



Original Paper

<http://indexmedicus.afro.who.int>

Transestérification de la tributyrine catalysée par la montmorillonite K10 en présence de l'éthanol

Tadjou DO REGO¹, Dossou Sika Salomé KPOVIESSI¹, Fernand GBAGUIDI¹,
Etienne SAGBO², Euloge Nicaise YALO³, Jacques POUPAERT⁴ et
Georges Coffi ACCROMBESSI^{1*}

¹Laboratoire de Chimie Organique Physique et de Synthèse, Faculté des Sciences et Techniques, Université d'Abomey-Calavi, 01 BP 526 Cotonou, Bénin.

²Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences et Techniques, Université d'Abomey-Calavi, 01 BP 526 Cotonou, Bénin.

³Laboratoire de Géologie, Faculté des Sciences et Techniques, Université d'Abomey-Calavi, 01 BP 526 Cotonou, Bénin.

⁴Laboratoire de Chimie Pharmaceutique et de Radiopharmacie, Université Catholique de Louvain, 73.40B-1200.Bruxelles, Belgique.

*Auteur correspondant, E-mail : coffiaccrombessi@yahoo.fr ; Tél : 0022997485047 ; BP : 04-220 Cadjèhoun Cotonou, Bénin.

RESUME

La transestérification par l'éthanol de la tributyrine en phase hétérogène avec une argile acide (la montmorillonite K10) a été expérimentée. L'analyse en chromatographie sur couche mince (CCM) du milieu réactionnel comparativement à l'huile brute indique l'effectivité de la réaction. L'analyse comparée des spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) ¹H et ¹³C de la tributyrine et de la tributyrine transestérifiée a confirmé les résultats obtenus en CCM. En RMN ¹H, on observe la disparition des pics à $\delta = 4$ ppm, 4.3 ppm, 5.15 ppm et l'apparition des pics à $\delta = 0.9$ ppm, 3.4 ppm et 5 ppm quand on passe de la tributyrine à la tributyrine transestérifiée. En RMN ¹³C, la tributyrine présente deux types de carbone ester à $\delta = 172.32$ ppm et 172.69 ppm alors que la tributyrine transestérifiée présente cinq atomes de carbone ester à $\delta = 172.53$ ppm, 172.89 ppm, 172.98 ppm, 173.21 ppm et 175.57 ppm, dus à la présence des esters intermédiaires (deux dibutyrynes et deux monobutyrynes) et du butyrate d'éthyle.

© 2010 International Formulae Group. All rights reserved.

Mots clés: Argile, Huile, RMN ¹H, RMN ¹³C, Butyrate d'éthyle, Esters intermédiaires.

INTRODUCTION

L'épuisement des réserves mondiales de pétrole et l'augmentation des préoccupations environnementales ont stimulé la recherche de carburants renouvelables qui sont en mesure de satisfaire une demande croissante en énergie (Clark et al., 1984; Huber et al.,

2006). Le carburant biodiesel synthétisé à partir d'huiles végétales a des propriétés physiques similaires à celles du diesel pétrochimique et est considéré comme alternative pour les moteurs diesels (Romano, 1982). La production du biodiesel passe par une réaction de transestérification. Cette

© 2010 International Formulae Group. All rights reserved.

