette force, les particules plus massives sont expulsées vers l'extérieur (en direction des parois), alors que les composants plus légers demeurent davantage près du centre [7]. À la fin de chaque cycle, le catalyseur a été récupéré par centrifugation pour faire au mieux la séparation, lavé à l'eau distillée, séché dans l'étuve à 100 C° pour évaporer l'eau, puis réutilisé le catalyseur dans le prochain cycle avec la même méthode.

- **La désactivation du catalyseur :**

1. Empoisonnement par les impuretés :

Des composés présents dans l'huile usagée, comme les acides gras libres (AGL), l'eau, les métaux lourds, ou les phospholipides, peuvent interagir chimiquement avec la surface active du catalyseur. Par exemple, les acides gras peuvent former des savons avec le CaO, ce qui réduit drastiquement son efficacité catalytique.

2. Carbonatation :

Le CaO est très sensible au CO₂ et à l'humidité atmosphérique, ce qui entraîne la formation de carbonate de calcium (CaCO₃). Cette réaction bloque les sites actifs du catalyseur.

3. Hydratation :

En présence d'humidité, CaO peut aussi former de l'hydroxyde de calcium (Ca(OH)₂), ce qui diminue la basicité nécessaire à la catalyse.

4. Encrassement par les résidus organiques :

Des composés lourds ou des résidus carbonés peuvent s'accumuler sur le catalyseur au fil des cycles, réduisant sa porosité et bloquant ses sites actifs [8].

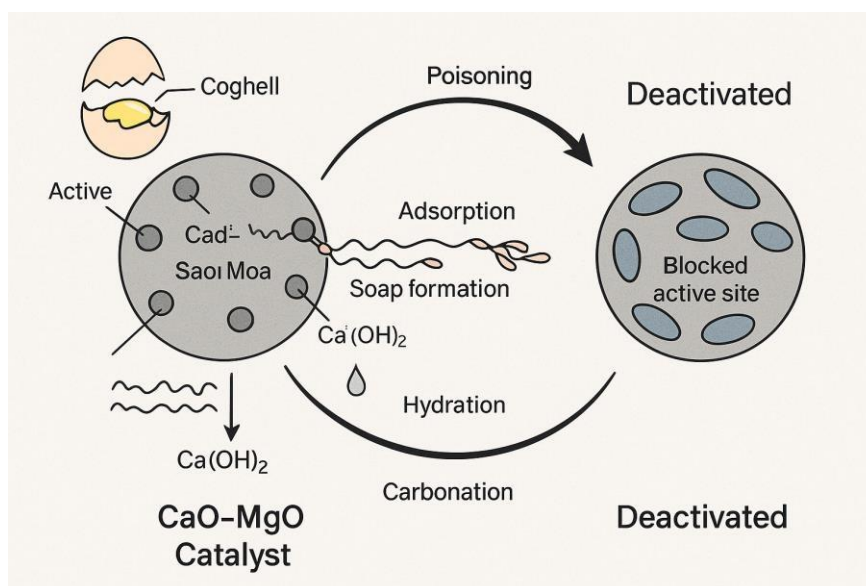


Figure II.2 : schéma explicatif de la désactivation du catalyseur CaO/MgO

II.2.5. Régénération du catalyseur CaO-MgO

La restauration des propriétés catalytiques du catalyseur CaO/MgO par calcination est une approche efficace pour régénérer le catalyseur en éliminant les résidus organiques adsorbés et en réformant les phases actives. Cette méthode, à la fois simple, économique et respectueuse de l'environnement, permet de prolonger la durée de vie du catalyseur tout en garantissant un rendement optimal en biodiesel lors des cycles répétés d'utilisation. Le choix de la régénération du catalyseur par calcination est particulièrement judicieux dans le cas des catalyseurs à base de CaO/MgO pour plusieurs raisons techniques et économiques. Voici pourquoi ce choix est considéré comme efficace et avantageux [9].

Enfin, une régénération du catalyseur a été réalisée par recalcinassions à 850 °C avec un temp de maintien de 2h avec ($t = \Delta T / 2 / 60 \text{ min}$). Cette étape visait à restaurer l'activité catalytique après plusieurs utilisations [10].

II.3. Caractérisations structurales et morphologiques

Les diverses analyses réalisées dans cette étude notamment la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et l'analyse BET ont été menées sur des échantillons collectés à chaque étape clé de l'expérience. Ces étapes incluent la préparation du catalyseur à base de

coquille d'oeuf de poule, avec le dopage au MgO, son application dans la réaction de transestérification, ainsi que sa régénération post-utilisation. Ces analyses ont permis de suivre l'évolution des caractéristiques physiques, chimiques et structurales du catalyseur tout au long du procédé.

II.3.1. La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) constitue une méthode d'analyse structurale employée afin d'identifier les phases cristallines qui composent un matériau. Cette méthode repose sur l'interaction des rayons X avec les plans atomiques d'un cristal, ce qui engendre un schéma de diffraction caractéristique pour chaque structure cristalline. Cette méthode permet donc d'identifier la composition des composés, leur degré de pureté, la dimension des cristaux, ainsi que les : altérations structurelles engendrées par des procédés thermiques ou chimiques.

Pour que des interférences constructives se produisent et qu'un signal puisse être mesuré par le détecteur, les faisceaux incidents doivent respecter la loi de Bragg, qui est formulée par la relation suivante :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta_{hkl})$$

Où n est l'ordre de diffraction, λ la longueur d'onde du rayon X utilisé, θ_{hkl} l'angle de Bragg, et d_{hkl} l'espacement interplanaire. Ainsi, en connaissant la longueur d'onde λ et l'angle de diffraction θ_{hkl} , il est possible de calculer d_{hkl} , ce qui permet ensuite de déterminer les dimensions des cellules unitaires ainsi que les indices de Miller (h, k, l) des plans cristallins concernés [11].

Dans le cadre de cette caractérisation, l'échantillon a été examiné sous forme pulvérulente. Les phases ont été identifiées à l'aide d'un diffractomètre (DRX, PANalytical EMPYREAN) à température ambiante, en utilisant un rayonnement Cu-K α dans une plage angulaire de 10° à 80°, avec un intervalle de 0,02°.



Figure II.3 : La diffraction des rayons X (DRX)

II.3.2. La microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie à dispersion en énergie (EDX)

La Microscopie Électronique à Balayage (MEB) est une méthode d'imagerie employée afin d'examiner en détail la morphologie, la topographie et la composition des surfaces d'un échantillon avec une résolution extrêmement élevée. À la différence d'un microscope optique, le microscope électronique à balayage (MEB) recourt à un faisceau d'électrons plutôt qu'à la lumière, ce qui autorise l'obtention de grossissements bien plus importants, pouvant atteindre jusqu'à 1 000 000 fois [12].

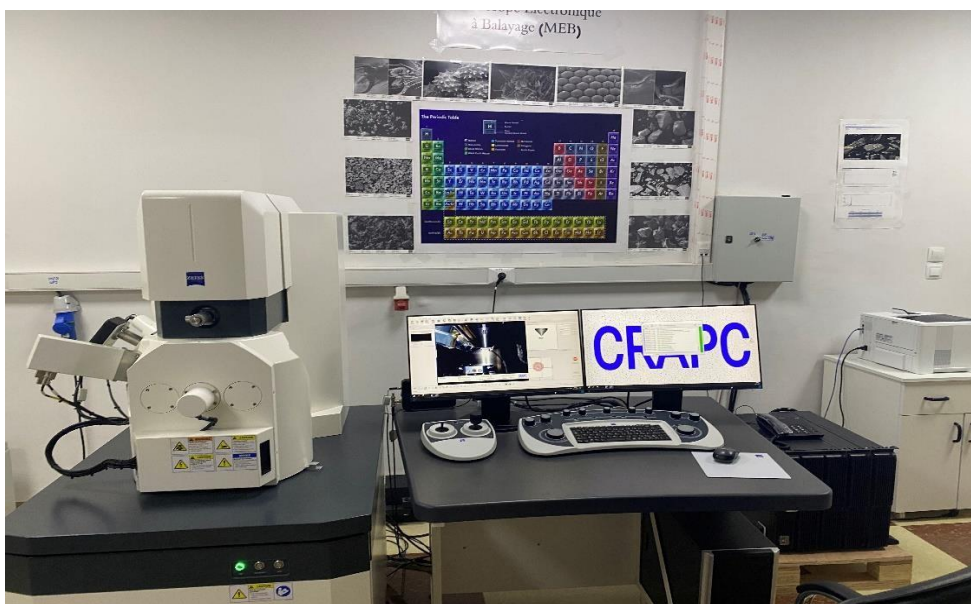


Figure II.4 : Microscopie électronique à balayage (EVO 15)

II.3.3. L'analyse par le BET (Brunauer–Emmett–Teller)

La méthode BET, nommée d'après les scientifiques Brunauer, Emmett et Teller, est une approche analytique employée pour évaluer la surface spécifique des matériaux solides, notamment des solides poreux tels que les catalyseurs. Cette méthode repose sur l'adsorption physique de gaz, généralement de l'azote (N_2), à la surface d'un échantillon à basse température, souvent autour de $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. Son objectif est d'évaluer la surface disponible pour des réactions chimiques [13].

II.3.4. FTIR Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

La spectroscopie FTIR est une méthode permettant d'analyser les groupes fonctionnels contenus dans un matériau donné. Cette méthode repose sur l'interaction de la lumière infrarouge avec les liaisons chimiques des molécules, permettant ainsi d'obtenir une empreinte moléculaire spécifique de la substance étudiée [14].



Figure II.5 : FTIR Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

II.3.5. L'analyse par L'UV-visible (ultraviolet-visible)

La spectroscopie UV-Visible est une méthode analytique employée pour étudier l'absorption de la lumière dans les plages de l'ultraviolet (UV) et du visible. Elle permet d'identifier la composition chimique et la structure des substances en évaluant l'absorption de la lumière par les électrons présents dans les molécules. Cette méthode est fréquemment employée dans les domaines de la chimie, de la biologie et de l'environnement afin d'analyser les réactions chimiques, les concentrations de composés et les propriétés optiques des matériaux [15].



Figure II.6 : L'UV-visible (ultraviolet-visible).

Conclusion

Ce chapitre a présenté les principales méthodes de caractérisation utilisées pour analyser les catalyseurs CaO dopés au MgO dans le cadre de la réaction de transestérification de l'huile de cuisson usagée. Les techniques employées — DRX, MEB, FTIR, UV-Visible et BET ont permis d'évaluer de manière complémentaire les propriétés structurales, morphologiques et texturales des catalyseurs, notamment la cristallinité, la porosité et la surface spécifique, des paramètres essentiels à la compréhension de leur performance catalytique. Cette approche multi-analytique offre une vision globale du comportement des catalyseurs tout au long de leur cycle d'utilisation et de régénération, constituant ainsi une base solide pour leur amélioration. Les résultats obtenus contribuent à l'optimisation de la production de biodiesel à partir de déchets lipidiques, tout en s'inscrivant dans une démarche de valorisation des résidus organiques et de transition énergétique.

Références bibliographiques

- [1] Ali, N. A., Khairuddin, N., Tengku Azmi, T. S. M., & Siddique, M. B. M. (2023). The Preparation of CaO Catalyst from Eggshells and Its Application in Biodiesel Production from Waste Cooking Oil. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 48(1), 383–388. <https://doi.org/10.1007/s13369-022-07125-5>
- [2] Margellou, A. G., Koutsouki, A. A., Petrakis, D. E., Kontominas, M. G., & Pomonis, P. J. (2022). Catalysis and Inhibition of Transesterification of Rapeseed Oil over MgO–CaO. *Bioenergy Research*. <https://doi.org/10.1007/s12155-022-10430-4>
- [3] Zhang, H., Zhao, H., Chen, J., Li, J., Yu, J., & Nie, J. (2013). Defect study of MgO–CaO material doped with CeO. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/673786>
- [4] Melero, J. A., Bautista, L. F., Morales, G., Iglesias, J., & Sánchez-Vázquez, R. (2018). Catalytic transesterification of kapok seed oil by dual metal oxide (Na₂O–K₂O; MgO–CaO) impregnated active-natural mordenite under ultrasonic irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 40, 697–705. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.08.034>
- [5] Zhang, W., Wang, C., Luo, B., He, P., Li, L., & Wu, G. (2023). Biodiesel production by transesterification of waste cooking oil in the presence of graphitic carbon nitride supported molybdenum catalyst. *Fuel*, 332. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126309>
- [6] Mierczynski, P., Szkudlarek, L., Chalupka, K., Maniukiewicz, W., Wahono, S. K., Vasilev, K., & Szyrkowska-Jozwik, M. I. (2021). The effect of the activation process and metal oxide addition (CaO, MgO, SrO) on the catalytic and physicochemical properties of natural zeolite in transesterification reaction. *Materials*, 14(9). <https://doi.org/10.3390/ma14092415>
- [7] IUPAC. (1997). *Compendium of chemical terminology* (A. D. McNaught & A. Wilkinson, Eds.; 2nd ed.). Blackwell Science. <https://doi.org/10.1351/goldbook.C00962>
- [8] Argyle, M. D., & Bartholomew, C. H. (2015). Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: A review. *Catalysts*, 5(1), 145–269.

- [9] ueda, N., Bonzi-Coulibaly, Y., & Ouédraogo, I. W. K. (2017). Deactivation processes, regeneration conditions and reusability performance of CaO or MgO based catalysts used for biodiesel production—A review. *Materials Sciences and Applications*, 8(1), 94–122. <https://doi.org/10.4236/msa.2017.81007>
- [10] Argyle, M. D., & Bartholomew, C. H. (2015). Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: A review. *Catalysts*, 5(1), 145–269. <https://doi.org/10.3390/catal5010145>
- [11] Xin, C. (2018). Growth and characterization of single crystals across the BaTiO₃–CaTiO₃–BaZrO₃ phase diagram for lead-free piezoelectrics (Thèse de doctorat, Université de Bordeaux). HAL. <https://theses.hal.science/tel-01993394>
- [12] Goldstein, J., et al. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. Springer, 2018.
- [13] Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- [14] Smith, B. C. (2011). *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (2nd ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b11009>
- [15] Guo, Y., Liu, C., Ye, R., & Duan, Q. (2020). Advances on water quality detection by UV-Vis spectroscopy. *Applied Sciences*, 10(9), 3147. <https://doi.org/10.3390/app10093147>

Chapitre III

Les propriétés structurales et morphologiques du catalyseur CaO/MgO

Dans ce chapitre, une étude approfondie est menée afin de caractériser le catalyseur élaboré à base de CaO dopé au MgO. L'objectif est de mieux comprendre ses propriétés structurales et morphologiques, qui jouent un rôle déterminant dans son activité catalytique lors de la réaction de transestérification. Pour cela, plusieurs techniques de caractérisation physicochimique sont mobilisées, notamment la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et l'analyse BET de la surface spécifique. Ces outils permettront d'identifier les phases cristallines présentes, d'observer la morphologie des particules, de détecter les groupes fonctionnels de surface, et d'évaluer la porosité ainsi que la surface spécifique du catalyseur. Ces paramètres sont essentiels pour corréler la structure du catalyseur avec son efficacité et sa stabilité au cours des cycles de réaction.

