



INSTITUT INTERNATIONAL D'INGÉNIERIE DE L'EAU ET DE L'ENVIRONNEMENT

T H È S E

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE L'EAU, DE L'ÉNERGIE ET DE  
L'ENVIRONNEMENT

Spécialité : Matériaux

Présentée et soutenue publiquement

Par

**Emma Brice HAPPI TCHUESSA**

Le 6 décembre 2022

Réf : 2iE/2022-10

Titre :

---

**Catalyseurs hétérogènes basiques à base de latérites et de potassium pour la  
production du biodiesel**

---

**Jury**

<b>Mme. BONZI/COULIBALY</b> Libona Yvonne, Professeur Titulaire, UJKZ, Burkina Faso	Présidente
<b>M. KODOM</b> Tounkouani, Maître de Conférences, Université de Lomé, Togo	Rapporteur
<b>M. MILLOGO</b> Younoussa, Professeur Titulaire, Université Nazi BONI, Burkina Faso	Rapporteur
<b>M. LY El Hadji</b> Babacar, Maître de Conférences, Université Gaston Berger, Sénégal	Examineur
<b>M. BACAOUI</b> Abdelaziz, Professeur Titulaire, Université Cadi Ayyad, Maroc	Examineur
<b>M. OUÉDRAOGO</b> Wennd Kouni Igor, Maître de Conférences, Institut 2iE, Burkina Faso	Directeur de thèse

Laboratoire Energie Renouvelable et Efficacité Energétique (LabEREE)

## DÉDICACE

À toi JESUS mon seul appui ;

À mes parents Robert et Marie HAPPI mes sources d'inspiration ;

À mes frères et sœurs Gislain, Ahri, Olive, Serge, Rosan, Joelle et Florian ;

À mes neveux et nièces Zoé, Othniel, Favor, Mael, Yann, Rina et Doxa.

## REMERCIEMENTS

Mes remerciements les plus sincères vont aux personnes qui de près ou de loin m'ont soutenu dans la réalisation de ce travail et tout au long de ma formation. Je voudrais particulièrement adresser mes remerciements au Dr Wennd Kouni Igor OUE'DRAOGO (Maître de Conférences, CAMES), mon directeur de thèse, pour la supervision de ce travail, pour la rigueur scientifique et pour l'initiation à la recherche. Ce travail est le fruit de votre engagement, sens de sacrifice et de vos précieux conseils donnés tout au long de la mise en œuvre de ce projet de recherche. Je vous réitère mes sincères remerciements pour la confiance que vous avez placée en moi en me proposant cette thèse que vous avez initiée au sein du LabEREE. Vous avez été plus qu'un superviseur.

J'adresse mes remerciements aux personnes suivantes :

- Dr Sayon SIDIBE et Dr Yohan RICHARDSON pour les multiples conseils. À vos côtés les discussions ont toujours été enrichissantes ;
- Tous les membres et les enseignants chercheurs du LabEREE qui ont contribué à l'aboutissement de la présente thèse. Je remercie particulièrement la responsable du laboratoire Dr Marie SAWADOGO pour le cadre scientifique créé au travers des animations scientifiques ;
- Les membres de mon comité de suivi thèse pour les multiples conseils ;
- Les membres du jury qui ont accepté d'évaluer mon travail de thèse. Merci pour l'honneur que vous m'avez fait en acceptant de participer à ce jury ;
- Tout le corps enseignant de 2iE pour le cadre pédagogique créé au sein de cet institut ;
- L'office allemand d'échanges universitaires (DAAD) et le programme de mobilité intra-ACP dénommé ResIng pour leur soutien financier ;
- Pr Abdelaziz BACAOUI qui a facilité les analyses SEM et DRX au Centre d'Analyse et de Caractérisation de l'Université Cadi Ayyad de Marrakech (Maroc) ;
- Le Laboratoire National de Santé Publique du Burkina Faso pour les analyses de chromatographie en phase gazeuse ;
- L'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide de l'Université de Lille (France) pour les analyses XPS ;
- Mes collègues doctorants et ex-doctorants du LabEREE, 2iE : Marelle, Aboubakar, Gaele, Neya, Adéline, Badza, Laetitia, Fanta, Acka, et Fulgence ;
- Tous les collègues et amis de l'INPHB. Merci d'avoir facilité ma mobilité à Yamoussoukro en Côte d'Ivoire;

- Mes parents le couple HAPPI Sénior. Vous êtes l'une de mes sources d'inspiration ;
- Ma famille. Particulièrement à la grande famille HAPPI, la famille MAJANKO, la famille TOUKO et la famille MONTHE. ;
- Luc MAHOP et Jean Louis FENDJI qui m'ont fortement motivé à faire la recherche ;
- Révérend Emmanuel KIEMTORE et épouse et toute la grande famille GRACE ACADEMY. Vous avez été plus que des repères pour moi au Burkina Faso ;
- Tous mes frères et sœurs de Kamboinsin. Paul, Emmanuel, Kabobi, Béthuel, Jaïrus, Hans, Jacques, Arnaud, Christie. Merci pour votre amour en toutes circonstances ;
- Toutes mes petites sœurs de Ouagadougou : Christelle, Krismi, Jessica, Angéline, Norah, Samuela et Raïssa. Merci de m'avoir adopté comme grand frère ;
- Mes amis et collègues. Ahmed, Rock, Rodrigue, Succès, Edmond et Sonia. Vous êtes devenus plus que des amis pour moi ; vous êtes une famille.

## RÉSUMÉ

Le développement des technologies utilisant les ressources locales pour la production de biodiesel par transestérification d'huile de tournesol avec l'éthanol, peut être une solution prometteuse pour la réduction du déficit énergétique. Le but de la présente étude a été de préparer et d'étudier les propriétés catalytiques de nouveaux catalyseurs solides basiques à partir de trois types de latérites activées par le potassium. Les catalyseurs ont été préparés en imprégnant des latérites avec deux précurseurs de potassium (KOH et  $K_2CO_3$ ), suivie de calcination. Les catalyseurs ont été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques. Les catalyseurs à base de KOH/latérites se sont avérés plus actifs que ceux à base de  $K_2CO_3$ /latérites pour la production de biodiesel, ce qui a été cohérent avec les propriétés basiques de ces catalyseurs. De plus, le rendement de conversion en biodiesel obtenu à partir des catalyseurs est dans l'ordre croissant suivant : KOH/LKa > KOH/LKo > KOH/LSa. Le meilleur catalyseur est celui obtenu avec un rapport massique KOH/LKa de 1/1, activé à 400 °C pendant 2 h de calcination. Il a été démontré que l'activité catalytique du catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub> est due à la fois aux phases cristallines de ferrite de potassium ( $KFeO_2$ ), de silicate de potassium ( $K_2SiO_3$ ) et d'oxyde de potassium ( $K_2O$ ). Le pourcentage de conversion en esters éthyliques de 99,80 % a été obtenu dans les conditions suivantes : 1 h de temps de réaction, 70 °C de température de réaction, 5 % m/m de chargement de catalyseur et un rapport molaire éthanol/huile de 9 :1. Le catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub> a été réutilisé avec succès pendant au moins trois cycles sans post-traitement et le rendement obtenu était supérieur à 93 %.

La spécification physico-chimique du biodiesel obtenu correspond aux exigences ASTM D 6571 et EN 14214. Le catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub> semble être un candidat prometteur pour remplacer les catalyseurs homogènes conventionnels pour la production de biodiesel car les temps de réaction sont suffisamment courts pour être utilisés dans les procédés discontinus.

**Mots clés :** catalyseur hétérogène basique, biodiesel, latérite, hydroxyde de potassium, huile de tournesol

## ABSTRACT

The development of technologies using local resources for the production of biodiesel by transesterification of sunflower oil with ethanol may be a promising solution for the reduction of the energy deficit. The aim of this study was to prepare and investigate the catalytic properties of new alkaline solid catalysts from three types of potassium-activated laterites. The catalysts were prepared by impregnating laterites with two potassium precursors (KOH and  $K_2CO_3$ ), followed by calcination. The catalysts were characterized by different physicochemical techniques.

The KOH/laterite catalysts were found to be more active than  $K_2CO_3$ /laterites for biodiesel production, which was consistent with the basic properties of these catalysts. In addition, the conversion efficiency to biodiesel obtained from the catalysts was in the following ascending order: KOH/LKa > KOH/LKo > KOH/LSa. The best catalyst was obtained with a KOH/LKa weight ratio of 1:1, activated at 400 °C during 2 hours calcination. The catalytic activity of the KOH/LKa<sub>1/1-400</sub> catalyst was induced by additive effect of the potassium ferrite (KFeO<sub>2</sub>), potassium silicate (K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) and potassium oxide (K<sub>2</sub>O) crystal phases. The percentage conversion to ethyl esters of 99.80% was obtained under the following conditions: 1 h reaction time, 70 °C reaction temperature, 5% w/w catalyst loading, and a 9 :1 ethanol/oil molar ratio. The KOH/LKa<sub>1/1-400</sub> catalyst was successfully reused for at least three cycles without post-treatment and the yield obtained was above 93%.

The physicochemical specification of the resulting biodiesel met the requirements of ASTM D 6571 and EN 14214. The KOH/LKa<sub>1/1-400</sub> catalyst appears to be a promising candidate to replace conventional homogeneous catalysts for biodiesel production because the reaction times are short enough to be used in batch processes.

**Keywords:** heterogeneous alkaline catalyst, biodiesel, laterite, potassium hydroxide, sunflower oil.

## TABLE DES MATIÈRES

<b>DÉDICACE</b> .....	<b>II</b>
<b>REMERCIEMENTS</b> .....	<b>III</b>
<b>RÉSUMÉ</b> .....	<b>V</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>VI</b>
<b>TABLE DES MATIÈRES</b> .....	<b>VII</b>
<b>LISTE DES FIGURES</b> .....	<b>XI</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX</b> .....	<b>XIII</b>
<b>NOMENCLATURE</b> .....	<b>XIV</b>
<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE</b> .....	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 1. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b> .....	<b>4</b>
Introduction .....	4
1.1. Généralités sur le biodiesel.....	4
1.1.1. Définitions et réactions .....	4
1.1.2. Voies de production du biodiesel par transestérification .....	5
1.1.3. Intrants pour la réaction de transestérification .....	7
1.2. Catalyseurs de réaction de transestérification .....	9
1.2.1. Biocatalyseurs ou catalyseurs enzymatiques .....	10
1.2.2. Catalyseurs homogènes.....	11
1.2.3. Catalyseurs hétérogènes .....	13
1.3. Catalyseurs hétérogènes basiques.....	15
1.3.1. Définitions de la force basique et basicité des oxydes métalliques .....	15
1.3.2. Méthodes de détermination de la basicité d'un catalyseur .....	17
1.3.3. Méthode de préparation des catalyseurs hétérogènes basiques .....	19
1.3.4. Catalyseurs à base d'oxydes métalliques basiques .....	20
1.3.5. Désactivation des catalyseurs hétérogènes à base d'oxydes métalliques au cours de la réaction de transestérification .....	23
1.3.6. Régénération des catalyseurs hétérogènes de transestérification désactivés .....	24
1.4. Généralités sur la latérite .....	26
1.4.1. Définition et distribution.....	26
1.4.2. Classification de la latérite.....	27
1.4.3. Usages de la latérite .....	29
Discussion et formulations des questions de la recherche.....	31
<b>CHAPITRE 2. MATÉRIEL ET MÉTHODES</b> .....	<b>32</b>

Introduction .....	32
2.1 Matières .....	32
2.1.1. Latérite .....	32
2.1.2. Matières grasses .....	33
2.1.3. Produits chimiques.....	33
2.2. Méthodes .....	34
2.2.1. Préparation du catalyseur.....	34
2.2.2. Essais de réaction de transestérification.....	35
2.2.3. Potentiel de réutilisation des catalyseurs .....	36
2.2.4. Etude de l'optimisation des paramètres de transestérification.....	36
2.3. Caractérisation des matériaux.....	36
2.3.1. Analyse FRX.....	36
2.3.2. Analyse thermogravimétrique.....	37
2.3.3. Enregistrement de spectre Infrarouge .....	38
2.3.4. Analyse DRX .....	38
2.3.5. Analyse MEB.....	39
2.3.6. Analyse SPX .....	39
2.3.7. Mesure de la basicité.....	39
2.4. Détermination des caractéristiques du biodiesel.....	40
2.4.1. Analyse CCM.....	40
2.4.2. Analyse CPG.....	41
2.4.3. Mesure du point éclair.....	41
2.4.4. Mesure de la viscosité.....	42
2.4.5. Détermination de la masse volumique .....	42
2.4.6. Mesure de l'indice de cétane.....	43
2.4.7. Mesure de l'indice d'acide (IA).....	44
<b>CHAPITRE 3. CRIBLAGE DES MATIÈRES PREMIÈRES POUR LA PRODUCTION DU BIODIESEL .....</b>	<b>45</b>
Introduction .....	45
3.1. Propriétés physico-chimiques des huiles végétales .....	45
3.2. Caractérisation et choix des latérites .....	46
3.2.1. Composition des latérites .....	46
3.2.2. Analyse SPX des latérites LKa, LKo et LSa .....	48
3.2.3. Analyse IRTF des latérites LKa, LKo et LSa .....	50

3.2.4. Analyse TG/dTG et stabilité des phases cristallines des latérites LKa, LKo et LSa .....	51
3.2.5. Analyse DRX des latérites LKa, LKo et LSa .....	53
3.2.6. Analyse TG et dTG des agents activants et latérites imprégnées .....	54
3.3. Potentiel catalytique des latérites LKa, LKo et LSa.....	57
Conclusion .....	61
<b>CHAPITRE 4. OPTIMISATION DE LA PRÉPARATION DES CATALYSEURS À BASE DE LATÉRITE .....</b>	<b>62</b>
Introduction .....	62
4.1. Caractérisation physico-chimique des catalyseurs KOH/LKa et KOH/LKo .....	62
4.1.1. Spectres IRTF des catalyseurs KOH/LKa <sub>400</sub> et KOH/LKo <sub>400</sub> .....	62
4.1.2. Force basique et nombre de sites basiques.....	64
4.1.3. Spectres DRX des catalyseurs KOH/LKo et KOH/LKa.....	65
4.1.4. Images MEB des catalyseurs latéritiques.....	67
4.1.5. Spectres SPX des catalyseurs KOH/LKa et KOH/LKo.....	70
4.2. Effet des conditions de préparation du catalyseur sur l'activité catalytique .....	72
4.2.1. Effet de la température de calcination des catalyseurs .....	72
4.2.2. Etude de l'activité catalytique des catalyseurs à base des constituants majeurs (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et SiO <sub>2</sub> ) de la latérite .....	74
4.2.3. Effet du temps de calcination.....	77
4.2.4. Effet du rapport massique KOH/LKa en fonction de la température .....	78
4.2.5. Effet du rapport massique KOH/LKo en fonction de la température .....	81
4.3. Comparaison des catalyseurs hétérogènes basiques .....	82
Conclusion .....	83
<b>CHAPITRE 5. OPTIMISATION DE LA RÉACTION DE TRANSESTÉRIFICATION, ÉTUDE DE LA STABILITÉ DU CATALYSEUR KOH/LKa.....</b>	<b>85</b>
Introduction .....	85
5.1. Optimisation des paramètres de réaction de transestérification de l'huile de tournesol	85
5.1.1. Influence du ratio éthanol : huile sur le rendement de conversion .....	85
5.1.2. Influence de la masse du catalyseur sur le rendement de conversion.....	87
5.1.3. Influence de la température de réaction sur le rendement de conversion .....	88
5.1.4. Influence du temps de réaction sur le rendement de conversion .....	89
5.1.5. Caractéristiques du biodiesel .....	90
5.2. Sensibilité du catalyseur KOH/LKa <sub>1/1-400</sub> à l'eau, l'air et acidité .....	91

5.2.1. Influence de la teneur en eau dans l'alcool sur le rendement d'EEAG .....	91
5.2.2. Influence du temps d'exposition à l'air sur rendement d'EEAG.....	93
5.2.3. Influence de la source d'huile végétale sur le rendement d'EEAG .....	95
5.3. Contribution homogène-hétérogène du catalyseur KOH/LKa <sub>1/1-400</sub> .....	97
5.4. Étude de la stabilité du catalyseur KOH/LKa <sub>1/1-400</sub> .....	99
5.4.1. Recyclabilité du catalyseur KOH/LKa <sub>1/1-400</sub> .....	99
5.4.2. Mécanisme de désactivation du catalyseur .....	101
5.4.3. Régénération du catalyseur KOH/LKa <sub>1/1-400</sub> .....	104
Conclusion .....	107
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>109</b>
<b>RÉFÉRENCES .....</b>	<b>111</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>123</b>

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure 1.</b> Modèle de surface proposé pour le MgO (Coluccia and Tench, 1980).....	17
<b>Figure 2.</b> Mécanisme de réaction de transestérification catalysée par un catalyseur hétérogène d'oxyde de métaux alcalino-terreux simple (Avhad and Marchetti, 2016).....	21
<b>Figure 3.</b> Méthodes de régénération de catalyseurs à base de CaO et MgO pour la transestérification réaction (Oueda et <i>al.</i> , 2017) .....	25
<b>Figure 4.</b> (a) Carrière latéritique de Kamboinsin, Burkina Faso (b) blocs de latérite (Happi, 2022).....	26
<b>Figure 5.</b> Diagramme triangulaire de latérite d'après Schellmann (1981) .....	28
<b>Figure 6.</b> Carte de localisation des zones de prélèvements .....	33
<b>Figure 7.</b> Étapes de préparation du catalyseur latéritique.....	35
<b>Figure 8.</b> Analyseur thermogravimétrique SETSYS-1750 CSEVOL .....	37
<b>Figure 9.</b> Images des échantillons de latérite.....	47
<b>Figure 10.</b> Spectres SPX des latérites LKa, LKo et LSa.....	49
<b>Figure 11.</b> Courbe IRTF des latérites LKa LKo et LSa.....	50
<b>Figure 12.</b> Courbes (a) TG et (b) dTG des latérites LKa, LKo et LSa.....	52
<b>Figure 13.</b> DRX des latérites calcinés à 200 et 800 °C (Symboles ■ Quartz, +Kaolinite, ○ Goethite) .....	53
<b>Figure 14.</b> Courbes (a) TG et (b) dTG des agents activants KOH et K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	54
<b>Figure 15.</b> Courbes (a) TG et (b) dTG de KOH/LKo <sub>1/2</sub> , KOH/LSa <sub>1/2</sub> et KOH/LKa <sub>1/2</sub> .....	56
<b>Figure 16.</b> Courbes (a) TG et (b) dTG de K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /LKo <sub>1/2</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /LSa <sub>1/2</sub> , et K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /LKa <sub>1/2</sub> ...	57
<b>Figure 17.</b> Rendement en biodiesel des catalyseurs latéritique (LKa, LKo et LSa) imprégnés au KOH et au K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> et calciné à 200°C et 1000°C.....	60
<b>Figure 18.</b> Spectres infrarouges des catalyseurs KOH/LKa et KOH/LKo.....	63
<b>Figure 19.</b> Spectres DRX des catalyseurs KOH/LKo (Symboles : ● kaolinite ; + hematite ; ■ Quartz ; ○ K <sub>2</sub> O ; ◇ KFeO <sub>2</sub> ; * K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ; ◆ K <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si <sub>0,29</sub> O <sub>4,58</sub> ).....	66
<b>Figure 20.</b> Spectres DRX des catalyseurs KOH/LKa (Symboles : ● kaolinite ; + hematite ; ■ Quartz; ◇ KFeO <sub>2</sub> ; * K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ; ◆ K <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Si <sub>0,29</sub> O <sub>4,58</sub> ) .....	66
<b>Figure 21.</b> Images MEB de (a,b) LKa <sub>400</sub> , (c,d) KOH/LKa <sub>1/1-400</sub> et (e,f) KOH/LKa <sub>1/1-800</sub> (g,h) KOH/LKa <sub>1/1-1000</sub> .....	68
<b>Figure 22.</b> Images MEB de (a,b) LKo <sub>800</sub> , (c,d) KOH/LKo <sub>1/1-400</sub> , (e,f) KOH/LKo <sub>1/1-800</sub> et (g,h) KOH/LKo <sub>1/1-1000</sub> .....	69
<b>Figure 23.</b> Spectres SPX des catalyseurs à base de (a) LKa et (b) LKo .....	70
<b>Figure 24.</b> Rendement en biodiesel des catalyseurs KOH/LKa <sub>1/2</sub> et KOH/LKo <sub>1/2</sub> en fonction de la température de calcination.....	72
<b>Figure 25.</b> Variation du nombre de sites basiques des catalyseurs KOH/LKa <sub>1/2</sub> et KOH/LKo <sub>1/2</sub> en fonction de la température de calcination des catalyseurs.....	74
<b>Figure 26.</b> Rendements en biodiesel des catalyseurs KOH/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , KOH/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et KOH/SiO <sub>2</sub> en fonction de la température de calcination.....	75
<b>Figure 27.</b> DRX des catalyseurs frais (a) K/Fe <sub>2</sub> O <sub>3(400)</sub> et (b) K/Fe <sub>2</sub> O <sub>3(800)</sub> (Symboles (●) K <sub>2</sub> Fe <sub>10</sub> O <sub>16</sub> ; (◇) K <sub>1,55</sub> Fe <sub>11</sub> O <sub>17</sub> ).....	76
<b>Figure 28.</b> Variation du rendement en biodiesel des catalyseurs KOH/LKa <sub>1/2-400</sub> et KOH/LKo <sub>1/2-400</sub> en fonction du temps de calcination .....	78

<b>Figure 29.</b> Variation du rendement en ester éthylique du catalyseur KOH/LKa en fonction de la température de calcination et du ratio massique d'imprégnation.....	79
<b>Figure 30.</b> Variation du nombre de sites basiques du catalyseur KOH/LKa calciné à 400 °C, en fonction du ratio d'imprégnation.....	80
<b>Figure 31.</b> Rendement en ester éthylique du catalyseur KOH/LKo en fonction de la température de calcination et du ratio massique d'imprégnation.....	81
<b>Figure 32.</b> Variation du nombre de sites basiques du catalyseur KOH/LKo calciné à 800 °C, en fonction du ratio d'imprégnation.....	82
<b>Figure 33.</b> Influence du ratio éthanol : huile sur le rendement de conversion .....	86
<b>Figure 34.</b> Influence de la masse des catalyseurs sur le rendement de conversion.....	87
<b>Figure 35.</b> Influence de la température de réaction sur le rendement de conversion .....	89
<b>Figure 36.</b> Influence du temps de réaction sur le rendement de conversion .....	90
<b>Figure 37.</b> Influence de la teneur en eau dans l'alcool sur le rendement de conversion.....	93
<b>Figure 38.</b> Influence du temps d'exposition à l'air sur le rendement de conversion.....	94
<b>Figure 39.</b> ATG des catalyseurs KOH/LKa <sub>1/1-400/A</sub> et KOH/LKa <sub>1/1-400</sub> .....	95
<b>Figure 40.</b> Spectre DRX du catalyseur KOH/LKa <sub>1/1-400/A</sub> (Symbole, : ♦ K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ; ◇ HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )...	95
<b>Figure 41.</b> Rendement en ester éthylique en fonction de la source et de l'acidité de l'huile utilisée .....	97
<b>Figure 42.</b> Contribution homogène à la catalyse du catalyseur KOH/LKa <sub>1/1-400</sub> .....	98
<b>Figure 43.</b> Rendement en ester éthylique en fonction du nombre de cycles du catalyseur KOH/LKa <sub>1/1-400</sub> .....	100
<b>Figure 44.</b> Activité catalytique du catalyseur KOH/LKa <sub>1/1-400</sub> au 4 <sup>ème</sup> et 5 <sup>ème</sup> cycle en fonction du temps de réaction et de la teneur en catalyseur .....	101
<b>Figure 45.</b> Analyse thermogravimétrique des catalyseurs KOH/LKa <sub>1/1-400</sub> , KOH/LKa <sub>1/1-400</sub> <sup>#</sup> .....	102
<b>Figure 46.</b> Spectre IRTF de (a) glycérol, (b) huile de tournesol, (c) catalyseurs KOH/LKa <sub>1/1-400</sub> <sup>#</sup> , et (d) KOH/LKa <sub>1/1-400</sub> .....	103
<b>Figure 47.</b> Spectres SPX de catalyseurs KOH/LKa <sub>1/1-400</sub> , et KOH/LKa <sub>1/1-400</sub> <sup>*</sup> .....	104
<b>Figure 48.</b> Recyclage par lavage au solvants des catalyseurs KOH/LKa <sub>1/1-400</sub> après 4 cycles de réaction. ....	105
<b>Figure 49.</b> Variation de l'activité catalytique du catalyseur KOH/LKa <sub>1/1-400</sub> <sup>*</sup> fonction du temps de réaction de transestérification.....	106
<b>Figure 50.</b> Spectre IRTF des catalyseurs (a) KOH/LKa <sub>1/1-400</sub> et (b) KOH/LKa <sub>1/1-400</sub> <sup>*</sup> .....	107

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau 1.</b> Conditions optimales de transestérification d'huiles végétales par des biocatalyseurs .....	11
<b>Tableau 2.</b> Conditions optimales de transestérification d'huiles végétales par des catalyseurs homogènes acide et basique .....	12
<b>Tableau 3.</b> Conditions optimales de transestérification d'huiles végétales par des catalyseurs hétérogènes acide et basique .....	15
<b>Tableau 4.</b> Propriétés physiques et chimiques des huiles végétales étudiées .....	46
<b>Tableau 5.</b> Données de l'analyse chimique (FRX) des latérites. ....	48
<b>Tableau 6.</b> Energie de liaison des différents éléments de la surface de LKa, LKo et LSa .....	49
<b>Tableau 7.</b> Composition (% atomique) des éléments de la surface de LKa, LKo et LSa .....	49
<b>Tableau 8.</b> Propriétés basiques des catalyseurs KOH/LKa <sub>1/2</sub> , KOH/LSa <sub>1/2</sub> , KOH/LKo <sub>1/2</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /LKa <sub>1/2</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /LSa <sub>1/2</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /LKo <sub>1/2</sub> calcinés à 200 et 1000 °C.....	58
<b>Tableau 9.</b> Propriétés basiques des catalyseurs KOH/LKa et KOH/LKo .....	64
<b>Tableau 10.</b> Energie de liaison des éléments (C, O, Al, Si, Fe et K) de surface des catalyseurs .....	71
<b>Tableau 11.</b> Concentration atomique relative (%) des éléments de surface des catalyseurs ..	71
<b>Tableau 12.</b> Force basique et activité catalytique des catalyseurs KOH/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , KOH/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et KOH/SiO <sub>2</sub> calcinés à 400 °C.....	75
<b>Tableau 13.</b> Comparaison du catalyseur KOH/LKa <sub>1/1-400</sub> avec des catalyseurs basiques naturelle .....	83
<b>Tableau 14.</b> Propriétés physico-chimiques du biodiesel .....	91
<b>Tableau 15.</b> Concentration atomique relative (%) des catalyseurs synthétisés.....	104
<b>Tableau 16.</b> Propriétés basiques des catalyseurs KOH/LKa <sub>1/1-400</sub> et KOH/LKa <sub>1/1-400</sub> * .....	106

## NOMENCLATURE

2iE :	Institut International d'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement
ASTM:	American Society for Testing and Materials
AGL :	Acides gras libres
ATG :	Analyse ou Analyseur thermogravimétrique
CCM :	Chromatographie sur couche mince
CPG :	Chromatographe en Phase Gazeuse
DRX :	Diffraction des rayons X
dTG :	Dérivée des courbes thermogravimétriques
EDX :	Energy dispersive X-ray spectroscopy / Analyse dispersive en énergie
EMHV :	Esters méthyliques d'huiles végétales
EEHV :	Esters éthyliques d'huiles végétales
FID :	Détecteur à ionisation de flamme / Flame ionisation detector
FRX :	Fluorescence des rayons X
IRTF :	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
KOH :	Hydroxyde de potassium
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> :	Carbonates de potassium
LabEREE :	Laboratoire Énergie Renouvelable et Efficacité Énergétique
LKa :	Latérite prélevée à Kaya
LKam :	Latérite prélevée à Kamboinsin
LKo :	Latérite prélevée à Kossodo
LKor :	Latérite prélevée à Korsimoro
LPa :	Latérite prélevée à Pabré
LSa :	Latérite prélevée à Saaba
N <sub>2</sub> :	Diazote
RPM :	Rotation Par Minutes/ Revolution Per Minute
SPX :	spectroscopie photo-électronique des rayons X
TG :	Triglycérides

## **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les besoins énergétiques sont grandissants dans le monde, et plusieurs pays font recours à l'importation et l'utilisation de produits pétroliers. L'usage de ces produits présente plusieurs inconvénients, notamment la fluctuation et l'augmentation grandissante des prix ainsi que les problèmes environnementaux liés aux gaz à effet de serre issus de la combustion des combustibles fossiles. La difficulté en approvisionnement énergétique des populations rurales reste limitée en Afrique subsaharienne, où moins de 28,68 % de la population est reliée au réseau électrique (Worldbank, 2021).

La lutte contre la pauvreté des populations rurales passe par le développement d'activités productrices susceptibles de générer des revenus et des emplois ; ce qui nécessite de l'énergie en général et des combustibles liquides spécifiquement pour approvisionner les machines agricoles dans le processus de mécanisation de l'agriculture (Tatsidjodoung et *al.*, 2012). Certains pays de l'Afrique subsaharienne ont adopté des stratégies nationales pour développer la production de biodiesel à partir de plantes oléagineuses pour améliorer l'accès à l'énergie dans les zones rurales (Gatete and Dabat, 2014). Dans ce but, des plantations de *Jatropha curcas* ont été développées, notamment en Afrique de l'Ouest (Singh and Fernando, 2008; Ofori-Boateng and Lee, 2011). L'aide internationale au développement a soutenu l'installation d'usines de production de biodiesel dans différents pays, par exemple, au Burkina Faso et au Mali (Dupre and Vermeulen, 2012). La plupart de ces usines ont présentement arrêté leur production pour plusieurs raisons. L'approvisionnement en réactifs dont les catalyseurs indispensables pour la production de biodiesel reste un facteur limitant important car les frais d'importation sont élevés pour ces pays.

En effet le biodiesel est un carburant renouvelable et biodégradable obtenu par transestérification d'huile végétale avec un alcool en présence de catalyseurs homogènes. Bien que les catalyseurs homogènes (l'hydroxyde de sodium ou de potassium) soient très efficaces, ils présentent certains inconvénients, le principal étant le suivant : les opérations de lavage ou de séparation coûteuses en énergie sont ensuite nécessaires pour éliminer le catalyseur résiduel du biodiesel.

De nombreuses recherches ont été menées pour identifier des catalyseurs hétérogènes appropriés afin d'améliorer les rendements en réduisant le coût de production du biodiesel. Notamment, l'activité catalytique de divers matériaux naturels solides à base d'aluminosilicates tels l'argile, la bauxite et le métakaolin a été évaluée dans différentes conditions en raison de la

diversité des phases actives (Salawudeen et *al.*, 2018; Dai et *al.*, 2019; Mohadesi et *al.*, 2022). Le mélange KOH/métakaolin a par exemple été utilisé comme catalyseur hétérogène dans la transestérification de l'huile de palmiste avec un rendement de conversion de 96 % obtenu après 80 min de temps de réaction (Salawudeen et *al.*, 2018). Un autre processus de transestérification réalisé par le catalyseur CaO/argile a nécessité une température de 55 °C et 74 min de temps de réaction pour obtenir 95 % de taux de conversion (Mohadesi et *al.*, 2022). La plupart de ces catalyseurs sont préparés à des durées allant jusqu'à 5h et des températures élevées (600-1000°C) de calcination, ce qui a un impact sur le coût de la production de biodiesel. La recherche de matériaux moins onéreux et écologiques est nécessaire pour une production plus économique et durable de biodiesel. Si les aluminosilicates ont fait l'objet d'étude, aucune étude n'a été rapportée sur la préparation de catalyseurs à base de latérite pour la production de biodiesel. En effet, en plus du constituant  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ , la latérite contient une forte proportion en hématite ( $Fe_2O_3$ ), capable de générer en présence d'agent activant des phases basiques fortes susceptibles d'améliorer l'activité du catalyseur. Par conséquent, elle constitue un précurseur idéal de catalyseur hétérogène pour la production de biodiesel. L'objectif principal de cette étude a été de synthétiser et caractériser des catalyseurs par combinaison de latérite et d'hydroxyde de potassium pour la transestérification éthylique d'huiles végétales.

De façon spécifique, le travail consistera à :

- ❖ Caractériser les latérites et déterminer les propriétés physico-chimiques qui gouvernent l'activité catalytique des latérites combinées au potassium dans la réaction de transestérification ;
- ❖ Optimiser les propriétés catalytiques des catalyseurs à base des latérites et de potassium pour la transestérification de l'huile de tournesol ;
- ❖ Identifier l'influence des paramètres de la réaction de transestérification sur la performance et la stabilité des catalyseurs et ce en vue de la possibilité de leur recyclage.

Ce manuscrit comporte cinq chapitres :

- ✓ Le chapitre 1 comporte les informations collectées dans la littérature sur les propriétés physicochimiques ainsi que les différents procédés de synthèse du biodiesel. Les procédés de catalyses homogène et hétérogène ainsi que les généralités sur les latérites y sont présentés. Ce chapitre se termine par une analyse critique permettant d'établir les choix des matières premières et les méthodes de préparation des catalyseurs.

- ✓ Le chapitre 2 concerne la description des matières premières et réactifs chimiques, les protocoles expérimentaux, les différentes techniques de caractérisations physico-chimiques utilisées dans l'étude.
- ✓ Le chapitre 3 porte sur la caractérisation des propriétés physico-chimiques des matières premières utilisées au cours des travaux de recherche, à savoir les huiles végétales, les agents activants et les supports latérites. Ensuite, le criblage réalisé afin d'identifier les latérites et l'agent activant les plus prometteurs pour la transestérification de l'huile de tournesol avec de l'éthanol est présenté.
- ✓ Le chapitre 4 consiste en une comparaison des deux catalyseurs les plus actifs choisis dans le chapitre III. L'optimisation de la préparation des catalyseurs est réalisée en variant la température de calcination des catalyseurs, le temps de calcination, ainsi que le ratio agent activant/support. Une corrélation établie entre leurs activités catalytiques des catalyseurs et leurs propriétés basiques y est présenté.
- ✓ Le chapitre 5 est relatif à l'étude de l'influence des paramètres expérimentaux clés de la réaction de transestérification. Il s'agit du ratio éthanol : huile, de la masse du catalyseur, du temps de réaction et de la température de réaction. Plusieurs résultats sont fournis et analysés pour différentes études. Il s'agit de la stabilité du catalyseur le plus actif, la sensibilité du catalyseur à l'air, à l'humidité et à l'acidité, les tentatives de régénération de catalyseurs par deux méthodes de post-traitement et les paramètres du biodiesel obtenu comparées à celles des réglementations en vigueur.

## **CHAPITRE 1. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

# CHAPITRE 1. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

## Introduction

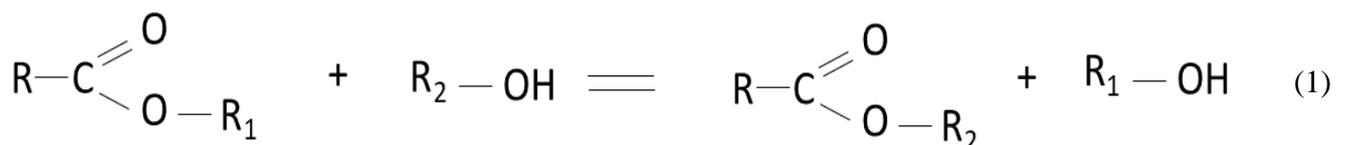
La production du biodiesel par la réaction de transestérification nécessite l'utilisation de catalyseurs. Plusieurs types de catalyseurs sont employés, à savoir les catalyseurs homogènes, hétérogènes et enzymatiques. Les catalyseurs homogènes restent les plus utilisés dans la production du biodiesel (Khiari, 2016). Cependant, ces derniers présentent de nombreux inconvénients techniques et environnementaux (Abdullah et *al.*, 2017). Divers travaux ont montré également que les oxydes métalliques sont efficaces pour catalyser la transestérification des huiles (Yang et *al.*, 2012; Avhad and Marchetti, 2016; Liu et *al.*, 2017; Changmai et *al.*, 2020).

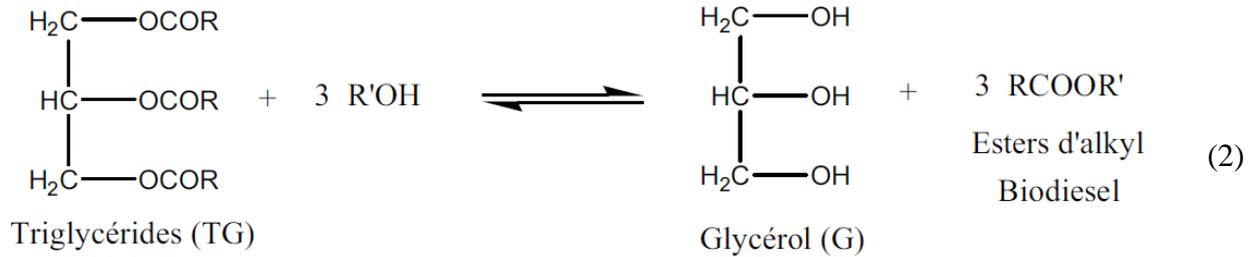
Ce chapitre, portant sur une étude bibliographique permettra de présenter d'abord les différentes voies de production du biodiesel ainsi que les paramètres qui influencent sa préparation. Dans un second temps, seront décrits les procédés de catalyse et les catalyseurs utilisés dans des réactions de transestérification des huiles végétales. Cette partie présentera également les méthodes d'activation, les mécanismes de désactivation ainsi que les moyens de caractérisation des catalyseurs hétérogènes basiques. Enfin, seront présentées les généralités sur le potentiel et des applications des latérites.

## 1.1. Généralités sur le biodiesel

### 1.1.1. Définitions et réactions

Le biodiesel est un mélange d'esters d'alcool de chaîne courte (méthanol ou éthanol), obtenu par réaction d'estérification des acides gras ou transestérification des triglycérides (TG) selon les équations bilans (1) et (2). Nommée aussi alcoololyse, la transestérification est une réaction entre un ester, les triglycérides contenus dans les huiles végétales, et un alcool conduisant à un ester différent surtout plus léger.