réaction se fait généralement en phase homogène et est acido ou baso-catalysée (Dennis et al., 2010). Les synthèses courantes signalent l'utilisation des solutions alcalines telles que l'hydroxyde de potassium ou de sodium comme catalyseurs (Suzan et Modhar, 2010; Man et al., 2010); mais l'élimination de la base à la fin de la réaction est un problème majeur. La production de biodiesel par cette méthode ne concurrence donc pas le diesel pétrochimique (Freedman, 1984). De même, l'utilisation des acides (acide sulfurique, acide chlorhydrique, etc.) (Houfang et al., 2009; Man et al., 2010) pour la catalyse homogène n'est pas très intéressante parce qu'il faut travailler à température élevée et neutraliser le milieu réactionnel à la fin de la réaction. C'est face à tous ces problèmes que beaucoup de chercheurs ont commencé par s'investir dans l'utilisation de catalyseurs solides, acides ou basiques pour la transestérification. Ce qui offre de nombreux avantages tels que l'isolement facile des monoesters et le recyclage du catalyseur (Ono et al., 1997). Des bases solides y compris les zéolites (Ni-ZSM-5, Cs-ZSM-5, H-ZSM-5, etc.) (Leclercq et al., 2001) et les oxydes basiques (Gryglewicz, 1999) sont utilisés. Certains travaux rapportent la catalyse de la transestérification de triglycérides avec des hétéropolyacides (HPA) (Narasimharo et al., 2007; Su et al., 2010). Plusieurs auteurs ont également rapporté la production de biodiesel à partir des réactions enzymatiques (Pinto et al., 2005; Meher et al., 2006; Marchetti et al., 2007; Yun et al., 2009; Man et al., 2010).

De récents travaux ont étudié la catalyse de la transestérification de la tributyrine par le méthanol avec des bases solides (Watkins et al., 2004; Cantrell et al., 2005; Serio et al., 2006; Martyanov et Sayari, 2008; Xi et Davis, 2008; Yung et al., 2009; Kim et al., 2010).

La montmorillonite K10, argile commerciale, appartenant au groupe des smectites de la famille des phyllosilicates de formule $(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Alas et al., 1994), obtenue par acidification de la montmorillonite naturelle est utilisée

comme catalyseur acide solide dans les réactions de Friedel-Crafts (Sieskind et Albrecht, 1993), de synthèses d'anhydrides d'acides (Alas et al., 1994), de déprotection des acétals (Elisabeth et al., 1997), d'addition de Michaël (Poupaert et al., 1999), de benzylation des arènes (Pai et al., 2000), de synthèses de bismaléimides et bisphthalimides (Davood et al., 2006), de la N-alkylation sélective de l'aniline (Nanoj et Vijay, 2009) et de Willgerodt-Kindler (Gbaguidi et al., 2010).

Le présent travail qui est l'étude de la réaction de transestérification de la tributyrine porte sur la catalyse acide en phase hétérogène de cette réaction avec la montmorillonite K10.

MATERIEL ET METHODES

Réactifs et catalyseur

La Tributyrine utilisée provient de la société SIGMA Chemical Corporation (USA). C'est un triester de glycérol et d'acide butyrique (Figure 1). L'alcool est l'éthanol à 96°.

Le catalyseur de la réaction est la montmorillonite K10 provenant de la société SIGMA Chemical Corporation (USA).

Mode opératoire

Dans un ballon à col rodé de 50 ml, on mélange 2 g de tributyrine, 10 ml d'éthanol et 0.23 g de montmorillonite. Le mélange est chauffé sous agitation magnétique et à reflux pendant 24 heures (Sanjib et Anju, 2005).

Le milieu réactionnel est ensuite refroidi puis filtré sur papier Wattman. La montmorillonite est récupérée. Du filtrat obtenu, on distille l'éthanol en excès à pression ordinaire. Ensuite, le glycérol est séparé grâce à une série de trois lavages avec de l'eau. La phase organique est conditionnée pour les analyses CCM et RMN.

Méthodes d'analyses

La tributyrine transestérifiée comparativement à la brute, a été analysée en chromatographie sur couche mince (CCM) et en résonance magnétique nucléaire (RMN) ^1H et ^{13}C .

Chromatographie sur couche mince (CCM)

Afin de suivre la réaction de transestérification, nous avons analysé par couplage avec le substrat et le glycérol, la tributyrine transestérifiée en chromatographie sur couche mince (CCM).

L'éluant est un mélange hexane-méthanol (90:10). La plaque est une TLC Silica gel 60 F_{254S} de type Merck®. Après les dépôts, la plaque est éluée, séchée puis révélée avec une solution d'anisaldéhyde sulfurique. Une autre élution au mélange hexane-méthanol (60 : 40) a été également faite.

Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les analyses spectrométriques sont réalisées sur un appareil de type Bruker 400 à «400.13 MHz (¹H) et 100.62 MHz (¹³C)».

RESULTATS

Chromatographie sur couche mince

L'analyse par chromatographie sur couche mince (CCM) (Figure 2) de l'huile brute M, un standard de glycérol G couplée à celle de l'huile transestérifiée T a permis de calculer les rapports frontaux (R_f) des spots. On observe une valeur R_f = 0.44 de l'huile brute et R_f = 0.87 de huile transestérifiée avec une plaque éluée au mélange hexane-méthanol (90: 10). Il n'y a pas de migration du glycérol.

La plaque CCM éluée au mélange hexane-méthanol (60: 40) comportant l'huile brute M, le glycérol G et l'huile transestérifiée T montre pour M, une valeur R_f = 0.72, pour

G, R_f = 0.20, et pour T deux valeurs de R_f: 0.20 et 0.89.

Résonance magnétique nucléaire

Avant la prise des spectres RMN, le milieu réactionnel est débarrassé du glycérol par lavage à l'eau.

RMN ¹H

Tributyryne

Le spectre RMN ¹H de la tributyrine indique des pics aux déplacements chimiques δ = 0.9 ppm; 1.5 ppm; 2.2 ppm; 4 ppm et 5 ppm (Figure 3).

Tributyryne transestérifiée

Son spectre indique des pics aux déplacements chimiques δ = 0.7 ppm; 1 ppm; 1.3 ppm; 2 ppm; 3.4 ppm; 3.9 ppm; 4.3 ppm et 5 ppm. (Figure 3).

RMN ¹³C

Tributyryne

Le spectre RMN ¹³C de la tributyrine montre des carbones aux déplacements chimiques δ = 172.32 ppm, 172.69 ppm, 12.80 ppm à 35.82 ppm et 60.43 ppm à 69.55 ppm (Figure 4).

Tributyryne transestérifiée

Le spectre indique des pics à δ = 172.53 ppm, 172.89 ppm, 172.98 ppm, 173.21 ppm, 175.57 ppm, 59.69 ppm à 74.51 ppm et 13.08 ppm à 35.60 ppm (Figure 4).

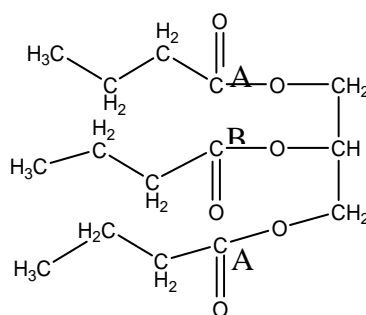
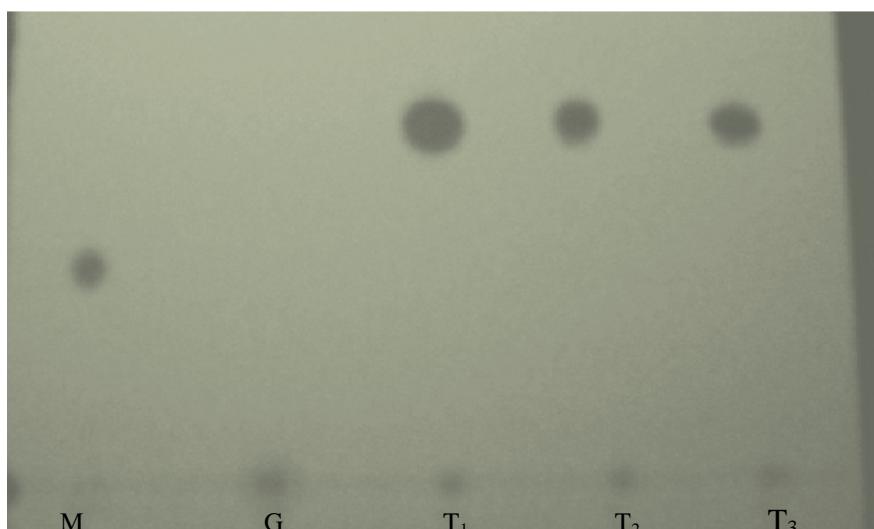
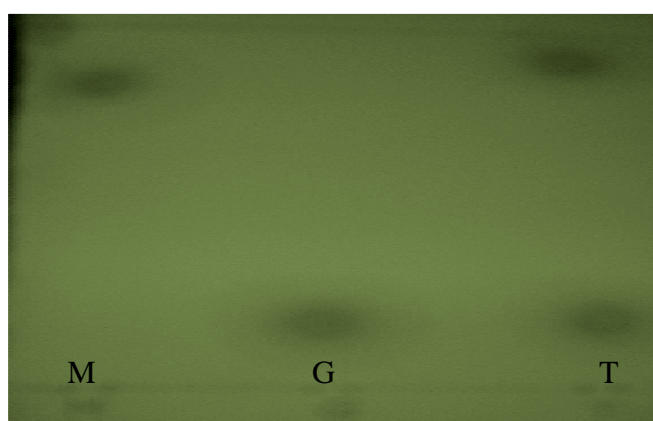