III.1. Préparation du CaO à différentes températures de calcination

Le CaO, constituant principal du catalyseur, a été préparé à partir de coquilles d'œufs de poule, une source abondante et renouvelable de carbonate de calcium (CaCO_3). Afin de déterminer la température optimale de formation de l'oxyde de calcium, trois températures de calcination ont été étudiées : 850 °C, 950 °C et 1100 °C.

Les étapes de préparation comprennent :

- Le lavage soigneux des coquilles pour éliminer les impuretés organiques,
- Le séchage à 100 °C pendant plusieurs heures,
- Le broyage suivi d'un tamisage en plusieurs fractions granulométriques,
- Enfin, la calcination en four à moufle pendant 3 heures à chaque température cible.

L'objectif de cette étude comparative est d'analyser, via la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie FTIR, le degré de conversion du CaCO_3 en CaO, en évaluant l'intensité des pics caractéristiques du CaO ainsi que la disparition progressive des bandes du carbonate.

La température optimale est ainsi définie comme celle à laquelle la transformation en CaO est complète, sans formation de phases secondaires, et avec une cristallinité satisfaisante.

III.1.1. Caractérisation des poudres par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres infrarouges en transmission ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre Agilent Cary 630 FTIR, fonctionnant dans la région de l'infrarouge moyen. L'analyse a été menée dans une gamme de longueurs d'onde allant de 4000 à 400 cm^{-1} , ce qui permet d'identifier les principales fonctions chimiques présentes à la surface des catalyseurs.

Cette technique est particulièrement utile pour :

- Vérifier la décomposition complète du carbonate de calcium (CaCO_3) après calcination, via la disparition des bandes caractéristiques du carbonate
- Confirmer la formation de l'oxyde de calcium (CaO)

Figure III.1 représente les Spectres FT-IR des échantillons de coquilles d'œufs calcinés aux températures de 850 °C, 950 °C et 1100 °C pour quatre tailles de grains différentes (63 μm , 90 μm , 125 μm et 250 μm). Pour les quatre tailles de grains analysées, les spectres FT-IR montrent des bandes caractéristiques du carbonate de calcium, avec des pics bien définis à environ 712 cm^{-1} , 873 cm^{-1} et 1412 cm^{-1} , correspondant respectivement aux modes de vibration hors plan, de flexion et d'élongation du groupe carbonaté (CO_3^{2-}). Ces bandes sont nettement observées à 850 °C et persistent partiellement à 950 °C, indiquant que la décomposition du CaCO_3 n'est pas encore complète. À 1100 °C, on note une diminution significative de l'intensité de ces pics, accompagnée de l'apparition d'un nouveau pic d'absorption autour de 400 cm^{-1} , attribué à l'oxyde de calcium (CaO). Cette transformation spectrale indique que le CaCO_3 s'est décomposé pour donner du CaO , en particulier à haute température.

Ainsi, quelle que soit la taille de grain considérée, la température de 1100 °C permet une Conversion optimale du CaCO_3 en CaO , comme le confirment les spectres infrarouges.

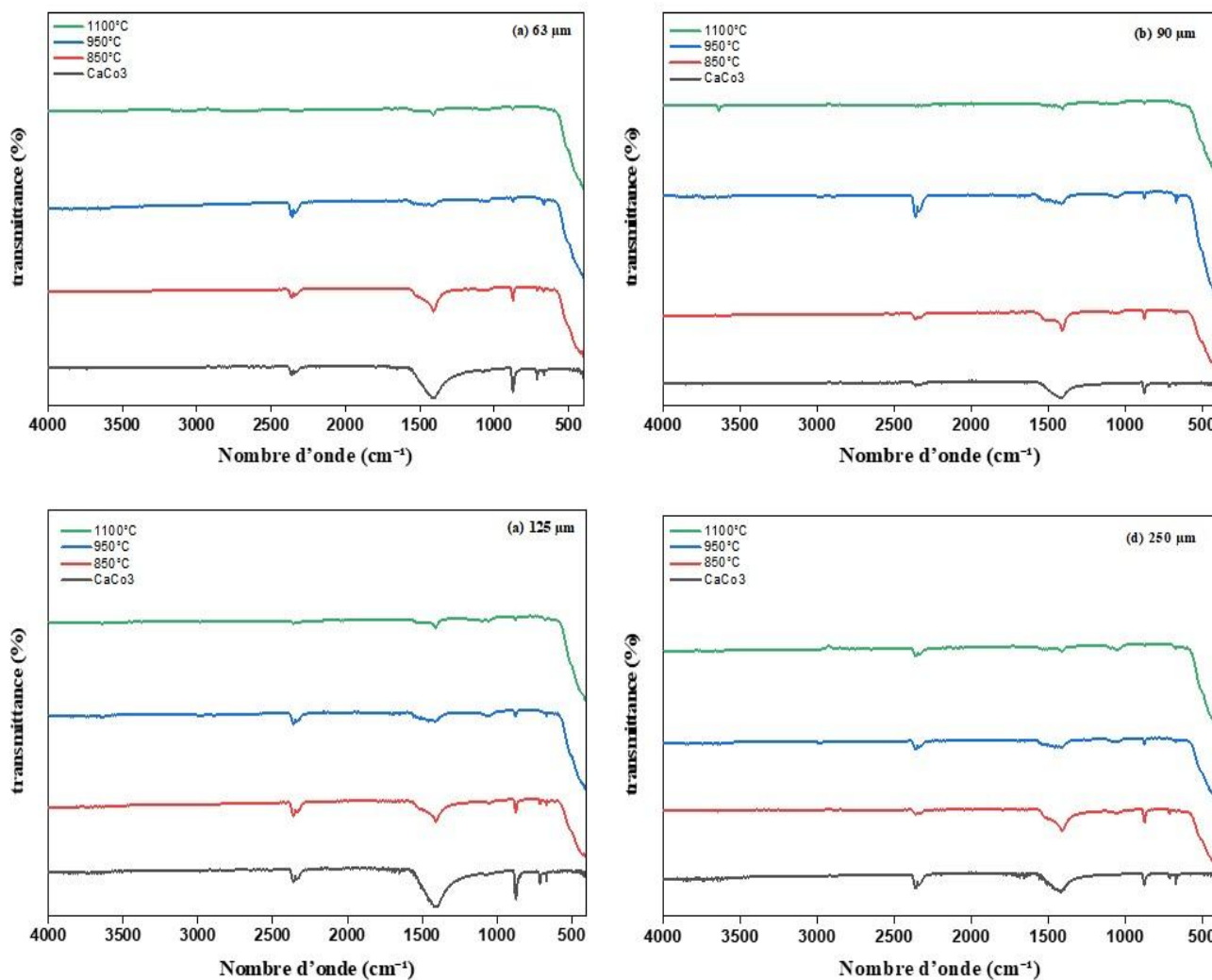


Figure III.1 : Spectres FTIR des échantillons de coquilles d'œufs de différentes tailles, calcinés à différentes températures : (a) échantillon de coquille de 63 μm , (b) échantillon de coquille de 90 μm , (c) échantillon de coquille de 125 μm , et (d) échantillon de coquille de 250 μm .

III.1.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX) du catalyseur CaO

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique couramment utilisée pour caractériser les matériaux catalytiques, en particulier pour déterminer leur structure cristalline. Elle repose sur la mesure des angles de diffraction des rayons X, liés à l'agencement atomique dans le réseau cristallin.

La Figure III.2 présente les diffractogrammes obtenus à 1100 °C pour les échantillons de coquilles d'œufs de poule, préparés selon quatre tailles de grains différentes (63 μm , 90 μm ,

125 μm et 250 μm). Les pics de réflexion observés aux angles 2θ de $29,5^\circ$, $36,9^\circ$, $39,5^\circ$, $43,3^\circ$ et $48,7^\circ$ sont caractéristiques du carbonate de calcium (CaCO_3), indiquant la présence résiduelle de ce composé dans certaines zones.

Cependant, des pics supplémentaires apparaissent à $32,2^\circ$, $34,2^\circ$, $37,3^\circ$, $53,8^\circ$, $64,22^\circ$ et $67,41^\circ$, correspondant aux plans cristallins (111), (202), (311) et (222) de l'oxyde de calcium (CaO), dont la structure est cubique centrée. Ces signaux sont communs à toutes les tailles de grains, ce qui indique que la formation du CaO est indépendante de la granulométrie à la température de 1100°C .

Ces observations confirment les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge (FTIR), suggérant que 1100°C est la température optimale de calcination pour assurer une transformation efficace du CaCO_3 en CaO , quelle que soit la taille initiale des particules.

III.2

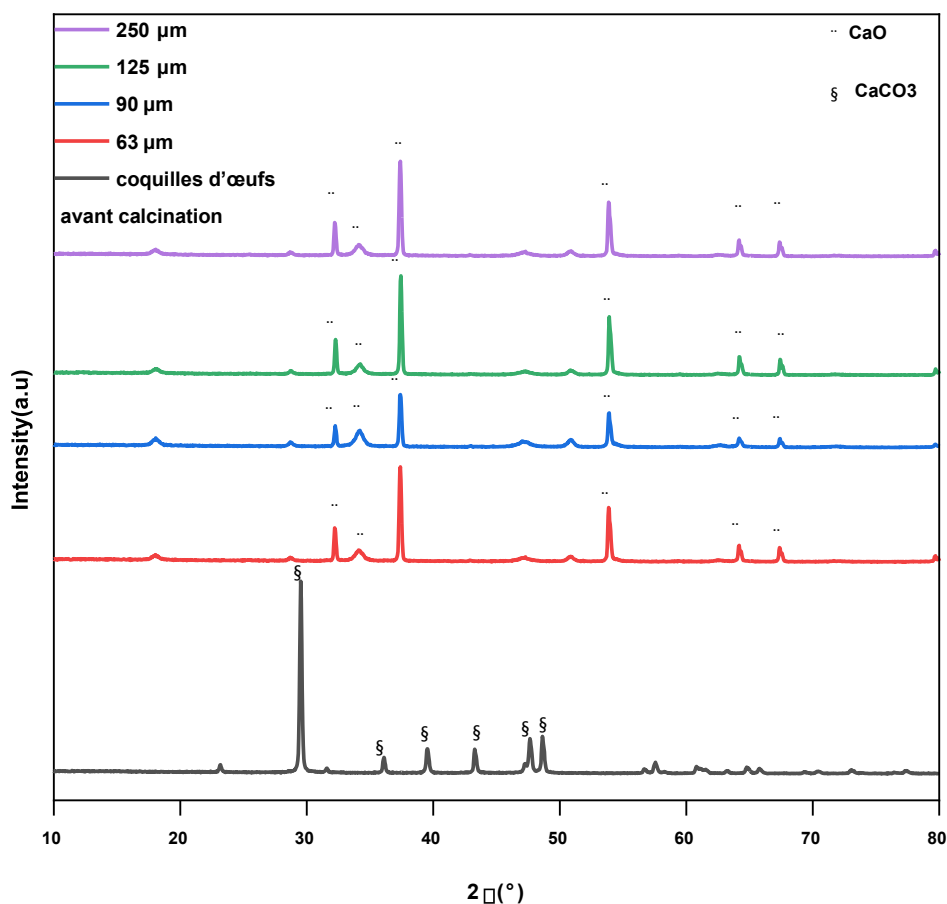


Figure
:

Diffraction des rayons X (DRX) de coquilles d'œufs de différentes tailles, calcinés à 1100°C (a) échantillon de coquille de $63\ \mu\text{m}$, (b) échantillon de coquille de $90\ \mu\text{m}$, (c) échantillon de coquille de $125\ \mu\text{m}$, et (d) échantillon de coquille de $250\ \mu\text{m}$.

L'étude des différences dans la formation de liaisons des quatre catalyseurs préparés a été réalisée à l'aide de l'analyse FTIR. Les échantillons (a), (b), (c) et (d), qui présentent des tailles respectives de 63 μm , 90 μm , 125 μm et 250 μm , ont tous présenté une bande à 470 cm^{-1} attribuée au mode de vibration de Mg-O, ainsi qu'une bande à 875 cm^{-1} liée à l'étirement de CaO, confirmant ainsi la formation de la phase MgO. L'étude de l'analyse FTIR a montré que les quatre catalyseurs préparés, correspondant aux échantillons (a), (b), (c) et (d), présentent une formation de liaisons presque similaire. Cependant, il a été noté que l'intensité des pics varie en fonction de la taille des échantillons, ce qui suggère qu'ils peuvent être utilisés avec des performances similaires.

Le spectre FT-IR a révélé un pic net à 3641 cm^{-1} qui correspond aux vibrations d'étirement O-H dans $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Ce pic très intense est formé en raison de la présence d'humidité dans l'air après la calcination, car le CaO est très hydrophobe.

Les pics d'absorption à 1472 et 875 cm^{-1} sont attribués aux vibrations asymétriques et symétriques C-O. Les bandes qui apparaissent à 405 cm^{-1} sont dues à l'existence d'oxyde métallique Ca-O qui a été transformé à partir de CaCO_3 dans les coquilles d'œufs.

L'analyse FTIR a permis de confirmer la formation du matériau CaO/MgO pour les quatre échantillons (a), (b), (c) et (d), ce qui est en corrélation avec les résultats de l'analyse XRD. Cependant, l'interprétation des oxydes s'est avérée difficile car ils apparaissent dans la partie des empreintes, ce qui peut compliquer leur identification précise [1,2].

III.1.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) du catalyseur CaO

Les images montrent la morphologie de surface du catalyseur CaO/MgO à trois niveaux de zoom. À faible grossissement ($\times 1\,000$), les particules apparaissent de forme irrégulière avec une structure poreuse. À des grossissements plus élevés ($\times 3\,000$ et $\times 10\,000$), la surface révèle des pores interconnectés et une texture granuleuse, favorables à l'adsorption et à l'activité catalytique. Ces caractéristiques confirment le développement d'une surface spécifique propice aux réactions de transestérification.