### 1.1.2. Voies de production du biodiesel par transestérification

La transformation des huiles végétales ou des graisses en esters éthyliques ou méthyliques permet de réduire la masse moléculaire à un tiers de celle de l'huile, de réduire la viscosité d'un facteur puis, de réduire la densité et d'augmenter la volatilité. Les propriétés physiques des esters éthyliques et méthyliques obtenues lors de la réaction de transestérification sont alors proches de celles du diesel. Les voies possibles de production du biodiesel par transestérification sont : la transestérification en milieu supercritique, la transestérification par procédé membranaire, la transestérification assistée par microonde, la transestérification assistée par irradiation ultrasonique ou par cavitation et la transestérification par catalyse.

#### 1.1.2.1. Transestérification en milieu supercritique

La transestérification ou la production du biodiesel en conditions supercritiques est une réaction chimique sans catalyseur entre les triglycérides, et les alcools à faible poids moléculaire, à une température et une pression supérieures au point critique du mélange (Stoytcheva and Montero, 2011). Lorsqu'un fluide est chauffé au-dessus de sa température critique et comprimé au-dessus de sa pression critique mais en dessous de la pression de congélation, le fluide est considéré comme supercritique. Des études antérieures sur la réaction de transestérification supercritique utilisaient principalement du méthanol en même temps comme milieu réactionnel et alcool de réaction en raison de son point critique bas et de son activité catalytique plus élevée. L'éthanol est également un intéressant candidat car il peut être produit de manière industrielle à partir de ressources renouvelables (Warabi et al., 2004). Les paramètres de réaction qui ont été généralement étudiés dans les réactions de transestérification supercritique sont la température, la pression, le rapport molaire alcool/huile et le temps de réaction dans des réacteurs en mode batch et en continu (Zhou et al., 2017; Mani Rathnam et al., 2020). Les conditions optimales pour des conversions en biodiesel de 90 % -96 % sont les suivantes: 300 - 350 °C, 20 - 35 MPa, un rapport molaire alcool / huile de 40: 1 - 42: 1 et un temps de réaction de 5 - 30 min, pour le méthanol et l'éthanol (Stoytcheva and Montero, 2011).

### **1.1.2.2. Transestérification par procédés membranaires**

Le réacteur à membrane est un système qui combine une membrane et une réaction chimique. Cette méthode intègre en une seule étape les étapes de réaction et de séparation, réduisant ainsi les coûts de production. La technologie des réacteurs à membrane a été appliquée avec succès à de nombreux processus de réaction chimique, y compris les réactions de transestérification des lipides (Aransiola et *al.*, 2014). Les membranes utilisées peuvent être de nature organique ou inorganique, et ces dernières sont meilleures en raison de leur excellente stabilité thermique (Dubé et *al.*, 2007). L'activité des membranes dépend de leur porosité. Les membranes sont très efficaces pour séparer les produits formés des réactifs. Cette méthode démontre sa capacité à activer des réactions car, elle possède une "phase riche en esters", ce qui améliore le contact entre les réactifs et la limitation des réactions secondaires indésirables. Des teneurs en ester de 60 à 98 % ont été obtenues en utilisant des membranes en céramique pour des températures de réaction comprises entre 40 et 80 °C, des ratios alcool/huile plus élevés que les procédés conventionnels et des quantités de catalyseur plus petites par rapport aux procédés conventionnels (catalyses homogène, hétérogène acide et basique). Cependant, le procédé souffre d'un inconvénient majeur ; la « phase riche en esters » contient de l'alcool, du glycérol et de l'eau, ce qui implique des étapes supplémentaires de purification (Baroutian et *al.*, 2010; Baskar and Aiswarya, 2016).

### **1.1.2.3. Transestérification assistée par micro-onde**

La transestérification assistée par micro-ondes est une voie économe du point de vue énergétique pour la production rapide de biodiesel. Cette technique suscite un intérêt particulier à cause de leur mode direct de transfert d'énergie vers les molécules réactives. Le rayonnement micro-onde non ionisant influence les mouvements moléculaires tels que la migration ionique, et n'affecte pas la structure moléculaire. Les frottements moléculaires induits génèrent de la chaleur *in situ* pour la réaction en appliquant des champs magnétiques sur les molécules polaires. Il utilise une fréquence micro-onde de 2,45 GHz et 900 MHz, qui est autorisée pour une utilisation domestique et industrielle, respectivement. La transestérification est efficacement accélérée en un temps de réaction court en raison d'une surchauffe localisée instantanée, améliorant ainsi la réaction cinétique (Rathore et *al.*, 2016; Saifuddin and Mei, 2017; Nayak et *al.*, 2019). Ce procédé présente l'avantage de produire un biodiesel d'une grande pureté (90 et 100 %) en minimisant les étapes de séparation et de purification.

#### **1.1.2.4. Transestérification assistée par irradiation ultrasonique ou par cavitation**

La cavitation a été reconnue comme une méthode efficace pour améliorer le taux de transfert de masse entre les phases liquide-liquide non miscibles dans un système de réaction liquide hétérogène. Un tel concept a été appliqué pour la production de biodiesel (Chipurici et *al.*, 2019 ; Tan et *al.*, 2019). Le procédé fournit une énergie d'activation suffisante pour activer la réaction, améliorant ainsi la cinétique et l'efficacité de la réaction d'une part, et réduisant le temps de réaction et la consommation d'énergie d'autre part. Dans la recherche de la technologie ultrasonique, un rendement en ester méthylique de plus de 94,5 % a été obtenu en un temps relativement court d'environ 5 minutes, ce qui est beaucoup plus rapide que dans le cas du réacteur en mode batch traditionnel sans ondes ultrasonores (Tan et *al.*, 2019).

#### **1.1.2.5. Transestérification des huiles par catalyse**

La transestérification catalytique est la technique classique de production de biodiesel. Il s'agit d'un procédé dans lequel les huiles sont mélangées à un alcool en présence d'un catalyseur solide ou liquide (Chen et *al.*, 2020; Lee et *al.*, 2020; Soliman et *al.*, 2020; Xie and Wang, 2020; F. Li et *al.*, 2021). Il existe deux grandes familles de catalyseurs que sont les biocatalyseurs et les catalyseurs chimiques. La technique de transestérification par catalyse est la plus utilisée parce qu'elle est facile à mettre en œuvre tant à l'échelle de laboratoire qu'à l'échelle industrielle et aussi, elle permet d'obtenir des rendements supérieurs à 96,5 %.

### **1.1.3. Intrants pour la réaction de transestérification**

#### **1.1.3.1. Ressources lipidiques**

Les composés lipidiques : huiles végétales, graisses animales ou huiles à base de microalgues pour la plupart peuvent être utilisés pour produire du biodiesel. Ce sont des matières grasses obtenues de ressources comestibles (soja, colza, palme, tournesol, coton, olive, etc.) ou non comestibles (j.atropha, neem, pongamia, jojoba, etc.), animales et de micro-organismes (Ishak and Kamari, 2019; Rezanian et *al.*, 2019; Selvaraj et *al.*, 2019; Singh et *al.*, 2020) . Environ 34 % des huiles comestibles sont utilisées pour la production du biodiesel. Les huiles non comestibles et usagées sont envisagées comme des sources alternatives de matières grasses pour la production du biodiesel (Kumar et *al.*, 2013).

L'intérêt de connaître la composition d'une huile est évident parce qu'elle influence la réaction de transestérification et les caractéristiques physiques essentielles du biodiesel qui en résulte.

La composition des huiles végétales comme toute substance naturelle est fonction des conditions de culture (sol, amendement, climat, hygrométrie...) de l'espèce.

Les huiles végétales sont constituées essentiellement de triglycérides, d'acide gras libres et de produits secondaires. Les triglycérides sont de longues molécules dont l'hydrolyse conduit au glycérol et à trois acides gras. Les acides libres, issus de l'hydrolyse des triglycérides peuvent être présents à des teneurs variées, selon la nature, la méthode d'extraction et les conditions de stockage de l'huile. Leur pourcentage dans la biomasse peut varier de moins de 0,2 % pour les huiles comestibles jusqu'à 60 % pour les huiles non comestibles et usagées. Les acides gras sont répartis en trois catégories : majeurs, mineurs et inhabituels. Les acides gras majeurs sont les plus répandus et en grande quantité dans les plantes. Il s'agit de : l'acide laurique (C12), myristique (C14), palmitique (C16), stéarique (C18), oléique (C18 :1), linoléique (C18 :2), et linoléinique (C18 :3). Les acides gras mineurs, sont des constituants secondaires des corps gras. Les acides gras inhabituels sont des acides gras polyinsaturés à doubles liaisons conjuguées ou écartées, des acides gras acétyléniques (à triple liaison carbone-carbone) (Hamad, 2009).

### **1.1.3.2. Alcool**

De nombreuses méthodes actuelles de synthèse d'esters d'alkyl (biodiesel) utilisent le méthanol. Le taux de conversion et le rendement sont très satisfaisants du fait d'une part de son pouvoir dissolvant et d'autre part de son faible encombrement stérique comparé à d'autres alcools à chaîne linéaire ou ramifiée. Le méthanol provient principalement de ressources fossiles. En effet, il est obtenu à partir de gaz de synthèse contenant du monoxyde de carbone (CO), du dihydrogène (H<sub>2</sub>) et une petite quantité de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>). Le procédé est réalisé en phase gazeuse à haute pression et haute température, en utilisant des catalyseurs à base de cuivre, tel que Cu/ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Le gaz de synthèse est, quant à lui, produit majoritairement par reformage à la vapeur d'eau (ou d'hydrocarbures liquides) ou par oxydation partielle du gaz naturel. La transestérification peut également être réalisée avec de l'éthanol, et en particulier le bioéthanol. Le préfixe bio indique que l'éthanol est produit à partir de la biomasse et n'a pas de lien avec le terme « bio » parfois utilisé pour désigner l'agriculture biologique. Le bioéthanol peut être produit soit par fermentation de sucres (glucose ou fructose C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>) extraits de plantes sucrières (betterave, canne à sucre...) à l'aide de levures ou bien par hydrolyse enzymatique (amylase) de l'amidon contenu dans les céréales (blé, maïs...) précédant l'étape de fermentation. Les équations chimiques 3, 4 et 5 présentent la production de bioéthanol à partir de sucre ou d'amidon (Richard, 2011).

- Fermentation du sucre :

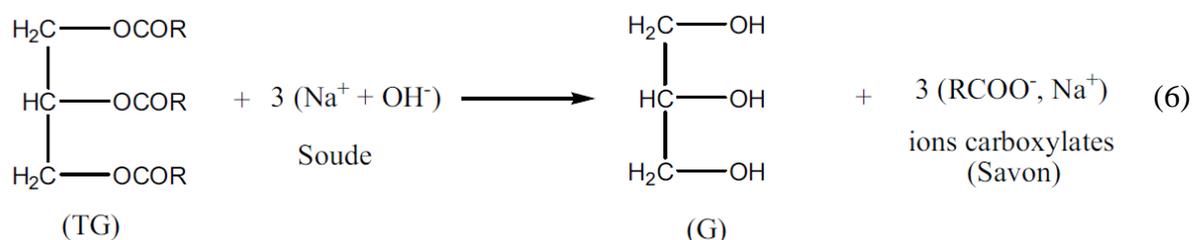


- Hydrolyse enzymatique de l'amidon :



La transestérification des huiles végétales est une réaction influencée par la qualité des réactifs, i.e. l'eau contenu dans l'alcool et la nature de l'alcool. Verma and Sharma, (2016) ont comparé la méthanolyse et l'éthanololyse de l'huile de Karanja. Les résultats ont montré que la température était le paramètre déterminant pour la méthanolyse, alors que l'éthanololyse était tributaire du temps de réaction en raison de sa réactivité plus faible.

La présence d'eau et des acides libres constitue un paramètre à prendre en considération lors de la réaction de transestérification. En effet, les triglycérides s'hydrolysent facilement en présence d'eau donnant lieu au glycérol et aux acides gras libres. En présence des catalyseurs alcalins tels que le NaOH ou KOH, une réaction parasite à la transestérification a lieu. Il s'agit de la réaction de saponification (équation 6). Cette réaction consomme le catalyseur dans le milieu réactionnel et induit une baisse de l'activité catalytique.



Wright et al., (1944) ont observé qu'en présence d'eau, il y avait une baisse de l'alcalinité à cause de la formation de savon et donc une diminution significative du rendement de la réaction. Ces auteurs ont montré qu'une quantité de l'ordre de 0,3 % pouvait faire chuter le taux de conversion des triglycérides de plus de 30 % et causer la gélification du milieu réactionnel.

Ma et al., (1998) ont rapporté que la présence de l'eau aurait un effet inhibiteur plus prononcé que celui des acides libres sur la réaction de transestérification. De ce fait, la teneur en eau et en acide devrait respectivement être inférieure à 0,06 % et 0,5 % m/m.

## 1.2. Catalyseurs de réaction de transestérification

Le catalyseur est une substance qui augmente la vitesse d'une réaction chimique. Il participe à la réaction mais il ne fait partie ni des produits, ni des réactifs et n'apparaît donc pas dans

l'équation-bilan de cette réaction. La réaction de transestérification est très lente de manière usuelle d'où l'importance de l'utilisation d'un catalyseur. Il existe trois principaux groupes de catalyseurs : les biocatalyseurs, les catalyseurs homogènes et hétérogènes. Les avantages et inconvénients des procédés catalytiques homogènes, hétérogènes et enzymatiques pour la production de biodiesel sont synthétisés en annexe 1.

### **1.2.1. Biocatalyseurs ou catalyseurs enzymatiques**

Les catalyseurs enzymatiques suscitent un intérêt croissant pour la production d'ester méthyliques. La catalyse enzymatique en milieu naturel est le processus par lequel des réactions chimiques sont catalysées dans les systèmes vivants par des protéines spécialisées ou des ARN appelés enzymes.

Les catalyseurs enzymatiques de la réaction de transestérification sont les lipases ou triacylglycérol acylhydrolases (E.C.3.1.1.3) produites soit par des microorganismes (champignons, bactéries), soit par des animaux, soit par les plantes. Ils sont extraits, et les préparations disponibles dans le commerce sont principalement dérivées de micro-organismes (Szczęsna Antczak et *al.*, 2009).

Les catalyseurs enzymatiques sont plus respectueux de l'environnement car ils sont d'origine biologique et leur utilisation nécessite moins d'énergie, car les conditions de réactions sont plus douces qu'avec les catalyseurs chimiques (Robles-Medina et *al.*, 2009). Les catalyseurs enzymatiques sont efficaces pour la production d'ester méthylique. Mais certains facteurs tels que le pH, le rapport molaire huile/alcool, la polarité des réactifs ou solvants et la température affectent leur performance catalytique (Robles-Medina et *al.*, 2009 ; Szczęsna Antczak et *al.*, 2009 ; Bajaj et *al.*, 2010). Afin de résoudre le problème de l'inhibition des enzymes, plusieurs solutions ont été envisagées. Par exemple la méthode d'ajout d'alcool sur *Candida antarctica* a consisté à rajouter de façon consécutive et en trois portions un tiers de méthanol nécessaire à la stœchiométrie réactionnelle (Bélafi-Bakó et *al.*, 2002). D'autres auteurs ont utilisé des co-solvants à faible polarité, comme le tert-butanol, pour réduire l'effet inhibiteur du méthanol sur l'enzyme (Ranganathan et *al.*, 2008; Li et *al.*, 2008). Cependant, les enzymes présentent certains inconvénients, tels que leur coût plus élevé que les catalyseurs chimiques classiques. Le tableau 1 présente une synthèse de conditions optimales de transestérification d'huile végétales en présence de biocatalyseurs.

**Tableau 1.** Conditions optimales de transestérification d'huiles végétales par des biocatalyseurs

Catalyseur	Ressource Lipidique	Alcool	Temp. (°C)	Temps (h)	Rend. (%)	Réf.
Lipase pancréatique	Huile usée	Méthanol	60	4	88	(Jayaraman et <i>al.</i> , 2020)
Lipase de balles de riz	Balles de riz	Méthanol	40	288	83,4	(Choi et <i>al.</i> , 2018)
Lipase novozym 435	<i>Ocimum basilicum</i>	Méthanol	47	68	89	(Amini et <i>al.</i> , 2017)
Lipozyme IM-20	Mowrah	Alcool (C4-C18)	60	6	86,8-99,2	(Konwar et <i>al.</i> , 2014)
IM B. cepacia lipase	Palme	Méthanol	30	72	100	(Jegannathan et <i>al.</i> , 2010)
Lipozyme IM60	Suif	Alcool primaire	45	5	94,8-98,5	(Schörken and Kempers, 2009)
Cryptococcus spp. S-2	Son de riz	Méthanol	30	96	80	(Kamini and Iefuji, 2001)
Pseudomonas lipase	Tournesol	Méthanol	45	5	79	(Mittelbach, 1990)

### 1.2.2. Catalyseurs homogènes

La catalyse homogène implique une séquence de réactions qui comprend un catalyseur de la même phase que les réactifs. La phase de catalyseur peut être solide, liquide ou gazeuse. Le plus souvent, un catalyseur homogène est dissout ou co-dissout dans le solvant avec tous les réactifs (Lam et *al.*, 2010). La transestérification des huiles végétales est effectuée en employant soit les catalyseurs homogènes basiques ou acides. La sélection du type de catalyseur dépend principalement de la teneur en eau et en acides gras libres (Rathore et *al.*, 2016).

La transestérification à l'aide d'un catalyseur homogène acide présente un avantage par rapport au procédé catalysé par une base, le catalyseur acide peut simultanément catalyser l'estérification et la transestérification. De plus, l'analyse économique de la catalyse homogène acide a prouvé que le processus de mise en place, est plus économique que le processus catalysé par une base qui nécessite une étape supplémentaire pour convertir les AGL en esters (Lam et *al.*, 2010). Les catalyseurs acides les plus utilisés sont les acides de Bronsted tels que le HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, les acides sulfoniques, et acides de Lewis comme le AlCl<sub>3</sub> et ZnCl<sub>2</sub> (Richard, 2011; Atadashi et *al.*, 2013).

Malgré tout, le biodiesel est généralement produit quantitativement à l'aide de catalyseurs homogènes basiques. Ces catalyseurs sont couramment utilisés dans les industries pour plusieurs raisons telles que leur performance, ainsi que leur disponibilité. En fait, il a été démontré que la vitesse de la réaction catalysée par une base serait 4000 fois plus rapide par rapport au catalyseur acide (Kulkarni and Dalai, 2006). Cependant, l'utilisation des catalyseurs alcalins présente le désavantage d'être sensible à la présence d'acides gras libres dans les huiles végétales et à l'eau, notamment celle contenue dans le bioéthanol ( $\approx 5$  à  $10\%$ ) dont la déshydratation complète est complexe et consommatrice d'énergie. Dans le tableau 2 sont présentées les conditions optimales de transestérification d'huiles végétales de diverses sources obtenues par catalyse homogène acide et basique.

**Tableau 2.** Conditions optimales de transestérification d'huiles végétales par des catalyseurs homogènes acide et basique

Catalyseur	Ressource Lipidique	Masse cat.	Ratio molaire	Temp. (°C)	Temps (h)	Rend. (%)	Réf.
Catalyse homogène acide							
ZnCl <sub>2</sub>	Canola	5	24 :1	110	18	22	(Soriano et al., 2009)
AlCl <sub>3</sub>	Castor	7,5	18 :1	60	2	73	(Yuan et al., 2011)
NaHSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	Castor	7,5	18 :1	60	2	74	(Yuan et al., 2011)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Algues séchés	3,36	8 :1	50	1	89,58	(Chamola et al., 2019)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Graisses d'animaux	2	5 :1	60	2	65,7	(Hasan and Ratnam, 2022)
Catalyse homogène basique							
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Castor	7,5	18 :1	60	2	90	(Yuan et al., 2011)
KOH	Mahua	1	16 :1	45	3	95	(Kumar et al., 2011)
NaOH	Tournesol	0,30	24 :1	50	1,40	99	(Reyero et al., 2015)
NaOH	Algues séchés	3,5	8 :1	50	1,30	87,42	(Chamola et al., 2019)
KOH	Graisses d'animaux	2	5 :1	60	2	48,8	(Hasan and Ratnam, 2022)

Les catalyseurs basiques sont classés en deux catégories, les catalyseurs basiques non-ioniques comme la pyridine, les amines (NEt<sub>3</sub>, HNEt<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH et H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>) ou la tétraméthylguanidine constituent la première catégorie. La deuxième catégorie appelée

catalyseurs basiques ioniques sont les plus utilisés en raison de leur coût relativement plus faible comparé aux catalyseurs non-ioniques. Ce sont principalement des hydroxydes (NaOH, KOH), des alkoxydes (MeONa, EtONa) ou des carbonates, bicarbonates et phosphates. Les catalyseurs tels que l'éthanolate de sodium, le méthanolate de sodium, l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium sont les plus efficaces permettant d'obtenir d'excellent rendements à des temps de réaction courts à des températures modérées. De plus, ils présentent l'avantage d'être moins corrosifs pour les installations que les catalyseurs homogènes acides (Richard, 2011).

### **1.2.3. Catalyseurs hétérogènes**

La catalyse est dite hétérogène lorsque le catalyseur et les réactifs sont dans plusieurs phases. Généralement, le catalyseur est solide et les réactifs sont gazeux ou en solution aqueuse. Les catalyseurs hétérogènes peuvent être acides ou basiques. Les catalyseurs hétérogènes ont acquis une considération tant scientifiquement qu'industriellement en raison de leurs avantages sur le plan économique et environnemental. L'utilisation d'un catalyseur hétérogène devrait permettre d'éviter de multiples étapes de séparation et de purification du biodiesel, et de réduire le nombre de post-traitements en réduisant la quantité d'eaux usées et d'autres contaminants. Ceci permet ainsi l'intensification du processus par la recyclabilité du catalyseur, la réduction des tailles des équipements de traitement, et une production continue de biodiesel (Sánchez-Cantú et al., 2013).

De plus, la concentration de métaux ou d'autres éléments provenant du catalyseur dans le biodiesel ou le glycérol obtenu pourrait être considérablement réduite lorsque des catalyseurs hétérogènes sont utilisés. Toutefois, le principal inconvénient des systèmes catalytiques hétérogènes est que leurs centres actifs catalytiques sont limités par rapport à leurs homologues homogènes ; en général, ils exigent des conditions de réaction plus sévères pour atteindre une conversion de l'huile similaire à celle obtenue par les procédés catalytiques homogènes (Kazemifard et al., 2018). De plus, il y a la résistance au transfert de masse associée à l'utilisation de catalyseurs hétérogènes en raison de la présence de trois phases (huile/alcool/catalyseur) dans le mélange réactionnel qui pourrait être associée à une vitesse de réaction plus lente pour la transformation de la matière première lipidique en biodiesel (Thitsartarn and Kawi, 2011).

Les catalyseurs acides peuvent être répertoriés en cinq classes (Richard, 2011) :

- Les zéolites acides : des zéolites échangeuses de protons H-MOR, H-MFI, H-FAU et H-BEA employées avec des silicates sans site acide fort, des complexes La/zéolite béta ou encore des zéolites NH<sub>4</sub>CsY ;
- Les hétéropolyacides : H<sub>n</sub>XM<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (avec X = P, Si et M = Mo, W) et leurs sels ;
- Les oxydes métalliques : ZrO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>) et SnO ;
- Les résines échangeuses d'ions et les acides sulfoniques immobilisés ;
- Les complexes cyanure-Fe/Zn.

L'utilisation des catalyseurs acides hétérogènes pour la production de biodiesel a été un domaine de recherche très productif car leur utilisation comporte plusieurs avantages qui ne sont pas présents lors de l'utilisation de leurs équivalents homogènes. L'utilisation réussie des catalyseurs acides hétérogènes devrait permettre de produire un biodiesel ainsi que du glycérol de qualité supérieure. En outre, le remplacement des catalyseurs homogènes conventionnels par des catalyseurs hétérogènes pourrait être plus bénéfique car le catalyseur hétérogène ne causerait pas de problèmes liés à la corrosion de l'équipement. L'utilisation de catalyseurs acides pour assister le processus d'alcoolyse pourrait être utile car ils peuvent accélérer à la fois la transestérification des TG et l'estérification des AGL. Les espèces acides de Brønsted catalysent la réaction d'estérification tandis que les espèces acides de Lewis accélèrent le processus de transestérification.

Malgré les problèmes de la transestérification par les catalyseurs basiques, ces derniers restent adéquats pour la production du biodiesel. La raison principale est due à leur cinétique plus rapide et à leur viabilité économique. En conséquence, un grand nombre de catalyseurs hétérogènes ont été étudiés et beaucoup d'entre eux ont montré de très bonnes performances catalytiques. Certains de ces catalyseurs comprennent notamment les oxydes, les hydrotalcites, les zéolites, etc. (Atadashi et *al.*, 2013). Les catalyseurs hétérogènes basiques peuvent être classés en quatre catégories :

- Les oxydes simples ;
- Les oxydes simples promus ;
- Les oxydes mixtes promus ;
- Les matériaux naturels promus.

Une grande variété de matériaux basiques a été utilisée comme catalyseur hétérogène pour faciliter le processus d'alcoolyse, tels que : les oxydes de métaux alcalino-terreux simples, les oxydes de métaux alcalino-terreux supportés, les oxydes de métaux mixtes, les hydrotalcites, les résines échangeuses d'ions anioniques etc.

Le tableau 3 est établi pour présenter une synthèse des conditions optimales de transestérification d'huiles végétales par des catalyseurs hétérogènes acide et basique. La synthèse étoffée faite par Rathore et *al.*, (2016) est complétée par des données plus récentes.

**Tableau 3.** Conditions optimales de transestérification d'huiles végétales par des catalyseurs hétérogènes acide et basique

Catalyseur	Ressource Lipidique	Masse cat.	Ratio molaire	Temp. (°C)	Temps (h)	Rend. (%)	Réf.
Catalyse hétérogène acide							
UiO-66 / (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Acide oléique	8	8 :1	70	2	96,2	(H. Li et <i>al.</i> , 2021)
Carbone activé au H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Acide oléique	10	50 :1	100	8	50,5	(Wong et <i>al.</i> , 2020)
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /ZrO <sub>2</sub>	HV	0,2	19,4 :1	75	1	70	(Park et <i>al.</i> , 2008)
TiO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Castor	5	6 :1	120	1	25	(Almeida et <i>al.</i> , 2008)
TiO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Coton	2	12 :1	230	8	>90	(Chen et <i>al.</i> , 2007)
Catalyse hétérogène basique							
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Sepiolite/γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Soja	5	12 :1	70	1,5	98,77	(Junior et <i>al.</i> , 2020)
KNO <sub>3</sub> /CaO-MgO	Neem	0,9	12 :1	60	24	78	(Ibrahim et <i>al.</i> , 2020)
KOH/Ca <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>33</sub>	Canola	4	12 :1	65	4	86	(Nayebzadeh et <i>al.</i> , 2019)
MgO	Soja	5	55 :1	70	7	82	(Antunes et <i>al.</i> , 2008)
ZnO	Karanja	0,1	10 :1	120	24	83	(Karmee and Chadha, 2005)

### 1.3. Catalyseurs hétérogènes basiques

#### 1.3.1. Définitions de la force basique et basicité des oxydes métalliques

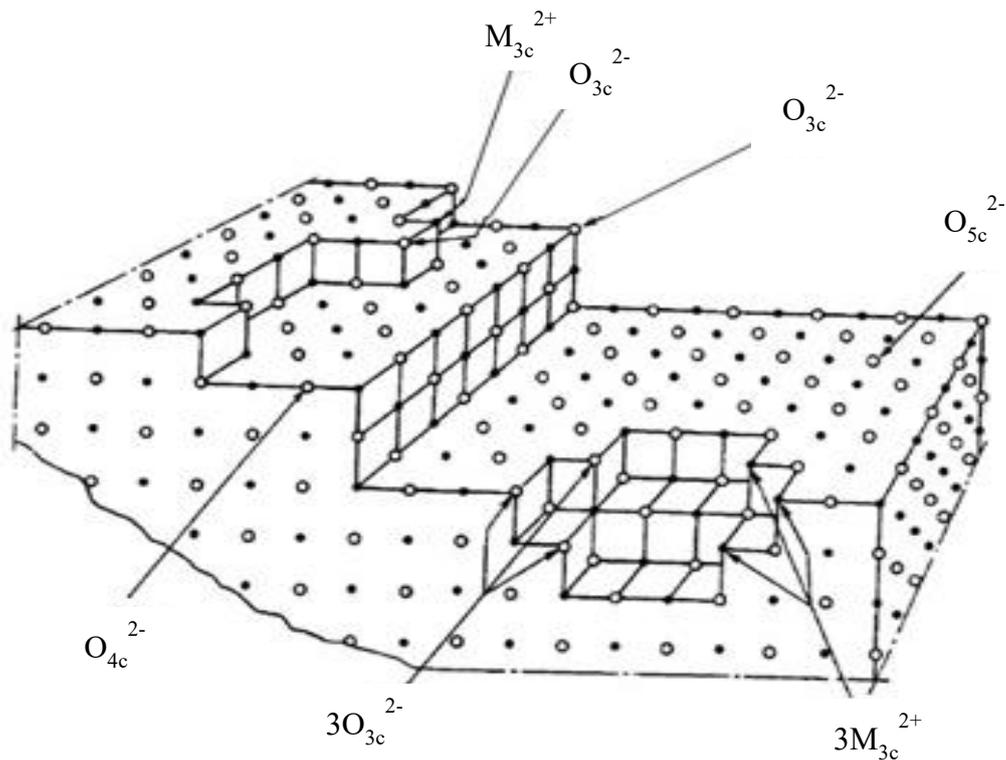
La force basique d'une surface solide est définie comme la capacité de la surface à convertir un acide adsorbé en sa base conjuguée, c'est-à-dire la capacité de la surface à donner une paire d'électrons à un acide adsorbé. La quantité de base (sites basiques ou "basicité") sur un solide est généralement exprimée en nombre (ou en mmol) de sites basiques par unité de masse ou par unité de surface du solide. Selon Denmark and Beutner, (2008) la catalyse basique de Lewis est le processus par lequel un donneur d'une paire d'électrons augmente la vitesse d'une réaction

chimique donnée, par interaction avec un atome accepteur de l'un des réactifs ou des substrats. Cette interaction augmente le caractère électrophile ou nucléophile des espèces liées.

Coluccia and Tench, (1980) ont proposé un modèle de la surface de MgO montrant les paires ioniques Mg-O avec différents nombres de coordination (Figure 1). Comme illustré sur la figure 1, le MgO possède une surface comportant de nombreux défauts comme des coins, des bords, des marches, des torsions, etc., ce qui pourvoit des sites  $O^{2-}$  de basse coordination. Cette basse coordination des sites  $O^{2-}$  ( $O^{2-}_{(5c)}$ ) sur les faces planes,  $O^{2-}_{(4c)}$  sur les bords, et  $O^{2-}_{(3c)}$  sur les coins est responsable de la présence de forces basiques différentes (Adriana, 2013). La force basique des  $O^{2-}$  de la surface augmente lorsque le nombre de coordination diminue. Donc, les sites  $Mg^{2+}_{(3c)} O^{2-}_{(3c)}$  sont les plus réactifs, et peuvent être capables de déprotoner des molécules avec des valeurs de pKa égales à 30, tels que le benzène, l'éthylène et l'ammonium (Corma et Iborra, 2006). L'apparition de site  $Mg^{2+}_{(3c)} O^{2-}_{(3c)}$  nécessite une température de prétraitement plus élevée. Cependant, cette paire d'ions est très instable. En effet, les ions  $Mg^{2+}_{(3c)}$  et  $O^{2-}_{(3c)}$  ont tendance à se réarranger à haute température. L'apparition de tels sites fortement insaturés, formés lors de l'élimination du dioxyde du carbone et leur disparition, par réarrangement atomique, de la surface sont en compétition. Une telle compétition implique que le maximum d'activité est fonction de la température de prétraitement.

Le nombre et la force des sites basiques qui se trouvent sur la surface du catalyseur sont déterminants dans l'activité catalytique ainsi que la capacité d'absorption de ce dernier. La force des sites actifs et la densité sont des paramètres indépendants et par conséquent doivent être analysées de manière indépendante pour une caractérisation complète de la surface (Busca, 2010). Certains catalyseurs peuvent présenter sur leurs surfaces des sites acides et basiques dans différentes positions (en général proches l'un de l'autre). Dans ce cas, malgré la complexité de ces surfaces, les sites peuvent travailler en synergie (Lavalley, 1996).

Le modèle de MgO (figure 1) sert à expliquer le comportement des autres solides basiques. Les sites basiques sont supposés liés aux centres riches en électrons, dans les composés tels que les oxydes, ce seront les ions  $O^{2-}$ . Cependant, pour une meilleure compréhension de la formation et du comportement des sites basiques, la nature de l'atome métallique joint à l'oxygène et son électronégativité devraient être pris en compte.



**Figure 1.** Modèle de surface proposé pour le MgO (Coluccia and Tench, 1980)

### 1.3.2. Méthodes de détermination de la basicité d'un catalyseur

Les propriétés de surface des catalyseurs hétérogènes basiques ont été étudiées par diverses méthodes exploitant l'existence de sites basiques. Les différentes méthodes de caractérisation donnent des informations sur les propriétés de surface. Toutes les propriétés des sites basiques ne peuvent pas être mesurées par une seule méthode. L'intégration des résultats obtenus par différentes caractérisations permet de comprendre les structures, les réactivités, les forces et les quantités des sites basiques sur les surfaces (Hattori, 1995). Il existe plusieurs méthodes pour mesurer la force et la quantité de sites basiques d'un matériau.

#### 1.3.2.1. Méthodes des indicateurs

La méthode de l'indicateur de Hammett peut donner des informations qualitatives et quantitatives sur les propriétés basiques des catalyseurs solides. La force basique est désignée comme étant plus forte que l'indicateur le plus faible qui présente un changement de couleur, mais plus faible que l'indicateur le plus fort qui ne produit aucun changement. Les indicateurs de Hammett suivants peuvent être utilisés : diméthylaminoazobenzène ( $H_{\text{a}}=3,3$ ), bleu de bromothymol ( $H_{\text{a}}=7,2$ ), phénolphtaléine ( $H_{\text{a}}=8,2$ ), 2,4-dinitroaniline ( $H_{\text{a}}=15$ ), nitroaniline

( $H_- = 18,4$ ) et 4-chloroaniline ( $H_- = 26,5$ ). La force des sites de surface est exprimée par une fonction d'acidité ( $H_-$ ) proposée par Hattori, (1995). La fonction  $H_-$  est définie par l'équation (7) suivante :

$$H_- = pK_{BH} + \log[B^-]/[BH] \quad (7)$$

où  $[BH]$  et  $[B^-]$  sont, respectivement, la concentration de l'indicateur BH et de sa base conjuguée, et  $pK_{BH}$  est le logarithme de la constante de dissociation de BH. La réaction de l'indicateur BH avec le site basique ( $B$ ) est :



La quantité de sites basiques de différentes forces peut être mesurée par titrage avec de l'acide benzoïque. Un échantillon est mis en suspension dans un solvant non polaire et un indicateur est adsorbé sur l'échantillon sous sa forme de base conjuguée. Le titre d'acide benzoïque est une mesure de la quantité de sites basiques ayant une force basique correspondant à la valeur  $pK_{BH}$  de l'indicateur utilisé (Xu and Liu, 2011; Alves et al., 2014).

### 1.3.2.2. Méthode de désorption programmée de température (DPT) du dioxyde de carbone

La DPT est une méthode fréquemment utilisée pour mesurer le nombre et la force des sites basiques. La force et la quantité de sites basiques se traduisent au travers de la température de désorption et l'aire du pic, respectivement, dans un graphique de DPT. Cependant, il est difficile d'exprimer l'intensité dans une échelle définie et de compter le nombre de sites de manière quantitative. Les forces relatives et le nombre relatif de sites basiques de catalyseurs peuvent être estimés en réalisant les analyses de DPT dans les mêmes conditions opératoires (Niu et al., 2013; Gardy et al., 2019).

### 1.3.2.3. Méthode d'évaluation de l'état d'adsorption du dioxyde de carbone

Cette méthode est basée sur l'analyse des informations collectées sur l'état adsorbé du  $CO_2$  présent sur la surface du catalyseur. Le dioxyde de carbone interagit fortement avec un site basique et, par conséquent, les structures de surface comprenant des sites basiques sont estimées à partir de l'état adsorbé du  $CO_2$ . Le dioxyde de carbone est adsorbé sur les catalyseurs basiques hétérogènes sous différentes formes : carbonate bidentate, carbonate unidentate et bicarbonate. (Hattori, 1995).

### 1.3.3. Méthode de préparation des catalyseurs hétérogènes basiques

Plusieurs méthodes de préparation des catalyseurs hétérogènes basiques ont été décrites dans la littérature. Il s'agit entre autres des méthodes mécaniques, co-précipitation (Wang et *al.*, 2009), sol-gel (Nayebzadeh et *al.*, 2019), imprégnation (Wen et *al.*, 2010) ou imprégnation assistée par ultrasons, irradiation aux micro-ondes (Chen et *al.*, 2012). La plupart de ces méthodes sont longues à mettre en œuvre, coûteuses, nécessitent des produits chimiques toxiques dont les solvants, etc. Par contre, la méthode d'imprégnation présente l'avantage d'être facile à mettre en œuvre et de permettre une bonne dispersion de l'agent activant sur la surface du support (Wen et *al.*, 2010; Alves et *al.*, 2014).

La performance catalytique des catalyseurs basiques d'oxyde métallique dépend des conditions de préparation. Ces facteurs d'influence sont la température de calcination (Ngamcharussrivichai et *al.*, 2010; Nisar et *al.*, 2017), le temps de séjour de calcination et du ratio d'imprégnation avec l'agent activant.

Sous l'effet de la température de calcination, les hydroxydes et carbonates de métaux se déshydratent/déshydroxylent ou décarboxyent respectivement en formant des oxydes métalliques susceptibles de catalyser la réaction de transestérification des huiles végétales. Pour observer l'effet de la température de calcination sur l'activité du catalyseur, des os d'animaux imprégnés d'hydroxyde de potassium ont été calcinés à différentes températures allant de 200 °C à 1000 °C. La calcination au-delà de 600 °C n'a pas montré de changement significatif dans l'activité du catalyseur. Cependant, la calcination à 900 °C a augmenté la cristallinité et les sites actifs optimaux du catalyseur ; ce qui a augmenté le rendement du biodiesel jusqu'à 96 %. L'augmentation de la température de calcination jusqu'à 1000 °C a entraîné une baisse de l'activité catalytique. En effet, la calcination du catalyseur à des températures trop élevées, a provoqué l'effondrement de la structure et la réduction de la surface du catalyseur mais aussi sa basicité, affectant ainsi son activité catalytique.

Le rendement du biodiesel peut être affecté par le temps de calcination (Shah et *al.*, 2014). Viriya-empikul et *al.*, (2010) ont investigué l'effet du temps de calcination (0,5-8 h) sur le rendement en EMAG d'un catalyseur préparé à partir de coquilles de *Meretrix venus*. Les échantillons calcinés pendant 2-4 h ont montré une activité similaire tout au long de la calcination. Cependant, au-delà de 4 h de temps de calcination, l'activité catalytique a connu une baisse significative. Selon ces auteurs, le processus de traitement prolongé aurait entraîné le frittage du catalyseur et donc diminué sa surface de contact. Le rétrécissement des grains du catalyseur finit par supprimer les sites actifs (Viriya-empikul et *al.*, 2010).