Figure 1: Structure de la tributyrine.



a) plaque éluée au mélange hexane-méthanol (90 : 10).



b) plaque éluée au mélange hexane-méthanol (60 : 40).

Figure 2: Plaques CCM de la réaction de transestérification de la tributyrine.

M : Dépôt de tributyrine; G: Dépôt de glycérol; T, T₁, T₂, T₃: Dépôts du milieu réactionnel.

DISCUSSION

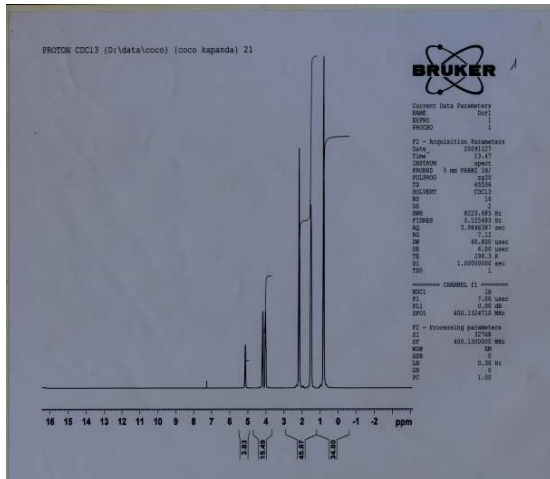
Transestérification

C'est la conversion d'un ester en un autre ester par l'action d'un alcool en présence ou non d'un catalyseur. Dans ce travail, c'est l'action de l'éthanol sur la tributyrine (I) (Figure 5) en présence de la montmorillonite K10. La libération du butyrate d'éthyle (IV) se fait progressivement. Il se forme intermédiairement les dibutyrynes (II et III) et les monobutyrynes (V et VI) puis le glycérol (VII) (Figure 5).

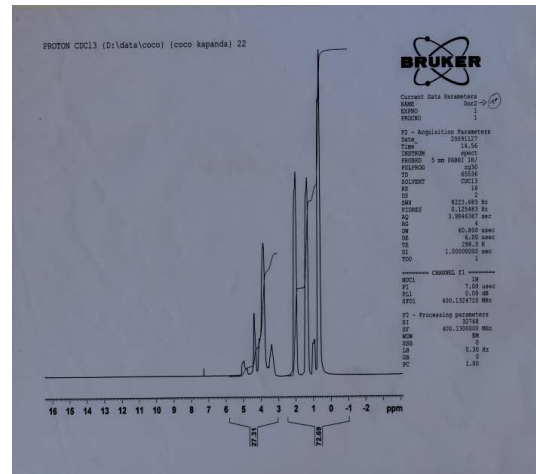
Analyse CCM

L'analyse de la plaque CCM éluée au mélange hexane-méthanol (90 : 10) donne une valeur du R_f de l'huile brute plus faible (0.44) que celle de l'huile transestérifiée (0.87). Cette différence au niveau des R_f prouve que la réaction a lieu.