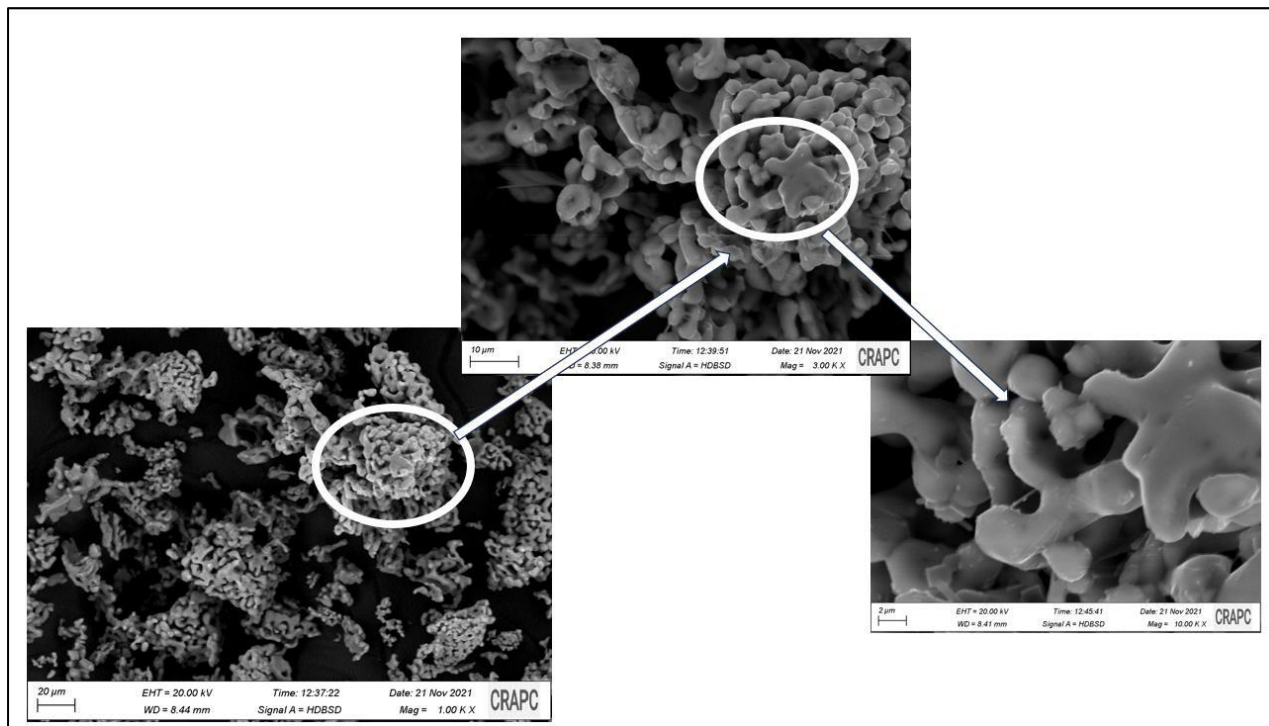


Figure III.3 : Micrographies MEB du catalyseur CaO après calcination des coquilles d'œufs de poule était de 1100 °C à différents grossissements ($\times 1\,000$, $\times 3\,000$ et $\times 10\,000$)

III.2. Préparation et caractérisation du catalyseur CaO/MgO

Après avoir déterminé expérimentalement que la température optimale de calcination pour la formation du CaO à partir des coquilles d'œufs de poule était de 1100 °C, l'ensemble de la poudre obtenue a été calciné à cette température afin d'assurer une conversion maximale en oxyde de calcium.

Dans un second temps, un dopage à 2 % en masse de MgO a été réalisé sur chaque fraction granulométrique (63, 90, 125, et 250 µm) de CaO, à raison d'une masse totale de 4 g par échantillon. Pour cela, le CaO et le MgO ont été introduits dans un bécher, puis suspendus dans de l'éthanol afin de faciliter l'homogénéisation du mélange. Le système a été chauffé à 60 °C sous agitation modérée pendant 2 heures, favorisant ainsi l'interaction entre les deux oxydes dans le milieu liquide.

Après cette étape de mélange, la suspension a été séchée toute une nuit à 70 °C dans une étuve afin d'éliminer le solvant résiduel. Le solide obtenu a ensuite été broyé pendant 6 heures à l'aide d'un mortier en céramique, pour garantir une bonne dispersion et une granulométrie homogène. Finalement, les poudres ainsi traitées ont été recalcinées à 850 °C, afin de stabiliser la phase catalytique CaO-MgO et améliorer leur cristallinité, en vue des analyses structurales (DRX, MEB, FTIR) et des tests de performance catalytique.

III.2.1. Analyse spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) du catalyseur CaO/MgO

L'étude des liaisons chimiques formées dans les catalyseurs CaO dopés au MgO a été réalisée à l'aide de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

Les spectres FTIR des quatre échantillons (notés a, b, c et d), correspondant aux tailles de grains de 63 µm, 90 µm, 125 µm et 250 µm, ont été enregistrés après calcination à 850 °C, puis exposition à l'air ambiant.

Les spectres obtenus montrent la présence de bandes caractéristiques confirmant la formation du matériau composite CaO/MgO. Une bande intense à environ 470 cm⁻¹, observée dans tous les échantillons, est attribuée au mode de vibration Mg–O, confirmant l'incorporation du dopant MgO dans la matrice catalytique. De même, la bande située à 875 cm⁻¹ est associée aux vibrations d'élongation Ca–O, confirmant la transformation du carbonate de calcium initial (CaCO₃) en oxyde de calcium (CaO).

Par ailleurs, une bande d'absorption intense à 3641 cm⁻¹ est détectée, correspondant aux vibrations d'élongation O–H du Ca (OH)₂. Cette bande résulte de l'hydratation partielle du CaO après son exposition à l'humidité de l'air, phénomène connu en raison de la forte réactivité hygroscopique de l'oxyde de calcium.

Des bandes d'absorption supplémentaires apparaissent à 1472 cm⁻¹ et 875 cm⁻¹, associées aux vibrations asymétriques et symétriques du groupement carbonaté C–O, ce qui suggère une présence résiduelle de CaCO₃ ou une recarbonatation partielle du CaO en surface. La bande vers 405 cm⁻¹ est également un indicateur de la présence de Ca–O, issu de la décomposition thermique du carbonate de calcium présent dans les coquilles d'œuf.

Les spectres FTIR montrent une structure globalement similaire entre les quatre échantillons, confirmant que les principales liaisons chimiques formées sont indépendantes de la taille de grain. Toutefois, on note une variation d'intensité des bandes, probablement liée à la surface spécifique et à l'homogénéité de la phase active, influencées par la granulométrie. Cette

observation suggère que bien que la répartition des phases reste constante, les performances catalytiques pourraient légèrement varier selon la taille des particules.

Enfin, la zone des empreintes digitales ($400\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$), riche en signaux d'oxydes métalliques, rend l'interprétation des bandes complexes, comme souvent observé dans les matériaux mixtes (CaO/MgO). Ces résultats sont cohérents avec ceux de l'analyse DRX, consolidant l'identification des phases présentes.

Ces observations s'accordent avec les travaux de Vijayakumar et al. (2023) ainsi que de Borah et al. (2019), qui ont souligné que la granulométrie et l'exposition à l'humidité peuvent influencer l'intensité spectrale des bandes observées dans les matériaux catalytiques à base de CaO/MgO.

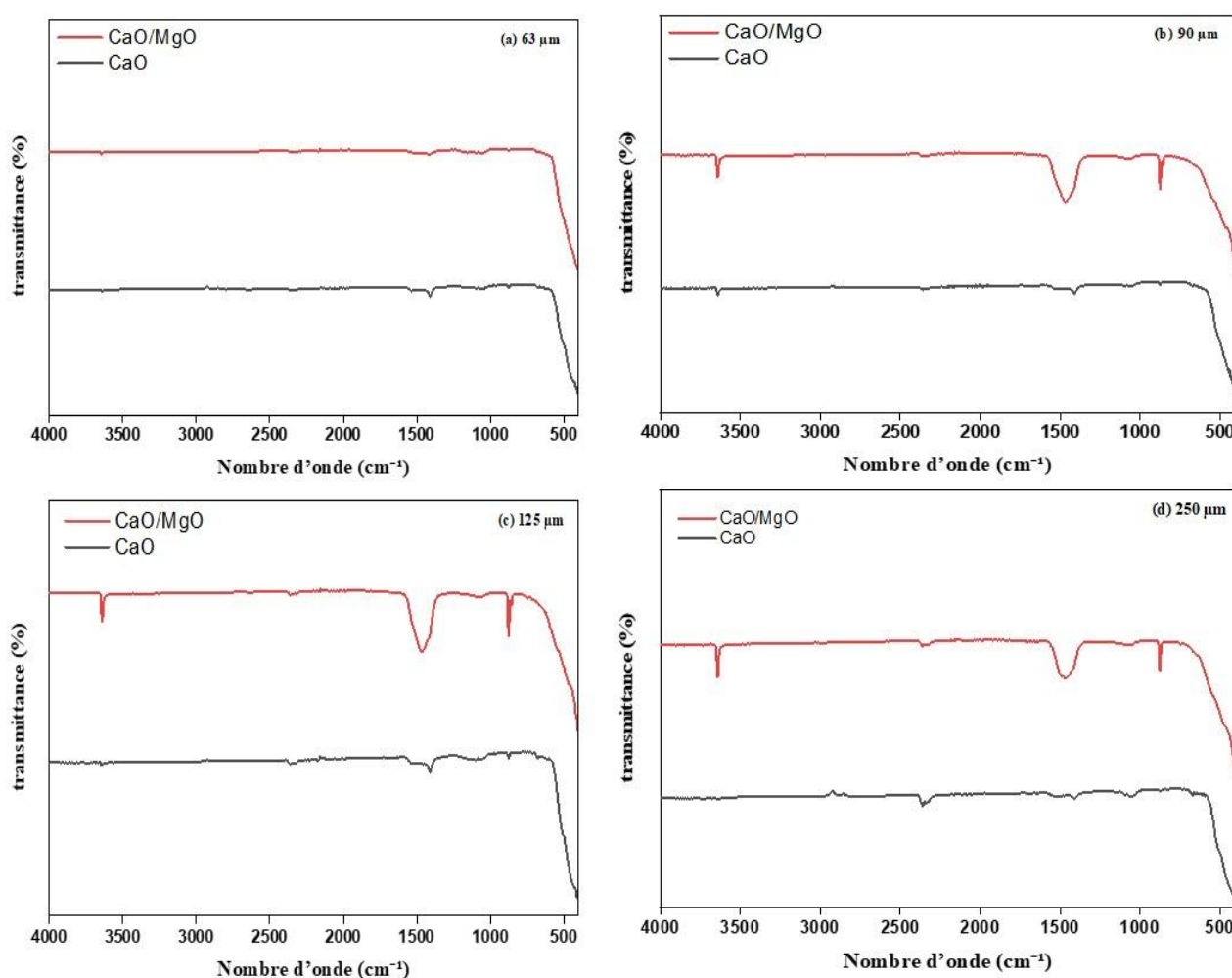


Figure III.4 : Spectres FTIR comparatifs des catalyseurs CaO et CaO/MgO obtenus à partir de coquilles d'œufs de tailles granulométriques différentes (63, 90, 125 et 250 μm).

III.2.2. Analyse diffraction des rayons X (DRX) du catalyseur CaO/MgO

La Figure III.5 présente les schémas de diffraction des rayons X (DRX) obtenus à 850 °C pour les échantillons de catalyseurs CaO dopés avec 2 % de MgO, élaborés à partir de coquilles d'œufs broyées selon quatre tailles de grains différentes (63 μm , 90 μm , 125 μm et 250 μm , notés respectivement a, b, c et d).

L'analyse a été réalisée avec un balayage angulaire compris entre 5° et 90° (2 θ), avec un pas de 0,04°. Elle permet d'évaluer l'influence de la granulométrie sur l'incorporation du dopant (MgO) et sur la formation de phases cristallines actives.

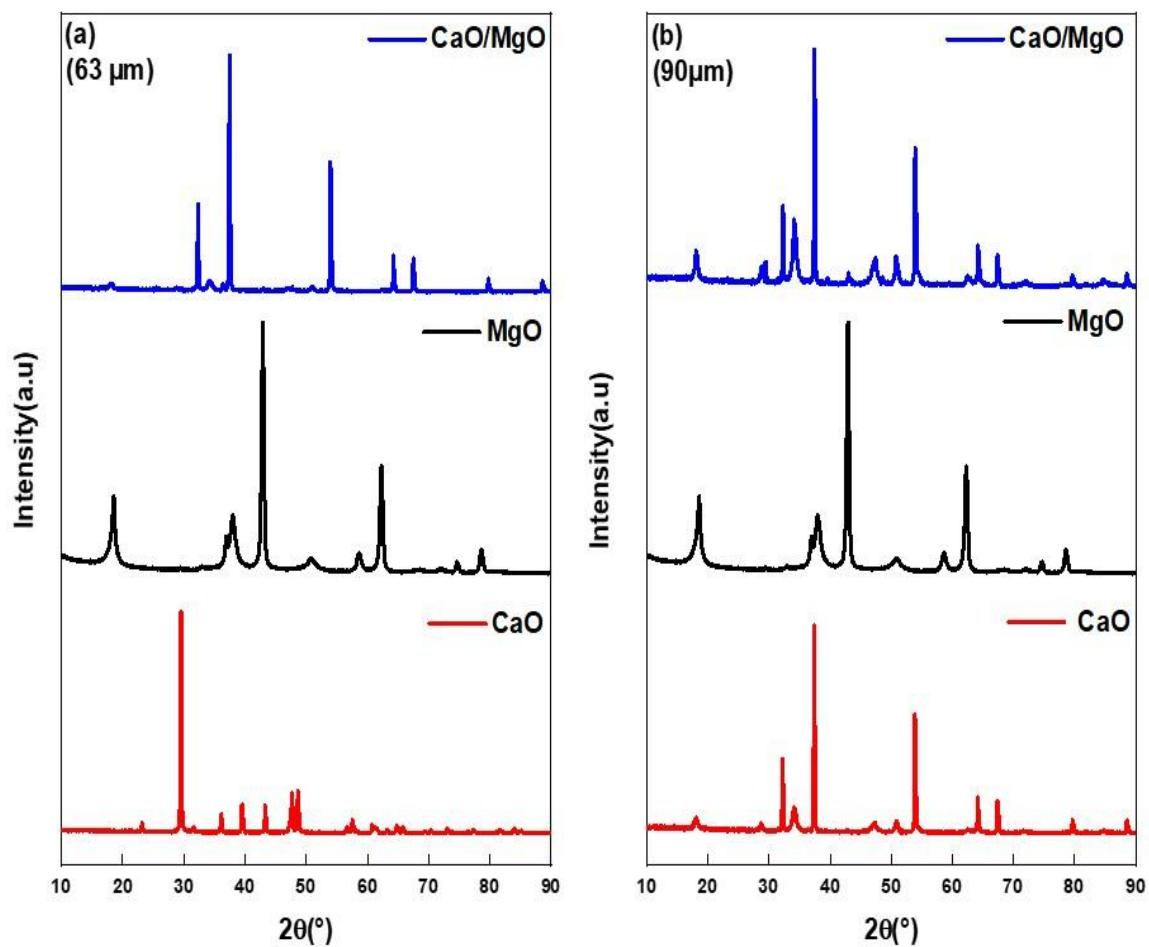
Les pics de diffraction les plus intenses, observés à 2 θ = 32°, 37°, 53°, 64°, 67° et 79°, sont attribués aux plans (111), (202), (311) et (222) du CaO cristallisé en structure cubique centrée. Cela confirme que la phase active du catalyseur est bien présente dans tous les échantillons.

Des pics secondaires de faible intensité, à 2 θ = 18°, 29°, 34° et 54°, indiquent la présence résiduelle de CaCO₃ dans les échantillons b, c et d, tandis que ces signaux sont absents dans l'échantillon a, suggérant une décarbonatation plus complète pour les particules les plus fines (63 μm).

Par ailleurs, des pics faibles mais identifiables à 2 θ = 42,99° et 62,64° témoignent de la présence de MgO dans les échantillons a, b et c. L'intensité relativement faible de ces pics est cohérente avec le faible taux de dopage (2 %). Notons que l'échantillon a montre une incorporation très limitée du MgO, probablement en raison de sa très faible taille de grain, ce qui réduit l'efficacité du dopage.

Un décalage des pics de diffraction est également observé après dopage. Pour les échantillons b, c et d, le décalage vers la gauche suggère une réduction de la taille des cristallites ou une augmentation de la contrainte résiduelle, possiblement due à l'incorporation d'ions Mg²⁺ dans la maille cristalline du CaO. À l'inverse, dans l'échantillon a, un léger décalage vers la droite indique une augmentation de la taille des cristallites ou une relaxation de la contrainte interne, probablement liée à une croissance cristalline ou à une diminution des défauts structuraux.