Plusieurs études ont démontré un impact du ratio d'imprégnation des oxydes métalliques sur l'activité catalytique. Un catalyseur basique solide de  $\text{KNO}_3$  imprégné sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a fourni une force basique élevée ( $15,0 < H_- < 18,4$ ) pour la transestérification de l'huile de soja. Les catalyseurs ont été synthétisés avec différentes quantités d'imprégnation de  $\text{KNO}_3$  sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (15-45 % en masse), et ensuite calcinés à des températures souhaitées (400-700 °C) pendant 5 h. Le catalyseur chargé de  $\text{KNO}_3$  de 35 % en masse sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , après avoir été calciné à 500 °C pendant 5 h, s'est avéré être le catalyseur optimal.  $\text{K}_2\text{O}$  ainsi que la surface Al-O-K ont été considérés comme les principaux sites actifs qui ont permis une conversion (87,4 %) de l'huile de soja en esters méthyliques (Xie et al., 2006).

Toutes ces études démontrent qu'il existe des conditions optimales de préparation des catalyseurs, pour lequel une conversion maximale d'huile végétale en biodiesel est observée.

### **1.3.4. Catalyseurs à base d'oxydes métalliques basiques**

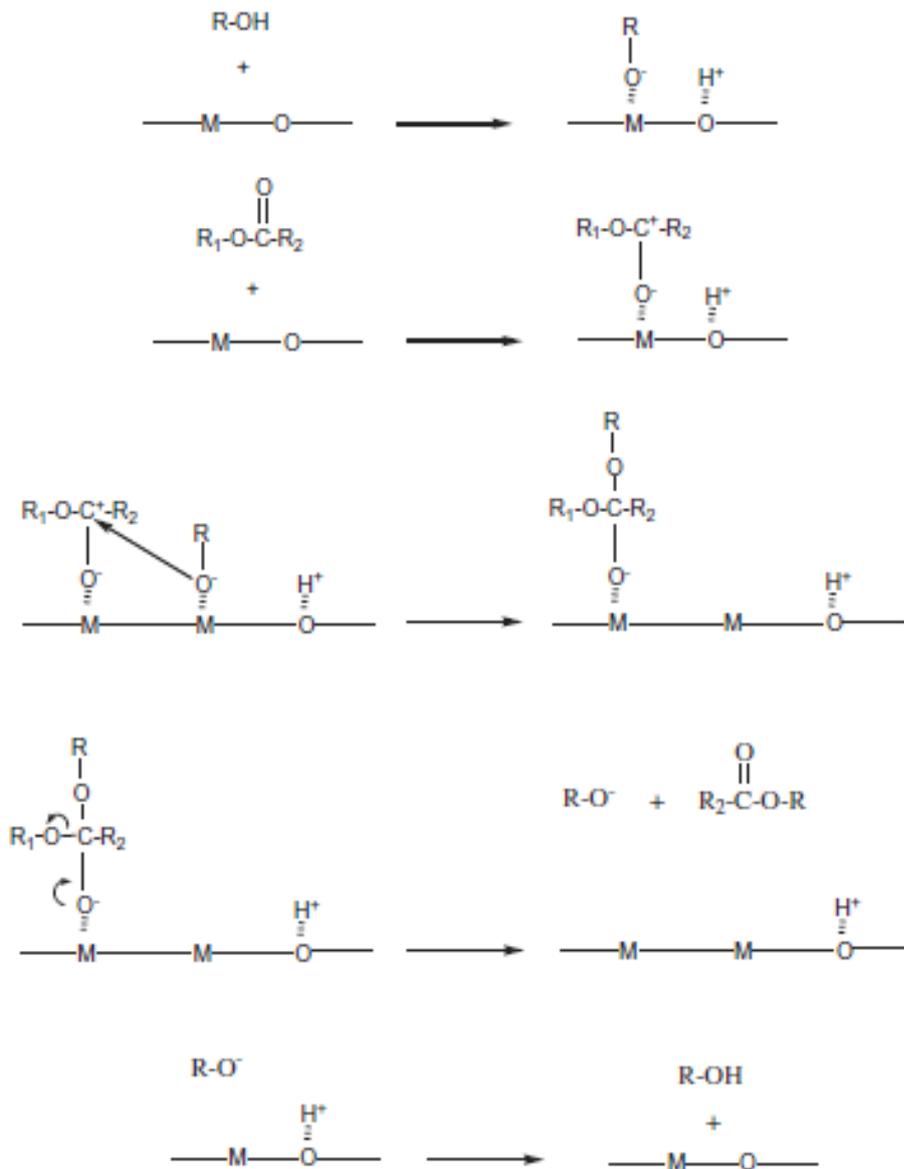
#### **1.3.4.1. Oxydes métalliques simples**

Les catalyseurs basiques solides, tels que les oxydes de métaux alcalino-terreux, sont utilisés en raison de leur force basique modérée. La force basique des oxydes et des hydroxydes des métaux alcalino-terreux augmente avec l'augmentation du numéro atomique, c'est-à-dire du magnésium (Mg) au baryum (Ba), ce qui affecte de manière significative leur capacité catalytique à transestérifier les matières premières lipidiques (Avhad and Marchetti, 2016).

Le mécanisme de réaction pour l'alcoolyse assistée par un catalyseur basique d'oxyde de métal alcalino-terreux peut être décrit comme suit. La réaction d'alcoolyse catalytique a lieu à la surface du catalyseur basique solide et est expliquée en quatre étapes :

- (i) L'alcool et l'acide gras sont adsorbés sur les deux centres actifs voisins disponibles, respectivement ;
- (ii) Les deux groupes adsorbés réagissent et conduisent à la formation d'intermédiaires de surface ;
- (iii) Les intermédiaires se décomposent ;
- (iv) Enfin, le produit formé se détache de la surface catalytique.

La représentation schématique de la réaction d'alcoolyse catalysée par un oxyde de métal alcalin est illustrée à la figure 2.



**Figure 2.** Mécanisme de réaction de transestérification catalysée par un catalyseur hétérogène d'oxyde de métaux alcalino-terreux simple (Avhad and Marchetti, 2016)

Pour les catalyseurs ayant une basicité plus élevée, tels que l'oxyde de strontium (SrO) et l'oxyde de baryum (BaO), l'étape de réaction de surface devient l'étape déterminant la vitesse. Alors que dans le cas du catalyseur MgO, l'adsorption du méthanol a été supposée être l'étape déterminant la vitesse du mécanisme (Avhad and Marchetti, 2016).

#### 1.3.4.2. Oxydes simples ou mixtes promus

Le phénomène de dissolution des espèces catalytiques actives dans le milieu réactionnel peut être inhibé par l'ancrage de ces derniers sur un support. De plus, la diffusion de grosses

molécules d'huile au niveau du centre actif n'est pas tout à fait possible dans le cas de catalyseurs d'oxydes métalliques. Cependant, la dispersion uniforme du catalyseur basique sur un support permettrait de disposer d'un grand nombre de sites basiques actifs en surface et d'augmenter l'accessibilité de ces derniers par des réactifs. Le remplacement d'un métal divalent  $M^{2+}$  par un monovalent  $M^+$  permettrait de générer un site basique  $O^-$  dans la structure cristalline du catalyseur. L'apparition de ce nouveau site actif, considérés plus fort, est censée augmenter la performance catalytique du matériau (Avhad and Marchetti, 2016). Par exemple, la transestérification de l'huile de soja avec du méthanol en ester méthylique a été réalisée en présence de KOH supporté sur trois oxydes différents (CaO, MgO,  $Al_2O_3$ ,) comme catalyseurs hétérogènes. Les catalyseurs ont été préparés par imprégnation humide et calcination. Dans ces conditions optimales, des rendements en ester de 97,1 %, 92,3 %, 52,7 % ont été obtenus pour KOH/CaO, KOH/MgO et KOH/ $Al_2O_3$  respectivement. Il a été rapporté que la phase  $K_2O$  était probablement la cause de l'activité catalytique du catalyseur KOH/CaO (Yang *et al.*, 2012).

Un oxyde métallique mixte est le nom donné informellement à un oxyde qui contient des cations de plus d'un élément ou des cations d'un seul élément dans plusieurs états d'oxydation. La combinaison des oxydes métalliques mixtes permet d'augmenter la force basique et réduire la consommation d'énergie liée à la préparation du catalyseur, la surface et la stabilité de ces catalyseurs par rapport aux oxydes métalliques simples.

Zhang *et al.*, (2012) ont investigué la réactivité du catalyseur KOH/La-Ba- $Al_2O_3$  sur conversion de l'huile de microalgues. Le catalyseur a été préparé par (i) peptisation de La-Ba- $Al_2O_3$ , (ii) imprégnation avec KOH et (iii) calcination du produit final. Les résultats de l'évaluation de l'activité catalytique ont indiqué que la meilleure activité de conversion de l'huile de microalgues (97,7 %) a été obtenue avec le catalyseur calciné à 550 °C. Dans la même lancée, un catalyseur basique solide nano-ferromagnétique  $K/ZrO_2/\gamma-Fe_2O_3$  a été développé par les méthodes sol-gel suivi de l'imprégnation et de la calcination. Le catalyseur optimal a été obtenu à une température de calcination de 600 °C, avec rendement en biodiesel de 93,6 %. Le rendement en biodiesel a atteint 74,1 % après avoir été réutilisé six fois le catalyseur (Liu *et al.*, 2017).

#### **1.3.4.3. Oxydes métalliques naturels mixtes promus**

Les avantages de l'utilisation des oxydes métalliques naturels mixtes comme catalyseurs sont dus au fait qu'ils sont bon marché, non toxiques et inoffensifs pour l'environnement (Changmai *et al.*, 2020).

Une série de catalyseurs a été obtenue par imprégnation de KOH sur la silice de balle de riz pour la transestérification d'huile de cuisson avec du méthanol. Le meilleur catalyseur a été obtenu à 500 °C avec un rendement en ester éthylique de 98 %. Les résultats ont montré que le catalyseur peut être directement réutilisé après lavage au méthanol puis au n-hexane. Les rendements ont atteint 90 % et 80 % après le troisième cycle et le sixième cycle (Hindryawati *et al.*, 2014).

L'utilisation d'un catalyseur hétérogène argile/CaO pour la production de biodiesel à partir d'huile de cuisson usagée a été étudiée. Le rendement de conversion de l'huile a atteint 97,16 %. Les résultats du test de récupération du catalyseur ont montré que le catalyseur préparé pouvait être réutilisé jusqu'à 5 fois ; ainsi, il peut être utilisé comme un catalyseur stable et rentable pour la production du biodiesel (Mohadesi *et al.*, 2022).

### **1.3.5. Désactivation des catalyseurs hétérogènes à base d'oxydes métalliques au cours de la réaction de transestérification**

La désactivation des catalyseurs hétérogènes est un problème omniprésent qui entraîne une perte de l'activité catalytique avec le temps. La perte au fil du temps de l'activité catalytique et/ou de la sélectivité des catalyseurs, est un problème très préoccupant et constitue dans la pratique un facteur limitant des procédés catalytiques industriels. Les coûts pour l'industrie du remplacement du catalyseur et de l'arrêt du procédé se chiffrent en milliards de dollars par an. Les échelles de temps pour la désactivation du catalyseur varient considérablement ; par exemple, la mortalité du catalyseur peut être de l'ordre de quelques secondes dans le cas des catalyseurs de craquage, quelques heures pour la réaction de transestérification, tandis que dans la synthèse d'ammoniac, le catalyseur de fer peut durer de 5 à 10 ans.

Il existe plusieurs raisons de désintégration des catalyseurs hétérogènes. Le mécanisme de désactivation des catalyseurs solides de transestérification peut être classé en trois raisons principales rapportées par la littérature : lessivage des sites actifs, empoisonnement de surface et/ou remplissage des pores (Oueda *et al.*, 2017).

La lixiviation des sites actifs dans le milieu réactionnel est l'une des raisons les plus importantes de la désactivation des catalyseurs à base d'oxydes métalliques. Par exemple CaO réagit avec deux molécules du glycérol, puis se transforme en diglycéride de calcium  $\text{Ca}(\text{O}(\text{OH})_2\text{C}_3\text{H}_5)_2$ . Le diglycéride de calcium est moins actif que CaO, mais cependant, il est plus dissous dans le milieu réactionnel (Kouzu *et al.*, 2008).

Les catalyseurs à base d'oxydes métalliques sont limités pour la production de biodiesel car, les AGLs dans les huiles brutes réagissent facilement avec les ions métalliques à la surface du catalyseur pour former des savons  $\text{Ca(AGL)}_2$ , induisant une baisse du rendement en ester. De plus, le savon peut se détacher de la surface du catalyseur et créer une solution colloïdale de savon (Endalew et *al.*, 2011).

Outre le lessivage des espèces actives, l'empoisonnement de surface par le colmatage des pores et l'adsorption des intermédiaires (diglycéride, monoglycéride) ou des espèces de produits de réaction (glycérol, EMAG) conduit à une faible accessibilité des sites actifs des oxydes métalliques par les réactifs, ce qui réduit considérablement le rendement en EMAG.

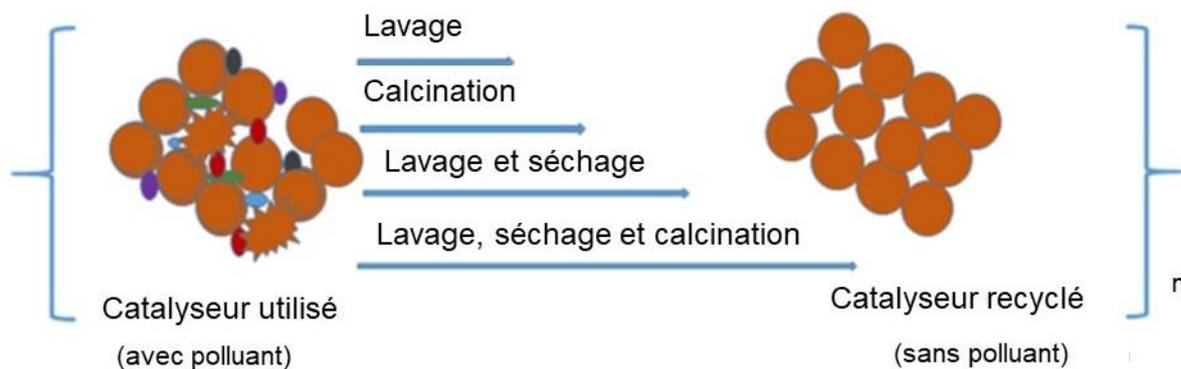
De plus, les oxydes métalliques sont facilement désactivés par adsorption de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) et d'humidité ( $\text{H}_2\text{O}$ ) sur la surface du catalyseur pendant sa manipulation.

L'huile de soja a été transestérifiée au reflux du méthanol en utilisant un catalyseur CaO obtenu par calcination atmosphérique. Le rendement en EMAG était inférieur à 10 % même à 4 h de temps de réaction. Ce faible rendement a été attribué à l'hydratation et à la carbonatation de la surface du catalyseur (Kouzu et *al.*, 2008).

La dernière raison de la désactivation des catalyseurs à base d'oxydes métalliques est l'effondrement de la structure en couches. Les catalyseurs mésoporeux ont reçu une grande attention pour la production de biodiesel car, ces matériaux offrent une grande surface accessible pour que le catalyseur réagisse. Cependant, les mésopores des catalyseurs à base de CaO peuvent être effondrés à haute température de calcination (Xia et *al.*, 2014).

### **1.3.6. Régénération des catalyseurs hétérogènes de transestérification désactivés**

Idéalement, un catalyseur doit être réutilisé le plus de fois possible sans aucun post-traitement. Mais la désactivation d'un catalyseur utilisé dans la transestérification pour la production de biodiesel se traduit par la baisse du rendement en biodiesel après chaque cycle successif. La réutilisabilité d'un catalyseur pourrait être obtenue par un traitement supplémentaire de régénération avant la prochaine utilisation. En général, après un cycle de réaction, le catalyseur suit deux grandes étapes : (i) séparation du mélange réactionnel pour la collecte du catalyseur et (ii) traitement pour sa régénération. La séparation consiste à récupérer le catalyseur par filtration, centrifugation, sédimentation ou décantation. Dans la littérature, diverses procédures de régénération de catalyseur ont été réalisées pour étudier leur réutilisation. Les méthodes générales de régénération des catalyseurs, pour la réaction de transestérification sont résumées à la figure 3.



**Figure 3.** Méthodes de régénération de catalyseurs à base de CaO et MgO pour la transestérification réaction (Oueda et *al.*, 2017)

CaO dérivé de déchets de poisson a été rapporté par Chakraborty et *al.*, (2011) comme catalyseur efficace (EMAG 97 % - 98 %) pour la réaction de transestérification. Le catalyseur préparé a été obtenu par calcination des déchets d'écaillés de poisson à des températures comprises entre 600 °C et 1000 °C pendant 2 h. Ce catalyseur préparé s'est avéré chimiquement stable car il a maintenu l'activité catalytique (sur une durée de réaction de 5 h) pendant six essais expérimentaux consécutifs sans désactivation remarquable(Chakraborty et *al.*, 2011).

Thitsartarn et *al.*, (2015) ont préparé un catalyseur d'oxyde de Ca/Ce qui peut être réutilisé jusqu'à 15 cycles avec les performances catalytiques conservées. Après chaque cycle de réaction, le catalyseur a été séparé du produit liquide par filtration, lavé avec du n-hexane pour nettoyer la surface du catalyseur, séché à 120 °C et réutilisé pour le cycle de réaction suivant sans recalcination. Le produit biodiesel contenait une quantité extrêmement faible de composants catalytiques lessivés du catalyseur (c'est-à-dire < 1 ppm après le 7ème cycle) (Thitsartarn et *al.*, 2015).

Lorsque les catalyseurs à base de CaMnOx préparés par Dias et *al.*, (2012) ont été réutilisés, ils ont d'abord été chauffés à 550 °C dans un four tubulaire sous atmosphère de O<sub>2</sub> pour assurer l'élimination complète des matières organiques et ensuite activés par calcination à 750 °C sous atmosphère de N<sub>2</sub>. Aucune perte d'activité ne s'est produite lors du premier essai, tandis qu'une légère diminution de l'activité a été observée lors du sixième essai (Dias et *al.*, 2012).

## 1.4. Généralités sur la latérite

### 1.4.1. Définition et distribution

La latérite résulte de l'altération superficielle des roches silicatées ou carbonatées sous l'action des agents atmosphériques dans les climats chauds et humides. Le phénomène se nomme latéritisation. Il n'y a pas de définition universellement acceptée de latérite. Le terme latérite est dérivé du mot latin later "brique". Le vocable "latérite" a été utilisé pour divers matériaux de la croûte terrestre (Paton and Williams, 1972) et est généralement différent du matériau argileux ferrugineux à partir duquel Buchanan (Ollier and Galloway, 1990) a inventé le terme. Depuis que Buchanan a décrit pour la première fois la latérite, de nombreuses définitions ont été proposées. Prescott & Pendleton définit la latérite comme : « Un massif, une formation de grès ferrugineux concrétionnée ou vésiculaire ». C'est dans ce sens que le mot est maintenant couramment utilisé (Ollier and Galloway, 1990). La figure 4 présente (a) l'image d'une carrière latéritique à Kamboinsin, au Burkina Faso, (b) l'image de deux blocs de latérite.



(a)



(b)

**Figure 4.** (a) Carrière latéritique de Kamboinsin, Burkina Faso (b) blocs de latérite (Happi, 2022)

Selon Tardy la latérite se définit comme un produit d'altération intense composé d'une combinaison de minéraux, qui peut inclure des oxydes de fer ou d'aluminium, de la kaolinite et du quartz (Kpinsoton, 2019). Les latérites sont généralement groupées selon leur localisation dans le paysage, leur morphologie et minéralogie. La latérite peut être constituée par de nombreux types de roches, comme le granite, le basalte, le gneiss et le grès. De manière générale, le processus chimique de latéritisation consiste en la disparition des alcalis, alcalino-terreux et de la silice de la roche d'origine, et à la permanence de l'oxyde d'aluminium et de fer hydraté et une faible quantité d'oxyde de titane. Les roches feldspathiques riches en minéraux fer-magnésium se décomposent *in situ* pour produire de la latérite (Swanson, 1923). La latérite

n'est pas une simple substance, mais un matériau dont la composition chimique et les propriétés physiques peuvent varier considérablement. La composition et les propriétés des latérites peuvent être assez variables et sont fortement contrôlées par l'origine de la roche mère. Il existe essentiellement deux types de latérites (Schellmann, 1994).

(1) : les latérites formées sur les roches mafiques (basalte, gabbro) et les latérites formées sur les roches ultrabasiqes (serpentinite, dunité, péridotite). Ces roches ont une faible quantité de quartz. Ainsi, les teneurs en silice sont très faibles comparées aux teneurs en fer.

(2) : les latérites formées sur les roches acides (granites, argile et gneiss granitiques). Ces roches contiennent généralement une grande quantité de quartz. Les teneurs en silice sont très élevées. Par contre, les teneurs en fer sont très faibles.

La latérite couvre environ 33 % des continents (Stoops et *al.*, 2010). Elle est largement distribuée dans le monde entier, en particulier dans les régions tropicales d'Afrique, d'Australie, d'Inde, d'Asie du Sud-Est et d'Amérique du Sud (Annexe 2).

#### **1.4.2. Classification de la latérite**

Plusieurs tentatives de classification des latérites et des sols latéritiques depuis de nombreuses années ont été proposées. Mais aucun des systèmes de classification proposés n'a été accepté universellement. Selon Maignien (1966), ces systèmes de classification peuvent être regroupés en (a) classifications analytiques qui sont basées principalement sur des caractéristiques morphologiques avec un biais vers des considérations pédogénétiques, et (b) classifications synthétiques qui sont basées sur des facteurs génétiques ou des processus pédogénétiques ou sur des propriétés de facteurs ou processus pédogénétiques.

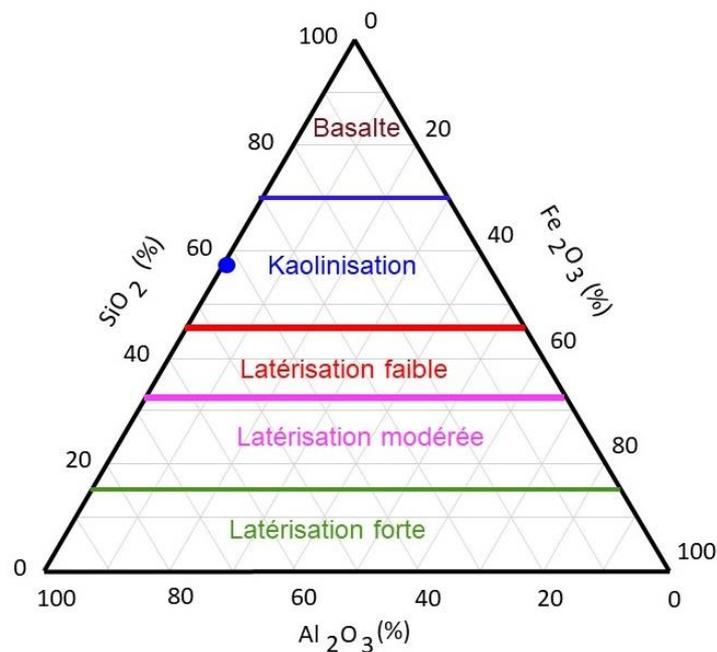
La plupart des classifications de latérite proposées dans la littérature concerne la latérite meuble utilisée en construction routière ou en remblai. Elles se basent sur la granulométrie et la phase argileuse du matériau. Cependant, il existe trois principales classifications qui prennent en compte la composition chimique des latérites :

- Lacroix classe les latérites selon la somme des teneurs en oxydes de fer et alumine (Fermor, 1915). D'après ce dernier, il existe quatre classes de latérites :
  - Latérite : 100 à 90 % de teneurs en oxydes de fer et alumine ;
  - Latérite argileuse : 90 à 50 % de teneurs en oxydes de fer et alumine ;
  - Argile latéritique : 50 à 10 % de teneurs en oxydes de fer et alumine ;
  - Argile 10 à 0 % de teneurs en oxydes de fer et alumine.
- Martin and Doyné, (1930)

- Classification en fonction du ratio silice/alumine  $k_i = (SiO_2/60) / (Al_2O_3/102)$
- Classification en fonction de la silice/sesquioxyde  
 $k_r = (SiO_2/60) / ((Al_2O_3/102) + (Fe_2O_3/160))$

Une valeur de  $k_i$  faible est attribuée aux latérites. D'autre part, suivant les valeurs de  $k_r$ , les latérites sont classées en :

- Latérites vraies si  $k_r < 1,33$
  - Roches latéritiques si  $1,33 < k_r < 2$
  - Sols tropicaux non latéritiques si  $k_r > 2$
- La classification de Schellmann des « latérites » est déterminée en reportant les compositions chimiques des matériaux « latéritiques » sur des diagrammes ternaires de  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  pour les comparer à la composition moyenne de différentes roches mères. La nature du matériau parent influence les compositions des dérivés altérés. La figure 5, qui illustre l'approche indique les diagrammes des produits d'altération développés sur substratum rocheux granitique uniquement. Les positions relatives des champs de 'kaolinisation', 'faible latérite', 'latérite modérée' et 'latérite forte' varient selon le matériau de la roche mère. Les matériaux latéritiques acceptés par Schellmann sont les croûtes, les latérites tendres (jaunes), les latérites molles (brun-jaune), les latérites non incrustées (brun-rougeâtre), les latérites tachetées, les argiles, les argiles kaolinisées et grès kaolinisés. Après le travail analytique détaillé, la classification qui émerge n'est qu'une « latérite faible, modérée ou forte » ou de « forte latéritisation » (Bourman and Ollier, 2002).



**Figure 5.** Diagramme triangulaire de latérite d'après Schellmann (1981)

### **1.4.3. Usages de la latérite**

#### **1.4.3.1. Matériaux de construction**

Des travaux relatifs à l'étude des caractéristiques physico-chimiques de latérites, ainsi qu'à leurs applications possibles dans l'habitat et la construction des routes et des pistes sont publiés dans la littérature (Millogo et *al.*, 2008; Syafalni et *al.*, 2012 ; Abdou, 2014).

L'utilisation de la latérite pour remplacer les agrégats normaux dans la production de béton s'est avérée être d'un intérêt économique, en particulier dans les pays en développement. Plusieurs recherches ont investigué la possibilité d'utiliser le béton latérisé pour réaliser des structures (Billong et *al.*, 2009 ; Shuaibu et *al.*, 2014). L'étude à travers une revue de littérature de Shuaibu et *al.*, (2014) a rapporté des informations sur les propriétés du béton latérisé. Les analyses des résultats collectés ont montré que la résistance du béton produit à partir des sols latéritiques est comparable à celle d'un béton standard.

Largement utilisées en tant que matériau de construction depuis plus de 1000 ans, les latérites ont été extraites du sol ou du sous-sol et découpées en blocs comme c'est le cas par exemple du temple d'Angkor au Cambodge. Les briques de latérite comprimées se sont avérées être des matériaux de construction durables (Muntohar, 2011), en particulier les latérites dans les régions tropicales et subtropicales. La résistance et la durabilité des briques comprimées dépendent de la minéralogie et des caractéristiques granulométriques du matériau de la roche mère lié au type de sol dérivé.

Les sols les plus utilisés en construction routière au sud du Sahara, sont des sols latéritiques. Ils sont souvent utilisés en corps de chaussées comme couches de base et couches de fondation. Les latérites sont plus ou moins abondantes selon les régions et leur utilisation systématique comme matériaux de construction routière commence à en faire une ressource rare. Cependant, les latérites riches en argile souvent utilisées comme matériau de substitution ne disposent pas de substances convenables en construction routière. Des méthodes communément appelées « méthodes de litho-stabilisation » ont permis d'améliorer leurs paramètres géotechniques et de portance (Issiakou et *al.*, 2015).

#### **1.4.3.2. Matériau dépolluant et catalyseur**

L'application des latérites à des fins de décontamination des eaux contaminées par les polluants organiques et inorganiques a fait l'objet de nombreuses études. L'élimination du phosphate des eaux usées en utilisant de la latérite brute et activée (à une température de 700 °C) selon des expériences d'adsorption en mode batch et en colonne a été investiguée. Une expérience à a été

réalisée pour identifier les conditions optimales d'activation. Les résultats ont montré que la latérite activée avait la plus grande performance d'élimination du phosphate sur une plus large gamme de pH par rapport aux matériaux bruts (Zhang et *al.*, 2014).

La latérite du Burkina Faso activée à 600 °C a été efficacement utilisée pour la dégradation du bleu de méthylène par le procédé Fenton avec un pourcentage de dégradation supérieure à 99 % après 100 min de traitement à température ambiante. Les résultats ont démontré une forte stabilité du catalyseur sur plusieurs cycles d'utilisations (Kpinsoton et *al.*, 2018). Selon les auteurs, la latérite activée du Burkina Faso mériterait donc d'être considérée dans la conception de solutions de traitement des eaux usées durables et facilement abordables dans les pays tropicaux en développement.

Kamagate et *al.*, (2018), ont étudié la capacité d'une latérite originaire d'Afrique contenant de la goethite et de l'hématite à éliminer la fluméquine, un antibiotique à application vétérinaire. Des expériences de décontamination en mode batch et des analyses par chromatographie liquide des eaux traitées ont montré que la présence de latérite peut améliorer l'élimination de la fluméquine de l'eau fortement contaminée par le biais des réactions combinées de sorption et d'oxydation. En effet, un taux de 94 % d'élimination et 72 % de minéralisation ont été atteints avec une eau concentrée en fluméquine de 77 mmol.l<sup>-1</sup>.

L'élimination du sulfure d'hydrogène contenu dans du biogaz a été étudiée en utilisant la latérite comme nouvel adsorbant, grâce à leur teneur élevée en oxyde de fer (II). L'adsorption de H<sub>2</sub>S et CH<sub>4</sub> sur la latérite a été étudiée expérimentalement dans une colonne acrylique de 50 cm. La composition du biogaz avant et après le processus d'adsorption a été analysée en utilisant une chromatographie en phase gazeuse. L'efficacité d'adsorption de H<sub>2</sub>S et CH<sub>4</sub> sur la latérite est de 91,67 % et 1,84 %, respectivement. Un changement significatif de la morphologie de surface a permis de confirmer l'adsorption de H<sub>2</sub>S sur la latérite accompagnée de peu de rétention du méthane. Par conséquent, la latérite peut être l'un des matériaux les plus efficaces pour le processus de nettoyage du biogaz (Thanakunpaisit et *al.*, 2017).

Une autre application de la latérite comme matériau dépolluant, est l'élimination de l'arsenic dans de l'eau (Sanou et *al.*, 2020). En effet, Sanou et *al.*, (2020) ont étudié l'adsorption de l'arsenic à partir d'une latérite du Burkina Faso. Une élimination maximale de 100% d'arsenic a été obtenue pour des valeurs de pH de l'eau comprises entre 3,5 et 6. L'augmentation de la concentration initiale d'arsenic a provoqué une augmentation de l'adsorption de l'arsenic jusqu'à 24 µg/g. L'utilisation d'une solution de NaOH a pu désorber 86,8 % de l'arsenic de l'argile utilisée. Par la suite, la réutilisation de la latérite régénérée a montré son efficacité dans les mêmes conditions expérimentales.

## **Discussion et formulations des questions de la recherche**

Les recherches effectuées sur la réaction de transestérification des huiles végétales sont nombreuses. La littérature montre que la catalyse homogène basique (soude, potasse) est la plus utilisée pour la production du biodiesel. Elle est rapide mais présente des inconvénients au niveau technique et environnemental, ce qui affecte le coût de la production du biodiesel.

La réaction de transestérification se déroule aussi en catalyse hétérogène basique ou acide avec un rendement élevé et la possibilité du recyclage du catalyseur. L'utilisation des catalyseurs hétérogènes a connu un véritable essor du fait des avantages qu'ils offrent, comparativement à la catalyse homogène (Hamad, 2009). Mais la plupart des supports utilisés sont obtenus à partir de réactifs chimiques purs et coûteux. Une solution durable est l'usage de catalyseurs d'origine naturelle et disponible. Les latérites du Burkina Faso présentent des potentialités dans ce domaine de catalyse de la réaction de transestérification des huiles végétales pour produire le biodiesel.

D'origine naturelle, les latérites présentent une grande variabilité dans la composition chimique, et ce en fonction de la zone géographique de prélèvement et de la profondeur de prélèvement. Leur pouvoir catalytique peut également être amélioré en y associant des éléments chimiques connus, bénéfiques pour la réaction de transestérification. Ainsi, les questions de recherche de notre étude qui se posent sont les suivantes :

- ✓ Le rendement de transestérification des huiles végétales par la latérite associée au potassium varie-t-il en fonction du type de latérite ?
- ✓ Quels sont les paramètres physico-chimiques qui influencent l'activité catalytique de la latérite associée au potassium ?
- ✓ Quelle est la stabilité du catalyseur à base de la latérite associée au potassium ?

Le but de cette thèse est de développer des catalyseurs hétérogènes basiques à partir de supports naturels et disponibles, qui soient aptes à effectuer la réaction de transestérification de l'huile de tournesol par l'éthanol en conditions douces (pression atmosphérique et température d'ébullition de l'éthanol). L'éthanol a été choisi comme alcool et non pas le méthanol car il peut provenir d'une source renouvelable ce qui permet d'obtenir du biodiesel 100 % biosourcé. Pour atteindre ce but, une série de préparation de catalyseurs basiques a été envisagée suivie de leur caractérisation. Ensuite un plan de caractérisation des catalyseurs préparés et de tests dans la transestérification de l'huile de tournesol par l'éthanol seront réalisés. Les conditions de synthèse des catalyseurs les plus actifs sont à définir pour identifier les catalyseurs les plus efficaces, les conditions optimales pour la réaction de transestérification, le potentiel de réutilisation du catalyseur le plus actif.

## **CHAPITRE 2. MATÉRIEL ET MÉTHODES**

## **CHAPITRE 2. MATÉRIEL ET MÉTHODES**

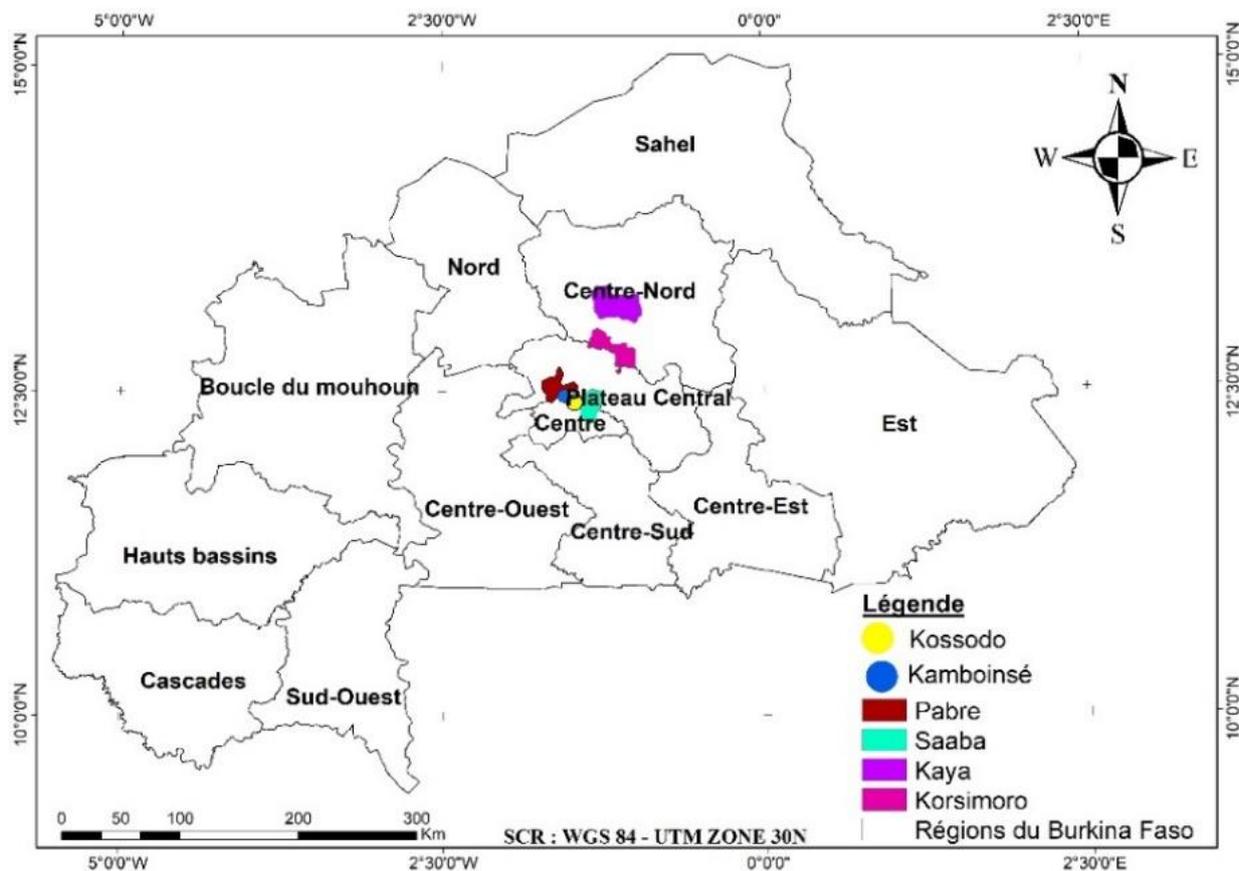
### **Introduction**

Ce chapitre porte sur la description du matériel utilisé, de la méthodologie employée pour la préparation et la caractérisation de nouveaux catalyseurs basiques hétérogènes à base de latérite pour la transestérification d'huiles végétales en biodiesel. Il débute par une présentation des matières premières utilisées tout au long de l'étude. Les échantillons de latérites, les matières grasses ainsi que les produits chimiques utilisés y sont présentés. Ensuite, le procédé d'imprégnation humide utilisé pour la préparation des différents catalyseurs est décrit, suivi de la description du protocole expérimental concernant l'évaluation des performances des différents catalyseurs pour la transestérification d'huile végétale en biodiesel. Dans la troisième partie de ce chapitre, seront présentés les méthodes analytiques utilisées pour la caractérisation des différents catalyseurs préparés précédemment, ainsi que le biodiesel obtenu.