La plaque éluée au mélange hexane-méthanol (60 : 40) montre la présence du glycérol dans le milieu réactionnel car $R_f = 0.20$ est identique pour le spot du glycérol standard et l'un des spots de l'huile transestérifiée.

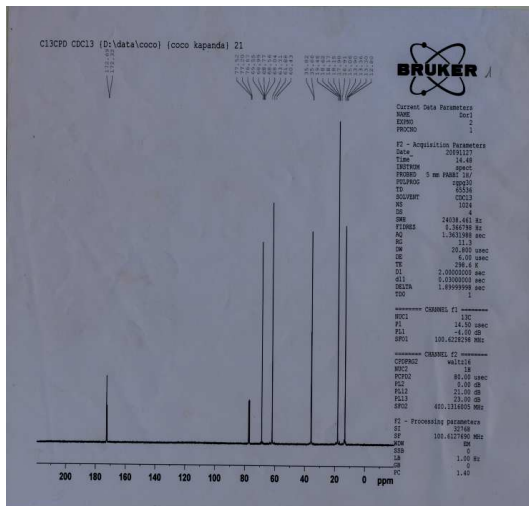


a) RMN ¹H de la tributyrine brute.

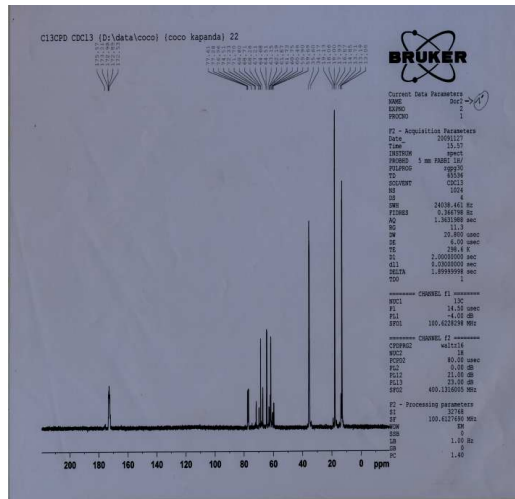


b) RMN ¹H de la tributyrine transestérifiée.

Figure 3 : Spectres RMN ¹H.



a) RMN ¹³C de la tributyrine brute transestérifiée.



b) RMN ¹³C de la tributyrine.

Figure 4 : Spectres RMN ¹³C.

Analyse RMN ¹H et ¹³C

Le spectre RMN ¹H de la tributyrine est différent de celui de la tributyrine transestérifiée. En effet, on observe dans l'huile transestérifiée, l'apparition de signaux aux déplacements chimiques $\delta = 0.9$ ppm, 3.4 ppm et 5 ppm et la disparition de l'huile mère des signaux à $\delta = 4$ ppm, 4,3 ppm et 5.15

ppm. La disparition et l'apparition de signaux lorsqu'on passe du substrat aux produits montrent bien que la réaction a eu lieu.

En RMN ¹³C la tributyrine présente deux types de carbone ester C_A et C_B (Figure 1) à $\delta = 172.69$ ppm et 172.32 ppm respectivement. Le spectre RMN ¹³C de la tributyrine transestérifiée (Figure 4) montre