Ces résultats concordent avec les études de Widiarti et al. [3], Pan et al. [4], et ReyesVallejo et al. [5], qui rapportent également que le dopage à faible concentration peut induire des modifications cristallines subtiles, influencées par la taille des particules et les conditions de traitement thermique.



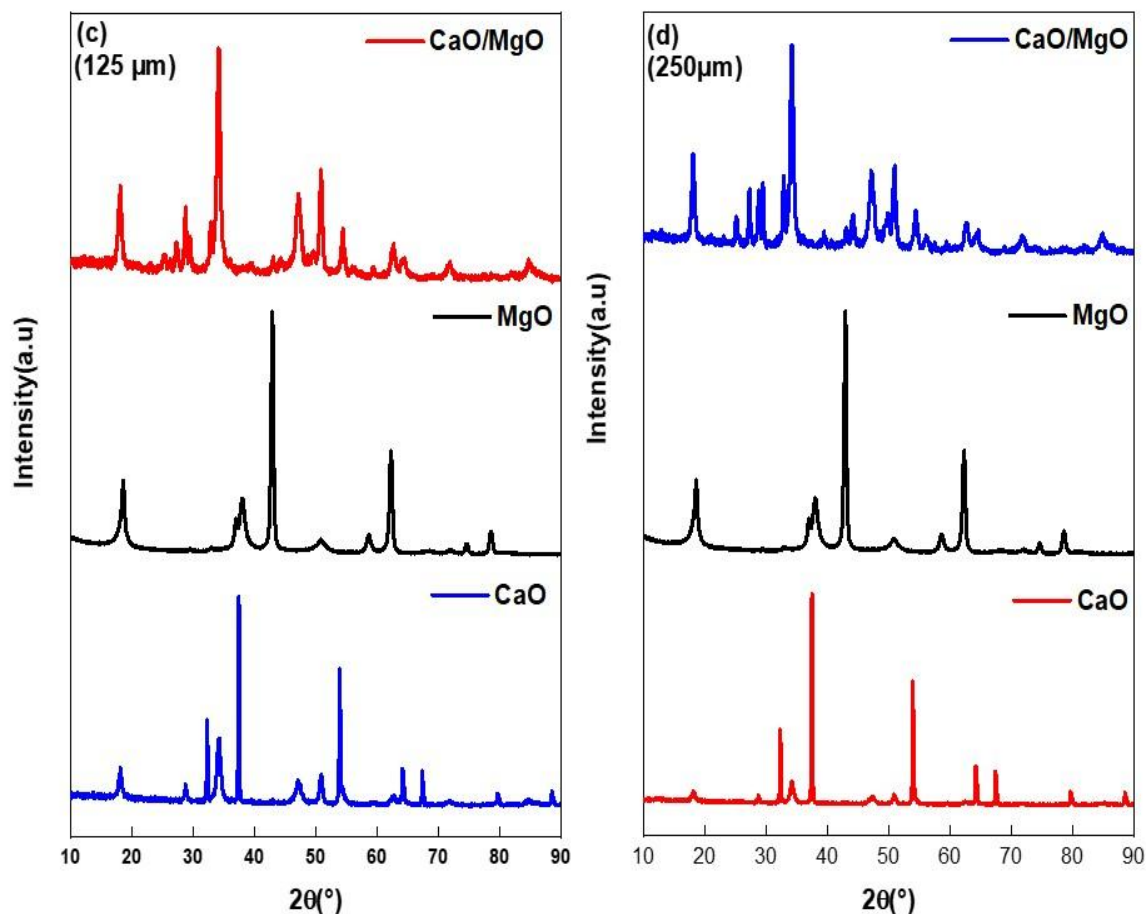


Figure III .5 : DRX des catalyseurs CaO-MgO – tailles de 63, 90, 125 et 250 μm (calcination à 850 $^{\circ}\text{C}$).

III.2.3. Analyse microscopie électronique à balayage (MEB) du catalyseur CaO/MgO

L'analyse morphologique des catalyseurs a été réalisée à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB) afin d'observer la structure de surface des échantillons synthétisés. Les quatre échantillons, notés (a), (b), (c) et (d), correspondant respectivement aux tailles de particules de 63 μm , 90 μm , 125 μm et 250 μm , ont été préparés et calcinés dans les mêmes conditions expérimentales.

Les images MEB ont révélé des particules de forme irrégulière et de taille non uniforme dans tous les échantillons. Cette hétérogénéité est principalement attribuée au processus de tamisage, qui bien qu'efficace pour fractionner les particules selon leur taille, ne permet pas

d'obtenir une distribution parfaitement homogène en raison de l'agglomération naturelle des particules après broyage et calcination.

L'échantillon (a), correspondant à la plus petite taille de particule (63 μm), présente une morphologie plus compacte et dense, avec des agglomérats plus fins et fortement liés. Ce phénomène d'agglomération peut être attribué à la forte réactivité de surface du CaO finement divisé, favorisant les liaisons inter-particulaires. À l'inverse, les échantillons (b), (c) et (d) présentent des structures moins denses, avec une porosité apparente plus marquée et des particules de plus grande taille, parfois moins bien liées entre elles.

Il est également observé que plus la taille des particules augmente, moins la densité de surface est élevée, ce qui pourrait influencer les performances catalytiques, notamment en termes de surface spécifique disponible et d'accessibilité des sites actifs. Ces différences morphologiques suggèrent que la taille des particules joue un rôle déterminant dans la texture de surface, ce qui peut affecter l'efficacité du catalyseur lors de la réaction de transestérification.

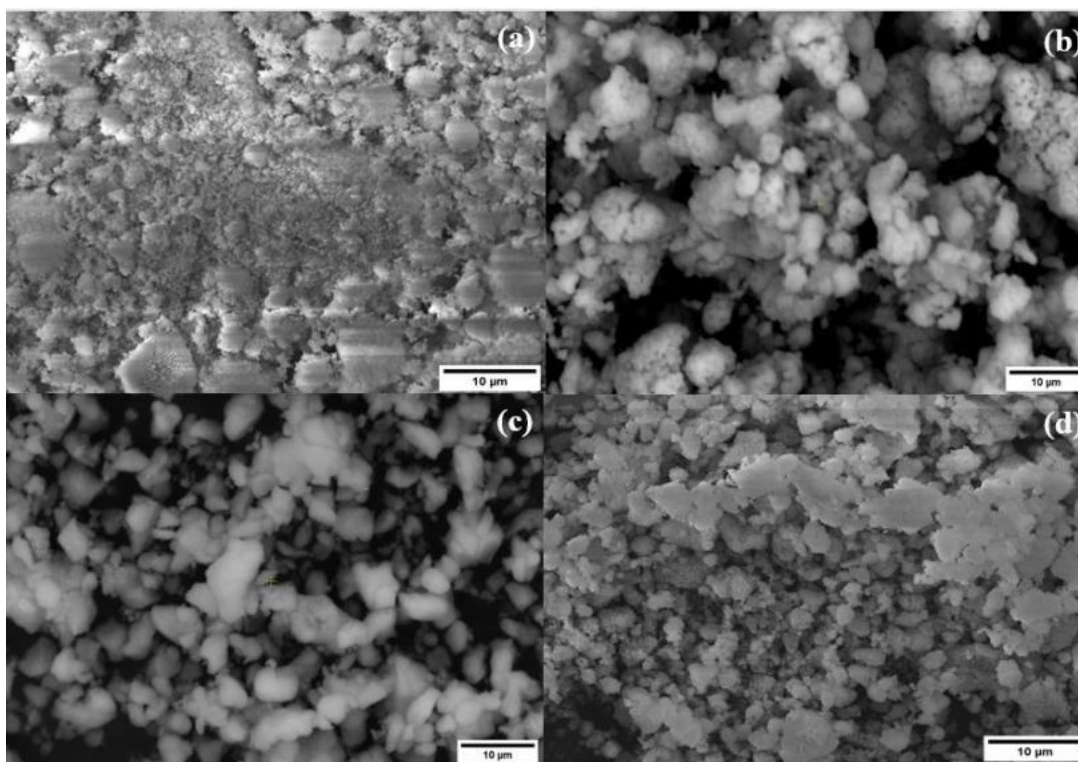


Figure III.6 : Images MEB des catalyseurs CaO/MgO calcinées à 850 °C : (a) 63 μm , (b) 90 μm , (c) 125 μm et (d) 250 μm , montrant l'effet de la taille des particules sur la morphologie.

III.2.4. Analyse par spectroscopie EDS

Suite à l'observation morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB), une analyse élémentaire par spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDS) a été réalisée sur les quatre échantillons de catalyseurs. Pour chaque taille de particule (63 μm , 90 μm , 125 μm et 250 μm), des points d'analyse ont été sélectionnés de manière aléatoire afin d'identifier la présence des éléments constitutifs, principalement le calcium (Ca) et le magnésium (Mg), correspondant respectivement aux phases CaO et MgO.

Les résultats EDS confirment la présence de CaO dans tous les échantillons, ainsi qu'une faible proportion de MgO, ce qui est cohérent avec la faible teneur en dopant utilisée (2 % en masse). Il convient de noter que les pourcentages détectés pour chaque élément varient d'un échantillon à l'autre, en raison de la nature ponctuelle de l'analyse EDS et du choix aléatoire des zones sondées. Par conséquent, les résultats obtenus ne doivent pas être considérés comme représentatifs de la composition globale de chaque catalyseur, mais plutôt comme une indication qualitative de la présence des éléments attendus.

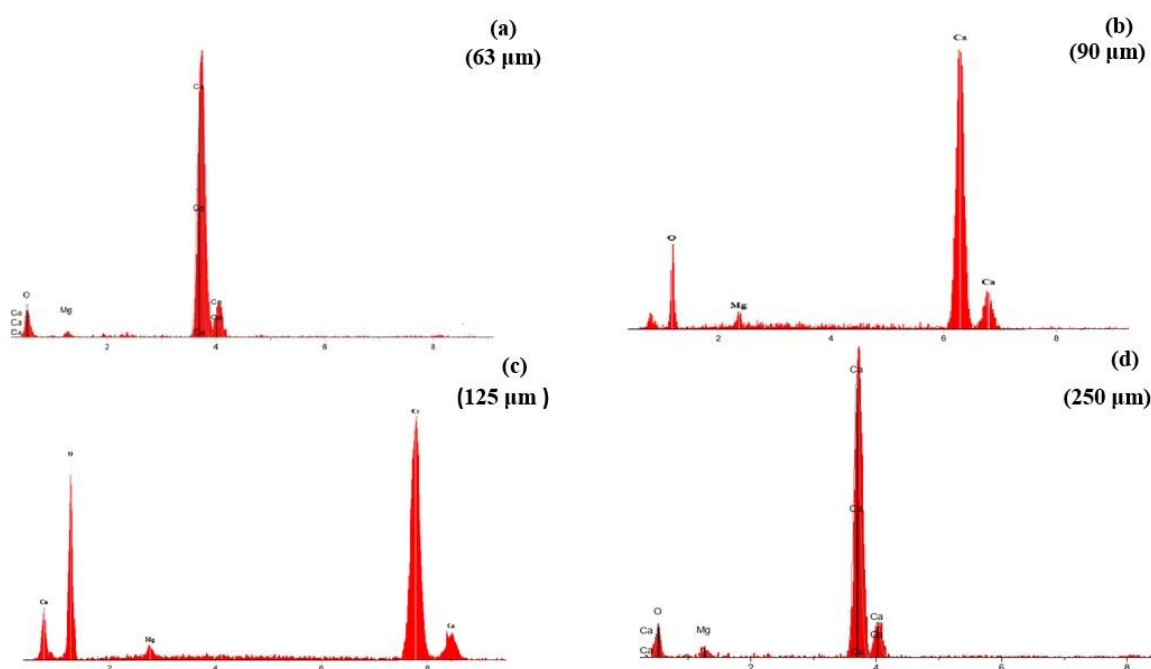


Figure III.7 : Spectres EDS des catalyseurs CaO /MgO, calcinées à 850 °C avec des tailles de particules de (a) 63 μm , (b) 90 μm , (c) 125 μm et (d) 250 μm ,

Tableau III.1 : Résultats EDS des échantillons CaO/MgO de tailles (a) 63 μm , (b) 90 μm , (c) 125 μm , (d) 250 μm .

(a)			(b)		
Element	Weight %	Atom%	Element	Weight %	Atom%
O K	46,86	68,54	O K	35,85	58,03
Mg	1,6	1,30	Mg	1,22	1,30
Ca	51,48	30,05	Ca	62,93	40,66

(c)			(d)		
Element	Weight %	Atom%	Element	Weight %	Atom%
O K	31,34	53,12	O K	42,03	64,17
Mg	0,97	1,08	Mg	3,40	0,03
Ca	67,69	46,80	Ca	54,47	33,19

III.2.5. Résultats BET

Les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote pour les échantillons étudiés sont représentées à la Fig. 8. En utilisant la méthode de Brunauer-Emmett-Teller (BET), nous avons évalué la surface spécifique et le volume des pores des catalyseurs de tailles variables, comme mentionné précédemment. Les valeurs de surface spécifique BET obtenues pour les échantillons (a), (b), (c) et (d) sont respectivement de 2,5239 m^2/g , 6,1978 m^2/g , 12,6272 m^2/g et 13,7002 m^2/g .

Selon la littérature, la surface spécifique diminue généralement avec l'augmentation de la taille des particules. Toutefois, elle peut également être influencée par d'autres facteurs tels que la structure des pores, la forme, la rugosité, la composition du matériau, les impuretés et les conditions de calcination [6].