### **2.1 Matières**

#### **2.1.1. Latérite**

L'objectif de cette partie a été de déterminer le profil minéralogique et chimique des latérites échantillonnées et d'en faire une classification. Ainsi, six (6) échantillons de latérites prélevés sur différentes carrières ont été caractérisés. Il s'agit des carrières de Kaya, Kossodo, Kamboinsin, Korsimoro, Saaba et Pabré (Figure 6). Ces latérites ont été respectivement codifiées comme suit : LKa, LKo, LKor, LKam, LSa et LPa. Les échantillons LKa et LKor ont été fournis par le département de géologie de l'Université Joseph KI-ZERBO de Ouagadougou et les échantillons LKo, LKam, LPa et LSa ont été pourvus par le laboratoire d'éco-matériaux et d'habitats durables de l'Institut 2iE de Ouagadougou.



**Figure 6.** Carte de localisation des zones de prélèvements

### 2.1.2. Matières grasses

Six échantillons d'huiles disponibles sur le commerce ont été utilisés pour être transestérifiées en biodiesel au cours de ces travaux de recherche. Les huiles de tournesol, de palme, d'arachide et de coton sont des huiles raffinées procurées respectivement auprès des groupes SUNAR (Turquie), SIFCA (Côte d'Ivoire), MBIANG (Cameroun), et SN-CITEC (Burkina Faso). En revanche, les huiles de jatropha et de balanites ont été fournies par Belwet Biocarburant SA (Ouagadougou, Burkina Faso).

### 2.1.3. Produits chimiques

Plusieurs produits chimiques ont été utilisés au cours de ces travaux de recherche.

#### - Produits utilisés pour la préparation des catalyseurs

L'hydroxyde de potassium (KOH) de marque Carlo Erba ( $M = 56,10 \text{ g/mol}$ ), conditionné sous forme de pastille ; et le carbonate de potassium ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) de marque Sigma-Aldrich ( $M = 138,20 \text{ g/mol}$ ) ont été utilisés comme agent activant pour la préparation des catalyseurs latéritiques.

### - **Produits utilisés pour la préparation du biodiesel**

L'éthanol absolu de marque VWR Chemicals ( $M= 46,70 \text{ g/mol}$ ) a été utilisé comme alcool dans la préparation du biodiesel

### - **Produits utilisés pour l'analyse CCM**

L'éther diéthylique de marque CARLO ( $M= 74,12 \text{ g/mol}$ ), le n-Hexane de marque AnalaR NORMAPUR ( $M= 86,18 \text{ g/mol}$ ), l'acide acétique de marque CARLO ( $M= 60,05 \text{ g/mol}$ ) et l'acide sulfurique de marque Sigma-Aldrich ( $M= 98,08 \text{ g/mol}$ ) ont été utilisés pour les analyses CCM des biodiesels.

## **2.2. Méthodes**

### **2.2.1. Préparation du catalyseur**

Les étapes de préparation du catalyseur latéritique sont présentées à la figure 7. Les échantillons d'argile latéritique ont été broyés dans un mortier en porcelaine jusqu'à ce que la dispersion passe complètement à travers un tamis ASTM #400. Environ 100 g d'argile latéritique broyée ont été mélangés à 1000 ml d'eau distillée, puis agités à 300 rpm pendant 3 h. Après filtration, le substrat a été séché à  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 24 h et stocké dans un dessiccateur.

L'imprégnation a été réalisée en ajoutant 1 g d'argile latéritique à 50 ml d'une solution aqueuse d'agent activant à des ratios massiques variables. La dispersion a été agitée pendant 2 h, et séchée à l'étuve à  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 24 h.

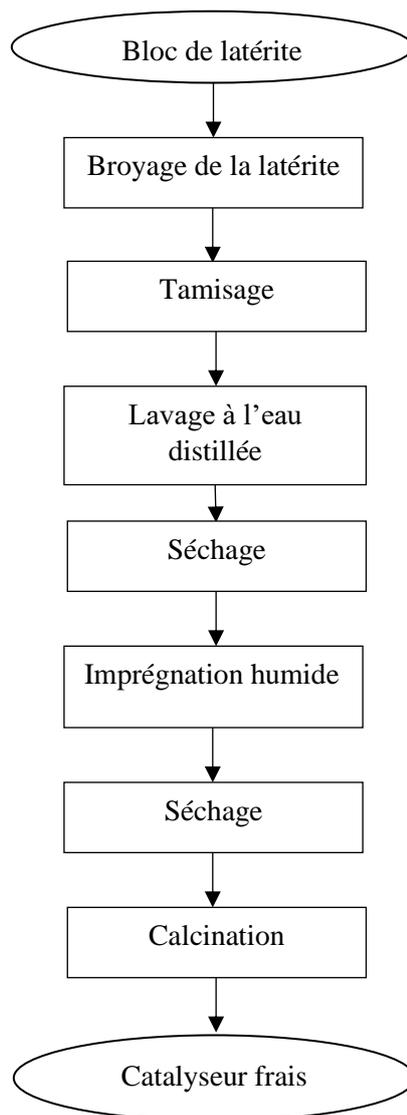
Une série de catalyseurs a été fraîchement obtenue par calcination du mélange dans un four à moufle. L'effet de la température de calcination a été étudié par variation de la température de calcination de 200 à  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 2 h, dans un four préchauffé.

L'effet du temps de calcination sur l'activité catalytique des catalyseurs  $\text{KOH/LKa}_{1/2-400}$  et  $\text{KOH/LKo}_{1/2-400}$  a été investigués en variant le temps de calcination de 1 à 4 h.

Pour étudier l'influence du ratio massique, le rapport massique de  $\text{KOH/LKa}$  et  $\text{KOH/LKo}$  a été varié de 1/4 à 1/1 ; puis les mélanges ont été calcinés de 200 à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 2 h.

Le catalyseur a été codifié  $\text{B/LKa}_{x/y-z}$ , où B est l'agent activant, x/y est le rapport massique  $\text{B/LKa}$ , et z est la température de calcination.

L'étude des effets de ces paramètres a été réalisée à l'aide des conditions opératoires de réaction suivante : masse de catalyseur par rapport à l'huile 0,25g ; masse huile de tournesol= 5g ; volume d'alcool= 3,1 ml ; durée de réaction=1h ; température de réaction :  $70^\circ\text{C}$  ; Vitesse d'agitation 300 rpm,



**Figure 7.** Étapes de préparation du catalyseur latéritique

### 2.2.2. Essais de réaction de transestérification

Une masse d'huile végétale (5 g), une quantité d'éthanol absolue et une quantité définie de catalyseur ont été introduits dans un ballon de 50 ml. Le ballon a été chauffé à reflux à 70 °C dans un bain d'huile thermostaté sous agitation magnétique à 300 rpm. Après un temps de réaction souhaité, l'excès d'éthanol dans le milieu réactionnel est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif R-215. Le produit de la réaction est laissé au repos dans une ampoule à décanter jusqu'à ce que le biodiesel soit séparé du glycérol. La phase supérieure contenant le biodiesel est séparée. Toutes les expériences ont été réalisées en triplicata et les résultats ont été rapportés en tant que moyenne  $\pm$  écart-type.

### **2.2.3. Potentiel de réutilisation des catalyseurs**

Pour évaluer le potentiel de réutilisation du catalyseur, après chaque cycle de transestérification, les produits de la réaction sont drainés et de nouveaux réactifs sont réintroduits dans le milieu réactionnel. Le mélange est soumis aux mêmes conditions de réaction que ceux du 1<sup>er</sup> cycle de réaction.

### **2.2.4. Etude de l'optimisation des paramètres de transestérification**

La méthode d'optimisation de la réaction de transestérification a été réalisée en variant 4 principaux paramètres : le ratio molaire éthanol/ huile végétale, la quantité de catalyseur par rapport à l'huile végétale, la température et le temps de la réaction.

L'impact du rapport molaire éthanol : huile de tournesol sur le rendement en biodiesel a été réalisé entre 3 :1 et 18 :1 et les conditions de réaction sont les suivantes : 5 g d'huile de tournesol ; 5 % du catalyseur KOH/LK<sub>a1/1-400</sub> (vs masse de l'huile) ; 70 °C de température de réaction ; 60 min de réaction ; 300 rpm de vitesse d'agitation.

Pour évaluer l'influence de la masse du catalyseur sur le rendement de la réaction de transestérification, la masse de KOH/LK<sub>a1/1-400</sub> a été variée de 1 à 7% par rapport à la masse de l'huile de tournesol. Les expériences ont été conduites selon les conditions de réaction suivantes : 70 °C de température de réaction, 60 min de temps de réaction, un ratio molaire éthanol/huile de 9 :1 et une vitesse d'agitation de 300 rpm.

L'influence de la température de réaction sur le rendement de conversion de l'huile de tournesol en ester éthylique a été étudiée en utilisant les conditions de réaction suivantes : 5 % de la masse du catalyseur KOH/LK<sub>a1/1-400</sub> par rapport à l'huile, un ratio molaire éthanol/huile de 9 :1 et une vitesse d'agitation de 300 rpm. La température de réaction a été variée de 30 à 110°C avec un pas de 20°C.

L'effet du temps de réaction a été effectué en utilisant la température de réaction optimale de 70 °C, la masse de catalyseur par rapport à l'huile 5 %, le rapport molaire éthanol/huile de 9 :1 et vitesse d'agitation de 300 rpm.

## **2.3. Caractérisation des matériaux**

### **2.3.1. Analyse FRX**

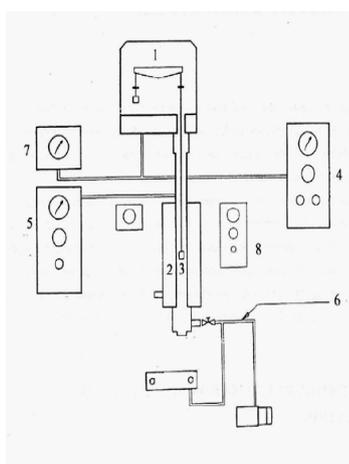
L'analyse FRX a été effectuée sur les échantillons par un analyseur XRF-EDS de table Epsilon 4. Pour la mesure, l'échantillon est placé devant la fenêtre de la sonde à l'aide d'un porte-

échantillon. La coupelle d'échantillon est ensuite placée sur la fenêtre à l'intérieur du porte-échantillon pour l'analyse. Il ne doit y avoir aucun espace entre l'échantillon et le capteur. L'analyse de l'échantillon est ensuite lancée en exposant l'échantillon au rayonnement primaire du tube à rayons X. Les rayons X fluorescents et rétrodiffusés de l'échantillon traversent la fenêtre du détecteur et sont convertis en impulsions électriques dans le détecteur. L'amplitude de ces impulsions électriques est linéairement proportionnelle à l'énergie des rayons X. Un analyseur électronique à canaux multiples mesure les amplitudes des impulsions. Le nombre de comptages à une énergie donnée par unité de temps est représentatif de la concentration de l'élément dans un échantillon et constitue la base de l'analyse quantitative. L'analyseur est piloté par des menus à partir d'un logiciel intégré dans un ordinateur portable.

### 2.3.2. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrie (ATG) est une technique qui permet de mesurer la variation de la masse d'un échantillon lorsqu'il est chauffé, refroidi ou maintenu à température constante.

Environ 20 mg d'échantillon est préalablement pesé, et placé dans un creuset sous une atmosphère inerte. Le gaz inerte utilisé dans cette étude est l'azote. La marque de l'appareil utilisé est Setaram instrument, model SETSYS Evolution TGA 16/18 (figure 8). L'échantillon a été soumis à une vitesse de chauffe de 30 °C/min. La plage de température est de 25 à 1000 °C sous un débit d'azote de 10 ml/min. L'appareil est équipé d'une microbalance de grande précision qui permet de mesurer les pertes de masse. La perte de masse et la vitesse de chauffage ont été enregistrées en continu tout au long de l'expérience.



- 1- Microbalance optique
- 2- Four
- 3- Echantillon
- 4- Dispositif de gaz porteur
- 5- Dispositif de gaz auxiliaire
- 6- Dispositif de vide primaire
- 7- Manomètre de la microbalance
- 8- dispositif de balayage du gaz de protection du four

**Figure 8.** Analyseur thermogravimétrique SETSYS-1750 CSEVOL

### 2.3.3. Enregistrement de spectre Infrarouge

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une technique qui permet d'identifier la présence de certains groupements fonctionnels dans une molécule organique.

Le faisceau provenant d'une source IR passe par un contrôleur monochromatique avec un sélecteur, garantissant que seules les longueurs d'onde spécifiées sont émises, (4000 à 600  $\text{cm}^{-1}$ ). L'échantillon est placé dans un support dans la trajectoire de la source IR. Un détecteur lit le signal analogique et le convertit en un spectre. Un ordinateur est utilisé pour analyser les signaux et identifier les pics.

La transformée de Fourier transforme les données de l'intensité en fonction du temps en intensité en fonction de la fréquence (plus communément le nombre d'onde) pour révéler un spectre IR. Le spectre IR peut être présenté sous forme d'absorbance ou de transmission. L'absorption est généralement présentée sous forme de pics descendants dans un spectre IR.

L'analyse a été effectuée à l'aide d'un spectromètre IRTF Bruker ALPHA en mode TAR (Total Attenuated Reflection) entre 600 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  à une résolution de 0,1  $\mu\text{m}$ .

### 2.3.4. Analyse DRX

La diffraction des rayons X (DRX) fournit des informations sur les structures, les phases, les orientations cristallines préférées (texture) et d'autres paramètres structuraux, tels que la taille moyenne des grains, la cristallinité, la déformation et les défauts cristallins. Les pics de diffraction des rayons X sont produits par l'interférence constructive d'un faisceau monochromatique de rayons X diffusé à des angles spécifiques à partir de chaque ensemble de plans du réseau dans un échantillon. L'intensité des pics est déterminée par la distribution des atomes dans le réseau.

La préparation correcte de l'échantillon est l'une des exigences les plus importantes dans l'analyse des échantillons de poudre par diffraction des rayons X. Cette affirmation est particulièrement vraie pour les sols et les argiles qui contiennent des colloïdes finement divisés, qui sont de mauvais réflecteurs de rayons X. Dans cette étude, les diagrammes de diffraction des rayons X (XRD) des matériaux étudiés ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre à rayons X Rigaku Miniflex 600 (Japon) équipé d'une source de rayonnement  $\text{Cu K}\alpha$  (20 mA, 40 kV).

### **2.3.5. Analyse MEB**

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un des instruments les plus polyvalents disponibles pour l'examen et l'analyse de la morphologie de la microstructure.

Pour améliorer la qualité des résultats, les échantillons ont d'abord été broyés dans des creusets en céramique d'agate puis métallisés par pulvérisation cathodique (mélange de 60 % Au et 40 % Pd). Cela rend la surface plus conductrice et améliore la qualité de l'image. Une grande quantité d'échantillon (300 g) a été broyée et homogénéisée pour assurer la représentativité des différents éléments présents, compte tenu de l'hétérogénéité du matériau. L'analyse a été effectuée sur 30 g de matériau en poudre avec une granulométrie inférieure à 100  $\mu\text{m}$ . La morphologie de surface des échantillons a été observée au microscope électronique à balayage à émission de champ (TESCAN VEGA3) avec une tension d'accélération de 1 kV. Les données obtenues sont traitées par le logiciel AZTEC.

### **2.3.6. Analyse SPX**

La spectroscopie photo-électronique des rayons X est une technique analytique qui peut être utilisée non seulement pour l'identification d'éléments dans un échantillon mais aussi pour identifier l'état d'oxydation de l'élément. Le principe général de la SPX est la mesure de l'énergie des électrons de l'enveloppe interne qui ont été émis par les atomes par un processus de photo-ionisation.

L'énergie de l'électron émis est caractéristique de l'atome à partir duquel il a été émis. L'environnement chimique entourant un atome peut provoquer des écarts de l'énergie de l'électron émis en raison des changements dans l'énergie de liaison des électrons émis. Ces déviations permettent l'identification de l'état chimique. L'état d'oxydation a été analysée par spectroscopie photoélectronique à rayons X (SPX) à l'aide d'un Kratos AXIS Ultra DLD (Royaume-Uni), équipé d'une source monochromatique Al  $K\alpha$  (15 mA, 15 kV).

### **2.3.7. Mesure de la basicité**

Pour mesurer la basicité des catalyseurs, la méthode de titrage de l'indicateur d'acide benzoïque de Hammett a été utilisée.

La quantité de sites basiques de différentes forces peut être mesurée par titrage avec un acide. Des expériences avec des indicateurs de Hammett ont été menées pour déterminer la force basique de chaque catalyseur. Les indicateurs de Hammett utilisés étaient le bleu de

bromothymol ( $H_{\text{a}}=7,2$ ), la phénolphthaléine ( $H_{\text{a}}=9,8$ ), la 2,4-dinitroaniline ( $H_{\text{a}}=15$ ), et la 4-nitroaniline ( $H_{\text{a}}=18,4$ ). Les solutions d'indicateurs colorés ont été préparées en introduisant 0,5 g d'indicateurs colorés dans 100 ml de méthanol absolu. Typiquement, 300 mg du catalyseur ont été mélangés avec 1 ml d'une solution d'indicateurs de Hammett diluée dans 10 ml de méthanol et laissés reposer pendant au moins 2 h. Après l'équilibrage, la couleur du catalyseur a été notée. La force basique du catalyseur a été considérée comme étant supérieure à l'indicateur le plus faible qui a subi un changement de couleur et inférieure à l'indicateur le plus fort qui n'a subi aucun changement de couleur. Pour mesurer la basicité des bases solides, la méthode de titrage de l'indicateur de Hammett par l'acide benzoïque (solution d'éthanol anhydre 0,02 mol/l) est utilisée. En effet l'acide benzoïque dissout à 0,02 mol/l dans l'éthanol anhydre, est ajouté goutte à goutte à partir d'une microburette graduée dans les échantillons ayant changé de coloration en présence des indicateurs colorés. La neutralisation a été suivie en notant la disparition progressive de la couleur de la solution. Par exemple pour la phénolphthaléine, le point équivalent a été pris comme le point auquel toute la couleur rose a disparu.

## **2.4. Détermination des caractéristiques du biodiesel**

### **2.4.1. Analyse CCM**

La chromatographie sur couche mince (CCM) est une méthode de séparation, mais aussi d'identification des composants d'un mélange. Elle utilise le principe de la migration capillaire de l'espèce chimique sur le support grâce à son affinité avec le solvant de choix. La première étape consiste à préparer des plaques contenant les témoins et divers échantillons à analyser. La plaque CCM de marque TLC Silica gel 60 F<sub>254</sub> est placée dans une cuve fermée contenant l'éluant. Ce dernier est préparé à partir d'un mélange : 6 ml d'éther diéthylique, 14 ml d'hexane et 0,1 ml d'acide acétique. La migration sur la plaque s'effectue par capillarité. Les constituants migrent d'une certaine hauteur caractéristique à une substance correspondante. Une comparaison est faite avec des substances de référence ou les témoins pour l'identification. La plaque est ensuite immergée dans un révélateur d'acide sulfurique à 10 % et séchée à l'étuve pendant 10 minutes à 105 °C. Enfin, la plaque (Annexe 4) est photographiée et traitée avec le logiciel Image J. Cette technique bien que qualitative, est une technique rapide permettant de détecter la présence ou l'absence d'EEAG après la réaction de transestérification.

### 2.4.2. Analyse CPG

La CPG (chromatographie en phase gazeuse) est l'une des méthodes de séparation les plus largement utilisées en raison de sa combinaison de vitesse et d'efficacité de séparation. Cette méthode permet l'analyse qualitative et quantitative de mélanges complexes de gaz ou de composés qui peuvent se volatiliser sans se décomposer. Le principe de séparation repose sur les différentes affinités du composé pour les phases mobile et stationnaire. La CPG a permis d'évaluer la pureté du biodiésel.

Le chromatographe utilisé est équipé d'une colonne capillaire DB-Wax (référence 122-7032), de 30 m (longueur)  $\times$  0,25 mm (diamètre interne)  $\times$  0,25  $\mu$ m (épaisseur du film), et d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) Agilent Technology 6890N. Un débit constant d'hélium gazeux de 1 ml/min a été utilisé comme support, et un débit fractionné de 100 ml/min. Le programme de température était de 60 °C maintenu pendant 2 minutes, à 200 °C pour 10 °C par minute, et ensuite à 240 °C pour 5 °C par minute, puis 240 °C maintenu pendant 7 minutes. La température utilisée pour l'injection et la détection est 350 °C, et la température utilisée pour le FID est de 250 °C.

Une masse de 250 mg d'ester est pesée dans une fiole de 10 ml, puis, 5 ml de solution d'heptadécanoate d'éthyle (10 mg.ml<sup>-1</sup>) est ajoutée à l'aide d'une pipette. L'éthanol pur a d'abord été passé au CPG pour en tester le contenu, puis les échantillons d'esters éthyliques ont été testés. La méthode standard NF EN 14103 a été utilisée pour la quantification des esters.

$$C (\%) = \frac{(\sum A) - AEI}{AEI} \times \frac{CEI \times VEI}{m} \times 100 \quad (9)$$

$\sum A$  est l'aire totale du pic de l'ester éthylique d'acide gras.

AEI est l'aire du pic de l'heptadécanoate d'éthyle.

CEI est la concentration, en mg.ml<sup>-1</sup>, de la solution d'heptadécanoate d'éthyle.

VEI est le volume, en ml, de la solution d'heptadécanoate d'éthyle.

m est la masse, en mg, de l'échantillon.

### 2.4.3. Mesure du point éclair

Le point d'éclair est défini comme étant la température la plus basse à laquelle un liquide génère des vapeurs inflammables qui peuvent être enflammées dans l'air par une flamme au-dessus de sa surface. Le point d'éclair est déterminé expérimentalement en chauffant un récipient contenant le biodiesel. Une flamme est présentée à intervalles réguliers à la surface du liquide. Si un éclair se produit dans le récipient, cela indique que la température du liquide testé a atteint

(ou dépassé) le point d'éclair. Le récipient d'essai peut être ouvert ou fermé. Le point d'éclair est alors mesuré respectivement dans un récipient ouvert ou dans un récipient fermé.

La détermination expérimentale du point éclair a été réalisée selon la norme ASTM D 93 à l'aide d'un appareil de marque STANHOLE-SETA.

#### **2.4.4. Mesure de la viscosité**

La viscosité cinématique se définit comme étant la résistance d'un liquide à l'écoulement ou à la déformation. Elle correspond au rapport de la viscosité dynamique d'un liquide soumis à la pesanteur par sa densité. Le viscosimètre utilisé dans cette étude est le viscosimètre par force de gravité.

La viscosité du biodiesel a été déterminée à l'aide d'un viscosimètre de Cannon-Fenske. Avant chaque mesure, le viscosimètre est rincé avec la solution à étudier. Un volume de 200 ml de la solution à étudier est renversé dans le tube de remplissage du viscosimètre et l'ensemble est placé dans un bain thermostaté à la verticale préalablement chauffée à 40 °C à l'aide d'une pipette, le liquide monte dans le capillaire jusqu'au-dessus du repère M1. Après retrait de la pipette, le chronomètre est mis en marche, le liquide s'écoule maintenant de M1 à M2.

Le temps ( $\Delta t$ ) nécessaire au fluide pour franchir la distance entre les deux marques est mesuré. La viscosité est déterminée selon la norme ASTM D 445 et calculée à l'aide de la formule suivante :

$$V = \Delta t \times C \quad (10)$$

$\Delta t$  : temps moyen en s

C : constante du viscosimètre

#### **2.4.5. Détermination de la masse volumique**

La masse volumique est une propriété physique élémentaire de la matière. Elle a été mesurée à l'aide d'un pycnomètre de Gay Lussac en verre borosilicaté, d'une capacité de 50 ml, muni d'un thermomètre étalonné et gradué en 0,1 °C, d'une tubulure latérale et d'un capuchon réfrigérateur, permettant d'amener de l'échantillon à une température d'environ 15 °C. Une pesée, au mg près, de l'ensemble pycnomètre vide, thermomètre gradué et bouchon est effectuée ; et la masse est notée  $m_0$ . Le pycnomètre est complètement rempli de l'échantillon préalablement porté à 15 °C. Le bouchon du pycnomètre est ensuite mis en place en faisant attention à ne pas emprisonner de bulles d'air. Une fois stabilisée (environ après 1 min), la

température du thermomètre est relevée. Puis, l'ensemble pycnomètre rempli d'échantillon, thermomètre et bouchon est pesé au mg près, et cette masse est notée  $m_1$ .

La masse volumique représente numériquement la masse par unité de volume de la matière. Comme il ressort de l'équation (16), l'unité SI de la masse volumique est  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

$$\rho = (m_1 - m_0) / V \quad (11)$$

$m_0$  : masse de l'ensemble pycnomètre vide, thermomètre et bouchon, en g

$m_1$  : masse de l'ensemble pycnomètre rempli d'échantillon, thermomètre et bouchon, en g

$V$  : volume du pycnomètre, en ml

#### 2.4.6. Mesure de l'indice de cétane

L'indice de cétane (IC) est une mesure de la qualité d'allumage du carburant diesel et est déterminé par un essai moteur standard spécifié par l'ASTM (ASTM D613). La qualité de l'allumage est quantifiée en mesurant le délai d'allumage, qui est la période entre le moment de l'injection et le début de la combustion (allumage) du carburant.

La norme ASTM D613 définit l'IC d'un carburant diesel comme le pourcentage en volume de cétane normal ( $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ ), dans un mélange avec du 2,2,4,4,6,8,8-heptaméthylnonane (parfois appelé isocétane), qui correspond à la qualité d'allumage du carburant diesel évalué dans les conditions d'essai spécifiées. Par définition, il est attribué au cétane normal, une valeur d'IC de 100, tandis que le l'isocétane a une valeur d'IC de 15. La méthode ASTM D613 consiste à faire fonctionner le carburant dans un moteur à compression monocylindre à allumage par compression avec un taux de compression variable en continu dans un ensemble fixe de conditions.

Les analyses de l'indice de cétane ont été réalisées en utilisant un testeur de qualité d'ignition<sup>TM</sup> (IQT<sup>TM</sup>). Cette méthode d'essai mesure le délai d'allumage et utilise une chambre de combustion à volume constant avec injection directe de carburant dans de l'air chauffé et comprimé. Une équation établit une corrélation entre le délai d'allumage et l'indice de cétane déterminé par la méthode d'essai ASTM D613, ce qui donne un indice de cétane dérivé (ICD). Auparavant, l'IQT<sup>TM</sup> a été étalonné et vérifié avec de l'heptane et du méthylcyclohexane conformément aux critères de qualité de la norme EN 15195. En outre, le matériel de vérification du testeur de qualité d'allumage (IQTVM, Stanhope-Seta 92007-006) a été utilisé pour vérifier le dispositif.

#### 2.4.7. Mesure de l'indice d'acide ( $I_A$ )

L'acidité d'un corps gras résulte de la présence d'acides gras libres, originels ou issus de l'hydrolyse des lipides. Cette acidité est mesurée par neutralisation par la potasse alcoolique en présence de phénolphthaléine. Le résultat est exprimé sous forme d'indice d'acide.

L'indice d'acide d'un corps gras est la masse d'hydroxyde de potassium (KOH) en milligrammes, fixée à froid par un gramme de ce corps gras. Une masse d'échantillon a été pesée au mg près dans un erlenmeyer de 250 ml. Environ 40 ml de la solution du mélange oxyde diéthylique/éthanol a permis de dissoudre la prise d'essai. 3 gouttes de la solution de phénolphthaléine et un barreau aimanté ont été ajoutés. Le mélange est ensuite agité en plaçant l'erlenmeyer sur un agitateur magnétique. La solution obtenue est titrée avec la solution éthanolique d'hydroxyde de potassium 0,1 N jusqu'au virage de l'indicateur (coloration rose persistante durant au moins 10 secondes).

Parallèlement et simultanément, un essai à blanc est effectué en titrant la même quantité de mélange éthanol/oxyde diéthylique que celle utilisée pour l'analyse de l'échantillon. L'indice d'acide  $I_A$  est exprimé en mg de KOH.g<sup>-1</sup> de biocarburant (équation 12).

$$I_A = 56,1 * (V - V_0) * N / m \quad (12)$$

V : Volume de la solution éthanolique utilisé pour la titration de l'échantillon, en ml ;

$V_0$  : Volume de la solution d'hydroxyde de potassium éthanolique utilisé pour l'essai à blanc, en ml ;

N : Normalité de la solution d'hydroxyde de potassium éthanolique, en mol/l.

**CHAPITRE 3. CRIBLAGE DES MATIÈRES PREMIÈRES POUR LA PRODUCTION  
DU BIODIESEL**

## CHAPITRE 3. CRIBLAGE DES MATIÈRES PREMIÈRES POUR LA PRODUCTION DU BIODIESEL

### Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter les résultats sur l'évaluation des propriétés physico-chimiques des matières premières utilisées au cours de ces travaux de recherche, à savoir les huiles végétales et les supports latéritiques. D'abord six (6) huiles végétales ont été caractérisées du point de vue de leurs propriétés physico-chimiques. L'analyse de ces propriétés a permis de porter notre choix sur l'huile de tournesol en vue d'investiguer la performance catalytique des catalyseurs. Dans un second temps, six (6) latérites, collectées sur différentes carrières, ont été caractérisées par la technique FRX et classifiées. En se basant sur la classification des supports, trois (3) supports bruts de latérites ont ensuite été imprégnés avec des réactifs activants (KOH et  $K_2CO_3$ ) et leur décomposition thermique a été étudiée. L'analyse des courbes thermogravimétriques a permis par la suite de définir la plage de température de préparation des catalyseurs. Également des tests catalytiques ont été effectués afin de déterminer les meilleurs catalyseurs pour la transestérification.

### 3.1. Propriétés physico-chimiques des huiles végétales

Les propriétés physiques et chimiques de six huiles végétales disponibles dans le commerce local ont été déterminées avant usage afin de connaître leur qualité, leur diversité qui permettra de dégager des facteurs d'influence sur l'efficacité des catalyseurs à proposer. Il s'agit de l'huile d'arachide, de balanites, de coton, de palme, de jatropha et de tournesol. Les résultats de diverses analyses obtenus sont présentés dans le tableau 4. La viscosité cinématique des différentes huiles varie entre 34 et 42,6  $mm^2 \cdot s^{-1}$ . Les huiles de coton et de tournesol sont moins visqueuses que celles de l'arachide, de balanites, de palme et de jatropha. L'huile de jatropha a la masse volumique la plus élevée ( $940 \text{ kg m}^{-3}$ ) tandis que l'huile d'arachide a la viscosité la plus faible ( $903 \text{ kg m}^{-3}$ ). Les valeurs du point éclair des différentes huiles varient de 234 à 274 °C alors que celle de l'indice de cétane varie de 37 à 42. Les huiles d'arachide ( $0,1 \text{ mg KOH} \cdot g^{-1}$ ) et de tournesol ( $0,25 \text{ mg KOH} \cdot g^{-1}$ ) ont un indice d'acide faible comparativement aux huiles de palme ( $1 \text{ mg KOH} \cdot g^{-1}$ ), de coton ( $2 \text{ mg KOH} \cdot g^{-1}$ ) et de balanites ( $4 \text{ mg KOH} \cdot g^{-1}$ ) considérées comme des huiles d'indice d'acide moyen. Les résultats ont révélé que l'huile de jatropha ( $11 \text{ mg KOH} \cdot g^{-1}$ ) possède le plus fort indice d'acide.

La réaction de transestérification en milieu acide ne modifie pas la composition en acides gras des matières premières, cependant, leurs présences et structures jouent un rôle important dans

certaines paramètres critiques du biodiesel, tels que l'indice de cétane et les propriétés d'écoulement à froid. La composition chimique de la matière grasse utilisée, principalement la teneur en eau et en acides gras libres (AGL), influencent le choix du processus de production du biodiesel et les propriétés finales du biodiesel. En présence de catalyseur basique, le rendement de la réaction de transestérification des huiles à forte teneur en AGL est souvent diminué du fait de la consommation des sites actifs par ces derniers. Dans le chapitre 5, la variation de divers types d'huiles végétales, avec différentes teneurs en AGL, sera présenté.

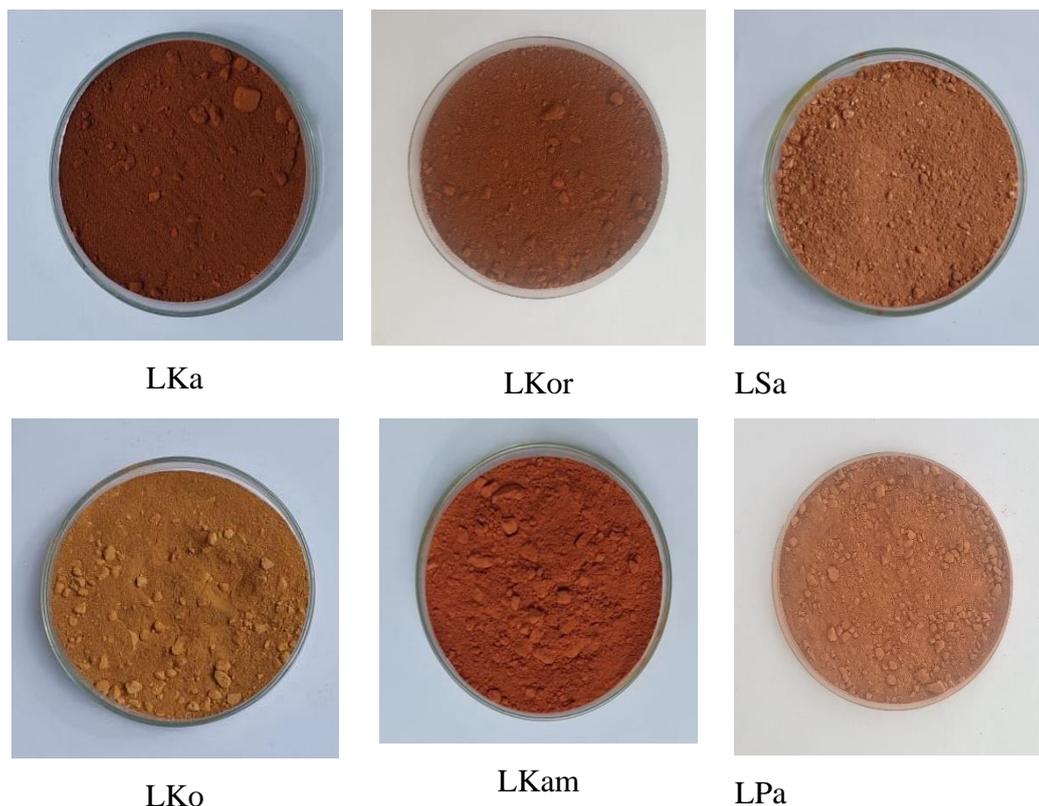
**Tableau 4.** Propriétés physiques et chimiques des huiles végétales étudiées

Propriétés	Arachide	Tournesol	Palme	Coton	Balanites	Jatropha
Viscosité cinématique à 40 °C (mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	40	36	41	34	40,5	42,6
Masse volumique (kg m <sup>-3</sup> )	903	916	918	915	920	940
Point éclair (°C)	271	274	267	234	270	235
Indice de cétane	42	37	42	42	42	39
Indice d'acide (mg KOH.g <sup>-1</sup> )	0,1	0,25	1	2	4	11

## 3.2. Caractérisation et choix des latérites

### 3.2.1. Composition des latérites

La figure 9 présente les images des 6 échantillons de latérites. Il est important de remarquer que la coloration des échantillons de latérite est variable et cela reflète des différences dans la composition chimique. La figure 9, montre que LKa et LKor sont de couleur rouge-foncée. Cette couleur pourrait être due à une teneur plus élevée en oxyde de fer. Les latérites LLa et LLa ont une couleur rouge-claire.



LKa (Latérite prélevée à Kaya), LKam (Latérite prélevée à Kamboinsin), LKo (Latérite prélevée à Kossodo), LKor (Latérite prélevée à Korsimoro), LPa (Latérite prélevée à Pabré), LSa (Latérite prélevée à Saaba)

**Figure 9.** Images des échantillons de latérite

Le tableau 5 présente la composition chimique des 6 échantillons de latérite en pourcentages massiques. Les échantillons sont majoritairement composés de fer, de silice et d'aluminium avec des traces de manganèse, calcium, sodium, potassium et titane. La quantité de silice et d'aluminium est plus élevée dans les échantillons LSa, LPa, LKo et LKam et plus faible pour LKa et LKor. L'alumine, la silice et l'oxyde de fer représentent généralement plus de 70 % de la composition des latérites présentées dans cette étude. La présence de fer, d'aluminium et de silice dans la latérite, semble intéressante pour la catalyse en transestérification. En effet, ces trois éléments inorganiques ont été individuellement associés à des métaux alcalins ou alcalino-terreux pour la catalyse en production de biodiesel (Benjapornkulaphong *et al.*, 2009; Chen *et al.*, 2013; Macedo *et al.*, 2016). Les travaux de Alves *et al.*, (2014) ont porté sur un catalyseur à base d'argile pauvre en fer pour la transestérification (Alves *et al.*, 2014). Le support latéritique utilisé avait une faible concentration en élément fer (5,47 %).

D'après la classification de Lacroix, les échantillons LKa, LKo, LKam et LKor appartiennent à la classe des latérites argileuses tandis que les échantillons LSa et LPa sont de la classe des

argiles latéritiques. Dans le souci d'uniformisation le terme latérite sera utilisé pour désigner l'ensemble des échantillons présentés dans cette étude.

Le fer est présent en plus grande quantité dans LKa et LKor tandis qu'il se retrouve en quantité moyenne dans LKo, LKam et en faible quantité dans LSa et LPa. La forte teneur en fer confirme la couleur rouge foncé des échantillons LKa et LKor (Figure 9). Quant à LSa et LPa, elles présentent une coloration rouge-claire (Figure 9) à cause de leur faible teneur en oxyde de fer (7,344 % et 7,241 % respectivement).

Puisque les différentes classifications de la latérite gravitent autour de sa teneur en fer (Cf I.4.2.), trois (3) échantillons de latérite ont été retenus sur la base de leur teneur en oxyde de fer. Ils représentent trois types de latérite à exploiter pour la suite des travaux. L'étude portera sur une latérite riche en oxyde de fer (LKa), une latérite de teneur moyenne en oxyde de fer (LKo) et une latérite de faible teneur en oxyde de fer (LSa).