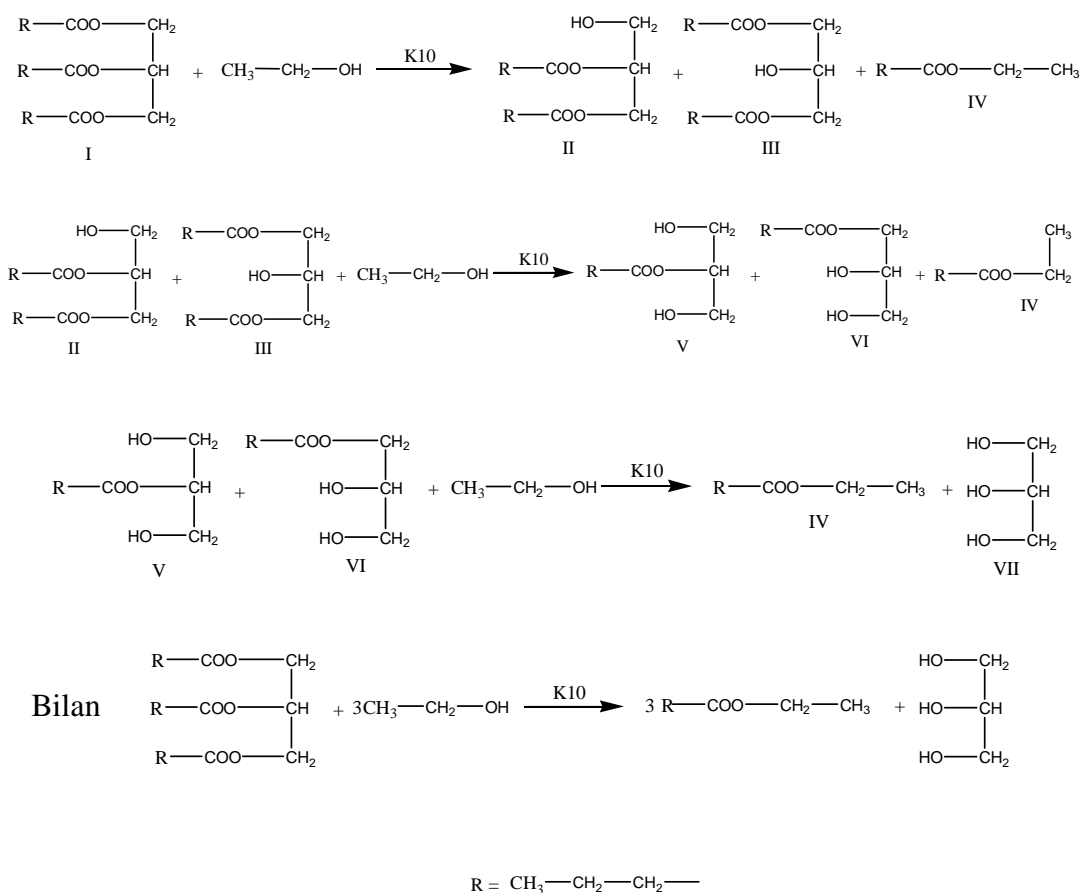


Figure 5: Différentes étapes de la réaction de transestérification de la tributyrine.
 I: Tributyrine; II et III: Dibutyrynes; IV: Butyrate d'éthyle; V et VI: Monobutyrynes; VII: Glycérol

quant à lui, 5 types de carbone ester à $\delta = 172.53$ ppm, 172.89 ppm, 172.98 ppm, 173.21 ppm et 175.57 ppm. Cette augmentation du nombre de types de carbone ester indique la présence dans l'huile transestérifiée des esters intermédiaires (dibutyrynes II et III, monobutyrynes V et VI) et du butyrate d'éthyle IV. Par ailleurs, les spectres théoriques des esters intermédiaires II, III, V et VI montrent respectivement pour le carbone tertiaire, des déplacements chimiques $\delta = 72.30$ ppm, 67.60 ppm, 75.60 ppm et 70.90 ppm. Des valeurs très proches se retrouvent dans le spectre de la tributyrine transestérifiée à $\delta = 72.33$ ppm, 67.28 ppm, 74.51 ppm et 71.80 ppm respectivement.

Les analyses effectuées apportent la preuve de la présence dans le milieu réactionnel, du glycérol, des dibutyrynes, des monobutyrynes et du butyrate d'éthyle.