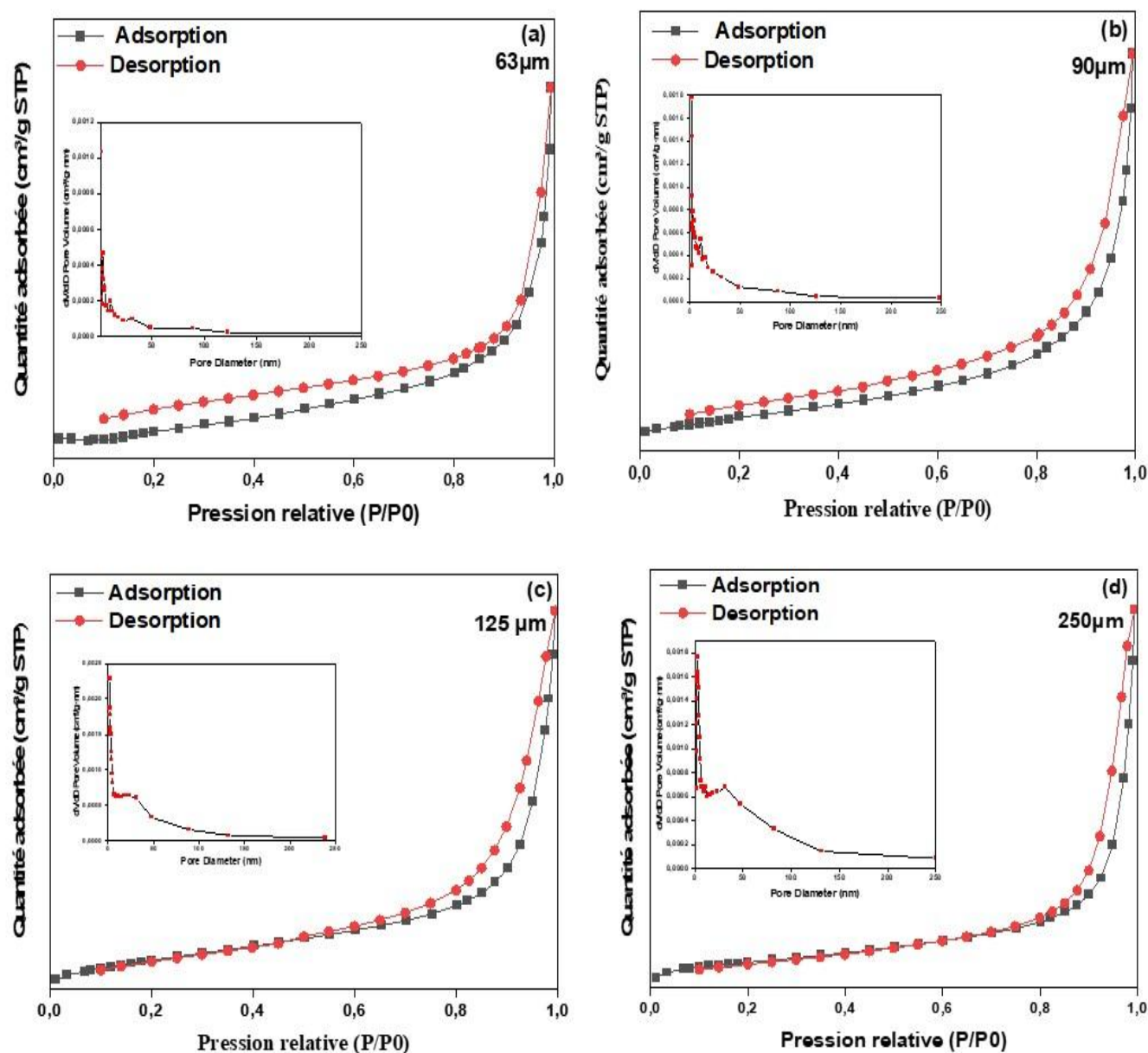


Figure III.8: Isothermes d'adsorption-désorption d'azote et distribution de la taille des pores des catalyseurs CaO/MgO pour les tailles de particules (a) 63 µm, (b) 90 µm, (c) 125 µm et (d) 250 µm.

III.3. Résultats de la production de biodiesel

La transestérification constitue un processus clé dans la conversion des huiles en biodiesel. Dans le cadre de cette étude, les triglycérides présents dans l'huile de cuisson usagée subissent une réaction de transformation avec l'éthanol, facilitée par le catalyseur étudié CaOMgO. Cette réaction conduit à la formation d'esters méthyliques d'acides gras, communément appelés biodiesel, accompagnés de glycérol. L'équation chimique qui régit cette conversion peut être représentée de manière succincte comme suit :

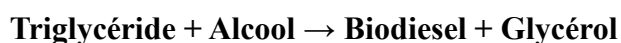


Figure III.9 : Schéma de la réaction de transestérification de l'huile de cuisson usagée catalysée par CaO-MgO en présence d'éthanol.

Le rendement de formation du biodiesel peut être calculé à l'aide de l'équation suivante [7] :

$$\text{Rendement en biodiesel (\%)} = (\text{Poids du biodiesel} / \text{Poids de l'huile de cuisson usagée}) \times 100$$

L'efficacité de la formation de biodiesel, en fonction des tailles de catalyseur de 63 μm , 90 μm , 125 μm et 250 μm , présente des rendements respectifs de 78 %, 77 %, 70 % et 22 %. Cette tendance marquée indique que, plus la taille du catalyseur augmente, plus son efficacité catalytique diminue dans la conversion de l'huile de cuisson usagée ciblée en biodiesel.

III.3.1 Spectres FTIR du biodiesel obtenu à partir des catalyseurs CaO/MgO de différentes tailles

Les spectres FTIR, illustrés à la figure, montrent les modifications des groupes fonctionnels dans l'huile de cuisson usagée associées à la formation du biodiesel. Les bandes d'absorption à 3006 cm^{-1} , 2921 cm^{-1} et 2854 cm^{-1} correspondent aux vibrations des groupes fonctionnels CH, CH₂ et CH₃, ainsi qu'aux vibrations de flexion détectées à 1454 cm^{-1} et 1157 cm^{-1} .

Cependant, un pic d'absorption prononcé à 1742 cm^{-1} indique la présence de groupes C=O et C-O, caractéristiques de la formation d'esters au cours du processus de transestérification dans la production de biodiesel. De plus, un pic à 717 cm^{-1} signale la présence de groupes méthylène - (CH₂)_n -. Des changements notables dans les caractéristiques des pics, notamment dans la plage de 1157 à 1171 cm^{-1} dans le biodiesel, indiquent la dégradation de la structure du glycérol, la réduction des groupes CH₂-O due à l'humidité, ainsi que la formation de groupes fonctionnels O-CH₃.

Ces transformations soulignent l'impact global du processus de transestérification sur la composition moléculaire et les groupes fonctionnels du biodiesel obtenu [8].

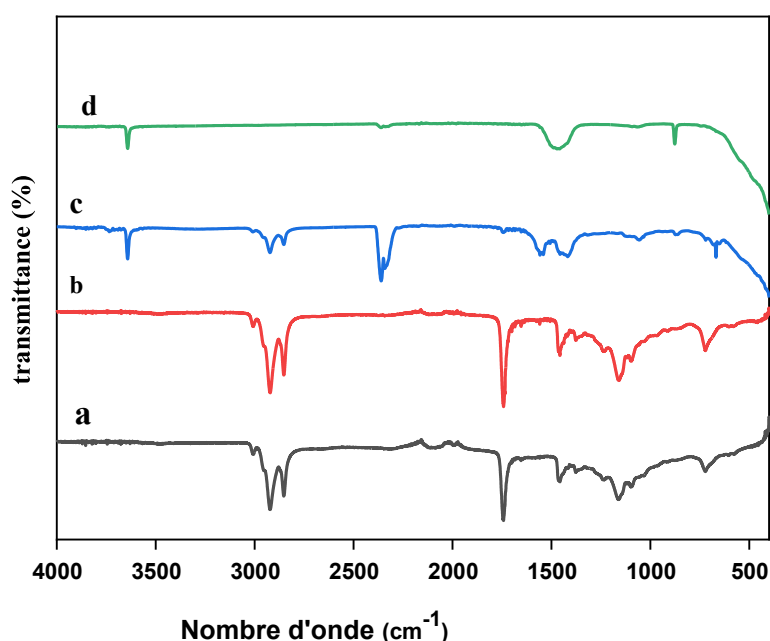


Figure III.10 : Spectres infrarouges (FTIR) des échantillons de biodiesel obtenus à partir de catalyseurs CaO-MgO de tailles différentes (a) 63 µm ; (b) 90 µm ; (c) 125 µm ; (d) 250 µm.

Conclusion

Cette contribution scientifique explore le potentiel de la synthèse d'un catalyseur hétérogène efficace et économique, le CaO-MgO, obtenu par la combinaison de l'oxyde de calcium (CaO) dérivé de coquilles d'œufs usagées et de l'oxyde de magnésium (MgO). Les échantillons de catalyseur ont fait l'objet d'analyses approfondies par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), microscopie électronique à balayage (MEB) et méthode BET (Brunauer–Emmett–Teller) afin de mettre en évidence l'impact des variations de taille sur leurs propriétés, en particulier leur activité catalytique dans la conversion de l'huile de cuisson usagée en biodiesel. À la lumière de ces observations, les conclusions suivantes peuvent être tirées :

- L'analyse FTIR a démontré que 1100 °C est la température optimale pour la conversion du carbonate de calcium (CaCO_3) contenu dans les coquilles d'œufs en CaO, et a confirmé à la fois la formation du système CaO/MgO et la production de biodiesel.
- Les analyses DRX ont confirmé la formation réussie de l'oxyde de calcium à partir des coquilles d'œufs, ainsi que la synthèse du catalyseur CaO-MgO souhaité.
- Les résultats MEB indiquent que la morphologie du catalyseur est influencée par les variations de taille des particules.
- Les données BET a révélé que la surface spécifique varie en fonction de la taille du catalyseur.
- Le rendement en biodiesel varie également selon la taille du catalyseur, le meilleur rendement étant obtenu avec la plus petite taille de 63 μm .

Références bibliographiques

- [1] Vijayakumar, N., Venkatraman, S. K., Imthiaz, S., Drweesh, E. A., Elnagar, M. M., Koppala, S., & Swamiappan, S. (2023). Synthesis and characterization of calcium and magnesium based oxides and titanates for photocatalytic degradation of rhodamine B: a comparative study. *Scientific Reports*, 13(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-023-30013-3>
- [2] Borah, M. J., Das, A., Das, V., Bhuyan, N., & Deka, D. (2019). Transesterification of waste cooking oil for biodiesel production catalyzed by Zn substituted waste egg shell derived CaO nanocatalyst. *Fuel*, 242, 345–354. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.01.060>
- [3] Widiarti, N., Bahruji, H., Holilah, H., Ni'mah, Y. L., Ediati, R., Santoso, E., Jalil, A. A., Hamid, A., & Prasetyoko, D. (2021). Upgrading catalytic activity of NiO/CaO/MgO from natural limestone as catalysts for transesterification of coconut oil to biodiesel. *Biomass Conversion and Biorefinery*. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01373-5>
- [4] Pan, L., Xiang, F., Cheng, Z., Zhao, X., Fu, L., Li, Y., & Liu, Y. (2019). Synthesis of Biodiesel from Soybean Oil with Methanol Catalyzed by Ni-Doped CaO-MgO Catalysts. *ChemistrySelect*, 4(37), 11181–11188. <https://doi.org/10.1002/slct.201902463>
- [5] Reyes-Vallejo, O., Sánchez-Albores, R., Maldonado-Álvarez, A., Ashok, A., DuranAlvarez, J. C., & Subramaniam, V. (2023). Calcium–Magnesium oxide by the ball-milling method using eggshell as calcium source: its study for photodegradation of methylene blue. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 34(8), 770. <https://doi.org/10.1007/s10854-023-10163-w>
- [6] Amador, C., & Martin de Juan, L. (2016). Chapter 19 - Strategies for structured particulate systems design. In *Computer Aided Chemical Engineering*, 39, 509–579. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63683-6.00019-8>
- [7] Ashine, F., Kiflie, Z., Prabhu, S. V., Tizazu, B. Z., Varadharajan, V., Rajasimman, M., Joo, S. W., Vasseghian, Y., & Jayakumar, M. (2023). Biodiesel production from Argemone

mexicana oil using chicken eggshell derived CaO catalyst. Fuel, 332, 126166.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126166>

[8] Devaraj, K., Mani, Y., Rawoof, S. A. A., Thanarasu, A., Dhanasekaran, A., & Subramanian, S. (2020). Feasibility of biodiesel production from waste cooking oil: Lab-scale to pilot-scale analysis. Environmental Science and Pollution Research, 27(25), 25828–25835.
<https://doi.org/10.1007/s11356-020-09068-6>

Chapitre IV

Désactivation et régénération du catalyseur CaO/MgO

Au cours des cycles successifs d'utilisation, les catalyseurs hétérogènes peuvent perdre progressivement de leur efficacité catalytique. Ce phénomène de désactivation est généralement attribué à l'empoisonnement des sites actifs, à l'adsorption de sous-produits réactionnels (comme le glycérol ou l'eau), ou à la formation de savons en présence d'acides gras libres dans les réactions de transestérification. Dans cette étude, le catalyseur CaO/MgO, appliqué à la conversion d'huile de cuisson usagée en biodiesel, a été réutilisé sur plusieurs cycles successifs afin d'évaluer sa stabilité, sa durabilité et sa réutilisabilité [1].

IV.1. Évolution structurale du catalyseur CaO-MgO après plusieurs cycles

L'analyse de l'évolution structurale du catalyseur a été réalisée à l'aide de différentes techniques de caractérisation, notamment la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), et la microscopie électronique à balayage (MEB). Ces outils permettent de suivre les modifications de la structure cristalline, de la composition chimique et de la morphologie du catalyseur après chaque cycle.

IV.1.1. Transestérification

Pour évaluer l'évolution de l'activité catalytique du matériau CaO-MgO, la réaction de transestérification a été réalisée sur plusieurs cycles successifs en réutilisant le même échantillon de catalyseur, récupéré à chaque fois par centrifugation, lavage et séchage. Progressivement, un changement physique a été constaté : la poudre fine initiale s'est agglomérée en une masse compacte au fond du bécher, probablement en raison de l'accumulation de sous-produits et d'humidité résiduelle. Cette agglomération a réduit considérablement la surface active disponible, entraînant une forte baisse d'activité lors des cycles suivants [2].

Dans cette étude de réutilisabilité, quatre cycles consécutifs ont été effectués avec de l'huile de cuisson usagée. Lors du premier cycle, 4 g de catalyseur ont été utilisés avec un rapport molaire alcool/huile de 12 : 1, une quantité choisie pour compenser d'éventuelles pertes lors de la récupération. Le taux de conversion initial était de 78 %, témoignant d'une bonne efficacité.

Au deuxième cycle, avec la même masse de catalyseur, le rendement a diminué à 67 %. La masse a été réduite à 3 g pour le troisième cycle, avec une chute du rendement à 56 %.

Enfin, lors du quatrième cycle, malgré 3 g de catalyseur, le rendement n'a atteint que 30 %, ce qui révèle une désactivation progressive due à l'encrassement, aux pertes de matière ou à des modifications structurales du catalyseur.

Le cinquième cycle n'a pas été mené à terme en raison d'une anomalie physique : après exposition à des températures élevées, le catalyseur a subi une expansion importante de volume, signe d'une altération notable de sa texture ou porosité, probablement causée par la réhydratation, la carbonatation ou une décomposition partielle, compromettant ainsi sa stabilité pour une réutilisation ultérieure.

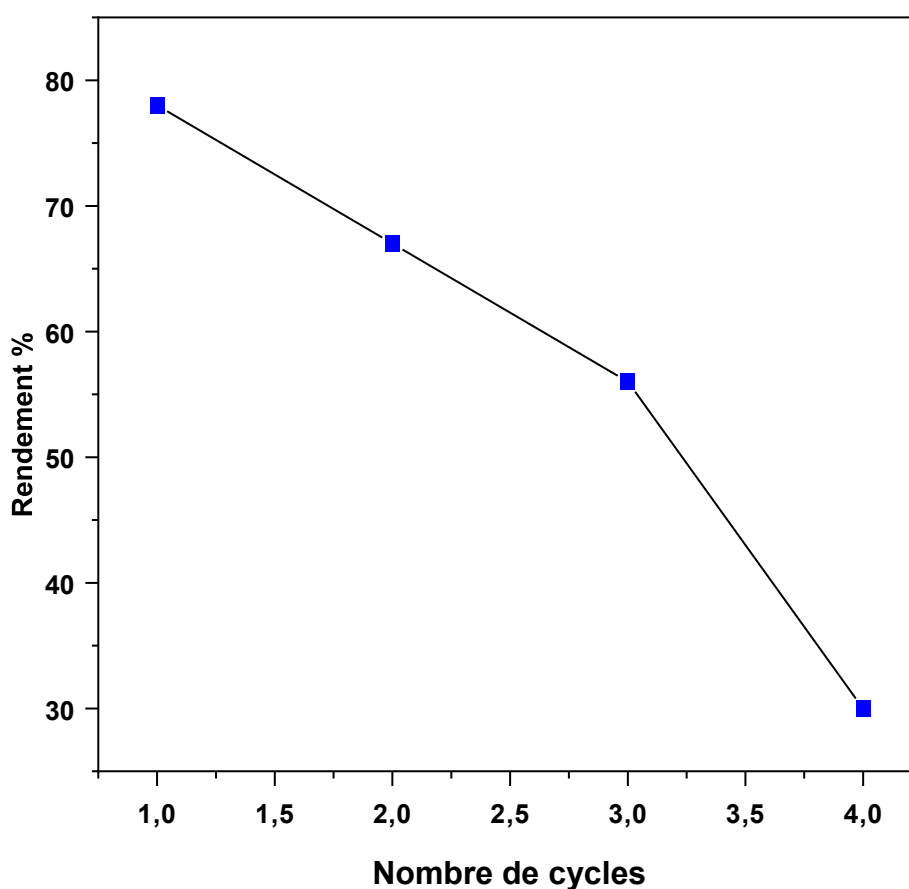


Figure IV.1 : Évolution du rendement en biodiesel (%) au cours des quatre cycles.