**Tableau 5.** Données de l'analyse chimique (FRX) des latérites.

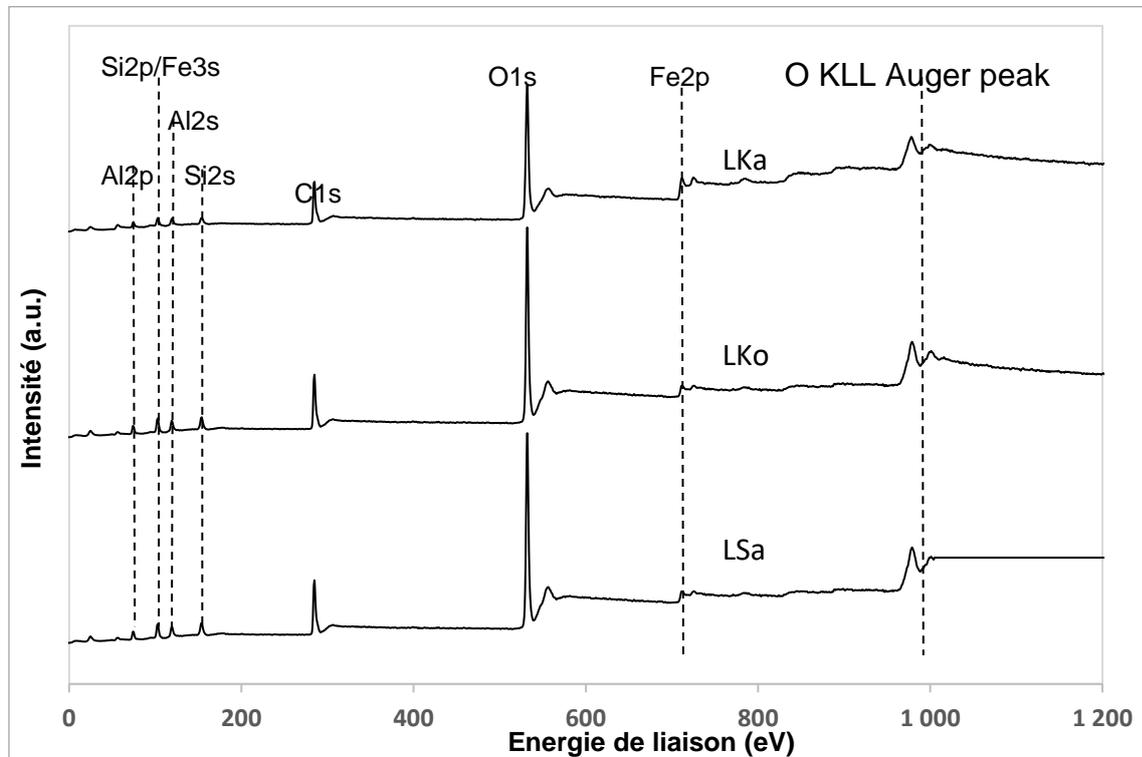
Echantillon	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	MnO (%)	CaO (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	K <sub>2</sub> O (%)	LOI (%)
LSa	35,205	24,98	7,344	0,81	0,018	0,106	0,048	0,051	22,30
LKo	24,756	14,704	17,476	0,995	0,044	0,09	0,103	0,089	25,80
LKam	23,681	17,611	17,375	1,199	0,022	0,096	0,046	0,324	27,03
LKa	20,197	14,253	44,054	0,793	0,055	0,123	0,042	0,094	10,90
LKor	17,24	14,176	38,749	0,454	0,179	0,112	0,028	0,019	15,08
LPa	38,201	27,89	7,241	0,91	0,027	0,164	0,038	0,101	21,34

LOI= Lost Of Ignition

### 3.2.2. Analyse SPX des latérites LKa, LKo et LSa

Cette analyse permet d'approfondir la connaissance sur la composition chimique des latérites par la mesure des énergies de liaison des éléments à la surface des catalyseurs LKa, LKo et LSa par analyse SPX. La figure 10 représente les spectres des latérites brutes enregistrées. Le niveau d'énergie de liaison et la composition atomique des éléments sont résumés respectivement dans les tableaux 6 et 7. Les énergies de liaison pour les maxima Si 2p, Al 2p et Fe 2p<sub>3/2</sub> des latérites LKa, LKo et LSa sont respectivement de l'ordre 103,0-103,2 eV, 74,5-74,8 eV et 711,0-711,4 eV. Les résultats montrent que LKa a la concentration la plus élevée en Fe, avec une concentration de 4,2 %. LKo possède une concentration en Fe moyenne, correspondant à 1,6

%. La composition chimique en élément fer à la surface du matériau reflète celle de l'ensemble de la latérite.



**Figure 10.** Spectres SPX des latérites LKa, LKo et LSa

**Tableau 6.** Energie de liaison des différents éléments de la surface de LKa, LKo et LSa

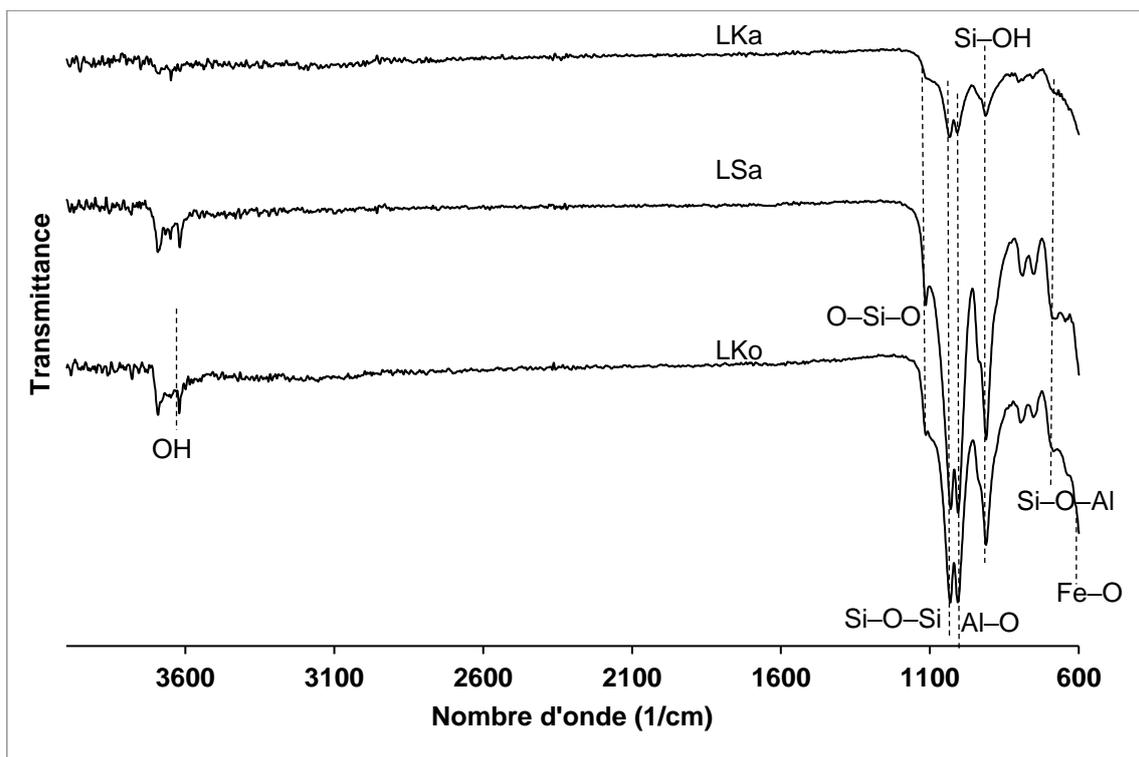
Latérite	Al 2p	Si 2p	Fe 2p <sub>3/2</sub>	K 2p <sub>3/2</sub>
LKa	74,8	103,2	711,4	/
LKo	74,7	103,0	711,1	/
LSa	74,5	103,0	711,0	/

**Tableau 7.** Composition (% atomique) des éléments de la surface de LKa, LKo et LSa

Latérite	C 1s	O 1s	Al 2p	Si 2p	Fe 2p <sub>3/2</sub>	K 2p <sub>3/2</sub>
LKa	35,3	46,8	6,6	7,2	4,2	/
LKo	42	41,6	6,9	7,9	1,6	/
LSa	37,1	40,3	9,6	12,3	0,7	/

### 3.2.3. Analyse IRTF des latérites LKa, LKo et LSa

Les échantillons LKa, LKo et LSa ont présenté les bandes de vibration de groupes chimiques similaires (Figure 11). La faible bande de 3500 à 3750  $\text{cm}^{-1}$  correspond au groupe OH de la kaolinite. Les bandes observées à 1032 et 755  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuables à la vibration de Si–O–Si ; alors que celles localisées à 1114 et 795  $\text{cm}^{-1}$  pourraient être assignées à la vibration de O–Si–O. Le pic observé à l'environ de 915  $\text{cm}^{-1}$  est dû au mode de vibration Si–OH. De plus, la bande de vibration vers 1110  $\text{cm}^{-1}$  est révélatrice de la structure de la silice pure. Des bandes d'absorption à 1007 et 690  $\text{cm}^{-1}$  sont également visibles sur les spectres. Ces bandes de vibration sont attribuables aux liaisons de valence Al–O et Si–O–Al, respectivement, qui assurent la cohésion entre  $\text{Si}_2\text{O}_5$  et  $\text{Al}(\text{OH})_4$  de la kaolinite. De plus, les bandes de vibration vers 600  $\text{cm}^{-1}$  pourrait être relative à la liaison Fe–O (Dissanayake et *al.*, 2019; Komnitsas et *al.*, 2021). Ces résultats confirment ceux de la FRX qui ont montré que les principaux constituants chimiques des 3 échantillons de latérite sont la silice, l'aluminium et le fer.



**Figure 11.** Courbe IRTF des latérites LKa LKo et LSa

### 3.2.4. Analyse TG/dTG et stabilité des phases cristallines des latérites LKa, LKo et LSa

Les minéraux latéritiques, lorsqu'ils sont exposés à un traitement thermique, peuvent présenter différentes transitions de phase et de multiples réactions de déshydratation ou déshydroxylation, en fonction de leur composition chimique.

Pendant la phase de chauffage, une perte de masse moyenne de 10 % est observée sur les courbes TG des 3 latérites (Figure 12a). LSa a le taux de perte le plus élevé de 11 %. La perte de masse maximale est observée entre 500-600 °C.

Les courbes dTG (Figure 12b) de LKa, LKo et LSa présentent trois pics majeurs. Le premier pic se situe entre 60-120 °C et est causé par l'élimination de l'eau libre. Les seconds pics sont probablement associés à une déshydroxylation de la goethite en hématite. En effet, la température de déshydroxylation thermique de la goethite varie entre 140 et 500 °C selon le matériau (Ma et *al.*, 2013). La température de déshydroxylation de la goethite fine et faiblement cristalline est généralement inférieure à la température de déshydroxylation de la goethite grossière et hautement cristalline (Swamy et *al.*, 2003). La température d'apparition du pic aux environs 300 °C signifie que la cristallinité et la granulométrie des latérites sont modérées. Les températures d'apparition des pics pour les 3 latérites étudiées sont 289 °C, 293 °C et 298 °C respectivement pour LSa, LKo et LKa. De ce fait, la cristallinité et la granulométrie des latérites étudiées sont modérées.

Le second pic présent dans les 3 échantillons de latérite est beaucoup moins intense pour LSa; par contre, ce pic est moyennement intense pour LKo et plus intense pour LKa. Ceci permet de confirmer la faible teneur en oxyde de fer dans l'échantillon LSa (7,344 %), la moyenne teneur en oxyde de fer dans LKo (17,476 %) et la forte teneur en oxyde de fer dans LKa (44,054 %) (Tableau 5). La perte de masse correspond à deux processus ; les pertes de l'eau libre et de l'eau de cristallisation contenues dans la goethite (équation 13).

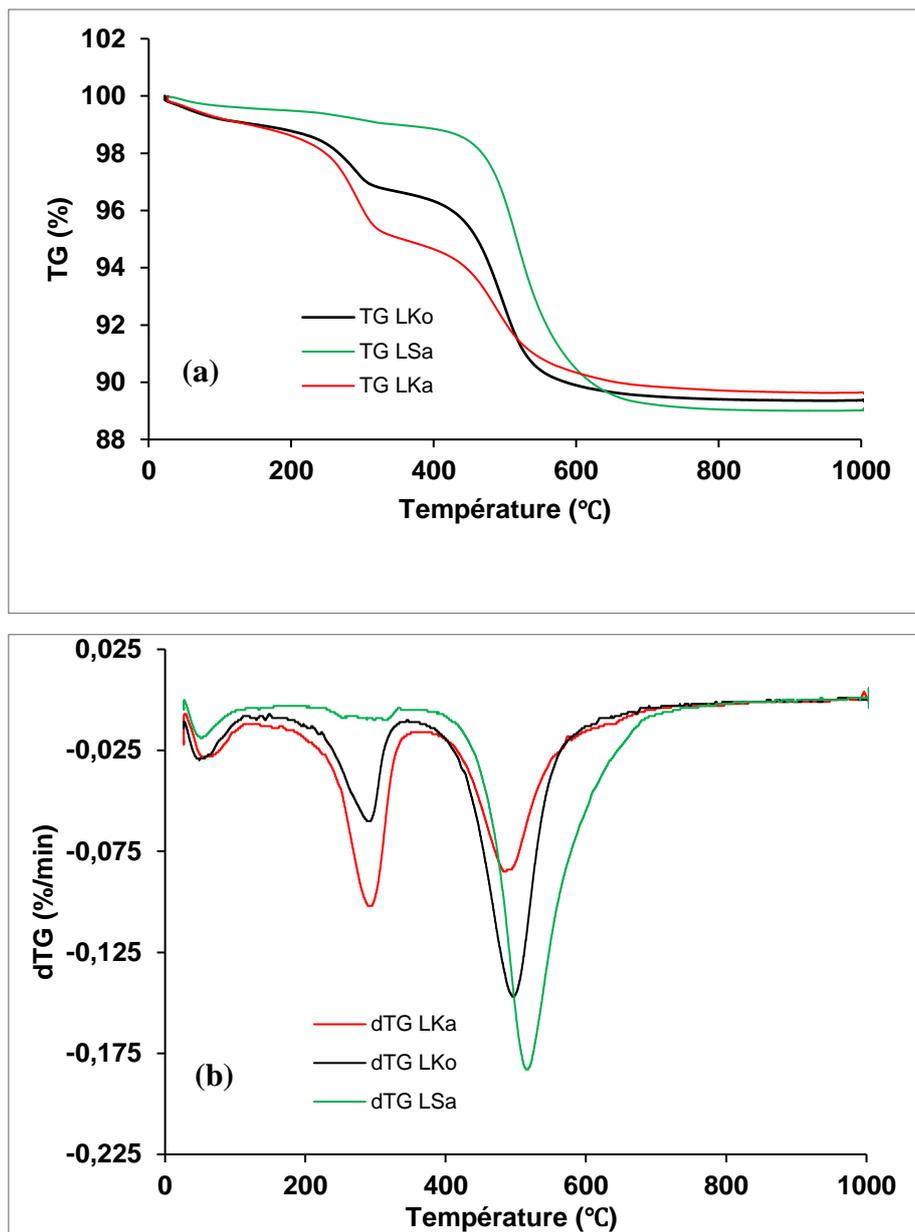
Lors du traitement thermique, les courbes dTG des 3 latérites ont montré un troisième pic entre 400 et 580 °C. En effet, la kaolinite est déshydroxylée pour former du métakaolin (équation 14) (Kpinsoton et *al.*, 2018). Le même pic a été observé sur la courbe ATG lors de l'analyse thermique de la kaolinite pure (Maubec, 2010). La valeur exacte de la déshydroxylation de la kaolinite dépend de la cristallinité et de la taille des particules du matériau.



Goethite                      Hématite



Kaolinite                      Métakaolin



**Figure 12.** Courbes (a) TG et (b) dTG des latérites LKa, LKo et LSa

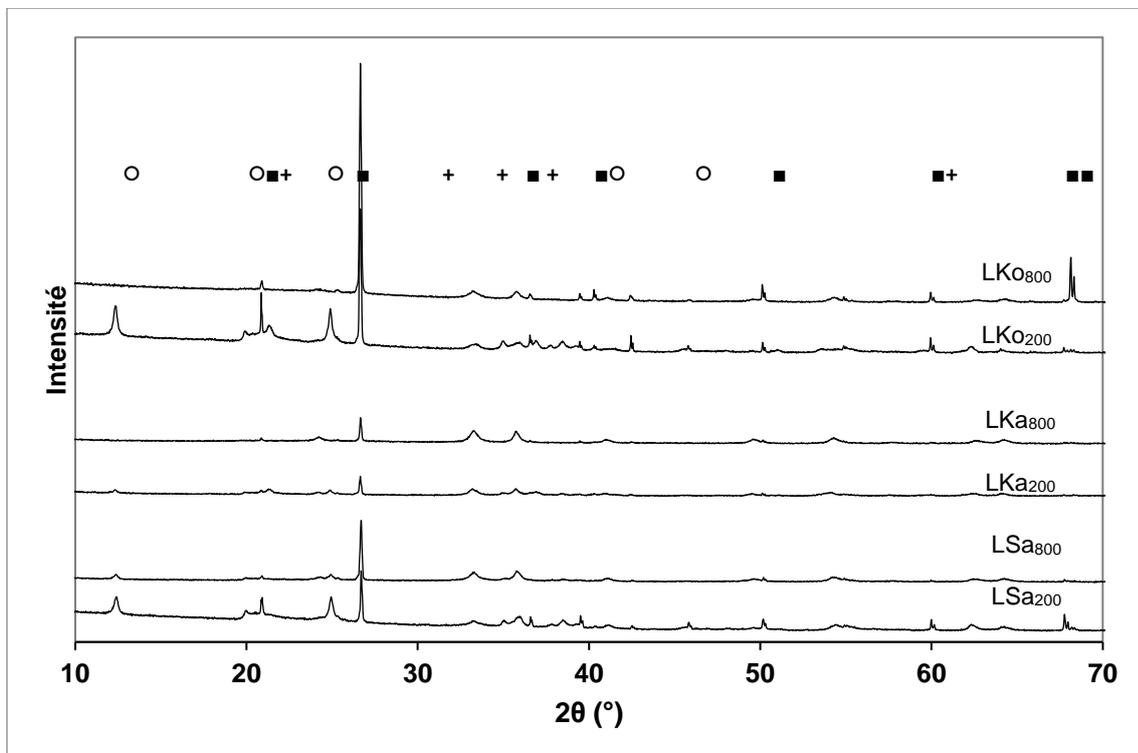
Les courbes TG et dTG des latérites LKa et LKo ont montré le même comportement thermique. Ces résultats montrent que ces deux latérites brutes sont majoritairement constituées de la goethite, et de la kaolinite. Cependant, les courbes TG et dTG de LSa ont révélé deux pertes de masse mineures attribuables à déshydratation et dehydroxylation de la goethite, et une haute perte de masse assignable à la dehydroxylation de la kaolinite. Ces résultats corroborent les observations faites avec les analyses FRX, SPX et IRTF. Certaines réactions sont dominantes, dépendamment de la proportion des constituants majeurs du matériau. La variation des proportions des constituants d'un matériau pourrait probablement expliquer le déplacement de la température de décomposition associé à une même réaction. Ce phénomène a été observé

dans le cas de la décomposition de la kaolinite de LSa. En résumé, les transformations des phases des latérites s'effectueraient entre 200 °C et 800 °C. Dans la suite du manuscrit, les phases cristallines qui se forment à 200 °C et à 800 °C seront identifiées par l'analyse DRX.

### 3.2.5. Analyse DRX des latérites LKa, LKo et LSa

La figure 13 présente les courbes DRX des latérites LKo, LKa et LSa calcinés à 200 °C et 800 °C. Les résultats de cette figure montrent que la microstructure de la latérite est dépendante de la température de calcination. Les courbes DRX de LKa<sub>200</sub>, LKo<sub>200</sub> et LSa<sub>200</sub> ont révélé des pics correspondants à la kaolinite, au quartz, et à la goéthite.

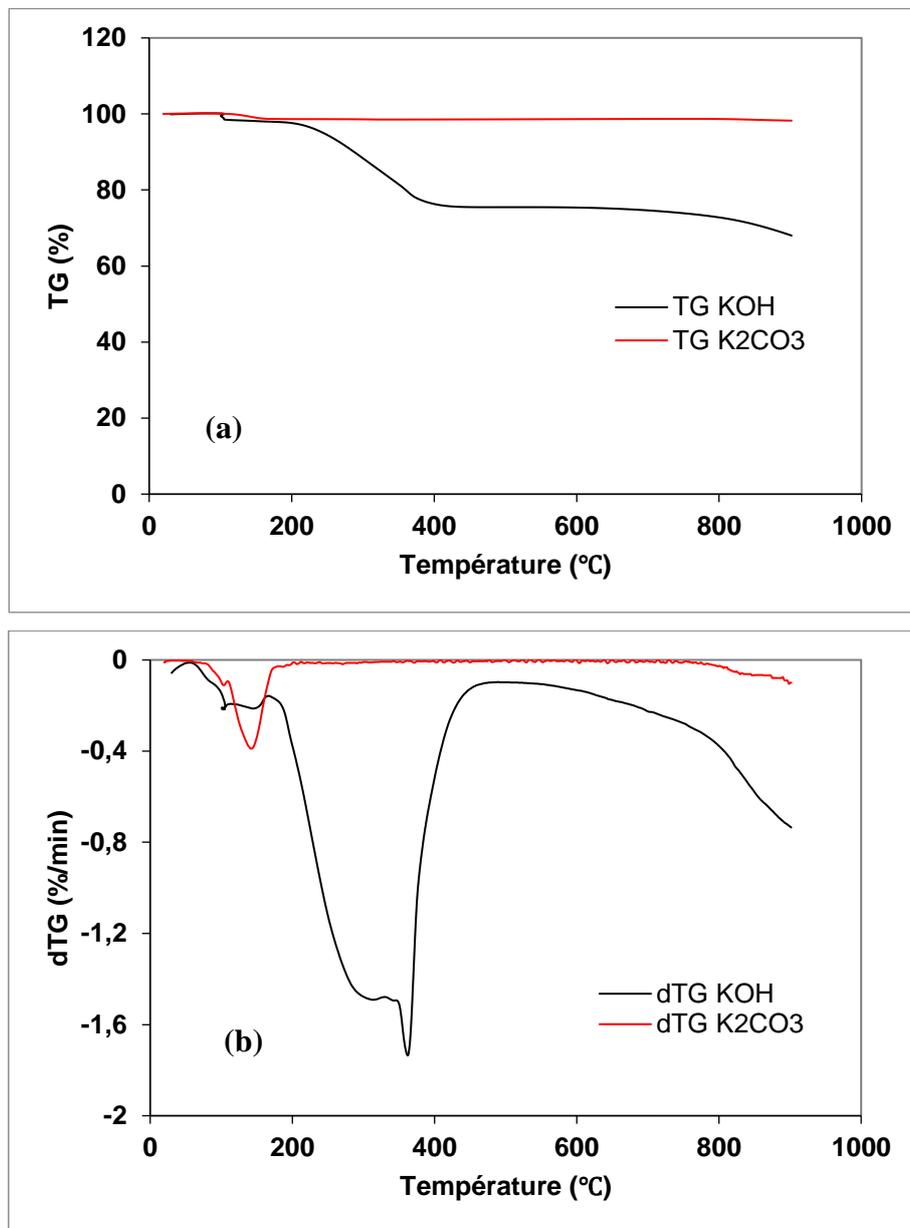
Lorsque la température de calcination passe de 200 °C à 800 °C, les raies observées sont plus résolues. Les raies correspondantes à la goéthite ont disparu dans les latérites calcinées à 800 °C. En effet, la goéthite est absente parce que cette dernière a été totalement convertie en hématite à cause de la température de calcination (Kpinsoton, 2019). De même, la kaolinite a été totalement transformée en métakaolin. Ces résultats corroborent avec ceux des analyses thermogravimétriques (Figure 12).



### 3.2.6. Analyse TG et dTG des agents activants et latérites imprégnées

Les catalyseurs ont été synthétisés par calcination de LKa, LKo et L<sub>Sa</sub>, préalablement imprégnées de différents précurseurs de potassium. Les précurseurs KOH et K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ont été choisis parce qu'ils sont connus pour être des réactifs efficaces et sont largement utilisés par l'industrie pour l'activation chimique de catalyseurs hétérogènes (Lee et *al.*, 2015). Ces précurseurs sont capables de générer K<sub>2</sub>O, l'une des phases active du potassium.

Une analyse thermogravimétrique de KOH et K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a été effectuée et comparée avec les latérites imprégnées. Les courbes TG et dTG de cette analyse sont présentées à la figure 14.



**Figure 14.** Courbes (a) TG et (b) dTG des agents activants KOH et K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

La dégradation thermique de l'hydroxyde de potassium pur (point de fusion : 360 °C) se produit en deux étapes (Figure 14b). Le premier pic est observé entre 100 et 170 °C. Ce pic est attribuable à la désorption de l'eau de la phase cristalline. Ensuite, le second pic observé vers 300 °C est dû à la décomposition du KOH en K<sub>2</sub>O (équation 15). La variation de masse observée à des températures supérieures à 700 °C est due à la vaporisation du potassium obtenue suite à la décomposition de l'oxyde de potassium K<sub>2</sub>O (équation 16) (Touzain et *al.*, 1970).



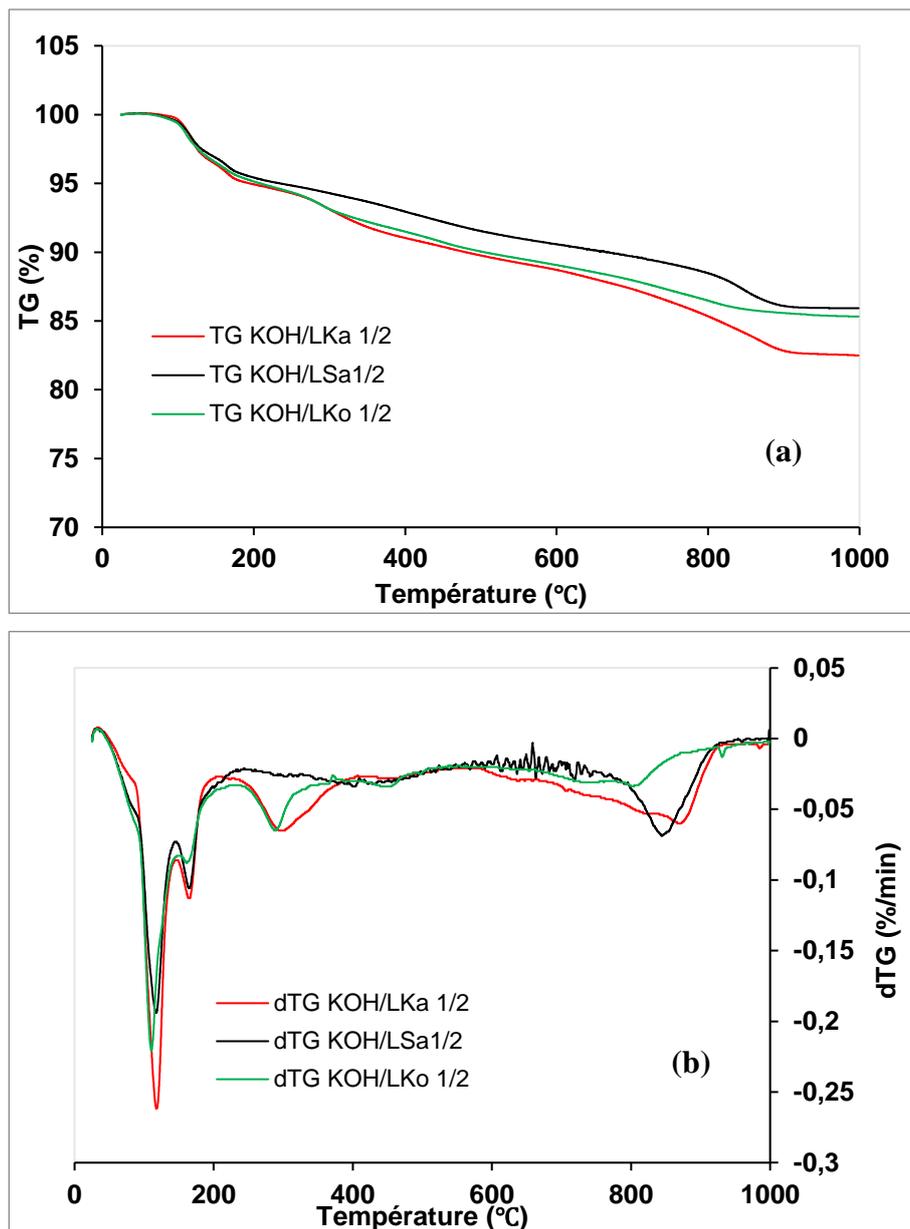
Le carbonate de potassium pur K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> est thermiquement stable à des températures beaucoup plus élevées (Liu et *al.*, 2008) (Guo et *al.*, 2000). La courbe dTG du carbonate de potassium révèle un pic aux alentours de 142 °C correspondant à la désorption de l'eau de la phase cristalline. Il ressort de l'analyse thermique que la décomposition du K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> n'est pas observée dans la plage de température inférieure à 875 °C. Cependant, au-delà de cette température, une légère perte de masse est observée (Lehman et *al.*, 1998). Ces observations confirment ceux rapportés par Liu et *al.*, (2008). La réaction suivante peut être observée après 900 °C (équation 17).



Les courbes TG (Fig 14a) des agents activants révèlent une perte de masse totale d'environ 32 % pour le KOH contre 1,7 % pour le K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Ce dernier est donc plus stable que le KOH sous l'effet de la chaleur.

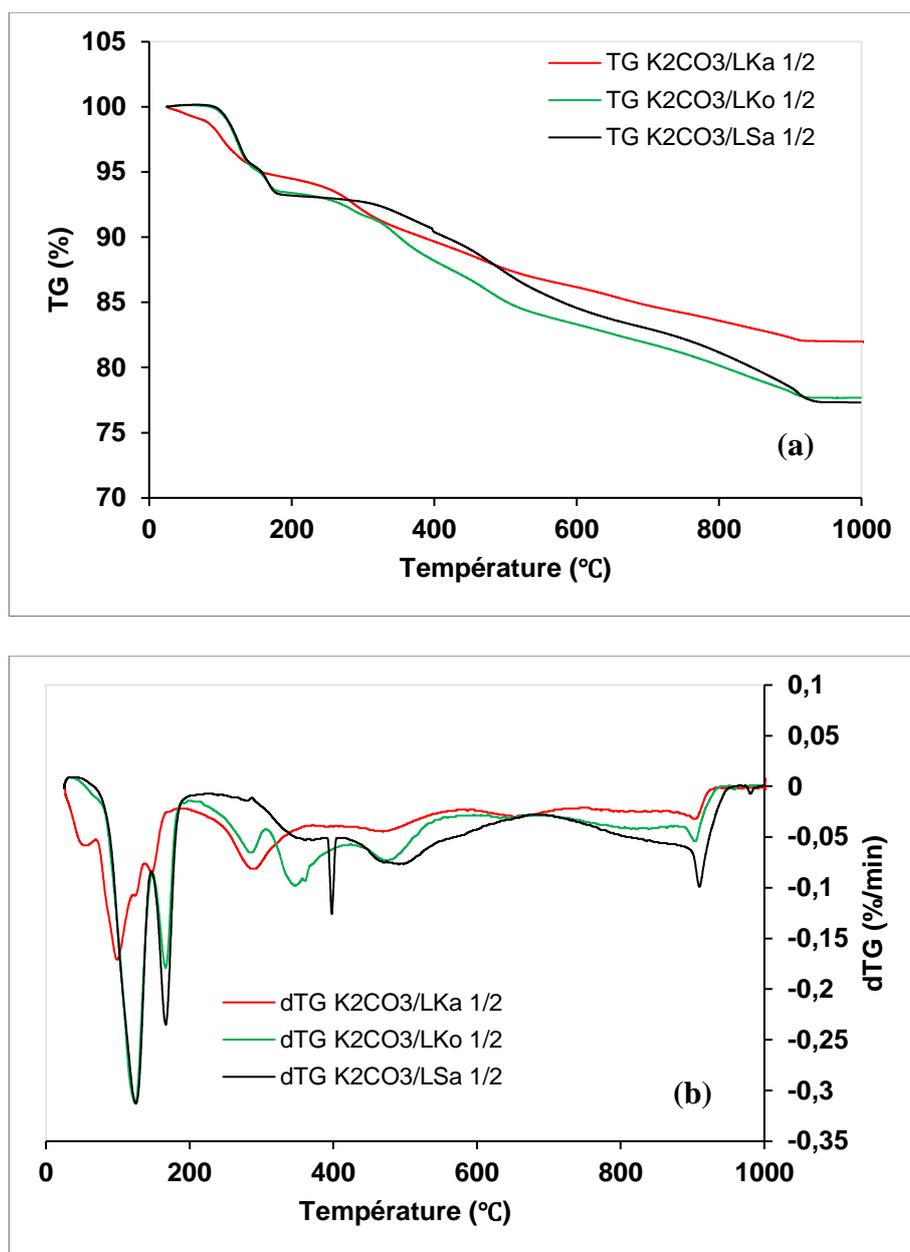
Lorsque les latérites sont imprégnées avec KOH et K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (avec 50 % en masse de charge), le comportement des courbes de perte de masse est évidemment modifié par rapport à celui obtenu avec les latérites et les agents activants seuls. Comme le montre les figures 15 et 16, il existe une différence dans le comportement thermique du KOH/LK<sub>01/2</sub>, KOH/LS<sub>a1/2</sub>, KOH/LK<sub>a1/2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/LK<sub>a1/2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/LK<sub>01/2</sub>, et K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/LS<sub>a1/2</sub>.

Les courbes TG et dTG de KOH/LK<sub>01/2</sub>, KOH/LS<sub>a1/2</sub>, KOH/LK<sub>a1/2</sub> (Figure 15) ont révélé plusieurs pics de décomposition, principalement dans les plages de température de 20-400 °C et 700-900°C. Les réactions de déshydratation et de déshydroxylation ont eu lieu à des températures inférieures à 400 °C. Les pertes de masse totale enregistrées sont d'environ 17,5 %, 14,7 % et 14,4 %, respectivement pour KOH/LK<sub>a1/2</sub>, KOH/LS<sub>a1/2</sub> et KOH/LK<sub>01/2</sub>.



**Figure 15.** Courbes (a) TG et (b) dTG de KOH/LKo<sub>1/2</sub>, KOH/LSa<sub>1/2</sub> et KOH/LKa<sub>1/2</sub>

Les courbes TG et dTG de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/LKa<sub>1/2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/LKo<sub>1/2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/LSa<sub>1/2</sub>, (Figure 16a) ont révélé des pertes de masse totales respectives de 18 %, 23 % et 23,3 %. Les principaux pics de décomposition sont enregistrés dans les plages de température de 20-600 °C et 800-1000 °C (Figure 16b). Les différentes pertes de masse observées aux températures inférieures à 600 °C pourraient successivement correspondre à des réactions de déshydratation, déshydroxylation et décarboxylation. Les pertes de masse enregistrées au-delà de cette température sont imputables à la gazéification du carbone et de l'oxygène du réseau. Cela signifie que les oxydes formés au-delà des températures de calcination de 400 °C et 600 °C pour les deux types de catalyseurs respectifs, ont subi une transformation de phase et/ou un réarrangement structurel.



**Figure 16.** Courbes (a) TG et (b) dTG de  $K_2CO_3/LK_{01/2}$ ,  $K_2CO_3/LSa_{1/2}$ , et  $K_2CO_3/LKa_{1/2}$

### 3.3. Potentiel catalytique des latérites LKa, LKo et LSa

Une expérience de criblage a été préalablement menée pour identifier les catalyseurs solides les plus prometteurs pour la transestérification de l'huile de tournesol avec de l'éthanol. Il a été possible de faire varier les types d'agents activants et de comparer ces différents agents avec des latérites imprégnées d'une quantité équivalente de K quel que soit l'agent activant. Trois latérites LKa, LKo et LSa ont chacune été combinée avec chacun des deux agents activants KOH et  $K_2CO_3$ . En effet, pour chaque latérite, le ratio massique 1/2 g KOH/g de latérite ou 1/2

g  $K_2CO_3/g$  de latérite a été utilisé. Il est connu que la force de l'atome d'oxygène des hydroxydes de métaux est considérée comme un site basique faible. Par contre, celui des oxydes de métaux est soit un site basique moyen soit un site basique fort. En se basant sur les analyses thermogravimétriques, les pics observés dans les zones de températures de 200 à 1000 °C, pourraient correspondre à l'apparition successive de nouvelles phases d'oxydes mixtes. Ces deux températures de calcination ont été investiguées dans un premier temps, parce qu'elles correspondent respectivement aux températures limites de la première (25-200 °C) et deuxième (700-1000 °C) pertes de masse majeure des catalyseurs.

Les propriétés basiques des catalyseurs  $KOH/LKa_{1/2}$ ,  $KOH/LSa_{1/2}$ ,  $KOH/LKo_{1/2}$ ,  $K_2CO_3/LKa_{1/2}$ ,  $K_2CO_3/LSa_{1/2}$ ,  $K_2CO_3/LKo_{1/2}$  calcinés à 200 et 1000 °C ont été évaluées et présentées dans le tableau 8.

**Tableau 8.** Propriétés basiques des catalyseurs  $KOH/LKa_{1/2}$ ,  $KOH/LSa_{1/2}$ ,  $KOH/LKo_{1/2}$ ,  $K_2CO_3/LKa_{1/2}$ ,  $K_2CO_3/LSa_{1/2}$ ,  $K_2CO_3/LKo_{1/2}$  calcinés à 200 et 1000 °C.

Catalyseur	Force basique	B <sub>Total</sub> (mmol/g)
$K_2CO_3/LKa_{1/2-200}$	$15,0 < H_- < 18,4$	1,33
$K_2CO_3/LKa_{1/2-1000}$	$H_- < 7,2$	--
$KOH/LKa_{1/2-200}$	$15,0 < H_- < 18,4$	1,65
$KOH/LKa_{1/2-1000}$	$15,0 < H_- < 18,4$	0,60
$K_2CO_3/LKo_{1/2-200}$	$15,0 < H_- < 18,4$	0,92
$K_2CO_3/LKo_{1/2-1000}$	$H_- < 7,2$	--
$KOH/LKo_{1/2-200}$	$15,0 < H_- < 18,4$	1,00
$KOH/LKo_{1/2-1000}$	$15,0 < H_- < 18,4$	0,50
$K_2CO_3/LSa_{1/2-200}$	$15,0 < H_- < 18,4$	0,83
$K_2CO_3/LSa_{1/2-1000}$	$H_- < 7,2$	--
$KOH/LSa_{1/2-200}$	$15,0 < H_- < 18,4$	0,96
$KOH/LSa_{1/2-1000}$	$15,0 < H_- < 18,4$	0,46

Il ressort de ce tableau que les catalyseurs étudiés possèdent des sites basiques forts, exception faite pour les catalyseurs  $K_2CO_3/LKa_{1/2-1000}$ ,  $K_2CO_3/LKo_{1/2-1000}$  et  $K_2CO_3/LSa_{1/2-1000}$  qui ne possèdent pas de sites basiques. Dans les mêmes conditions, les catalyseurs préparés avec l'agent activant KOH ont un nombre de sites basiques plus élevé que les catalyseurs préparés avec l'agent activant  $K_2CO_3$ . Aussi, il a été trouvé que les catalyseurs préparés avec le support

catalytique LKa ont plus de sites basiques que ceux préparés avec les supports LKo et LSa quelque soit l'agent activant.