La montmorillonite K10, argile acide, rapportée dans la littérature comme catalyseur des réactions de Friedel-Crafts, d'addition de Michaël, de Willgerodt-Kindler, etc. (Davood et al., 2006; Nanoj et Vijay, 2009; Gbaguidi et al., 2010), nous a permis de transestérifier la tributyrine. Ce substrat avait déjà été transestérifié par plusieurs auteurs en présence du méthanol sur d'autres catalyseurs et avait conduit à la formation du glycérol, du butyrate de méthyle et des esters intermédiaires (Martyanov et Sayari, 2008; Xi et al., 2008; Yung et al., 2009; Kim et al., 2010). La

réaction effectuée dans le présent travail avec l'éthanol est donc tout à fait comparable quant aux produits. La détermination de leurs pourcentages permettra d'évaluer le taux de conversion et de déterminer les conditions optimales de la réaction.

A notre connaissance, la montmorillonite K10 n'avait jamais été utilisée pour catalyser cette réaction. De plus, la facilité de recyclage du catalyseur par simple filtration apparait comme un avantage par rapport aux réactions en phase homogène.

L'application aux huiles végétales ne nécessitera donc pas de traitements laborieux pour l'obtention de biodiesel par transestérification.

Conclusion

La tributyrine a été transestérifiée par l'éthanol en présence de la montmorillonite K10. L'analyse en chromatographique sur couche mince et en résonance magnétique nucléaire ^1H et ^{13}C a montré l'effectivité de la réaction. Le succès de cette réaction constitue sans doute un pas vers la production de biodiesel. De plus, l'utilisation d'autres argiles et des huiles non alimentaires comme celle de *Jatropha curcas* permettra de les valoriser.

REFERENCES

- Alas M, Gubelmann M, Popa JM. 1994. Process for preparing acid anhydrides by passing a solution of this acid over an acidified clay. European Patent EP0317394. Kind Code: B1.
- Cantrell DG, Gillie LJ, Lee AF, Wilson K. 2005. Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis. *Appl. Catal. A Gen.*, **287**(2): 183-190.
- Clark SJ, Wagner L, Schrock MD, Pinnaar PG. 1984. Methyl and ethyl esters as renewable fuels for diesel engines. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **61**(10): 1632-1638.
- Davoud H, Omid M. 2006. Montmorillonite KSF and montmorillonite K-10 clays as efficient catalysts for the solventless synthesis of bismaléimides and bisphthalimides using microwave irradiation. *ARKIVOC*, **xiii**: 8-15.
- Dennis YCL, Xuan W, Leung MKH. 2010. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy*, **87**(4): 1083-1095.
- Elisabeth CLG, Andrew EG, Alexander M, Stephen PS, Richard JKT. 1997. Acetal and ketal deprotection using montmorillonite K10: The first synthesis of syn-4,8-dioxatricyclo[5.1.0.0^{3,5}]-2,6-octanedione. *Tetrahedron Letters*, **38**(11): 1881-1884.
- Freedman B, Pryde EH, Mounts TL. 1984. Variables affecting the yield of fatty esters from transesterified vegetable oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **61**(10): 1638-1643.
- Gbaguidi FA, Kapanda CN, Ahoussi AL, Lambert DM, Accrombessi CG, Mansourou M, Poupaert HJ. 2010. General Acid-Base Catalysis in Willgerodt-Kindler reaction. *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.*, **29**: 89-94.
- Gryglewicz S. 1999. Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts. *Bioresour. Technol.*, **70**(3): 249-253.
- Houfang L, Yingying L, Hui Z, Ying Y, Mingyan C, Bin L. 2009. Production of biodiesel from *Jatropha curcas* L. oil. *Computers & Chemical Engineering*, **33**(5): 1091-1096.
- Huber GS, Iborra A, Corma V. 2006. Synthesis of transportation fuels from biomass. *Chem. Rev.*, **106**(9): 4044-4046.
- Kim MJ, Park SM, Chang DR, Gon S. 2010. Transesterification of triacetin, tributyrin, and soybean oil with methanol over hydrotalcites with different water contents. *Fuel Processing Technology*, **91**(6): 618-624.
- Leclercq E, Finiels A, Moreau C. 2001. Transesterification of rapeseed oil in the presence of basic zeolites and related solid catalysts. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **78**: 1161-1165.
- Man KL, Keat TL, Abdul R M. 2010. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. *Biotechnology Advances*, **28**(4): 500-518.
- Manoj N, Vijay VB. 2009. Selective N-alkylation of aniline with methanol over a heteropolyacid on montmorillonite K10. *Applied Clay Science*, **44**(3-4): 255-258.
- Marchetti JM, Miguel VU, Errazu AF. 2007. Possible methods for biodiesel