IV.1.2. Analyse des spectres UV-Vis du biodiesel sur quatre cycles catalytiques

L'analyse spectroscopique UV-Vis a été réalisée sur les produits issus de la transestérification de l'huile de cuisson usagée, en présence du catalyseur CaO/MgO, pour évaluer la formation et la stabilité du biodiesel au cours de quatre cycles successifs de

réutilisation du catalyseur. Les spectres obtenus présentent, pour chaque cycle, une bande d'absorption intense localisée entre 210 et 230 nm, caractéristique des transitions électroniques $\pi \rightarrow \pi^*$ associées aux doubles liaisons C=O des esters méthyliques d'acides gras (FAMES), confirmant ainsi la présence de biodiesel dans chaque cycle [3,4].

Cependant, une diminution progressive de l'intensité du pic d'absorption est observée du premier au quatrième cycle, tandis que la position du maximum d'absorption (λ_{max}) reste globalement constante. Cette atténuation de l'intensité traduit une baisse de la concentration en esters méthyliques au fil des cycles, sans changement significatif dans la nature chimique des produits formés. Ce phénomène peut être attribué à plusieurs facteurs, notamment la désactivation partielle du catalyseur, due à l'encrassement par des composés secondaires (glycérol, eau, acides gras libres), à la perte mécanique de particules catalytiques lors des étapes de récupération (lavage, centrifugation), ou à une possible altération de la surface active du catalyseur lors des cycles de réutilisation [5].

Ces résultats concordent avec ceux rapportés dans la littérature, où la performance catalytique des solides basiques comme CaO ou CaO/MgO tend à diminuer au cours des cycles successifs de transestérification, bien que le produit reste identique sur le plan structurel [6].

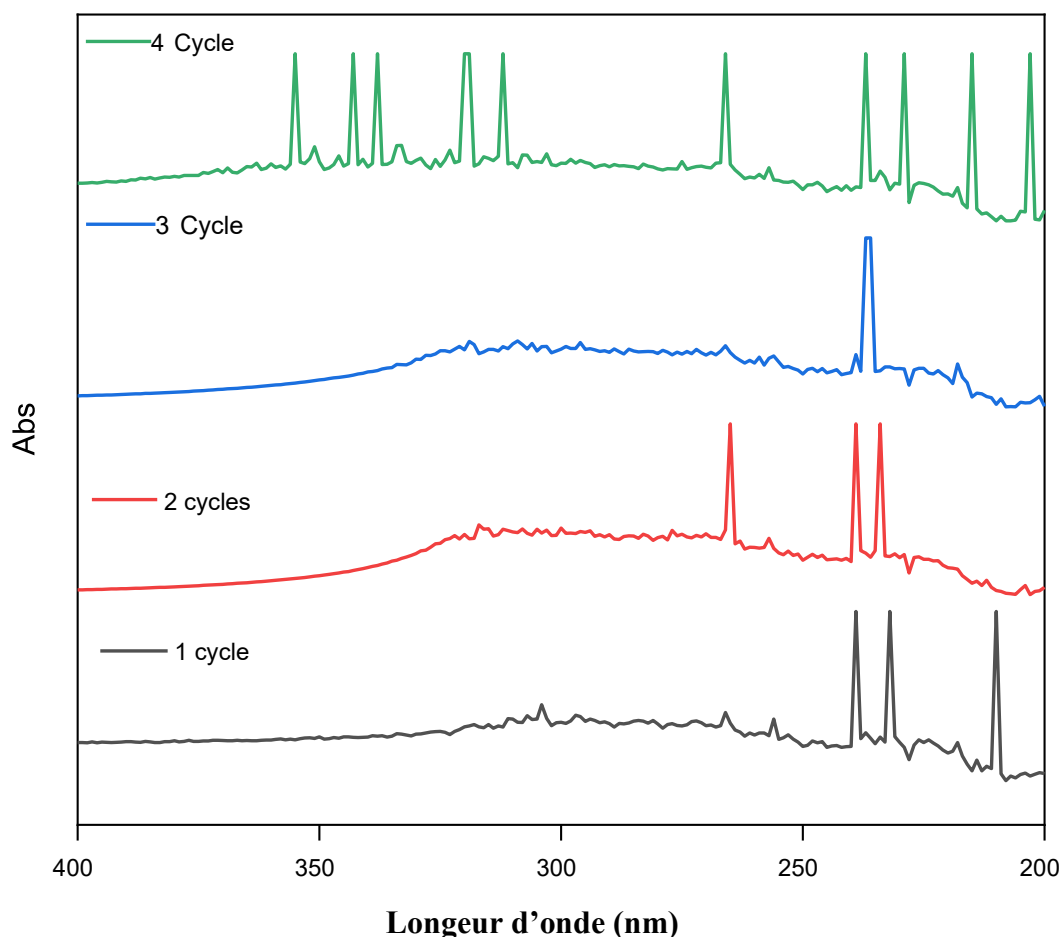


Figure IV.2 : Les spectres UV-Vis de la transestérification de l'huile de cuisson usagée, en présence du catalyseur CaO/MgO.

IV.1.3. Diffraction des rayons X (DRX)

Interprétation des spectres DRX du catalyseur CaO-MgO après réutilisation l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée afin d'évaluer la stabilité structurale du catalyseur CaO-MgO après plusieurs cycles d'utilisation dans la réaction de transestérification. La figure ci-dessous présente les diffractogrammes obtenus pour le catalyseur neuf et après 1, 2, 3 et 4 cycles.

Le catalyseur initial (CaO-MgO) montre des pics intenses et bien définis, caractéristiques des phases cristallines de CaO, notamment autour de $2\theta = 32^\circ$, 37° et 54° , confirmant une bonne cristallinité de la structure. Après un premier cycle de réaction, la cristallinité est globalement conservée, les pics restant nets et d'intensité comparable, ce qui indique une bonne stabilité du catalyseur.

Cependant, à partir du deuxième cycle, une diminution progressive de l'intensité des pics est observée, traduisant une perte partielle de cristallinité. Cette tendance s'accroît au

troisième cycle, où les pics deviennent plus faibles et le fond diffus augmente, suggérant un début de désactivation structurelle du catalyseur. Après quatre cycles, la structure apparaît majoritairement amorphe, avec des pics fortement atténués, signe d'une dégradation avancée. Cette dégradation peut être attribuée à des phénomènes d'encrassement, de lixiviation ou de transformation chimique du catalyseur au cours des réactions successives.

Ces résultats confirment que le catalyseur CaO-MgO conserve ses propriétés structurales jusqu'au deuxième cycle, mais qu'une désactivation significative intervient à partir du troisième cycle, compromettant son efficacité catalytique [7].

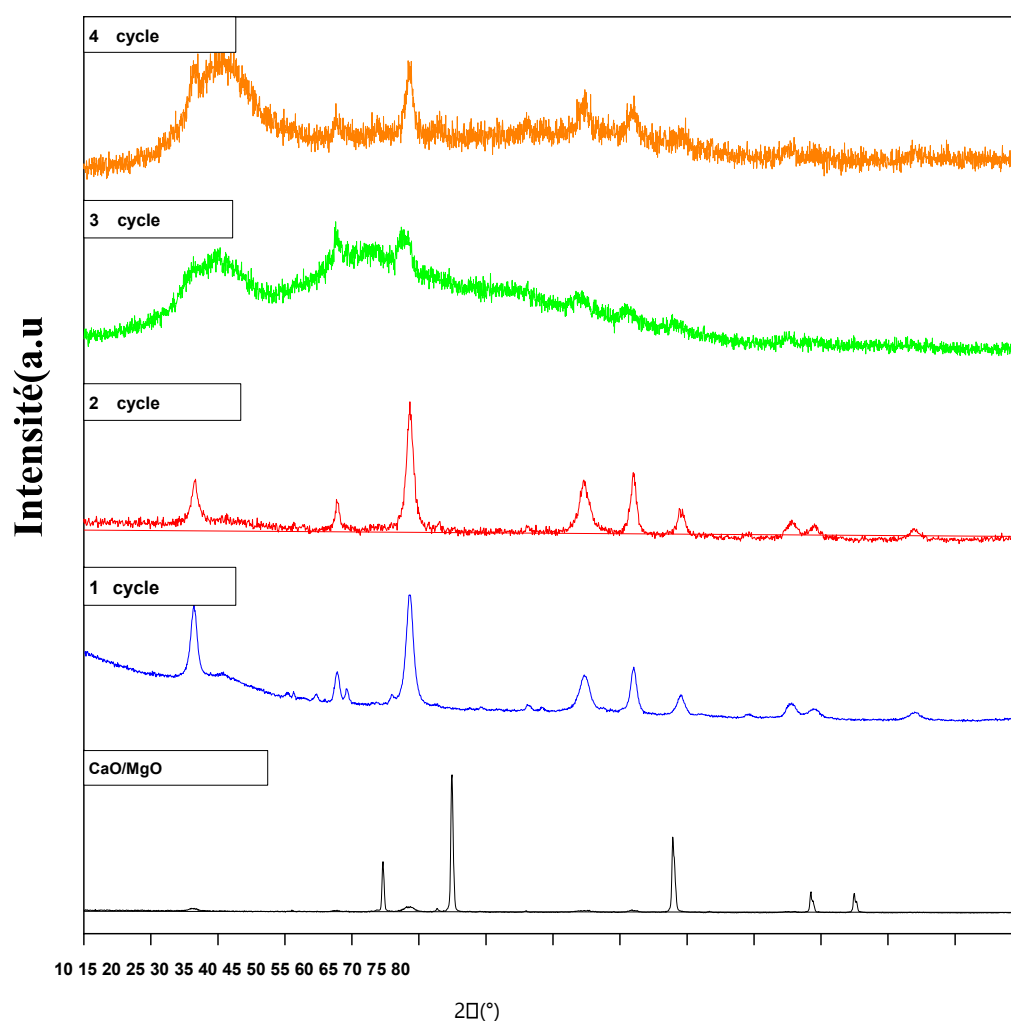


Figure IV.3 : Évolution des diffractogrammes DRX du catalyseur CaO-MgO au cours des quatre cycles de transestérification successifs.

IV.1.4. Analyse morphologique du catalyseur CaO-MgO après la réaction de transestérification par microscopie électronique à balayage (MEB)

L'analyse MEB des catalyseurs CaO/MgO recyclés au cours de quatre cycles de transestérification révèle une dégradation progressive de leur structure morphologique. Après le premier cycle, la surface du catalyseur apparaît encore rugueuse et poreuse, offrant une bonne accessibilité aux réactifs. Cependant, dès le deuxième cycle, des signes d'un lissage de la surface se manifestent, traduisant une diminution de la porosité, possiblement causée par l'encrassement ou l'agglomération des particules. Cette tendance s'accroît au troisième cycle, où l'on observe une surface visiblement encrassée, recouverte de dépôts pouvant réduire significativement l'activité catalytique.

Enfin, au quatrième cycle, la morphologie devient nettement plus compacte et lisse, témoignant d'une dégradation avancée de la structure, liée à l'accumulation de sous-produits ou à la perte de matière active. Cette évolution morphologique met en évidence une perte progressive d'efficacité du catalyseur au fil des cycles [8], justifiant le recours à une méthode de régénération telle que la recalcination.

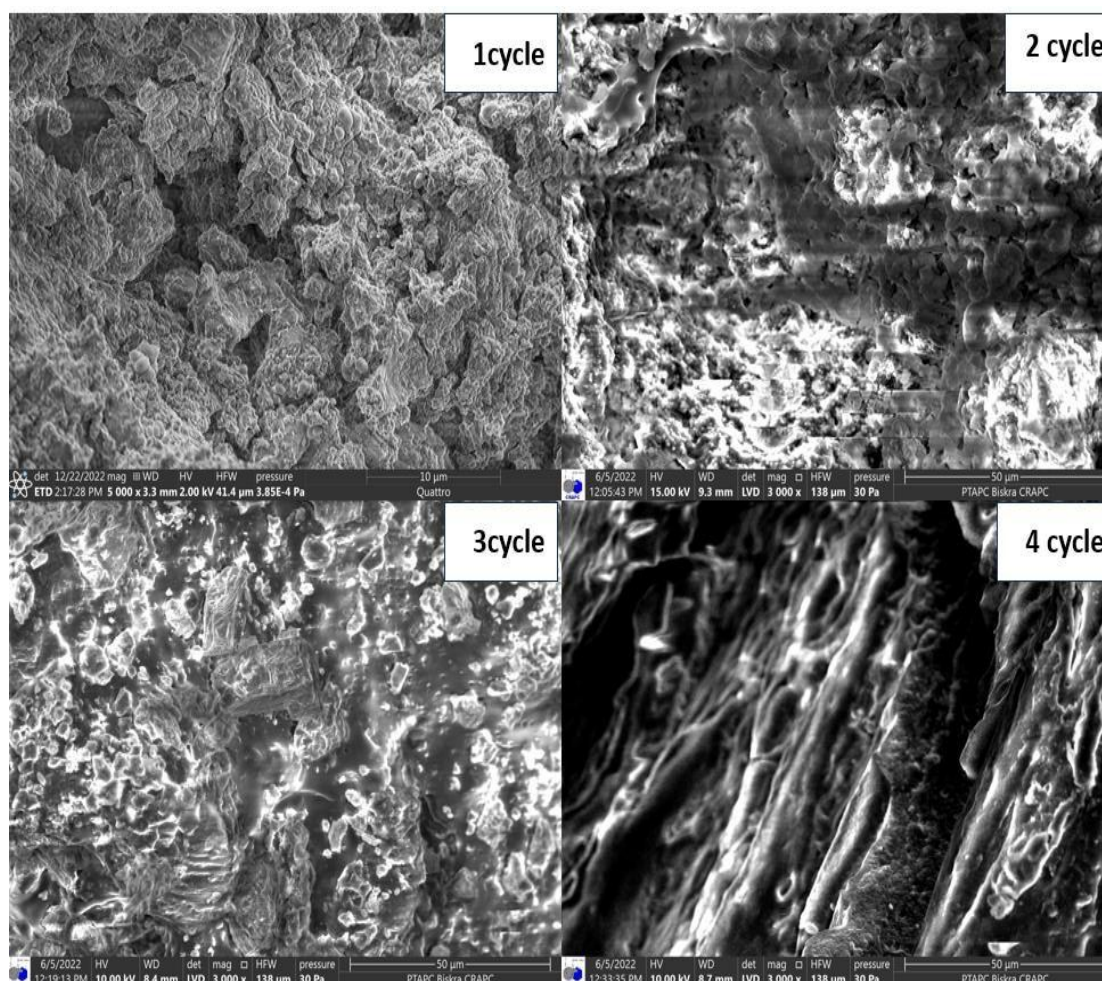


Figure IV.4 : Évolution morphologique du catalyseur CaO-MgO après chaque cycle de transestérification observée par microscopie électronique à balayage (MEB).