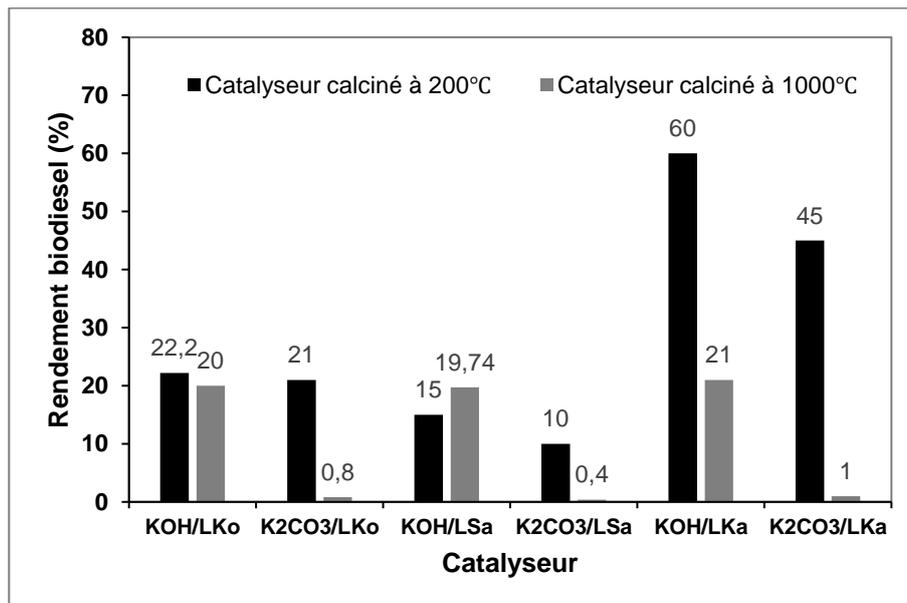
La figure 17 présente les rendements en biodiesel des catalyseurs KOH/LKa<sub>1/2</sub>, KOH/LKo<sub>1/2</sub>, KOH/LSa<sub>1/2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/LKa<sub>1/2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/LKo<sub>1/2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/LSa<sub>1/2</sub> calcinés à 200 °C et 1000 °C. Les rendements en biodiesel obtenus après une heure de réaction sont rapportés en pourcentage massique d'esters éthyliques formés.

Les expériences ont été conduites dans les mêmes conditions de réaction pour chaque catalyseur afin d'établir une comparaison directe entre les latérites modifiées. Bien que les conditions de réaction n'aient pas été optimisées, elles ont permis de comparer les activités catalytiques des catalyseurs. Les conditions de réaction de transestérification utilisées sont les suivantes : 5 g d'huile de tournesol ; 3,1 ml d'alcool ; 0,25 g de catalyseur, 1h de réaction ; 70 °C de température de réaction et 300 rpm de vitesse d'agitation.

Il ressort de ces résultats que l'activité catalytique des catalyseurs latéritiques dépend de la nature du support, de l'agent activant ainsi que de la température de calcination. En considérant les résultats enregistrés avec les catalyseurs obtenus à 200 °C, il est à constater d'une part que l'activité catalytique des catalyseurs à base de LKa est supérieure à celle obtenue avec les catalyseurs à base de LKo et LSa, qui ont tous les deux des rendements similaires. D'autre part, l'activité catalytique des catalyseurs obtenus avec l'agent KOH est supérieure à celle de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, quel que soit le support utilisé. Les rendements varient de 10 % avec K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/LSa pour atteindre une valeur maximale de 60 % pour KOH/LKa. Le rendement de conversion en biodiesel est donc dans l'ordre croissant suivant : KOH/LKa<sub>1/2-200</sub> (60%) > K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/LKa<sub>1/2-200</sub> (45%) > KOH/LKo<sub>1/2-200</sub> (22,2%) > K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/LKo<sub>1/2-200</sub> (21%) > KOH/LSa<sub>1/2-200</sub> (15%) > K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/LSa<sub>1/2-200</sub> (10%). En effet, les meilleurs catalyseurs KOH/LKa<sub>1/2-200</sub> et K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/LKa<sub>1/2-200</sub> sont ceux dont le support (LKa) a la plus forte teneur en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (44,054%). En plus de la forte teneur en oxyde de fer, ces deux catalyseurs possèdent les plus forts nombres de sites basiques, i.e. 1,65 et 1,33 mmol/g de catalyseur, respectivement. Ces résultats démontrent que l'activité catalytique des catalyseurs hétérogènes dépend de la nature et la disponibilité des sites basiques à la surface du catalyseur.

Des catalyseurs sur support d'oxyde de zinc ont été préparés par une méthode d'imprégnation avec des solutions aqueuses de KOH et de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et testés pour la transestérification de l'huile de canola avec du méthanol, pour donner un ester méthylique d'acide gras (Boz and Sunal, 2009). Contrairement à nos résultats, le catalyseur K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Zn (96 %) a révélé une activité catalytique proche à celle du catalyseur KOH/Zn (94 %). La nature de l'élément zinc différent du fer semble être une raison majeure sachant que les oxydes de fer étant plus basiques que les

oxydes de zinc. De nouveaux types de catalyseurs pour la synthèse de biodiesel avec KOH comme composant actif sur support oxyde  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  ont été synthétisés en utilisant l'imprégnation et la calcination de supports imprégnés. D'après ces résultats, l'activité catalytique est dans l'ordre suivant :  $\text{KOH}/\text{Nd}_2\text{O}_3 > \text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{KOH}/\text{TiO}_2 > \text{KOH}/\text{ZrO}_2$ . Après chargement de KOH de 30 % en masse sur  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  suivi d'une calcination à 600 °C, le catalyseur  $\text{KOH}/\text{Nd}_2\text{O}_3$  a donné la basicité la plus élevée et le meilleur rendement en biodiesel (92.41 %), après un temps de réaction de 1,5 h et une température de réaction de 60 °C (Li et *al.*, 2011).



**Figure 17.** Rendement en biodiesel des catalyseurs latéritique (LKa, LKo et LSa) imprégnés au KOH et au  $\text{K}_2\text{CO}_3$  et calciné à 200°C et 1000°C.

La figure 17 montre également qu'excepté le catalyseur  $\text{KOH}/\text{LSa}_{1/2-1000}$ , tous les catalyseurs à base de LKa et LKo calcinés à 1000 °C ont présenté une activité catalytique inférieure à ceux obtenus à 200 °C, quel que soit l'agent activant. Takase et ses collaborateurs ont étudié un catalyseur solide hétérogène à base de  $\text{ZrO}_2$  chargé avec 32 % de KOH pour la transestérification de l'huile de *Silybum marianum* avec du méthanol. Le catalyseur a été préparé par imprégnation, et calcination de 250 °C à 630 °C pendant 5 h. Le rendement en esters méthyliques d'acides gras (EMAG) a augmenté lorsque la température passe de 250°C à 530 °C, puis a diminué jusqu'à 630 °C. Le rendement maximal (90,8 %) a été obtenu à une température de réaction de 60 °C en 2 h de réaction (Takase et *al.*, 2014). La plupart des auteurs susmentionnés ont également mis en évidence une corrélation entre la performance catalytique de catalyseurs étudiés avec la nature et le nombre de sites actifs basiques présents à la surface des catalyseurs.

## Conclusion

L'objectif de ce chapitre était de présenter les données sur la caractérisation des matières premières utilisées au cours de ces travaux de recherche. La caractérisation et la classification des latérites ont permis de tirer les conclusions suivantes : LKa et LKor sont riches en fer ; LKam et LKo ont des teneurs moyennes en fer enfin, LSa et LPa ont une faible teneur en fer. Les ATG des latérites ont confirmé leur composition et les 2 principales phases formées lors de leur calcination (hématite et métakaolin). Les données d'analyse ATG des latérites imprégnées ont permis de choisir les températures de calcination des catalyseurs latéritiques entre 200 °C et 1000 °C. La base KOH s'est avérée être le meilleur agent activant à cause de sa basicité plus élevée. Il s'est dégagé de cette étude deux tendances de catalyseurs latéritiques selon leur comportement. La tendance est celle de LKa qui a présenté les meilleurs rendements à 200°C. En revanche, les catalyseurs issus de LKo et LSa ont présenté des rendements similaires et plus faibles que ceux obtenus avec LKa.

Afin de mieux appréhender la formation des sites actifs basiques à la surface des catalyseurs et leurs effets sur l'activité catalytique de ces derniers, la nature du support ainsi que la variation de température de calcination du catalyseur dans l'intervalle de température 200 °C -1000 °C seront investiguées. Dans la suite du travail, deux supports latéritiques à savoir LKa et LKo ainsi que l'agent activant KOH ont été retenus pour l'optimisation de la réaction de transestérification.

## **CHAPITRE 4. OPTIMISATION DE LA PRÉPARATION DES CATALYSEURS À BASE DE LATÉRITE**

## CHAPITRE 4. OPTIMISATION DE LA PRÉPARATION DES CATALYSEURS À BASE DE LATÉRITE

### Introduction

Une optimisation des conditions de préparation des catalyseurs KOH/LKa et KOH/LKo et leurs caractérisations ont été réalisées et les résultats et analyses sont présentés dans ce chapitre. Dans un premier temps, la préparation des catalyseurs KOH/LKa et KOH/LKo a été optimisée en variant la température de calcination, le temps de calcination ainsi que la concentration du composant actif précurseur, l'hydroxyde de potassium. La caractérisation des catalyseurs par les techniques IR-TF, Hammet, DRX, MEB, et SPX a permis d'identifier les phases actives. Dans un second temps, l'activité catalytique des catalyseurs KOH/LKa et KOH/LKo a été investiguée sur la réaction de transestérification de l'huile de tournesol par l'éthanol. Cette huile a été utilisée à cause de sa disponibilité et sa teneur en acide gras libre relativement faible (<1%). Enfin, l'efficacité du catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub> a été comparée à celles d'autres catalyseurs hétérogènes basiques cités dans la littérature.

### 4.1. Caractérisation physico-chimique des catalyseurs KOH/LKa et KOH/LKo

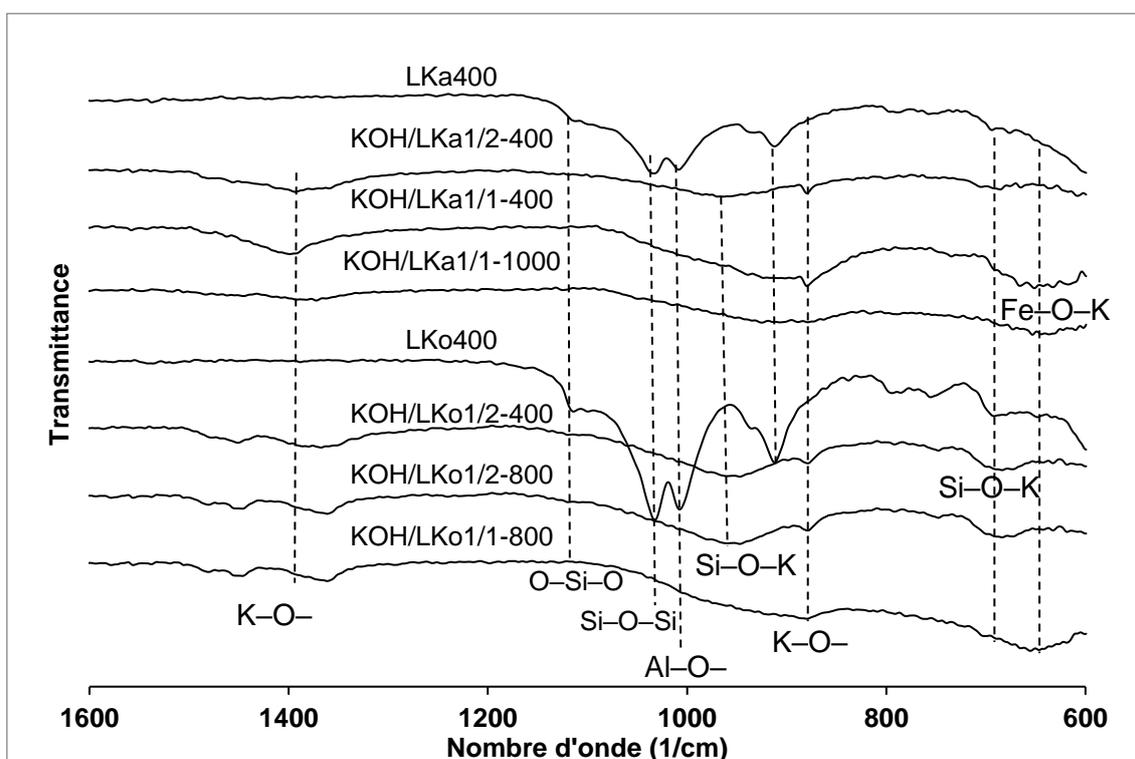
Afin de déterminer les propriétés physicochimiques qui influencent l'activité catalytique des catalyseurs, la méthode de Hammet et la spectroscopie IRTF ont été respectivement utilisées pour étudier la force basique des sites actifs et les groupements fonctionnels présents à la surface des catalyseurs. La DRX et la SPX ont ensuite été utilisées pour caractériser les différentes phases cristallines formées et la concentration atomique des éléments dans les catalyseurs. Enfin, la MEB a permis de comparer la texture et la morphologie des catalyseurs à celle des matériaux non traités.

#### 4.1.1. Spectres IRTF des catalyseurs KOH/LKa<sub>400</sub> et KOH/LKo<sub>400</sub>

La nature des fonctions de surface des catalyseurs a été étudiée par spectroscopie infrarouge. Les échantillons LKa<sub>400</sub> et LKo<sub>400</sub> ont présenté les bandes de vibration de groupes chimiques similaires (Figure 18). Les bandes observées à 1032 et 755 cm<sup>-1</sup> sont attribuables à la vibration de Si-O-Si ; alors que celles localisées à 1114 et 795 cm<sup>-1</sup> pourraient être assignées à la vibration de O-Si-O. Le pic observé à l'environ de 912 cm<sup>-1</sup> est dû au mode de vibration Si-OH. Dans le même temps, la bande de vibration vers 1110 cm<sup>-1</sup> est révélatrice de la structure de la silice pure. Sur les spectres les bandes d'absorption à 1007 et 690 cm<sup>-1</sup> présentes sont attribuables aux liaisons de valence Al-O et Si-O-Al, respectivement, qui assurent la cohésion

entre  $\text{Si}_2\text{O}_5$  et  $\text{Al}(\text{OH})_4$  de la kaolinite. De plus, les bandes de vibration vers  $600\text{ cm}^{-1}$  qui pourraient être relatives à la liaison  $\text{Fe-O}$  sont plus intenses pour  $\text{LKa}_{400}$  que ceux de  $\text{LKO}_{400}$  (Dissanayake *et al.*, 2019 ; Komnitsas *et al.*, 2021).

Les spectres des catalyseurs  $\text{KOH/LKa}_{1/2-400}$  et  $\text{KOH/LKo}_{1/1-800}$  ont clairement montré une déviation des bandes principales contenues dans ceux des supports  $\text{LKO}_{400}$  et  $\text{LKa}_{400}$ , à cause de l'ajout du potassium. Les bandes à environ  $1300\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  et  $879\text{ cm}^{-1}$  apparues sur le spectre du catalyseur  $\text{KOH/LKa}_{1/2-400}$  indiquent la présence de la liaison  $\text{K-O-}$ , où les ions  $\text{K}^+$  remplacent les protons de groupement hydroxyles isolés à la surface des supports. La présence des pics proches de  $670\text{-}685\text{ cm}^{-1}$  et à  $620\text{ cm}^{-1}$  sont respectivement attribuables aux modes de vibration des systèmes  $\text{Si-O-K}$  et  $\text{Fe-O-K}$ , qui confirme la formation du silicate de potassium ( $\text{K}_2\text{SiO}_3$ ) et de la ferrite de potassium ( $\text{KFeO}_2$ ).



**Figure 18.** Spectres infrarouges des catalyseurs  $\text{KOH/LKa}$  et  $\text{KOH/LKo}$

Lorsque le ratio  $\text{KOH/LKa}$  augmente de  $1/2$  à  $1/1$  et calciné à  $400\text{ °C}$ , une accentuation des bandes de vibration dues à l'augmentation des phases actives générées par l'agent activant  $\text{KOH}$  est observée. Par contre, l'augmentation de la température de calcination du  $\text{KOH/LKa}$  jusqu'à  $1000\text{ °C}$  a conduit à la diminution de certains pics vibrationnels, spécifiquement à  $1430$ ,  $1400$  et  $830\text{ cm}^{-1}$ , qui pourraient par conséquent affecter l'activité catalytique de l'échantillon. Avec le catalyseur  $\text{KOH/LKo}_{1/2-400}$ , ces bandes de vibration sont plus faibles que celles observées

avec le catalyseur KOH/LKa<sub>1/2-400</sub>, probablement à cause de la faible interaction entre KOH et le support. Par contre, ces bandes de vibration augmentent avec l'augmentation de la température de calcination du catalyseur à 800 °C et le ratio (KOH/LKo<sub>1/1-800</sub>).

#### 4.1.2. Force basique et nombre de sites basiques

La force basique des catalyseurs a été réalisée par la méthode d'indicateur Hammett et le nombre total de sites actifs déterminé par la méthode de titration. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 9. Ce tableau montre que les forces basiques  $H_-$  des supports LKa<sub>400</sub>, LKo<sub>400</sub>, LKa<sub>800</sub> et LKo<sub>800</sub> sont inférieures à 7,2. Cependant, les forces basiques des catalyseurs KOH/LKa et KOH/LKo sont comprises entre  $15,0 < H_- < 18,4$  quel que soit le taux d'imprégnation et la température de calcination. Selon Tanabe et al. (1989), les sites basiques de ces catalyseurs sont des sites basiques forts.

**Tableau 9.** Propriétés basiques des catalyseurs KOH/LKa et KOH/LKo

Catalyseur	Force basique	B <sub>Total</sub> (mmol/g)
LKa <sub>400</sub>	$H_- < 7,2$	--
KOH/LKa <sub>1/2-200</sub>	$15,0 < H_- < 18,4$	1,65
KOH/LKa <sub>1/2-400</sub>	$15,0 < H_- < 18,4$	1,72
KOH/LKa <sub>1/2-600</sub>	$15,0 < H_- < 18,4$	1,70
KOH/LKa <sub>1/2-800</sub>	$15,0 < H_- < 18,4$	1,25
KOH/LKa <sub>1/2-1000</sub>	$15,0 < H_- < 18,4$	0,60
KOH/LKa <sub>1/4-400</sub>	$15,0 < H_- < 18,4$	0,95
KOH/LKa <sub>1/1-400</sub>	$15,0 < H_- < 18,4$	2,08
LKo <sub>400</sub>	$H_- < 7,2$	--
KOH/LKo <sub>1/2-200</sub>	$15,0 < H_- < 18,4$	1,00
KOH/LKo <sub>1/2-400</sub>	$15,0 < H_- < 18,4$	1,01
KOH/LKo <sub>1/2-600</sub>	$15,0 < H_- < 18,4$	1,08
KOH/LKo <sub>1/2-800</sub>	$15,0 < H_- < 18,4$	1,20
KOH/LKo <sub>1/2-1000</sub>	$15,0 < H_- < 18,4$	0,50
KOH/LKo <sub>1/4-800</sub>	$15,0 < H_- < 18,4$	0,93
KOH/LKo <sub>1/1-800</sub>	$15,0 < H_- < 18,4$	1,91

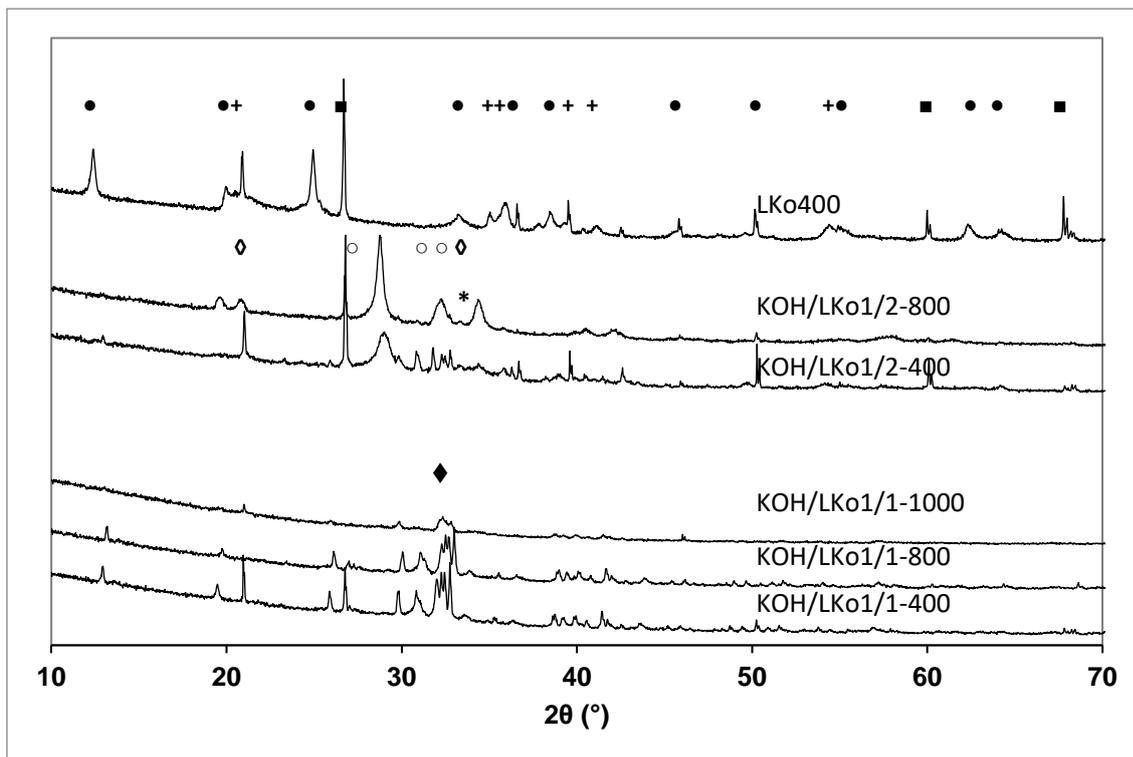
Bien qu'il n'y ait pas de différence entre les forces basiques des catalyseurs KOH/LKa et KOH/LKo, il a été constaté que le nombre total de sites basiques disponibles sur la surface des catalyseurs KOH/LKa était supérieur à KOH/LKo. Le nombre de sites basiques dans les catalyseurs KOH/LKa varie avec la température de calcination et le taux d'imprégnation. Plus le rapport massique KOH/LKa est élevé, plus le nombre de sites basiques est élevé. Au-dessus

de 400 °C, il y a une diminution du nombre de sites totaux à la surface du catalyseur KOH/LKa alors que dans le cas de KOH/LKo, cette diminution commence au-dessus de 800 °C. Le nombre total maximum de sites basiques du catalyseur KOH/LKa<sub>1/2-400</sub> est de 1,72 mmol/g. Cette valeur est supérieure au nombre total maximum de sites basiques obtenu avec le catalyseur KOH/LKo<sub>1/2-800</sub> qui est de 1,20 mmol/g.

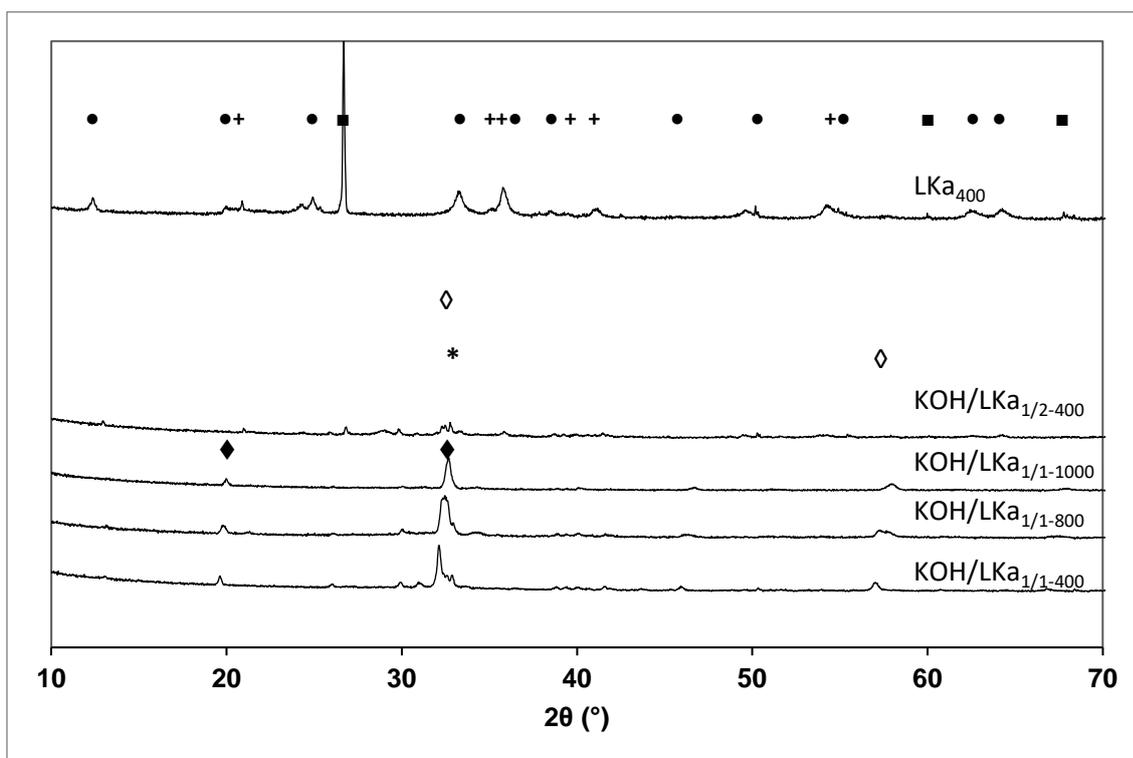
#### 4.1.3. Spectres DRX des catalyseurs KOH/LKo et KOH/LKa

Les figures 19 et 20 présentent respectivement les courbes DRX des catalyseurs KOH/LKo et KOH/LKa. Les résultats de ces figures montrent que la microstructure de la latérite est dépendante de la température de calcination. Les courbes DRX de LKa<sub>400</sub> et LKo<sub>400</sub> ont révélé des raies de diffraction attribuables à la kaolinite ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), au quartz ( $\text{SiO}_2$ ) et à l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). L'absence de la goethite, l'une des phases caractéristiques de la latérite, est due au fait qu'elle ait été totalement convertie en hématite (Kpinsoton, 2019).

Dans le catalyseur KOH/LKo<sub>1/2-400</sub> (figure 19), les nouvelles phases  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  et  $\text{KFeO}_2$  ont apparu mais cohabitent avec la kaolinite, le quartz et l'hématite. Les mêmes phases sont observables dans le catalyseur KOH/LKo<sub>1/2-800</sub>. Lorsque le ratio d'imprégnation augmente de 1/2 à 1/1, il est observé une diminution des pics correspondants à la kaolinite, au quartz et à l'hématite et une amplification des pics correspondants aux phases  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  et  $\text{KFeO}_2$ . Ces résultats suggèrent une faible interaction entre la phase  $\text{K}_2\text{O}$  et les phases présentes dans le support LKo. Cette interaction croît lorsque la température de calcination augmente jusqu'à 800 °C. Le catalyseur KOH/LKo<sub>1/1-800</sub> a donc présenté les phases cristallines  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  et  $\text{KFeO}_2$ . Dans le catalyseur KOH/LKa<sub>1/2-400</sub> (figure 20), de nouveaux pics de diffraction correspondant au silicate de potassium ( $\text{K}_2\text{SiO}_3$ ) et à la ferrite de potassium ( $\text{KFeO}_2$ ) ont été observés. Ces pics sont plus accentués avec une prédominance de la phase  $\text{KFeO}_2$  dans le catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub>. De plus, il est observé dans ces catalyseurs, une disparition quasi totale des raies de diffraction assignables à la kaolinite, quartz et hématite. Ces résultats suggèrent une forte interaction entre la phase  $\text{K}_2\text{O}$  et les phases présentes dans le support LKa. Cependant, il a été observé une augmentation des raies de diffraction du cristal de silicate de fer et de potassium ( $\text{K}_2\text{Fe}_2\text{Si}_{10,29}\text{O}_{4,58}$ ) et une disparition de la phase  $\text{KFeO}_2$  avec le catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-1000</sub>. Ces résultats sont en accord avec les observations IRTF rapportées précédemment permettant ainsi la conclusion que l'augmentation de la température affecte fortement la nature des phases cristallines.



**Figure 19.** Spectres DRX des catalyseurs KOH/LKo (Symboles : ● kaolinite ; + hematite ; ■ Quartz ; ○  $K_2O$  ; ◇  $KFeO_2$  ; \*  $K_2SiO_3$  ; ◆  $K_2Fe_2Si_{0,29}O_{4,58}$ )

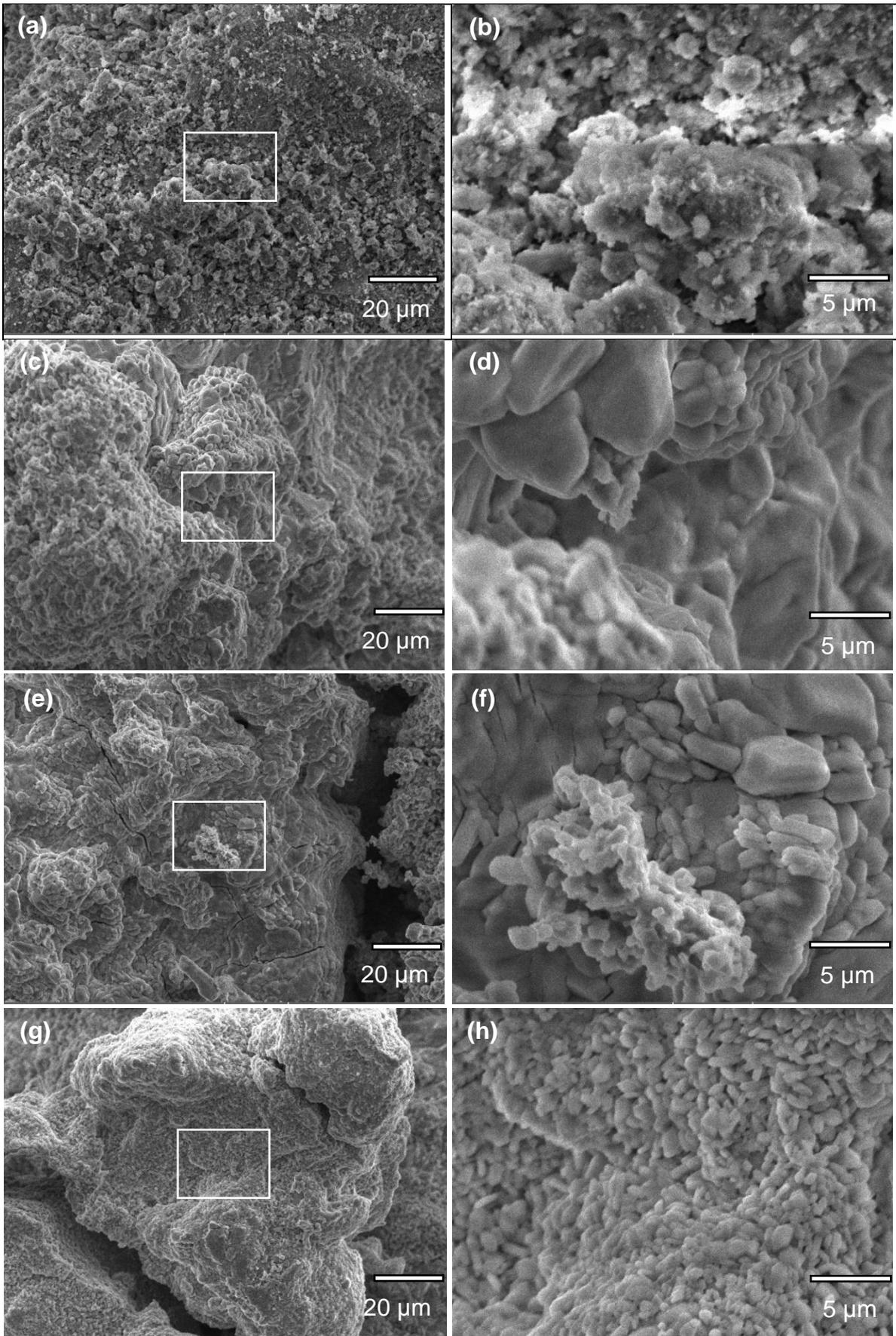


**Figure 20.** Spectres DRX des catalyseurs KOH/LKa (Symboles : ● kaolinite ; + hematite ; ■ Quartz ; ◇  $KFeO_2$  ; \*  $K_2SiO_3$  ; ◆  $K_2Fe_2Si_{0,29}O_{4,58}$ )

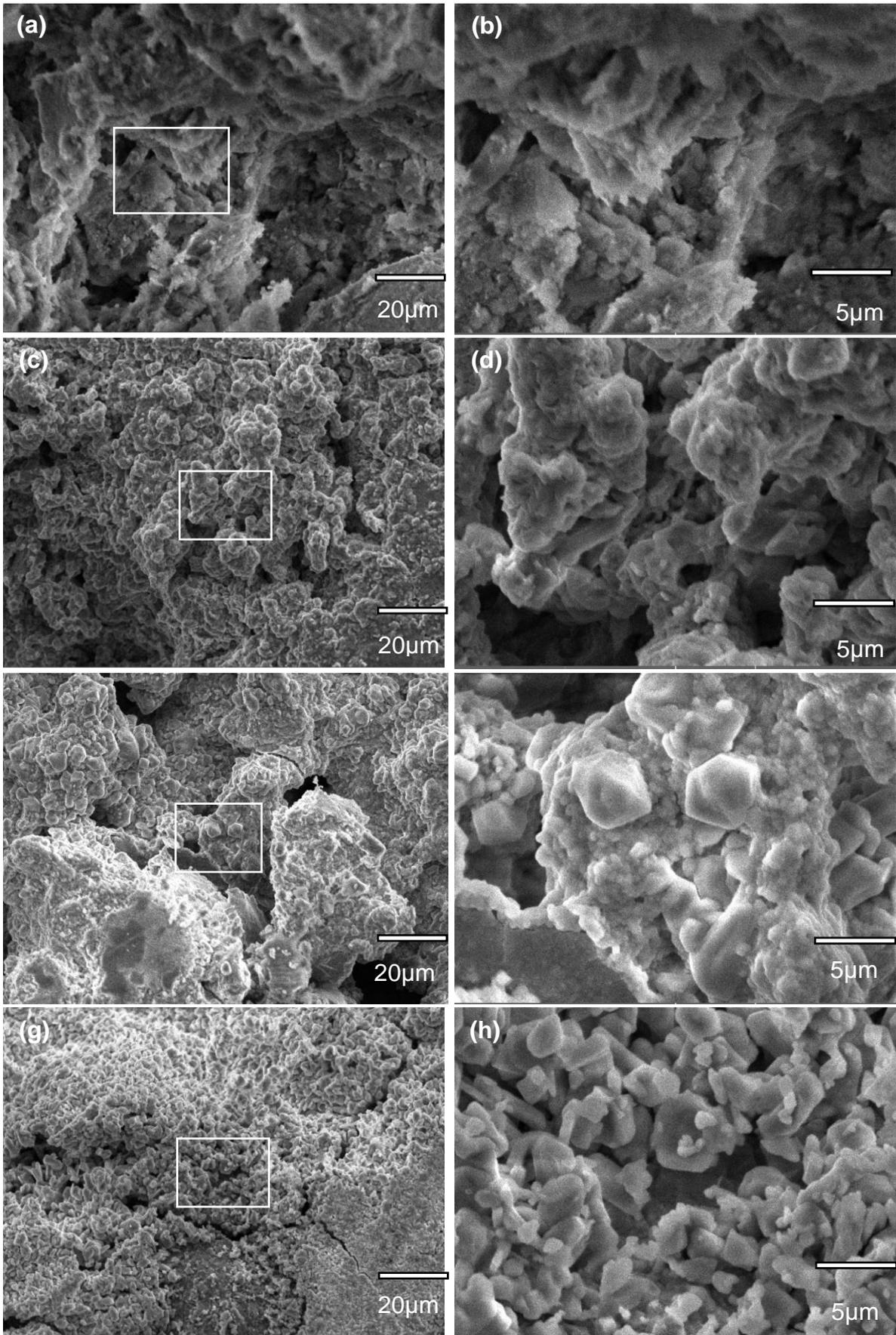
#### 4.1.4. Images MEB des catalyseurs latéritiques

Les caractéristiques morphologiques des images MEB des latérites LKa<sub>400</sub> et LKo<sub>800</sub> ont été comparées à celles des catalyseurs. Les figures 21 et 22 présentent respectivement les images MEB des catalyseurs obtenus avec LKo et LKa. Les images de LKa<sub>400</sub> et LKo<sub>800</sub> présentent une distribution aléatoire des éléments dans les échantillons. Lorsque les latérites ne sont pas imprégnées, les particules observées à la surface des échantillons sont fines. Du point de vue morphologique, aucune forme particulière n'est identifiée sur ces échantillons (Kenda, 2017). La surface du catalyseur KOH/LKa<sub>1/2-400</sub> a montré une différence en termes de morphologie par rapport à celle de LKa<sub>400</sub>. L'image de KOH/LKa<sub>1/2-400</sub> a présenté une surface rugueuse avec l'apparition de formes régulières de particules à sa surface. Ces formes régulières ont une texture de magma, dont la taille varie de 1 à 5 µm. Lorsque le ratio d'imprégnation KOH/LKa est à 1/1, des agrégats sur la surface du catalyseur sont observés. Dans le catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub>, la taille des agrégats, formant des agglomérats, est de l'ordre de 20 µm. Cependant, la surface du catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-1000</sub> a présenté une surface moins rugueuse avec une répartition de fines particules de l'ordre de 1 micron. Selon Viriya-empikul et *al.* (2010), le surchauffage des catalyseurs entraînerait le phénomène de frittage du catalyseur. Ce phénomène se traduit par l'effondrement des agglomérats de la surface du matériau, induisant donc une diminution de sa surface de contact.