- production. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **11**(6): 1300–1311.
- Martyanov IN, Sayari A. 2008. Comparative study of triglyceride transesterification in the presence of catalytic amounts of sodium, magnesium, and calcium methoxides. *Applied Catalysis A: General*, **339**(1): 45-52.
- Meher LC, Sagar DV, Naik SN. 2006. Technical aspects of biodiesel production by transesterification: review. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **10**(3): 248–268.
- Narasimharo K, Brown DR, Lee AF, Newman AD, Siril PF, Tavener SJ, Wilson K. 2007. Structure-activity relations in Cs-doped heteropolyacid catalysts for biodiesel production. *Journal of Catalysis*, **248**(2): 226-234.
- Ono Y, Baba T. 1997. Selective reactions over solid base catalysts. *Catal. Today*, **38**(3): 321-337.
- Pai SG, Bajpai AR, Deshpande AB, Samant SD. 2000. Benzylolation of arenes in the presence of Montmorillonite K10 modified using aqueous and acetonitrile solutions of FeCl₃. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **156**(1-2): 233-243.
- Pinto AC, Guarieiro LLN, Rezende MJC, Ribeiro NM, Torres EA, Lopes WA, Periera PA, de Andrade J B. 2005. Biodiesel: an overview. *J. Braz. Chem. Soc.*, **16**(6b): 1313–1330.
- Poupaert HJ, Bukuru J, Gozzo A. 1999. Clay (Montmorillonite K10) Catalysis of the Michael Addition of α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds to Indoles: The Beneficial Role of Alcohols. *Monatshefte für Chemie*, **130**: 929-932.
- Romano S. 1982. Vegetable Oils Fuels. In: Pro. Int. Conf. on Plant and Vegetable Oils as Fuels. ASAE, MI, USA.106-116.
- Sanjib KK, Anju C. 2005. Preparation of biodiesel from crude oil of *Pongamia pinnata*. *Bioresource Technology*, **96**: 1425-1429.
- Serio MD, Ledda M, Cozzolino M, Minutillo G, Tesser R, Santacesaria E. 2006. Transesterification of soybean oil to biodiesel by using heterogeneous basic catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**(9): 3009-3014.
- Sieskind O, Albrecht P. 1993. Synthesis of alkylbenzenes by Friedel-Crafts reactions catalysed by K10-montmorillonite. *Tetrahedron Letters*, **34**(7): 1197-1200.
- Suzana Y, Modhar AK. 2010. Base catalyzed transesterification of acid-treated vegetable oil blend for biodiesel production. *Biomass and Bioenergy*, **34**: 1500-1504.
- Su Z, Yuan-GZ, Yu JF, Meng L, Dong YZ, Thomas E. 2010. Rapid microwave-assisted transesterification of yellow horn oil to biodiesel using a heteropolyacid solid catalyst. *Bioresource Technology*, **101**(3): 931-936.
- Watkins RS, Lee AF, Wilson K. 2004. Li-CaO catalysed triglyceride for biodiesel application. *Green Chem.*, **6**: 335-340.
- Yung BC, Gon S, Duck RC. 2009. Transesterification of tributyrin with methanol over calcium oxide catalysts prepared from various precursors. *Fuel Processing Technology*, **90**(10): 1252-1258.
- Yun L, Hong LX, Yun JY. 2009. Physicochemical properties of stillingia oil: Feasibility for biodiesel production by enzyme transesterification. *Industrial Crops and Products*, **30**(3): 431-436.