IV.1.5. Analyse EDS du catalyseur CaO/MgO après plusieurs cycles

L'examen par Spectroscopie de Diffraction d'Électrons (EDS) effectué sur le catalyseur CaO dopé au MgO après divers cycles de transestérification met en évidence des changements significatifs dans la composition élémentaire de la surface, notamment pour les éléments actifs (Ca et Mg) et les éléments témoignant de la contamination (C et O). Durant le premier cycle, le spectre révèle une intensité significative des signaux associés au calcium (Ca), au magnésium (Mg), à l'oxygène (O) et au carbone (C). Cette distribution confirme la qualité de la formation du catalyseur CaO-MgO, mettant en évidence une surface active encore largement accessible. La présence de carbone peut être expliquée par la présence de résidus de matière organique issus de l'huile de cuisson utilisée. Dès le stade du deuxième cycle, on peut observer une réduction relative de l'amplitude des pics de Ca et Mg, ce qui suggère un début de recouvrement

de la surface active par des produits de réaction ou des sous-produits (en particulier des savons provenant de la saponification).

Le niveau de signal du carbone demeure élevé, ce qui indique une accumulation graduelle de composés organiques à la surface du catalyseur. Au niveau du troisième cycle, la diminution des concentrations en calcium et magnésium s'accroît, tandis que la prédominance du signal du carbone augmente. Ce phénomène reflète une diminution plus prononcée de l'activité du catalyseur, vraisemblablement due à l'accumulation de résidus organiques non éliminés sur sa surface entre les cycles. Finalement, à partir du quatrième cycle, les signaux liés au calcium et au magnésium deviennent très faibles, alors que ceux du carbone et de l'oxygène dominent largement. Cette observation confirme la forte désactivation du catalyseur, due à une couverture étendue de sa surface par des résidus organiques ou des produits de dégradation. Il devient alors essentiel d'effectuer une régénération thermique (par recalcination) afin de rétablir l'activité catalytique en éliminant ces contaminants de surface. En synthèse, les résultats de la spectroscopie de diffusion d'électrons montrent de manière évidente une diminution progressive de l'activité du catalyseur au fur et à mesure des cycles, principalement attribuable à l'accumulation de carbone et à la diminution de l'accessibilité des sites actifs [9]. Ces données mettent en évidence l'importance d'inclure des phases de régénération dans les procédures de réutilisation des catalyseurs hétérogènes à base de CaO/MgO.

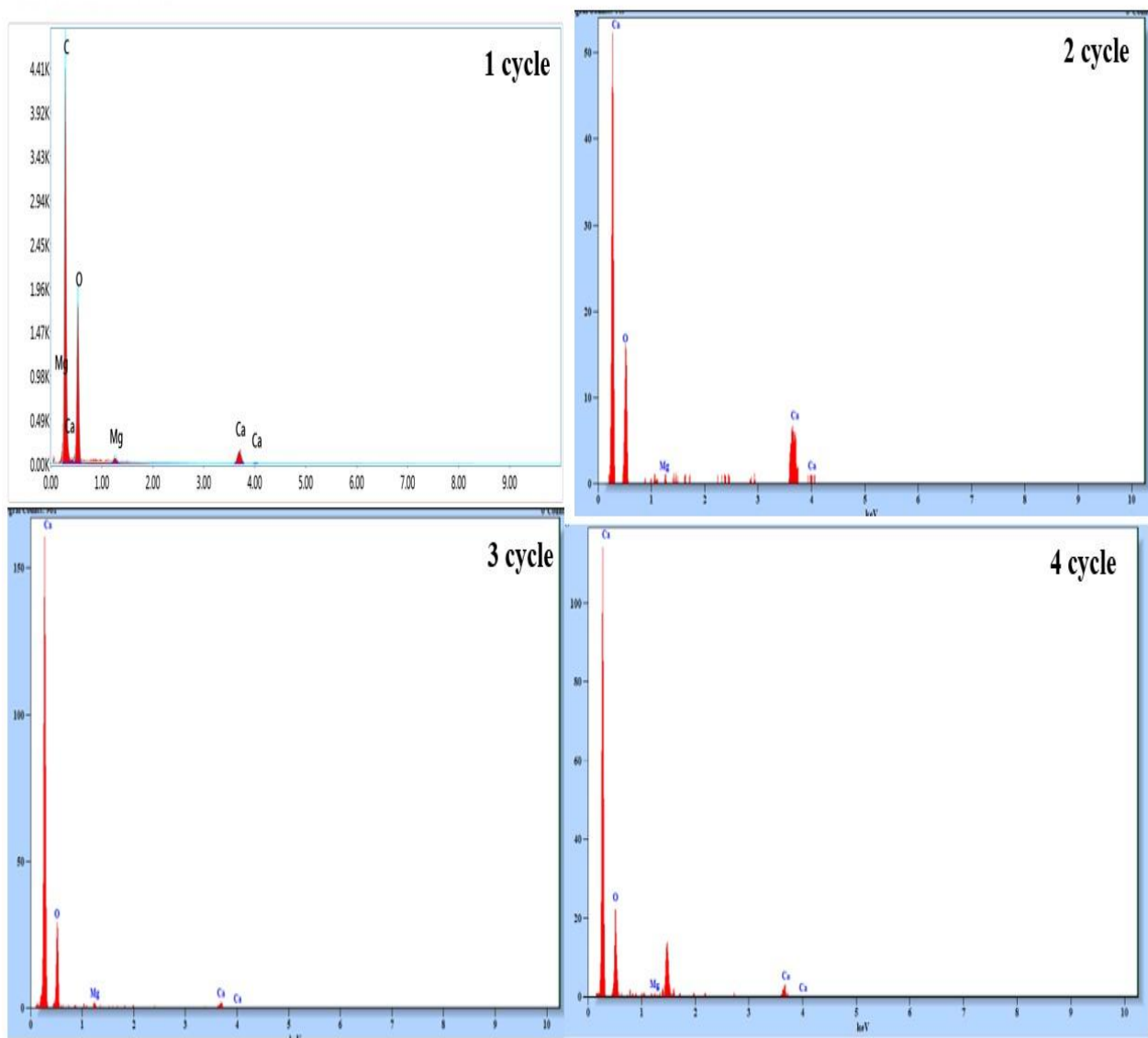


Figure IV.5 : Spectres EDS du catalyseur CaO/MgO après chaque cycle de transtérification.

IV.1.6. Analyse des spectres FTIR du catalyseur CaO/MgO

Après plusieurs cycles de transtérification met en évidence des modifications progressives de la structure chimique en surface, témoignant de sa dégradation fonctionnelle. La large bande observée entre 3600 et 3200 cm^{-1} , typique des vibrations d'élongation O–H, reflète la présence de groupements hydroxyles ou d'humidité adsorbée. Sa diminution progressive en intensité et son élargissement au fil des cycles suggèrent une perte d'hydrophilie et une altération de la surface active. Parallèlement, les bandes situées entre 1450 et 1380 cm^{-1} , associées aux ions carbonates (CO_3^{2-}), deviennent plus marquées après chaque cycle. Cela indique une carbonatation croissante, due à la réaction du CaO avec le CO_2 de l'air ou le

méthanol, phénomène connu pour inhiber l'activité catalytique. Autour de $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$, l'apparition de bandes attribuées à des groupes C–O provenant de résidus organiques témoigne d'une contamination croissante du catalyseur. Enfin, les bandes situées entre 500 et 700 cm^{-1} , caractéristiques des liaisons métalliques Ca–O et Mg–O, tendent à s'atténuer, indiquant une déstructuration partielle de la phase active ou une couverture par des sous-produits. Dans l'ensemble, le spectre FTIR du catalyseur recyclé montre une perte progressive de netteté des bandes, une montée en intensité de signaux parasites et une désactivation corrélée à l'accumulation de produits secondaires et à la transformation chimique du matériau de surface [8].

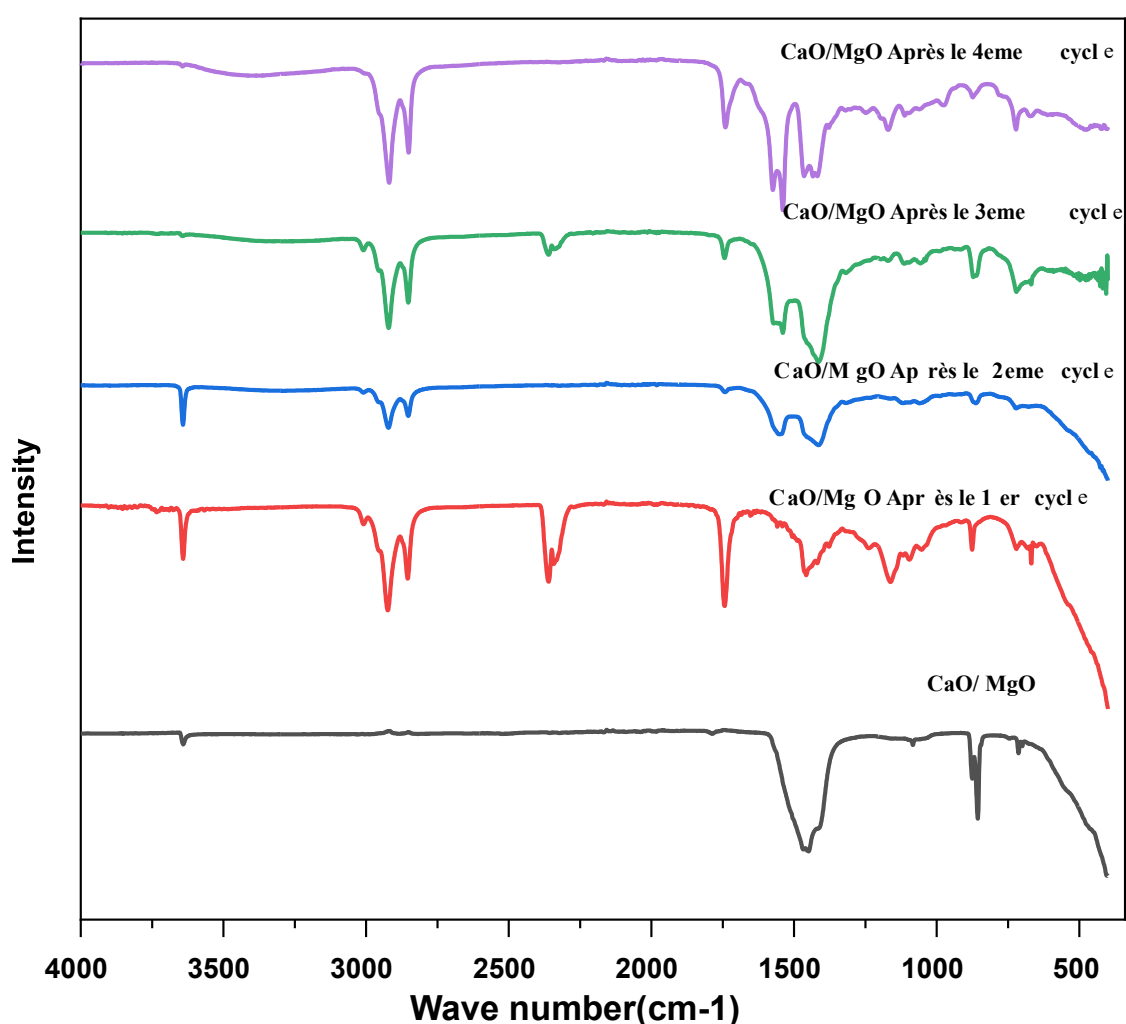


Figure IV.6 : Spectres FTIR du catalyseur CaO/MgO avant et après les 4 cycles de transestérification.

IV.2. Régénération du catalyseur

Après avoir constaté la désactivation progressive du catalyseur au fil des cycles de transestérification, une méthode de régénération a été mise en œuvre afin de restaurer son efficacité. Le procédé choisi est la recalcination, qui consiste à chauffer à nouveau le catalyseur à haute température. Cette étape permet d'éliminer les résidus organiques adsorbés, de décomposer les carbonates formés en surface et de réactiver les sites catalytiques. La recalcination contribue ainsi à restaurer partiellement la morphologie poreuse et la surface active du catalyseur, améliorant ses performances pour une utilisation ultérieure.

IV.2.1. Recalcinassions

Après avoir observé la désactivation du catalyseur au cours des cycles de transestérification, une opération de régénération a été réalisée par recalcination. Le catalyseur a été recalcifié à une température de 850 °C, identique à celle utilisée lors de la calcination initiale. Ce traitement thermique a pour objectif de décomposer les dépôts de carbonates et les résidus organiques accumulés sur la surface catalytique, tout en restaurant partiellement sa structure poreuse et son activité. Le choix de maintenir la même température de calcination garantit la conservation de la phase active du catalyseur CaO/MgO, tout en favorisant sa réactivation après usage répété [10].

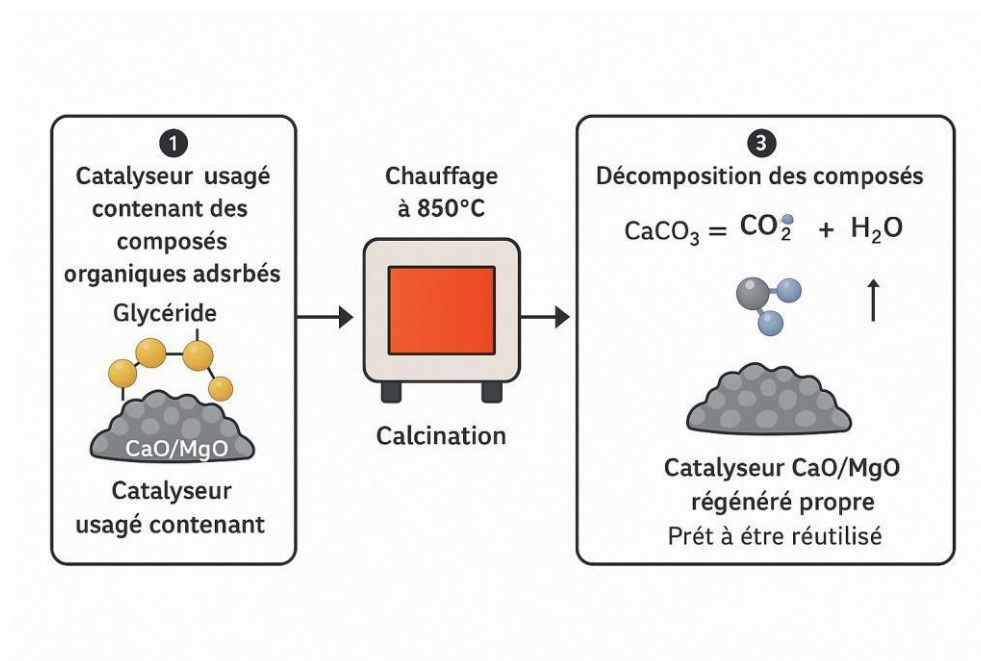


Figure IV.7 : Schéma de la régénération du catalyseur CaO/MgO usé par calcination à 850 °C.