Contrairement à KOH/LKa<sub>1/1-400</sub>, le catalyseur KOH/LKo<sub>1/1-400</sub> n'a pas présenté des magmas à sa surface. Il a présenté une surface rugueuse avec des agglomérats plus grand que ceux observés avec le catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub>. La taille des agglomérats de KOH/LKo<sub>1/1-400</sub> est de l'ordre de 5 à 20 µm. L'augmentation de la température de calcination a entraîné une augmentation des agglomérats à la surface du catalyseur. La taille des agglomérats est très variable dans ce cas, elle varie de 5 µm, et peut atteindre 100 µm. De même que KOH/LKa<sub>1/1-1000</sub>, le phénomène de frittage a également été observé dans le catalyseur KOH/LKo<sub>1/1-1000</sub>. De plus, la figure 22g montre également un phénomène de vitrification de la surface du catalyseur lors du chauffage à des températures élevées, c'est-à-dire à 1000°C. Ce phénomène pourrait significativement modifier les propriétés catalytiques de surface du matériau.



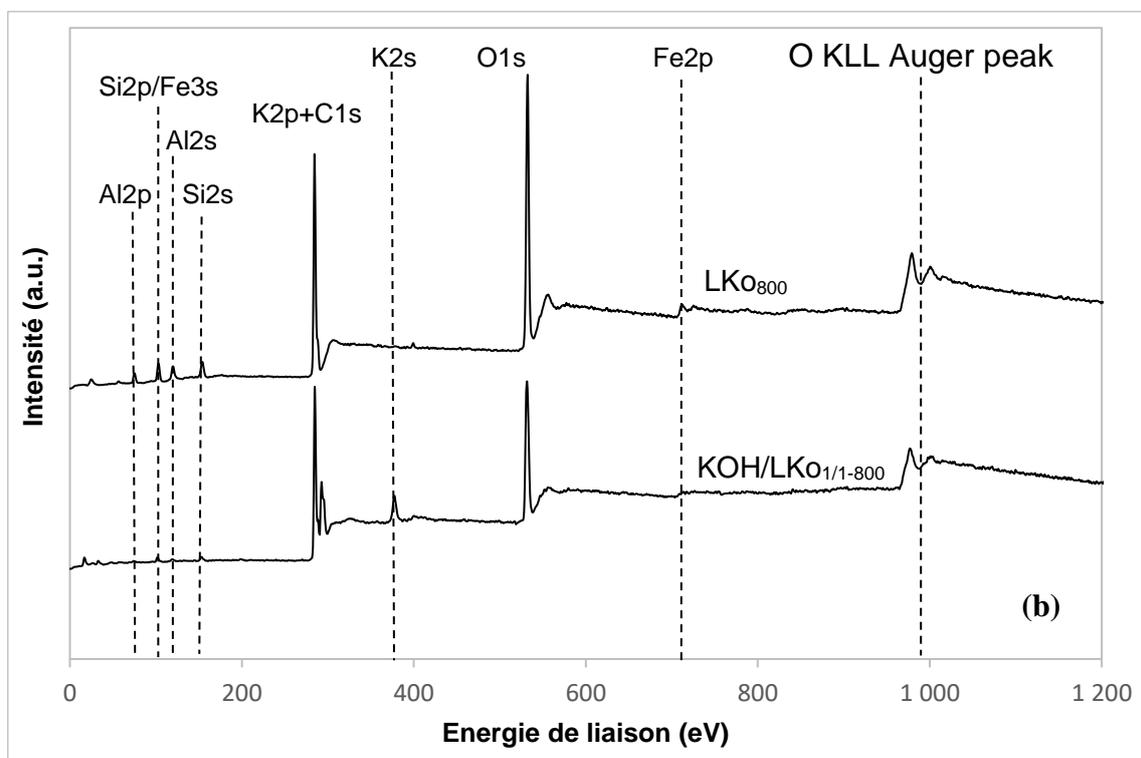
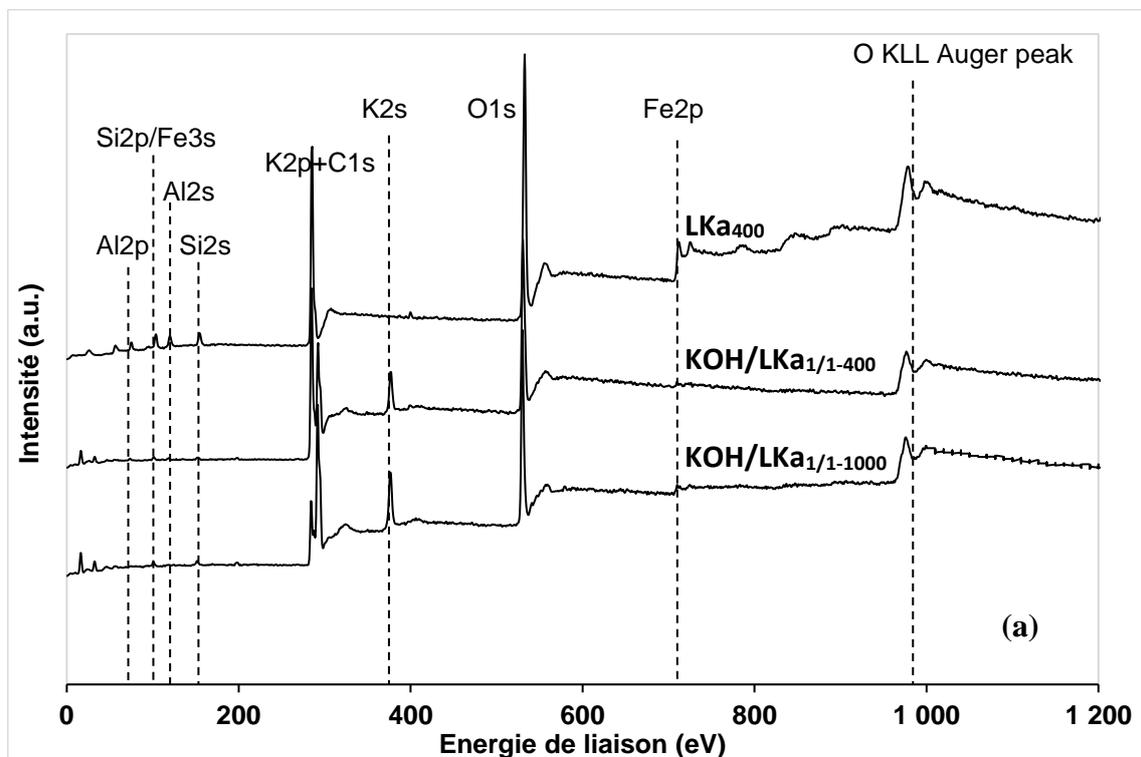
**Figure 21.** Images MEB de (a,b) LKa<sub>400</sub>, (c,d) KOH/LKa<sub>1/1-400</sub> et (e,f) KOH/LKa<sub>1/1-800</sub> (g,h) KOH/LKa<sub>1/1-1000</sub>



**Figure 22.** Images MEB de (a,b)  $LKO_{800}$ , (c,d)  $KOH/LKO_{1/1-400}$ , (e,f)  $KOH/LKO_{1/1-800}$  et (g,h)  $KOH/LKO_{1/1-1000}$

#### 4.1.5. Spectres SPX des catalyseurs KOH/LKa et KOH/LKo

Les énergies de liaison des éléments à la surface des catalyseurs KOH/LKa et KOH/LKo ont également été étudiées par analyse SPX (Figure 23).



**Figure 23.** Spectres SPX des catalyseurs à base de (a) LKa et (b) LKo

Le niveau en énergie de liaison des éléments de surface et la composition atomique des éléments des catalyseurs sont résumés respectivement dans les tableaux 10 et 11. Les énergies de liaison pour les maxima Si 2p, Al 2p et Fe 2p<sub>3/2</sub> des catalyseurs LKa<sub>400</sub> et LKo<sub>800</sub> sont respectivement de l'ordre 103,1-103,5 eV, 75,0-75,3 eV et 711,1-711,6 eV. Dans le cas des catalyseurs KOH/LKa<sub>1/1-400</sub> et KOH/LKo<sub>1/1-800</sub>, les pics attribués à Si 2p, Al 2p et Fe 2p<sub>3/2</sub> ont été déplacés vers des niveaux d'énergies plus bas, c'est-à-dire de 101,4 à 101,6 eV, 73,9 à 73,6 eV et 709,9 à 710 eV respectivement en raison de la promotion du potassium. Ce décalage de l'énergie de liaison indique un changement dans l'environnement chimique des éléments, la présence d'un nouvel état chimique ou une charge différentielle entre les éléments de surface (Legutko et al., 2017).

**Tableau 10.** Energie de liaison des éléments (C, O, Al, Si, Fe et K) de surface des catalyseurs

Catalyseur	Al 2p	Si 2p	Fe 2p <sub>3/2</sub>	K 2p <sub>3/2</sub>
LKa <sub>400</sub>	75,0	103,5	711,1	/
KOH/Lka <sub>1/1-400</sub>	73,6	101,6	710,0	292,4
KOH/Lka <sub>1/1-1000</sub>	73,5	101,1	710	292,3
LKo <sub>800</sub>	75,3	103,1	711,6	/
KOH/Lko <sub>1/1-800</sub>	73,9	101,4	709,9	292,5

**Tableau 11.** Concentration atomique relative (%) des éléments de surface des catalyseurs

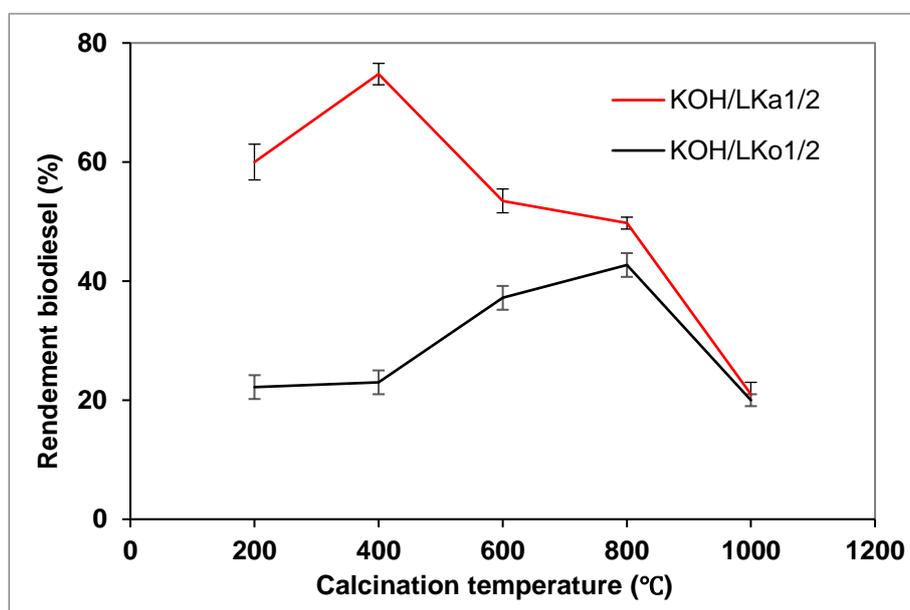
Catalyseur	C 1s	O 1s	Al 2p	Si 2p	Fe 2p <sub>3/2</sub>	K 2p <sub>3/2</sub>
LKa <sub>400</sub>	47,2	37,9	5,3	5,5	4,2	---
KOH/Lka <sub>1/1-400</sub>	60,4	27,2	0,8	1,1	0,4	10,1
KOH/Lka <sub>1/1-1000</sub>	30,6	41,5	0,7	2,5	1,0	23,7
LKo <sub>800</sub>	55,6	31,7	5,5	6,3	1,0	---
KOH/Lko <sub>1/1-800</sub>	33,3	38,6	2,3	3,9	0,7	21,3

Le déplacement de l'énergie de liaison des signaux des éléments Si 2p, Al 2p et Fe 2p<sub>3/2</sub>, et la présence d'une nouvelle contribution dans K 2p<sub>3/2</sub> peuvent être interprétés comme la formation des oxydes mixtes Si-O-K, Al-O-K et Fe-O-K (Benito and Flores, 2017).

## 4.2. Effet des conditions de préparation du catalyseur sur l'activité catalytique

### 4.2.1. Effet de la température de calcination des catalyseurs

Des catalyseurs hétérogènes ont été préparés en utilisant les latérites LKa ou LKo comme supports et KOH comme composant précurseur actif. Une série de catalyseurs KOH/LKa<sub>1/2</sub> et KOH/LKo<sub>1/2</sub> a été fraîchement obtenue par calcination du mélange dans un four à moufle à différentes températures (200 à 1000 °C) pendant 2 h. Comme le montre la figure 24, les mêmes conditions de réaction ont été utilisées pour chaque catalyseur dans toutes les expériences afin de faire des comparaisons directes. Bien que les conditions de réaction n'aient pas été optimisées, elles ont permis de comparer les activités des catalyseurs. Les supports, calcinés de 200 à 1000 °C, n'ont montré aucune activité pour la production de biodiesel dans les conditions réactionnelles de transestérification étudiées. Cependant, il a été observé que le chargement de KOH sur les supports augmentait l'activité catalytique. Les performances catalytiques du catalyseur KOH/LKa<sub>1/2</sub> sont supérieures à celles du KOH/LKo<sub>1/2</sub>, quelle que soit la température de calcination. Les deux catalyseurs ont montré des performances catalytiques élevées à 400 °C pour KOH/LKa<sub>1/2</sub> et 800 °C pour KOH/LKo<sub>1/2</sub>. Les rendements en biodiesel ont atteint respectivement 74,78 % et 42,71 %. Cela montre que la nature du support et la température de calcination influencent les performances catalytiques des latérites modifiées principalement en affectant leur basicité.

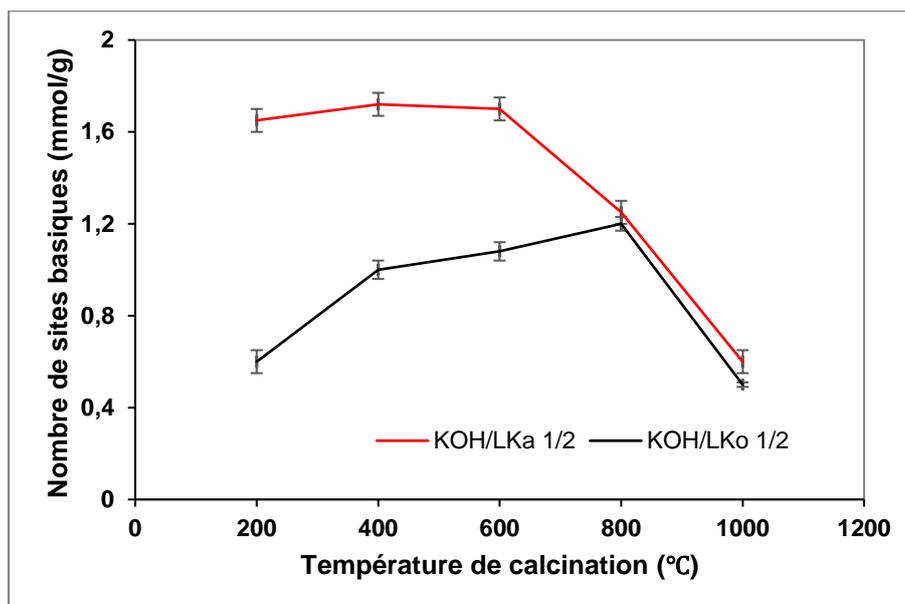


**Figure 24.** Rendement en biodiesel des catalyseurs KOH/LKa<sub>1/2</sub> et KOH/LKo<sub>1/2</sub> en fonction de la température de calcination

**Conditions de réaction :** masse de catalyseur par rapport à l'huile = 0,25 g ; masse huile de tournesol= 5g ; volume d'alcool= 3,1 ml ; durée de réaction=1h ; température de réaction : 70°C ; Vitesse d'agitation 300 rpm,

La figure 25 présente la variation du nombre total de sites basiques mesurée à la surface des catalyseurs KOH/LK<sub>o</sub> et KOH/LK<sub>a</sub>, en fonction de la température de calcination. Les différences d'activité des catalyseurs observées sur les catalyseurs sont liées à leur basicité de surface. En effet, certains auteurs ont rapporté une corrélation entre le nombre de sites basiques à la surface du catalyseur et l'activité catalytique (Hattori, 1995). Plus il y a de sites basiques présents sur le catalyseur, plus la vitesse de réaction pour la production de biodiesel est rapide. Dans notre cas par exemple, lorsque la température de calcination varie de 200 °C à 400 °C, le nombre total de sites basiques augmente de 1,65 mmol/g pour le catalyseur KOH/LK<sub>a</sub><sub>1/2-200</sub> à une valeur de 1,72 mmol/g pour KOH/LK<sub>a</sub><sub>1/2-400</sub>. Au-dessus de 400 °C, la densité des sites basiques diminue significativement à 0,60 mmol/g pour KOH/LK<sub>a</sub><sub>1/2-1000</sub>, résultant en une faible activité catalytique (~20%). De plus, les sites basiques forts sont dûs aux ions O<sup>2-</sup>, dont la coordination dépend de la nature de la liaison métal-oxygène Mn<sup>+</sup>-O<sup>-</sup>. Leur disponibilité à la surface des catalyseurs nécessite un prétraitement thermique. Cependant, ce couple d'ions est très instable, en effet, les ions M<sup>n+</sup> et O<sup>2-</sup> ont tendance à se réarranger à haute température en affectant les propriétés catalytiques du matériau. Dans le cas du support LK<sub>o</sub>, la densité de site basique optimale a été atteinte à 1,20 mmol/g avec le catalyseur KOH/LK<sub>o</sub><sub>1/2-800</sub>. Comme mentionné précédemment, KFeO<sub>2</sub> et K<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> sont les principales phases cristallines du catalyseur KOH/LK<sub>a</sub><sub>1/2-400</sub> (Figure 20), tandis que le KOH/LK<sub>o</sub><sub>1/2-400</sub> a montré des phases cristallines similaires en plus de la kaolinite, du quartz et de l'hématite (Figure 19). L'apparition de nouvelles phases cristallines et la présence de phases kaolinite, quartz et hématite à la surface du catalyseur pourraient donc induire la faible densité de sites basiques observée pour KOH/LK<sub>o</sub><sub>1/2-400</sub> par rapport à celle du catalyseur KOH/LK<sub>a</sub><sub>1/2-400</sub>.

De même, une étude a été menée sur la bauxite mélangée à Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> comme catalyseurs de métaux alcalins pour la production de biodiesel. Les catalyseurs obtenus ont été calcinés entre 600 et 1000 °C. Il a été rapporté que le rendement de réaction de transestérification de l'huile de soja a augmenté jusqu'à une valeur maximale de 98%, cependant elle diminue lorsque la température de calcination dépasse 800 °C, en raison de l'agglomération des principales phases actives cristallines (Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> et LiAlO<sub>2</sub>) (Dai et al., 2019). Ces résultats ont clairement montré que la température d'activation du catalyseur Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/bauxite (800 °C) était beaucoup plus élevée que celle obtenue avec le catalyseur KOH/LK<sub>a</sub><sub>1/2-400</sub>. Par conséquent, la préparation du catalyseur KOH/LK<sub>a</sub><sub>1/2-400</sub> est moins énergivore que celle du catalyseur Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/bauxite.



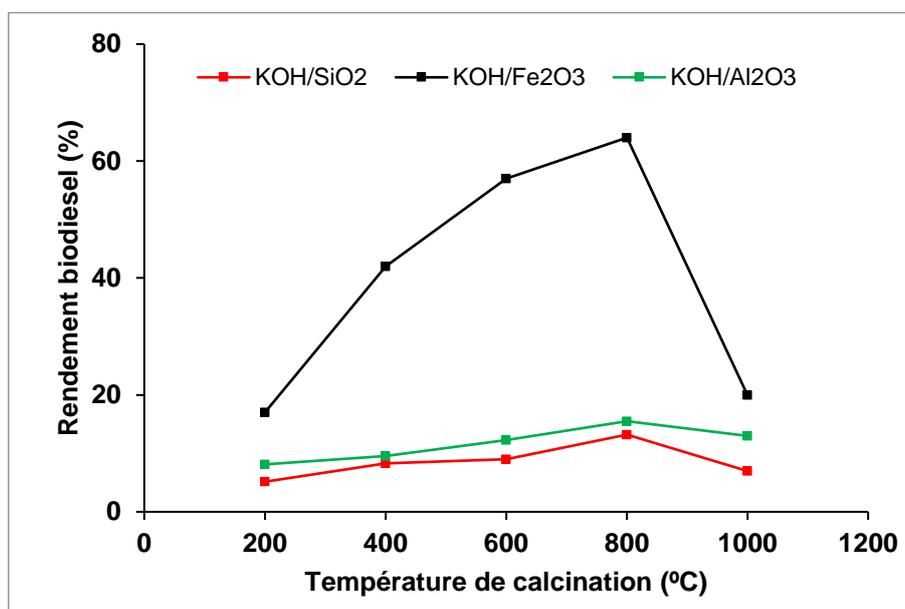
**Figure 25.** Variation du nombre de sites basiques des catalyseurs KOH/LKa<sub>1/2</sub> et KOH/LKo<sub>1/2</sub> en fonction de la température de calcination des catalyseurs

#### 4.2.2. Etude de l'activité catalytique des catalyseurs à base des constituants majeurs (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SiO<sub>2</sub>) de la latérite

Dans le but d'identifier la phase la plus active, le rôle des constituants du support a été investigué en évaluant l'activité catalytique des oxydes de Al, Fe et Si imprégnés d'hydroxyde de potassium, le précurseur activant. Ainsi, les oxydes Al(OH)<sub>3</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub> et SiO<sub>2</sub> ont été imprégnés avec 50 % m/m de KOH et calcinés dans un four à moufle de 200 à 1000 °C pendant 2 h (Figure 26). Les échantillons ont été respectivement marqués KOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, KOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et KOH/SiO<sub>2</sub>. Bien que les conditions de réaction ne fussent pas optimisées, les mêmes conditions de réaction ont été utilisées pour chaque catalyseur dans toutes les expériences pour faire la comparaison des performances catalytiques des latérites imprégnées d'avec celles des principaux constituants imprégnés. Contrairement à Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et SiO<sub>2</sub>, il a été constaté que les catalyseurs KOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, KOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et KOH/SiO<sub>2</sub> ont présenté des surfaces basiques fortes ( $15,0 < H_- < 18,4$ ) ainsi qu'une activité catalytique (Tableau 12). Le catalyseur KOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a fourni une meilleure activité catalytique comparativement aux catalyseurs KOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et KOH/SiO<sub>2</sub>. Le rendement en biodiesel des catalyseurs était dans l'ordre croissant suivant : KOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (42,4%) > KOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (18,5%) > KOH/SiO<sub>2</sub> (10,1%).

**Tableau 12.** Force basique et activité catalytique des catalyseurs KOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, KOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et KOH/SiO<sub>2</sub> calcinés à 400 °C

Catalyseur	Ratio massique	Température de calcination (°C)	Force basique	Rendement (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	--	400	$7,2 < H_- < 8,2$	17,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	--	400	$H_- < 7,2$	Aucune réaction
SiO <sub>2</sub>	--	400	$H_- < 7,2$	Aucune réaction
LKo	--	400	$H_- < 7,2$	Aucune réaction
LKa	--	400	$H_- < 7,2$	Aucune réaction
KOH/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1/2	400	$15,0 < H_- < 18,4$	18,5
KOH/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1/2	400	$15,0 < H_- < 18,4$	42,4
KOH/SiO <sub>2</sub>	1/2	400	$15,0 < H_- < 18,4$	10,1
KOH/LKo	1/2	400	$15,0 < H_- < 18,4$	23,0
KOH/LKa	1/2	400	$15,0 < H_- < 18,4$	74,7

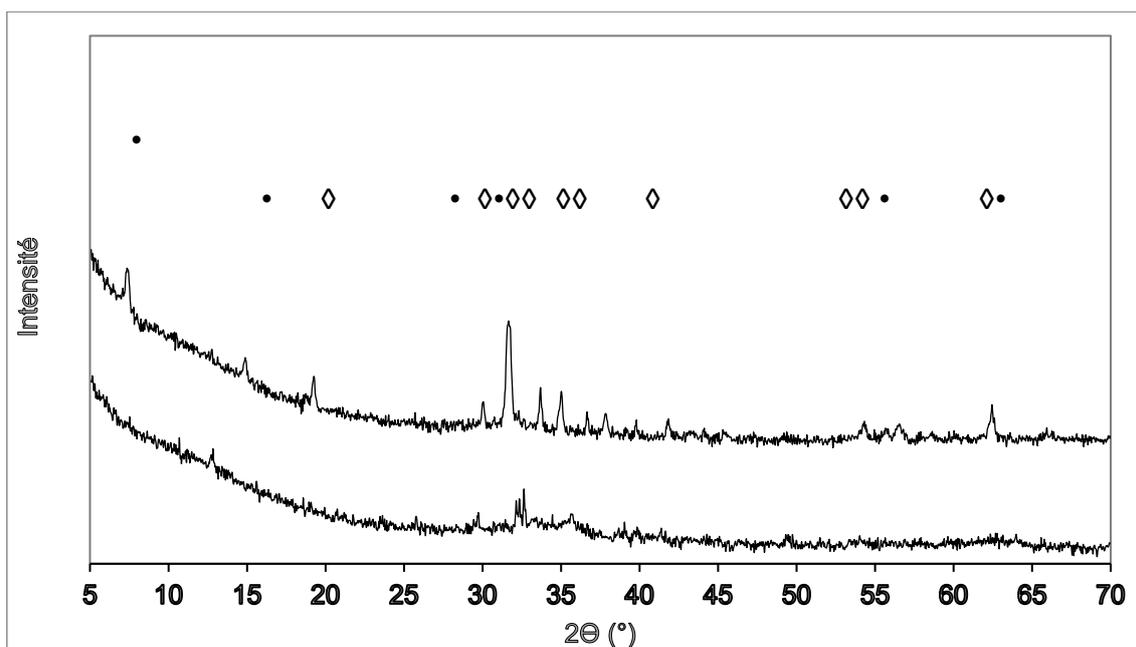


**Figure 26.** Rendements en biodiesel des catalyseurs KOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, KOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et KOH/SiO<sub>2</sub> en fonction de la température de calcination

**Conditions de réaction :** masse de catalyseur par rapport à l'huile= 0,25g ; masse huile de tournesol= 5g ; volume d'alcool= 3,1 ml ; durée de réaction=1h ; température de réaction : 70°C ; Vitesse d'agitation 300 rpm,

Pour les trois constituants latéritiques, la température optimale de calcination des catalyseurs KOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, KOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et KOH/SiO<sub>2</sub> a été obtenue à 800 °C. À cette température, les rendements de conversions de l'huile de tournesol sont respectivement 64 %, 15,5 % et 13,2 %. Cependant, le rendement en biodiesel a chuté à environ 7, 13 et 20 % avec une augmentation supplémentaire de la température de calcination à 1000 °C.

Au regard de la performance catalytique supérieure de KOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, les phases actives de ce catalyseur ont été investiguées. Le diagramme DRX représenté sur la figure 27 montre que l'augmentation de la température de calcination de 400 à 800 °C a généré des pics de diffraction K<sub>1.55</sub>Fe<sub>11</sub>O<sub>17</sub> et K<sub>2</sub>Fe<sub>10</sub>O<sub>16</sub>. En considérant les catalyseurs obtenus des deux supports latéritiques, les plus hauts rendements en biodiesel ont été enregistrés à 74,78 % pour KOH/LKa<sub>1/2-400</sub>, alors que celui de KOH/LK<sub>O1/2-800</sub> a fourni 42,7 %. Ce constat permet de suggérer que les phases actives dans les catalyseurs à base de support latéritique tel que LKa génèrent ses phases les plus actives à plus basse température (400 °C) comparativement aux catalyseurs à base des constituants, plus spécifiquement celui du catalyseur KOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3(800)</sub>.



**Figure 27.** DRX des catalyseurs frais (a) K/Fe<sub>2</sub>O<sub>3(400)</sub> et (b) K/Fe<sub>2</sub>O<sub>3(800)</sub> (Symboles (•) K<sub>2</sub>Fe<sub>10</sub>O<sub>16</sub> ; (◊) K<sub>1.55</sub>Fe<sub>11</sub>O<sub>17</sub>)

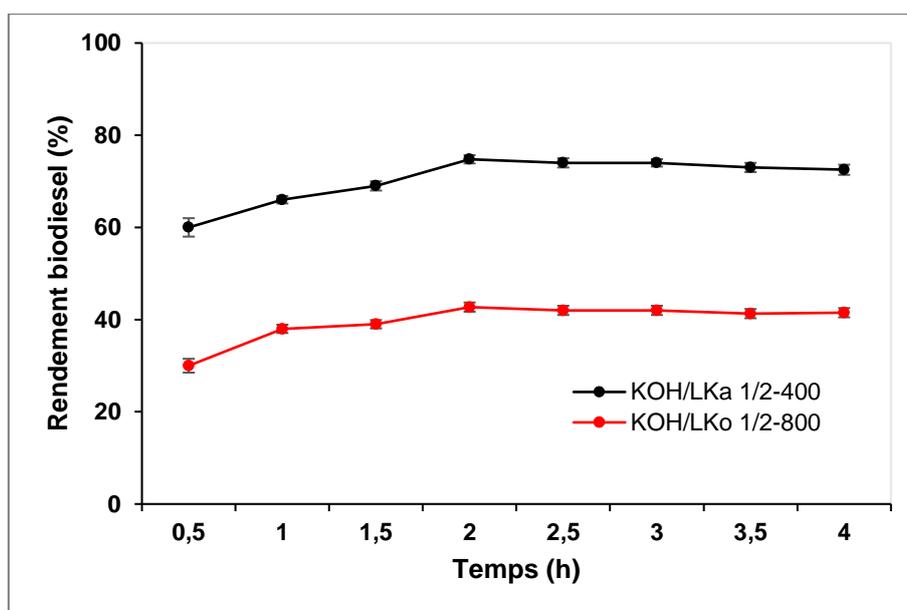
En comparant l'activité catalytique des systèmes d'oxydes mixtes des latérites avec les catalyseurs à base de constituants du support (Al, Fe et Si), il est clair que l'activité de KOH/LKa<sub>1/2-400</sub> a été beaucoup plus élevée que celle de leurs homologues à oxyde simple K/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et K/SiO<sub>2</sub>. Sur la base des données DRX précédemment observées, l'activité catalytique du catalyseur KOH/LKa<sub>1/2-400</sub> serait due une action additive des phases cristallines

$K_2SiO_3$ ,  $KFeO_2$  et  $K_2O$  présentes à la surface du matériau, comme indiqué par plusieurs auteurs (Soetaredjo et *al.*, 2011; Nayebzadeh et *al.*, 2019).

Des oxydes mixtes de type MgAl associés au césium ont été synthétisés par les méthodes de coprécipitation et sol-gel afin d'améliorer leurs propriétés catalytiques initiales. Les résultats obtenus ont révélé que la quantité de sites basiques totaux du catalyseur MgAlCe était deux fois supérieure à celle des catalyseurs MgAl et  $CeO_2$ . Cela a conduit à une activité catalytique plus élevée du catalyseur MgAlCe coprécipité, en raison de l'effet synergique des multiples phases cristallines (Melang et *al.*, 2017).

#### **4.2.3. Effet du temps de calcination**

L'effet du temps de calcination sur l'activité catalytique des catalyseurs  $KOH/LKa_{1/2-400}$  et  $KOH/LKo_{1/2-400}$  a été investigué (Figure 28). En effet, LKa et LKo imprégnés du KOH au ratio 1/2 ont été séchés puis calcinés à 400 °C pendant 1 à 4 h. L'activité des catalyseurs étudiés a augmenté lorsque le temps de calcination est passé de 1 h à 2 h en raison de la formation d'un plus grand nombre de sites basiques forts. En effet plus le temps de calcination augmente plus il y'a formation des sites actifs responsables de l'activité catalytique des catalyseurs  $KOH/LKa_{1/2-400}$  et  $KOH/LKo_{1/2-400}$  (Shah et *al.*, 2014). Pour un temps de calcination de 3 h, le rendement en ester reste constant pour les deux catalyseurs. L'augmentation supplémentaire du temps de calcination jusqu'à 4 h, conduit à une légère baisse de l'activité catalytique (de l'ordre de 1,5 % pour les deux catalyseurs). Le processus de traitement prolongé causerait le rétrécissement du catalyseur et donc la diminution de la surface du catalyseur(Shah et *al.*, 2014). En outre, pour les catalyseurs  $KOH/LKa_{1/2-400}$  et  $KOH/LKo_{1/2-400}$ , 2 h et 3 h semblent être les temps de calcination optimaux. D'un point de vue économique, le temps de calcination de 2 h a été sélectionné pour la suite de l'étude.



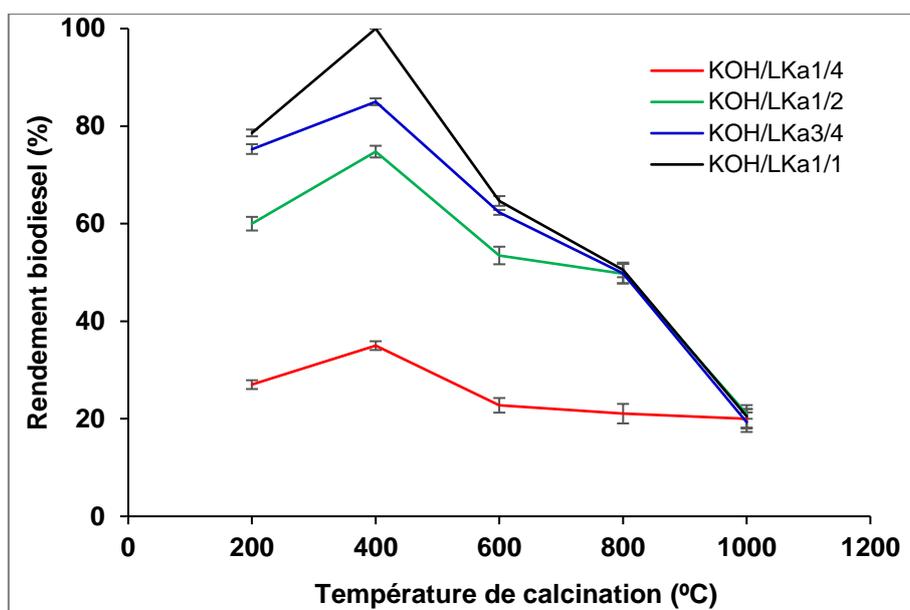
**Figure 28.** Variation du rendement en biodiesel des catalyseurs KOH/LKa<sub>1/2-400</sub> et KOH/LKo<sub>1/2-400</sub> en fonction du temps de calcination

**Conditions de réaction :** température de réaction de 70 °C, temps de réaction de 60 min, ratio molaire éthanol/huile de 9 :1, vitesse d'agitation de 300 rpm.

#### 4.2.4. Effet du rapport massique KOH/LKa en fonction de la température

Les catalyseurs ont été testés dans les mêmes conditions de réaction en vue de comparer l'influence du rapport KOH/LKa sur la réaction de transestérification (Figure 29). Lorsque le rapport massique KOH/LKa passe de 1/4 à 1/1, le rendement de conversion de l'huile de tournesol en ester éthylique augmente pour chaque palier de température de calcination sauf pour 1000 °C. La figure 29 montre également que l'activité catalytique des catalyseurs est fortement dépendante de la température de calcination du catalyseur. Le rendement augmente de 200 à 400 °C, où il atteint une valeur de conversion maximale de 99,80 % avec le catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub> et diminue de 400 à 1000 °C. Par exemple, à 400 °C, lorsque la quantité de KOH dans le catalyseur a été augmentée, le rendement de la réaction a augmenté en raison de l'augmentation de la quantité totale de sites basiques à la surface du catalyseur.

Un rendement en biodiesel de 98,5 % a été obtenu en utilisant du catalyseur KBr/coquille d'escargot et kaolin (rapport massique de 0,4/1), qui a été activé à 500 °C (Liu et al., 2016). Des silicates de métaux alcalins (LiOH/SiO<sub>2</sub>, NaOH/SiO<sub>2</sub> et KOH/SiO<sub>2</sub>) ont été préparés avec un rapport massique de 2/1 et calcinés à 500 °C pendant 3 h. Les catalyseurs ont pu transestérifier l'huile de cuisson en esters méthyliques dans la plage de 96,5 à 98,2 % (Nisar et al., 2017).



**Figure 29.** Variation du rendement en ester éthylique du catalyseur KOH/LKa en fonction de la température de calcination et du ratio massique d'imprégnation

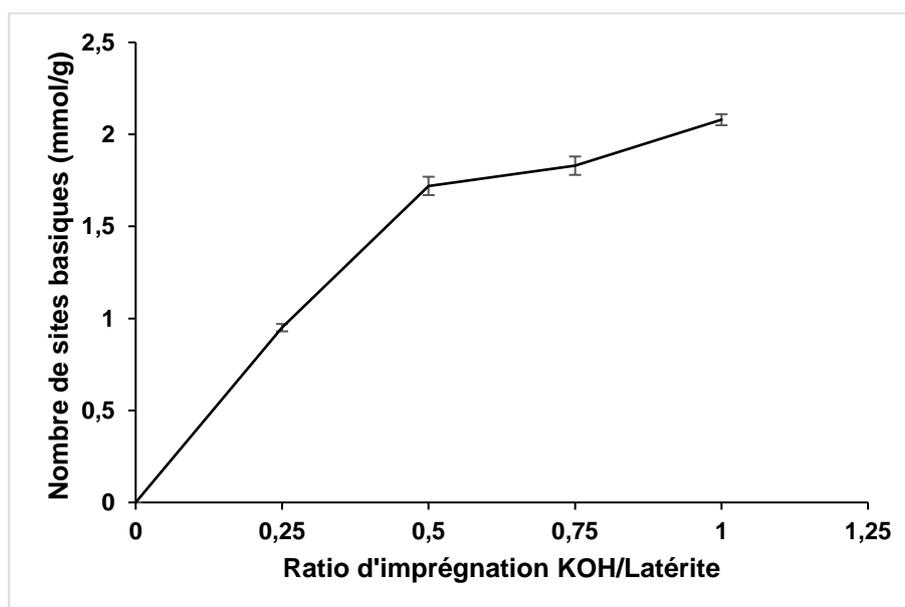
**Conditions de réaction :** température de réaction: 70 °C, temps de réaction: 60 min, ratio molaire éthanol/huile: 9 :1, vitesse d'agitation: 300 rpm.

Comme le montre la figure 30, la quantité totale de sites basiques est de 0,95 mmol/g pour le catalyseur KOH/LKa<sub>1/4-400</sub>, alors qu'elle atteint une valeur de 2,08 mmol/g pour le catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub>. L'analyse IR du catalyseur KOH/LKa<sub>1/2-400</sub> a montré une déviation des bandes principales comparativement aux bandes observées sur le catalyseur LKa<sub>400</sub>. Les bandes de vibration localisées vers 1300-1600 cm<sup>-1</sup> et 879 cm<sup>-1</sup> indiquent la présence de la liaison K–O–, où les ions K<sup>+</sup> ont remplacé les protons de groupement hydroxyles isolés à la surface des supports. Ces bandes sont plus intenses dans le catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub>. De plus, le diagramme de diffraction du KOH/LKa<sub>1/1-400</sub> a montré des pics de diffraction correspondants aux phases K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> et KFeO<sub>2</sub> avec une prédominance de la phase KFeO<sub>2</sub>, qui est probablement la phase la plus active à la surface du catalyseur.