IV.3. Évolution de la cristallinité du catalyseur CaO/MgO au cours des cycles de réaction et de régénération

IV.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Le diffractogramme de rayons X présenté compare les profils cristallins du catalyseur CaO/MgO avant réaction, après désactivation, puis après régénération. Avant la réaction, les pics nets et intenses observés aux alentours de $2\theta \approx 32^\circ$, 37° , 54° et 64° sont caractéristiques de la phase cristalline du CaO, tandis qu'un pic autour de $2\theta \approx 42^\circ$ correspond au MgO, confirmant une forte cristallinité et une structure bien définie du catalyseur. Après utilisation, l'échantillon désactivé montre une amorphisation marquée, avec un fond diffus et une atténuation significative des pics cristallins, traduisant une perte de structure due à l'adsorption de sous-produits de réaction (glycérol, méthanol résiduel) ou à la formation de phases amorphes telles que CaCO_3 . Enfin, après recalcination à 850°C , les pics de diffraction réapparaissent nettement aux mêmes positions, indiquant une restauration partielle de la structure cristalline initiale. Cette évolution démontre que la désactivation du catalyseur est en grande partie réversible et que la régénération thermique permet de rétablir ses propriétés structurales.

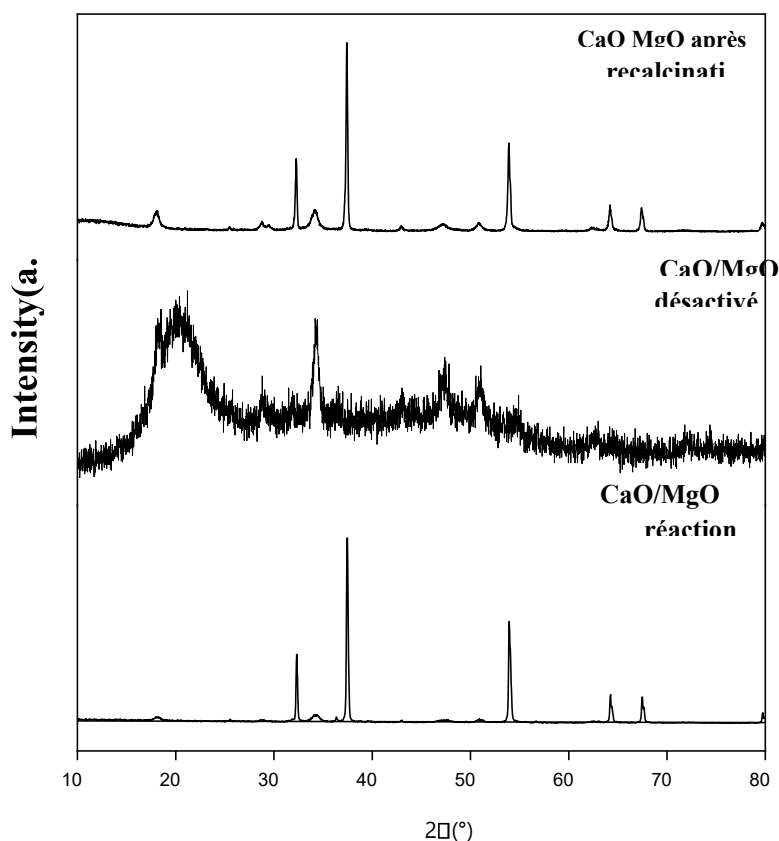


Figure IV.8 : Diffraction des rayons X (DRX) du catalyseur CaO/MgO avant réaction, après désactivation et après régénération.

Après l'étape de désactivation, le catalyseur a été soumis à une recalcination à 850 °C en vue de sa régénération. L'image MEB obtenue après cette opération présente une morphologie très similaire à celle du catalyseur frais, avant toute utilisation. Cette ressemblance indique que la recalcination a permis de restaurer efficacement la structure de surface du catalyseur. En effet, l'élimination des composés organiques adsorbés ou des impuretés déposées durant la réaction de transestérification semble avoir été réussie, rendant à la surface du catalyseur ses caractéristiques initiales. Cette observation suggère également que la désactivation subie par le catalyseur n'a pas engendré de dégradation irréversible de sa morphologie, et que celle-ci est principalement liée à l'encrassement de surface plutôt qu'à une altération structurale profonde [11].

IV.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB) permet de visualiser les modifications de surface du catalyseur CaO/MgO à différentes étapes de son utilisation dans la transestérification. La figure IV.6 (b) montre le catalyseur avant réaction, caractérisé par une surface homogène, granuleuse et bien dispersée, témoignant d'une porosité favorable à l'activité catalytique. Après plusieurs cycles de réutilisation, une désactivation est observée (La figure IV.6 (d)), avec une surface lisse et recouverte de dépôts organiques, probablement issus de sous-produits tels que les savons formés ou des résidus d'huile. Cette accumulation conduit à une réduction drastique de la surface active. Toutefois, La figure IV.6 (a et c), prises après régénération thermique à 850 °C, révèlent une réorganisation partielle de la surface : les porosités sont partiellement restaurées et la texture devient plus rugueuse, bien que des agglomérations persistent. Ces observations confirment que la régénération thermique permet de restaurer une partie de l'activité catalytique en éliminant les dépôts et en rendant une partie des sites actifs accessibles.

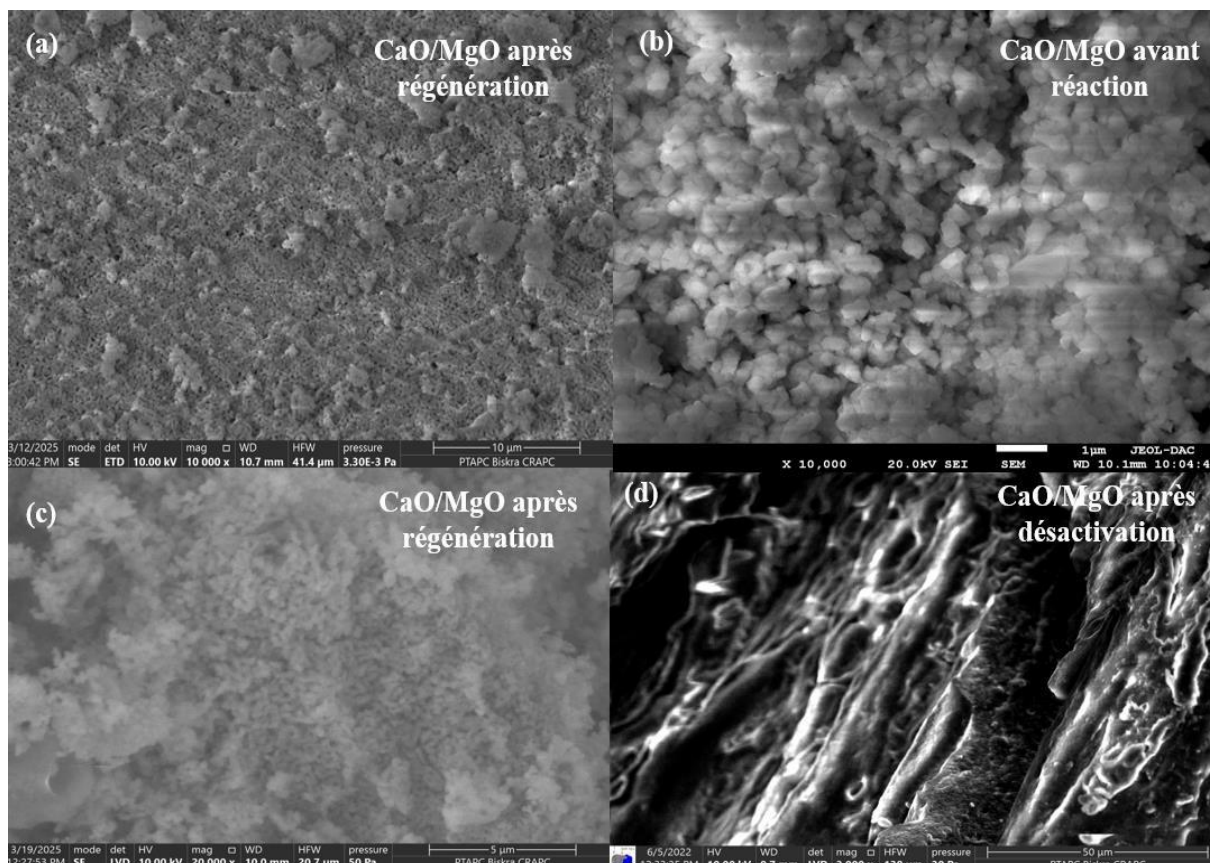


Figure IV.9 : Comparaison des microstructures du catalyseur CaO/MgO avant utilisation, après désactivation et après régénération.

Conclusion

Nous concluons donc ce chapitre en soulignant que le catalyseur CaO-MgO, préparé à partir de coquilles d'œufs et dopé au MgO, présente une bonne activité initiale dans la transestérification de l'huile de cuisson usagée. Cependant, sa stabilité au fil des cycles reste limitée. La perte d'activité observée est principalement liée à l'encrassement des sites actifs, à l'agglomération des particules, ainsi qu'à la carbonatation induite par l'humidité et le CO₂. Les analyses DRX, FTIR et MEB ont confirmé une dégradation progressive tant sur le plan structural que chimique et morphologique. La recalcination a permis une régénération partielle du catalyseur, mais sans retrouver l'efficacité d'origine. Il serait donc nécessaire d'envisager des améliorations au niveau de la formulation ou des conditions de fonctionnement afin d'accroître sa durabilité.

Références bibliographiques

- [1] Tan, Y. H., Abdullah, M. O., Nolasco-Hipolito, C., & Taufiq-Yap, Y. H. (2015). Waste ostrich- and chicken-eggshells as heterogeneous base catalyst for biodiesel production from used cooking oil: Catalyst characterization and biodiesel yield performance. *Applied Energy*, 160, 58–70. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.09.023>
- [2] Win, T. T., & Khine, M. M. (2017). Synthesis and Characterization of CaO and KF Doped CaO (KF/CaO) Derived from Chicken Eggshell Waste as Heterogeneous Catalyst in Biodiesel Production. *Technology, and Sciences (ASRJETS) American Scientific Research Journal for Engineering*, 38(2), 134–151. <http://asrjetsjournal.org/>
- [3] Miyuranga, K. A. V., Arachchige, U. S. P. R., Marso, T. M. M., & Samarakoon, G. (2023). Biodiesel Production through the Transesterification of Waste Cooking Oil over Typical Heterogeneous Base or Acid Catalysts. *Catalysts*, 13(3), 546. <https://doi.org/10.3390/catal13030546>
- [4] Dias, J. M., Alvim-Ferraz, M. C. M., & Almeida, M. F. (2008). Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality. *Fuel*, 87(17–18), 3572–3578. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.06.014>
- [5] Patil, U. P., & Patil, S. U. (2024). Enhanced biodiesel production from waste cooking oil using potash-enriched natural base catalyst. *Sustainable Chemical Engineering*, 5(2), 352–366. <https://doi.org/10.37256/sce.5220244778>
- [6] Ben Cheikh, F. Z., Zobeidi, A., Belkhalifa, H., Douadi, A., Neghmouche Nacer, S., Ghernaout, D., & Elboughdiri, N. (2023). Transforming waste cooking oil into environmentally friendly biodiesel: A comparative analysis of three transesterification methods. *International Journal of Oil, Gas and Coal Technology*, 34(4), 413–427. <https://doi.org/10.1504/IJOGCT.2023.135058>
- [7] Sani, Y. M., Daud, W. M. A. W., & Abdul Aziz, A. R. (2014). Activity of solid acid catalysts for biodiesel production: A critical review. In *Applied Catalysis A: General* (Vol. 470, pp. 140–161). <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.10.052>

- [8] Borah, M. J., Das, A., Das, V., Bhuyan, N., & Deka, D. (2019). Transesterification of waste cooking oil for biodiesel production catalyzed by Zn substituted waste egg shell derived CaO nanocatalyst. *Fuel*, 242, 345–354. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.01.060>
- [9] Alsaiani, R. A., Musa, E. M., Alqahtani, H., & Rizk, M. A. (2023). Biodiesel production from date seed oil via CaO-derived catalyst from waste eggshell. *Biofuels*, 14(7), 743–750. <https://doi.org/10.1080/17597269.2023.2172769>
- [10] Oueda, N., Bonzi-Coulibaly, Y. L., & Ouédraogo, I. W. K. (2017). Deactivation Processes, Regeneration Conditions and Reusability Performance of CaO or MgO Based Catalysts Used for Biodiesel Production—A Review. *Materials Sciences and Applications*, 8(1), 94–122. <https://doi.org/10.4236/msa.2017.81007ResearchGate+1file.scirp.org+1>
- [11] Marinković, D. M., Stanković, M. V., Veličković, A. V., Avramović, J. M., Miladinović, M. R., Stamenković, O. O., Veljković, V. B., & Jovanović, D. M. (2016). Calcium oxide as a promising heterogeneous catalyst for biodiesel production: Current state and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 56, 1387–1408.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans un contexte de transition énergétique et de valorisation durable des déchets, cette recherche a été menée afin de concevoir un catalyseur hétérogène à base de CaO, issu de coquilles d'œufs de poule, avec un dopage au MgO, dans le but de produire du biodiesel à partir d'huile de cuisson usagée. La valeur ajoutée de ce catalyseur réside dans sa faible empreinte environnementale, son coût abordable, ainsi que sa capacité de recyclage et de régénération. L'un des principaux défis entravant l'utilisation à long terme de ces catalyseurs est la désactivation progressive due à la présence de poisons de charge tels que les acides gras libres, l'humidité ou certaines impuretés métalliques présentes dans les huiles usagées. Ces composés interagissent avec les sites actifs du catalyseur, entraînant une diminution notable de l'efficacité au cours des cycles d'utilisation. Pour résoudre cette problématique, une technique de régénération thermique par recalcination à une température de 850 °C a été appliquée.

Les études structurales et morphologiques (diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage, adsorption de l'azote, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier) ont validé la régénération partielle de la structure cristalline et des caractéristiques fondamentales du catalyseur, ce qui a permis d'étendre sa durabilité et de maintenir une activité catalytique efficace à travers plusieurs cycles.

Les résultats obtenus mettent en évidence que la régénération constitue une stratégie efficace pour atténuer l'impact de la désactivation, ce qui rend le processus globalement plus stable, économique et durable. Cette étude vise à encourager l'adoption de catalyseurs régénérables dans les processus de transestérification, en s'inscrivant dans une approche d'économie circulaire qui valorise les déchets organiques (coquilles) et lipidiques (huiles usées). Pour les perspectives à venir, il serait judicieux d'explorer d'autres approches de régénération (chimiques, oxydatives ou combinées), d'approfondir l'étude des mécanismes de désactivation associés à chaque poison, et d'évaluer l'utilisation de ces catalyseurs dans d'autres processus de valorisation de la biomasse.