Le catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-1000</sub> a présenté une faible activité catalytique (< 25 %) malgré l'augmentation de la concentration des éléments Si, Fe et K à la surface du catalyseur. La surchauffe des catalyseurs induit une désactivation résultante (i) de la perte de surface de support due à l'effondrement du support, et/ou (2) des transformations chimiques des phases catalytiques (Argyle and Bartholomew, 2015; Nisar *et al.*, 2017). Considérant les données IRTF et DRX, la surchauffe du catalyseur à une température de 1000 °C affecte fortement la nature des groupes fonctionnels. Le catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-1000</sub> a présenté une nouvelle phase cristalline K<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Si<sub>0,29</sub>O<sub>4,58</sub>, résultant de l'interaction entre K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> et KFeO<sub>2</sub>. De plus, la

structure morphologique du catalyseur montre le frittage du matériau avec de fines particules sur la surface du catalyseur en raison du traitement thermique (Figure 21). Ces phénomènes limitent l'accès des sites actifs basiques par les réactifs et par conséquent induit une diminution de l'activité catalytique. La baisse du rendement pourrait aussi être due aux métaux alcalins favorisant éventuellement la vitrification de la surface du catalyseur lors du chauffage à des températures élevées. Une telle surface devient considérablement inerte et faiblement active. En tant que catalyseur efficace, KOH/LKa<sub>1/1-400</sub> est une alternative pour la transestérification de l'huile de tournesol en biodiesel car il présente l'avantage que la plupart des catalyseurs d'oxydes mixtes qui sont calcinés à des températures  $\geq 600$  °C (Agarwal et *al.*, 2012; Nayebzadeh et *al.*, 2019). Sur la base des résultats obtenus précédemment, ce catalyseur sera adopté dans d'autres investigations.

De plus, une autre raison qui aurait motivé le choix du ratio massique 1/1 est la suivante. Lorsque la quantité de KOH imprégnée sur LKa est inférieure à la saturation (c'est-à-dire de 1/4 à 1/1), elle peut bien être dispersée à la surface du support. Il en résulte un enrichissement en surface des espèces potassiques qui a probablement réagit avec les oxydes de Fe et Si, pour générer les sites basiques actifs du catalyseur. Une augmentation de ratio massique, au-delà de 1/1, pourrait négativement affecter l'activité catalytique du catalyseur. Il a été rapporté que l'agglomération des phases actives ou le recouvrement des sites basiques par l'excès de KOH pouvait se produire à la surface du catalyseur, et donc conduire à un processus de catalyse homogène (Noiroj et *al.*, 2009).

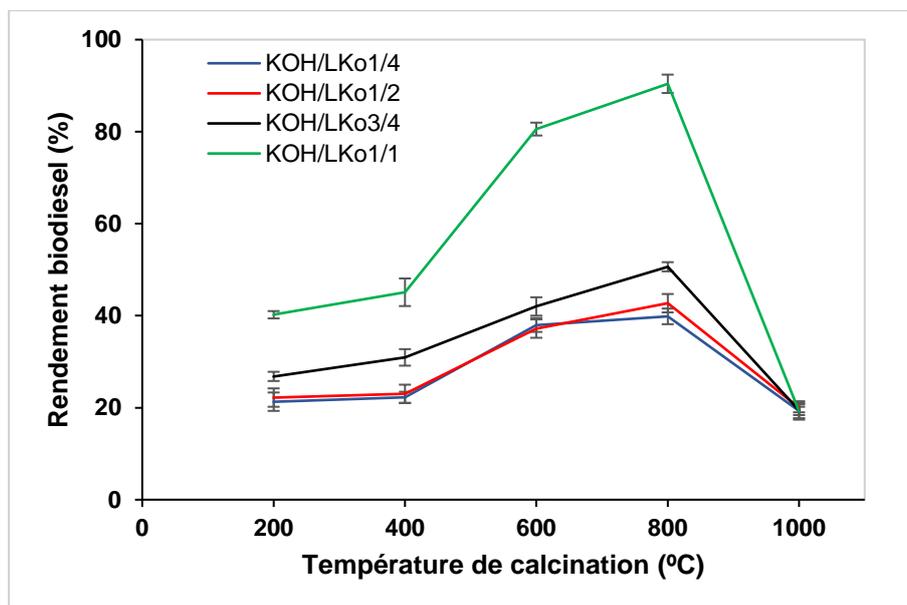


**Figure 30.** Variation du nombre de sites basiques du catalyseur KOH/LKa calciné à 400 °C, en fonction du ratio d'imprégnation.

#### 4.2.5. Effet du rapport massique KOH/LKo en fonction de la température

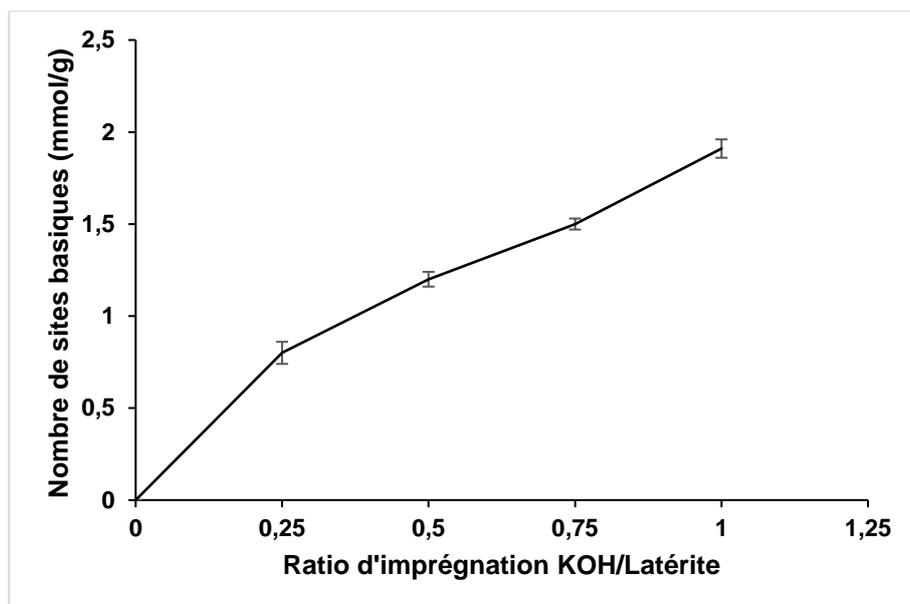
Il a été observé que l'augmentation de KOH fait croître l'activité catalytique du catalyseur KOH/LKo (Figure 31). Les catalyseurs KOH/LKo<sub>1/1</sub> donnent les meilleurs rendements de conversion quelle que soit la température de calcination considérée. Si le meilleur rendement est obtenu avec le catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub>, celui de KOH/LKo a été obtenu à une plus haute température de calcination (800 °C), c'est-à-dire avec KOH/LKo<sub>1/1-800</sub>.

A 800 °C (Figure 32), lorsque le ratio massique d'imprégnation a varié de 1/4 à 1/1 le nombre total de sites basiques a augmenté à une valeur de 0,93 mmol/g pour le catalyseur KOH/LKo<sub>1/4-800</sub> à une valeur de 1,50 mmol/g pour KOH/LKo<sub>3/4-800</sub>. Le taux de conversion en biodiesel a augmenté de 39 à 50,63 %. La densité optimale de sites basiques obtenue a atteint 1,91 mmol/g avec le catalyseur KOH/LKo<sub>1/1-800</sub>. La présence des bandes d'absorption IR proches de 670-685 cm<sup>-1</sup> et à 620 cm<sup>-1</sup> sont respectivement attribuables aux modes de vibration des systèmes Si-O-K et Fe-O-K, qui confirment la formation du silicate de potassium (K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) et de la ferrite de potassium (KFeO<sub>2</sub>). De plus, la courbe DRX du catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub> a confirmé la présence des phases cristallines K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> et KFeO<sub>2</sub> avec une prédominance du KFeO<sub>2</sub>, qui serait probablement la phase la plus active à la surface du catalyseur.



**Figure 31.** Rendement en ester éthylique du catalyseur KOH/LKo en fonction de la température de calcination et du ratio massique d'imprégnation

**Conditions de réaction :** masse de catalyseur par rapport à l'huile= 0,25g ; masse huile de tournesol= 5g ; volume d'alcool= 3,1 ml ; durée de réaction=1h ; température de réaction : 70°C ; Vitesse d'agitation 300 rpm,



**Figure 32.** Variation du nombre de sites basiques du catalyseur KOH/LKo calciné à 800 °C, en fonction du ratio d'imprégnation

#### 4.3. Comparaison des catalyseurs hétérogènes basiques

Les performances du catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub> en fonction des conditions de préparation ont été comparées à celles d'autres catalyseurs précédemment étudiés dans la littérature (Tableau 13). L'étude révèle que le temps et la température de préparation optimales du catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub> sont excellent par rapport à d'autres catalyseurs. En seulement 2 heures pour une température de calcination de 400°C, un rendement de 99,80% est atteint. Ce rendement est très élevé par rapport au catalyseur KI/Coquille d'huitre, avec lequel une conversion de 85% est obtenue pour une température de préparation de 1000°C pendant 4h. Le catalyseur KOH/Bentonite bien qu'étant préparé à la même température que KOH/LKa<sub>1/1-400</sub>, a un temps de calcination beaucoup plus long (5h). La préparation du catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub> qui fait l'objet de cette étude est donc beaucoup moins énergivore que plusieurs catalyseurs hétérogènes basiques précédemment étudiés.

**Tableau 13.** Comparaison du catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub> avec des catalyseurs basiques naturelle

Catalyseur	Conditions de préparation du catalyseur	Type d'huile	Rendement (%)	Références
KOH/Silice de balle de riz	500°C, 3h	Huile usagée	98	(Hindryawati et al., 2014)
KOH/Bentonite	400°C, 5h	Palme	90,70	(Soetaredjo et al., 2011)
KBr/Coquille d'escargot /kaolin	800°C, 3, 5h	Soja	98,5	(Liu et al., 2016)
KI/Coquille d'huitre	1000°C, 4h	Soja	85	(Jairam et al., 2012)
CaO/Argile	800°C, 2h	Huile usagée	97,16	(Mohadesi et al., 2022)
KOH/LKa <sub>1/1-400</sub>	400°C, 2h	Tournesol	99,8	Présente étude

## Conclusion

L'influence de trois paramètres de préparation des catalyseurs KOH/LKa et KOH/LKo sur le rendement de la réaction de transestérification a été investiguée. Il s'agit de : la température de calcination, le temps de calcination et le ratio d'imprégnation de l'agent activant. Il ressort de l'analyse des résultats que la performance catalytique du catalyseur KOH/LKa est supérieure à celle de KOH/LKo, quelle que soit la température de calcination et le ratio d'imprégnation. Les deux catalyseurs ont exhibé leur plus haute performance catalytique à 400 °C pour KOH/LKa<sub>1/1</sub> et 800 °C pour celui de KOH/LKo<sub>1/1</sub>. Les rendements en biodiesel ont respectivement atteint 99,80 % et 90,4 % sous les conditions optimales de préparation des catalyseurs. Ces résultats ont révélé que l'activité catalytique des catalyseurs est tributaire non seulement de la température de calcination mais aussi du ratio massique d'imprégnation. De plus, il a été mis en évidence une corrélation entre le nombre de sites basiques des catalyseurs et leurs propriétés catalytiques. Les phases cristallines actives identifiées dans le catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub> sont principalement la ferrite de potassium (KFeO<sub>2</sub>) et le silicate de potassium (K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>), avec prédominance de la phase cristalline KFeO<sub>2</sub>. En revanche, le catalyseur KOH/LKo<sub>1/1-800</sub> a présenté en plus des deux phases précédentes, la phase K<sub>2</sub>O. Les résultats ont également montré que le dopage KOH augmente l'activité du catalyseur, que le support soit un oxyde mixte (latérite) ou un oxyde simple (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SiO<sub>2</sub>). En conclusion, l'activité catalytique du catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub> est due à l'action couplée des phases cristallines K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, KFeO<sub>2</sub> et K<sub>2</sub>O présentes à la surface du matériau. KOH/LKa<sub>1/1-400</sub> est une alternative prometteuse pour la transestérification de l'huile de tournesol en biodiesel car il présente

l'avantage d'être calciné à basse température (400 °C) alors que la plupart des catalyseurs d'oxydes mixtes sont calcinés à des températures  $\geq 600$  °C.

A la suite de l'identification du meilleur catalyseur, il peut être soumis à évaluation pour identifier les meilleures conditions de réaction de transestérification de l'huile de tournesol. Cela passe par l'évaluation de plusieurs effets sur l'activité catalytique du catalyseur KOH/LK<sub>a1/1-400</sub>, et également de son potentiel de réutilisation et la compréhension de son mécanisme de désactivation.

**CHAPITRE 5. OPTIMISATION DE LA RÉACTION DE TRANSESTÉRIFICATION,  
ÉTUDE DE LA STABILITÉ DU CATALYSEUR KOH/LK<sub>a</sub>**

## **CHAPITRE 5. OPTIMISATION DE LA RÉACTION DE TRANSESTÉRIFICATION, ÉTUDE DE LA STABILITÉ DU CATALYSEUR KOH/LKa**

### **Introduction**

Dans ce chapitre, seront rapportés les résultats relatifs à l'objectif d'optimiser la réaction de transestérification de l'huile de tournesol et le potentiel de réutilisation du catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub>. Dans un premier temps, les paramètres expérimentaux clés de la réaction ont été investigués. Il s'agit du ratio éthanol : huile, de la masse du catalyseur, du temps de réaction et de la température de réaction. Ensuite, la sensibilité du catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub> à l'air, à l'eau puis à l'acidité a été étudiée dans les conditions optimales de réaction. En effet, la sensibilité à l'acidité du catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub> a été étudiée en utilisant des huiles végétales de plusieurs sources botaniques, dont les teneurs en acidité sont différentes.

Dans l'optique d'étudier le potentiel de réutilisation, le catalyseur a été réutilisé sur plusieurs cycles de réaction en variant le temps de réaction et la quantité de catalyseur par cycle de réaction. Enfin des essais de régénération par lavage au solvant (hexane et éthanol) et par recalcination ont été investigués. Le biodiesel obtenu a été caractérisé et les valeurs des paramètres obtenus ont été comparées à celles de la réglementation en vigueur en matière de qualité du produit.

### **5.1. Optimisation des paramètres de réaction de transestérification de l'huile de tournesol**

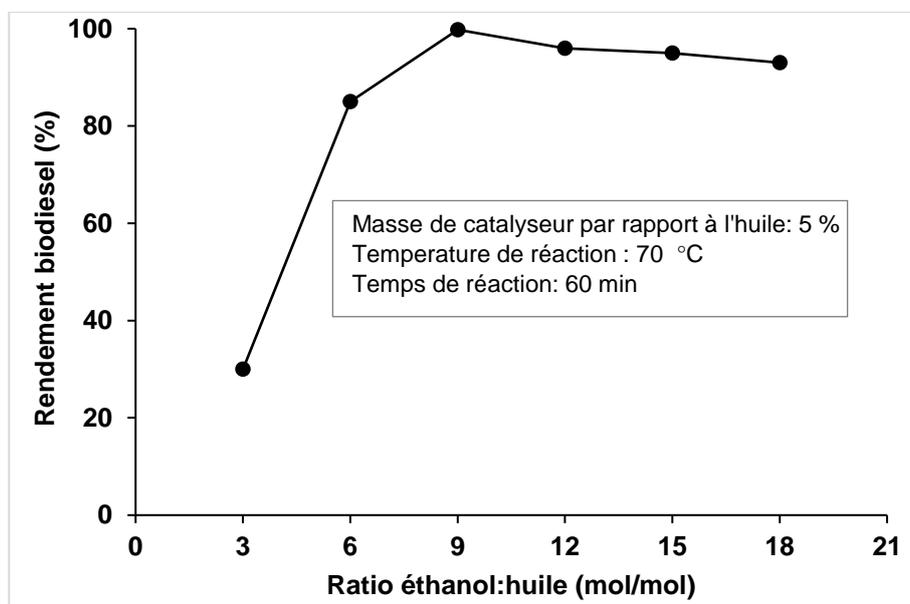
Selon de nombreuses études portant sur l'influence des paramètres de réaction sur l'éthanololyse, les principales variables indépendantes qui affectent la production d'esters éthyliques sont : le rapport molaire éthanol/huile végétale, la température de réaction, la quantité de catalyseur par rapport à celle de l'huile végétale, le temps de réaction et la pureté des réactifs (teneur en acides gras libres et en eau). Ces variables ont un effet important sur le rendement et la pureté du biodiesel. Par ailleurs, d'autres variables telles que la vitesse d'agitation du milieu réactionnel sont de moindre importance, surtout dans le cas de la production d'esters éthyliques. Ainsi, tout au long des expérimentations, l'agitation du milieu réactionnel a été fixé à 300 rpm.

#### **5.1.1. Influence du ratio éthanol : huile sur le rendement de conversion**

Selon l'équation bilan de la réaction de transestérification des triglycérides, la stœchiométrie du ratio molaire de l'éthanol : huile végétale est de 3 : 1. Cependant, l'éthanol est généralement introduit en excès dans le milieu réactionnel afin d'optimiser le rendement de transestérification

et réduire les temps de réaction. En effet, une quantité suffisante d'éthanol, dépendante de la nature du catalyseur, est nécessaire pour rompre les liaisons glycérol-acide gras. Mais, le ratio molaire de l'éthanol : huile ne doit pas dépasser 30 :1, car, au-delà, le processus de purification de l'ester éthylique devient plus difficile et plus coûteux.

Le catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub> préparé, a été utilisé dans un processus d'optimisation pour la production de biodiesel à partir de l'huile de tournesol. L'impact du rapport molaire éthanol : huile de tournesol sur le rendement en biodiesel a été réalisé entre 3 :1 et 18 :1 et les conditions de réaction sont les suivantes : 5 g d'huile de tournesol ; 5 % de catalyseur (vs masse de l'huile) ; 70 °C de température de réaction ; 60 min de réaction ; 300 rpm de vitesse d'agitation. Les rendements de conversion de l'huile de tournesol obtenus sont représentés sur la figure 33. Il ressort de cette étude que lorsque le ratio éthanol : huile augmente de 3 :1 à 9 :1, le rendement de conversion en ester éthylique augmente significativement de 30 % à 99,8 %. Cependant, au-dessus du ratio 9 :1, l'effet décroissant du rendement de conversion en ester éthylique est observé et atteint 93 % au ratio 18 :1. D'après les données de la littérature, le rapport molaire éthanol/huile végétale est l'un des facteurs qui a le plus d'effet sur le rendement en ester éthylique. Le rendement optimal est généralement obtenu pour des valeurs de rapport molaire variant entre 6 :1 à 9 :1. Cette diminution après le ratio 9 :1 pourrait s'expliquer par l'effet de dilution du catalyseur dans le milieu réactionnel (Liu et *al.*, 2016; Nisar et *al.*, 2017).



**Figure 33.** Influence du ratio éthanol : huile sur le rendement de conversion

En effet, l'augmentation du volume de l'éthanol baisse la concentration volumique des sites actifs dans le milieu réactionnel. Cette baisse va aussi induire une influence sur la cinétique réaction de transestérification, d'où la chute de l'activité catalytique. A la suite de cette expérimentation, la poursuite de l'étude d'optimisation des paramètres de réaction a été conduite avec le ratio éthanol : huile de tournesol 9 :1.

### 5.1.2. Influence de la masse du catalyseur sur le rendement de conversion

La figure 34 présente l'influence de la masse de catalyseur sur le rendement de conversion en ester éthylique. La masse du catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub> utilisée pour la réaction de transestérification a été variée de 1 à 7% par rapport à la masse de l'huile de tournesol et la teneur en ester éthylique a été évaluée. Les expériences ont été conduites selon les conditions de réaction suivantes : une température de réaction de 70 °C, le temps de réaction de 60 min, un ratio molaire éthanol/huile de 9 :1 et une vitesse d'agitation de 300 rpm. La figure montre que le rendement en ester éthylique augmente avec l'augmentation de la quantité du catalyseur dans le milieu réactionnel. Un rendement de 62 % d'esters éthyliques a été observé avec 1 % de catalyseur (vs huile), suivi d'une augmentation linéaire jusqu'à 99,8 % avec 5 % de catalyseur dans le milieu réactionnel. Cette augmentation des esters éthyliques pourrait s'expliquer par le fait qu'il y a une augmentation du nombre total de sites actifs responsables de la conversion des triglycérides en ester d'éthyle. Au-delà d'une masse de catalyseur de 5 %, le rendement de conversion des triglycérides se stabilise à partir de la valeur de 7 %.

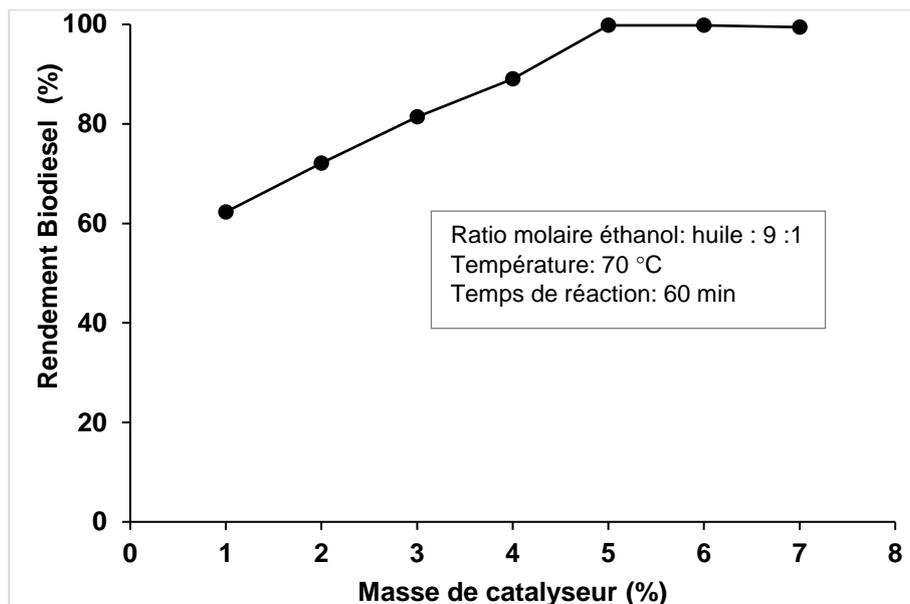
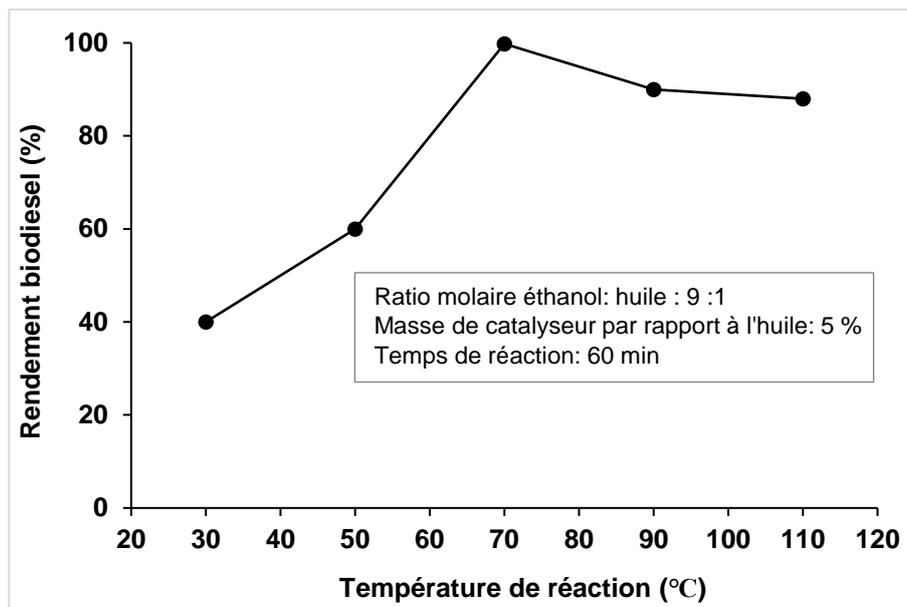


Figure 34. Influence de la masse des catalyseurs sur le rendement de conversion

Dall'Oglio et *al.*, (2014) ont étudié la conversion de l'huile de tournesol en biodiesel à l'aide du catalyseur KOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ont obtenu une masse optimale de catalyseur de 10 % par rapport à la masse de l'huile. Cette teneur est le double de celle obtenue avec le catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub>, suggérant que le support catalytique à base de latérite est plus efficace du point de vue de la masse du catalyseur, que l'alumine qui est l'un de ses principaux éléments constitutifs. Aussi, puisqu'un optimum de conversion est observé à partir de 5 % de masse de catalyseur par rapport à l'huile, cette valeur sera maintenue comme limite supérieure pour une réaction satisfaisante de transestérification et sera retenue pour la suite de l'étude.

### **5.1.3. Influence de la température de réaction sur le rendement de conversion**

L'influence de la température de réaction sur le rendement de conversion de l'huile de tournesol en ester éthylique a été étudiée pour le catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub> (Figure 35). La réaction de transestérification a été effectuée en variant la température de réaction de 30 à 110°C avec un pas de 20°C. Pour cette série d'expériences les conditions de réaction suivantes sont fixées : une masse de catalyseur par rapport à l'huile de 5 %, un ratio molaire éthanol/huile de 9 :1 et une vitesse d'agitation de 300 rpm. Les rendements de conversion en ester éthylique obtenus ont été de 40 %, 60 %, 99,80 %, 90 % et 88 % pour les températures de réaction de 30 °C, 50 °C, 70 °C, 90 °C et 110 °C, respectivement. Une augmentation significative du rendement a été observée avec l'augmentation de la température de réaction jusqu'à 70°C. L'augmentation du rendement avec la température pourrait s'expliquer par la facilitation de l'hydrolyse des triglycérides et l'amélioration de la miscibilité des phases liquides éthanol / huile (Gardy et *al.*, 2019). Cependant, au-delà de 70 °C, il est observé une diminution des rendements en conversion des triglycérides en ester éthylique. Selon Nouredini and Zhu, (1997) la conversion globale des triglycérides atteint une valeur asymptotique autour de la température d'ébullition de l'alcool, qui est dans notre cas de 78,37 °C. Yang et *al.*, (2018) ont rapporté que, si l'on dispose d'un temps suffisant, c'est-à-dire 24 h environ, la transestérification peut se dérouler de manière satisfaisante à des températures ambiantes (28°C) avec des catalyseurs basiques.

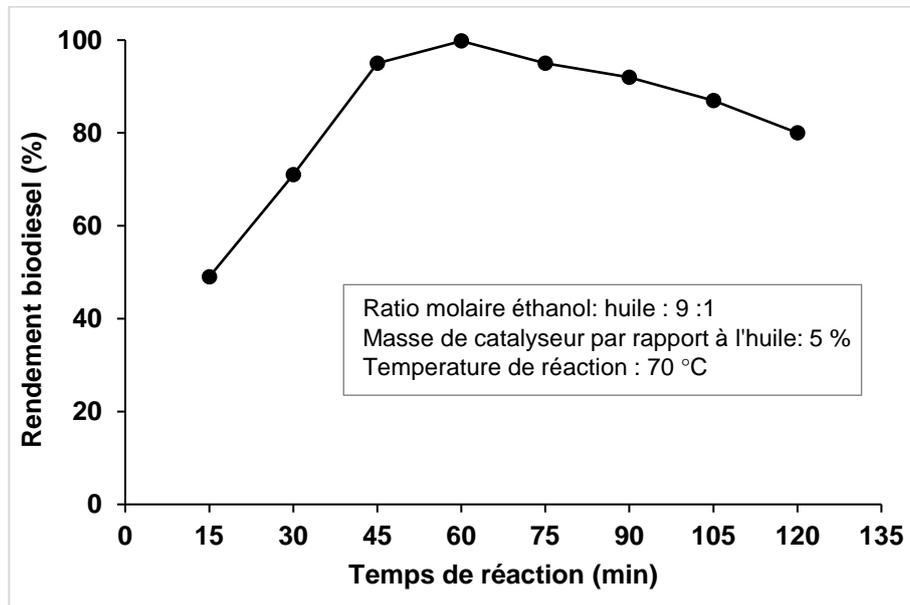


**Figure 35.** Influence de la température de réaction sur le rendement de conversion

#### 5.1.4. Influence du temps de réaction sur le rendement de conversion

L'effet du temps de réaction a été étudié en utilisant la température de réaction optimale de 70 °C, la masse de catalyseur par rapport à l'huile soit 5 %, le rapport molaire éthanol/huile de 9 :1 et vitesse d'agitation de 300 rpm. La figure 36 présente les résultats des rendements en EEAG obtenus entre 15 et 120 min de temps de réaction. Les résultats ont montré que le rendement en biodiesel augmente de manière linéaire de 20 à 60 min, atteignant la valeur maximale de 99,80 %. Au-delà de 60 min de réaction, une diminution du rendement de conversion en ester éthylique est observée. Cette baisse de rendement est probablement due à la réaction inverse de transestérification, appelée hydrolyse des esters éthyliques. Cette dernière réaction intervient lorsque la réaction de transestérification a atteint son équilibre chimique. A l'équilibre, les esters éthyliques formés ont tendance à s'hydrolyser en présence de catalyseurs basiques qui conduit à la baisse de rendement de réaction. Cette réaction est favorisée par la température élevée et le prolongement du temps de réaction, au-delà du temps équilibre chimique. En conclusion, un temps plus long maintenu à la température de réaction de 70°C diminue le rendement de la production du biodiesel. Par conséquent, il est souhaitable de séparer immédiatement le biodiesel produit du mélange réactionnel lorsque le temps de réaction requis de 60 min est atteint. Abba et *al.*, (2017) ont étudié l'effet du temps de réaction sur le rendement de transestérification de l'huile de neem en utilisant le KOH comme catalyseur. Dans cette étude, le biodiesel a été produit et l'effet du temps de réaction (de 20, à et 90 minutes) sur le rendement a été étudiée. Le rendement du biodiesel de neem a varié de 88% à 96% avec une

moyenne de 93,2%. Cette étude tout comme la nôtre confirme que le temps de réaction affecte l'efficacité du processus de transestérification des huiles.



**Figure 36.** Influence du temps de réaction sur le rendement de conversion

### 5.1.5. Caractéristiques du biodiesel

Comme tout combustible, liquide, le biodiesel est généralement caractérisé par les propriétés de combustible. Ces propriétés carburantes du biodiesel dépendent de la qualité des réactifs utilisés (alcool et triglycérides) et donc aussi de la nature et de la teneur en contaminants. Toutefois, les esters éthyliques doivent atteindre une pureté minimale et satisfaire aux normes internationales afin de pouvoir être classés comme « biodiesel ». Le tableau 14 présente les propriétés physico-chimiques du biodiesel obtenu avec le catalyseur KOH/LK<sub>a1/1-400</sub>. Les conditions optimales d'obtention du biodiesel sont suivantes : 5% de masse de catalyseur par rapport à l'huile, un ratio molaire éthanol/huile de 9 :1, une durée réactionnelle de 1 h, une température de calcination de 70°C et une vitesse d'agitation de 300 rpm. De ce tableau, il ressort d'abord que le biodiesel obtenu a une teneur en ester éthylique de 99,80 % ; cette valeur est bien au-dessus de la valeur minimale admissible par les réglementations en vigueur (96,5 %).

Le mélange d'esters éthyliques préparé, a un point éclair plus élevé que celui du carburant diesel, ce qui est plus sécurisant pour le transport, le stockage et l'utilisation (Murugesan et *al.*, 2009). Ce point d'éclair peut toutefois être abaissé en augmentant la teneur en éthanol (Boog et *al.*, 2011).

La viscosité du carburant est une propriété très importante car elle a un impact sur l'efficacité de l'injection et de la combustion. Des valeurs élevées de viscosité peuvent induire une mauvaise atomisation du carburant, une combustion incomplète et des dépôts de carbone sur les injecteurs. La viscosité cinématique du mélange d'esters éthyliques, de 2 à 6 mm<sup>2</sup>/s, est du même ordre de grandeur que celle du carburant diesel. Elle est légèrement supérieure à celle des esters méthyliques en raison de leur poids moléculaire plus important (Encinar et *al.*, 2007). Le biodiesel obtenu a une viscosité cinématique de 5 mm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>, ce qui est en accord avec les normes européennes et américaines. La masse volumique de 875 kg m<sup>-3</sup> obtenue respecte également les limites recommandées par les normes ASTM D6751 et EN14214.

Plus l'indice de cétane est élevé, meilleures sont les propriétés d'allumage (Ramos et *al.*, 2009). Les esters éthyliques produits ont un indice de cétane de 52, ce qui est en accord avec la réglementation. Ces résultats démontrent que les caractéristiques du biodiesel obtenu sont acceptables et par conséquent, il pourrait être une alternative pour substituer le diesel conventionnel.

**Tableau 14.** Propriétés physico-chimiques du biodiesel

Propriétés	Limites		Biodiesel Synthétisé
	ASTM D6751	EN14214	
Point éclair (°C)	93 min.	101 min.	110
Viscosité cinématique (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	1,9-6,0	3,5-5,0	5
Masse volumique à 15 °C (kg m <sup>-3</sup> )	-	860-900	875
Teneur en biodiesel (%)	-	96,5 min.	99,8
Indice de cétane	47 min.	51 min.	52

## 5.2. Sensibilité du catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub> à l'eau, l'air et acidité

### 5.2.1. Influence de la teneur en eau dans l'alcool sur le rendement d'EEAG

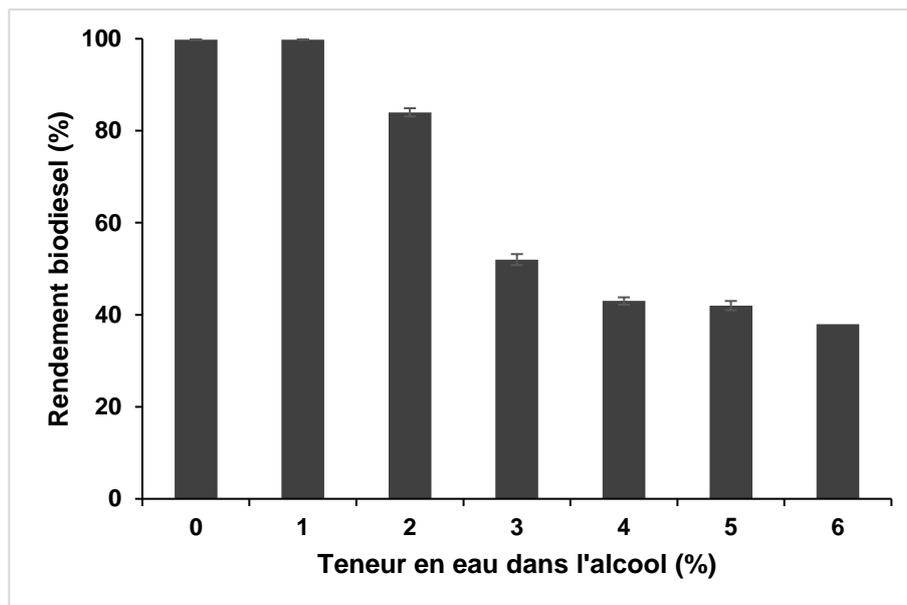
La figure 37 présente l'influence de la teneur en eau dans l'alcool sur le rendement de conversion. La teneur d'eau a été variée de 1 à 6 v% et le rendement de conversion en EEAG de l'huile par le catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub> a été déterminé. Il ressort de cette étude que pour une teneur d'eau de 1 %, le rendement de conversion en ester éthylique reste constant. Cependant, ces résultats révèlent une baisse significative du rendement de conversion (84 %) en présence de 2 % d'eau et jusqu'à 5 %, ou le rendement de conversion est de 43 %. Plusieurs raisons citées par certains auteurs sont à l'origine de la baisse du rendement de conversion de

l'huile végétale. Un problème courant rencontré lors de l'utilisation de catalyseurs à base d'oxydes métalliques en présence d'eau est la conversion de ces matériaux en hydroxydes ou oxyhydroxydes, avec des modifications structurales, morphologiques et texturales concomitantes. Lors de ces transformations, les particules d'oxydes métalliques peuvent s'agglomérer, provoquant ainsi une diminution importante de la surface des catalyseurs, ce qui entraînerait leur désactivation.

Une autre raison évoquée est la miscibilité du système ternaire huile végétale + éthanol + H<sub>2</sub>O. La solubilité de l'éthanol aqueux dans l'huile végétale peut grandement influencer la vitesse de réaction lors de la production du biodiesel. En effet, il a été rapporté que la miscibilité du système ternaire TG + éthanol + eau se produit d'une part à forte teneur en TG (> 75 % en masse) associée à une faible quantité d'eau (< 0,5 % en masse), et d'autre part à haute teneur en éthanol (> 90 % en masse) (Lima et *al.*, 2016). Dans cette étude, des rendements élevés en esters éthyliques ont été obtenus jusqu'à une teneur en eau de 1 % en volume, ce qui correspond à 0,45 % en masse des réactifs totaux. Cette teneur est inférieure à la valeur limite précédemment rapportée. Mais, au-dessus de la valeur limite, c'est-à-dire à 2 %v d'eau dans l'éthanol, la miscibilité du système ternaire est réduite, limitant ainsi le contact entre les réactifs de la réaction. Cela a pour conséquence conduit à une perte de rendement de conversion de l'huile végétale en biodiesel.

Le catalyseur KOH/LK<sub>a1/1-400</sub> s'est avéré plus efficace que certains catalyseurs rapportés dans la littérature (Sharma et *al.*, 2008). Kusdiana et Saka (2004), ont étudié l'effet de l'eau sur l'activité catalytique d'un catalyseur basique et ont relevé qu'une teneur en eau de 1 % entraînait une baisse du rendement de conversion en ester de 5 % (Kusdiana et Saka, 2004). Les rendements de conversion obtenus à l'aide de catalyseurs à base de charbon actif sont similaires à ceux rapportés dans cette étude. En effet, Dejean, (2017) a obtenu un rendement de conversion supérieur à 98 % en présence de 1 % d'eau dans l'éthanol.

Ces résultats montrent clairement que l'éthanol à 99 % de pureté pourrait être utilisé sans crainte d'influencer négativement la conversion de l'huile en biodiesel, en présence du catalyseur KOH/LK<sub>a1/1-400</sub>.



**Figure 37.** Influence de la teneur en eau dans l'alcool sur le rendement de conversion

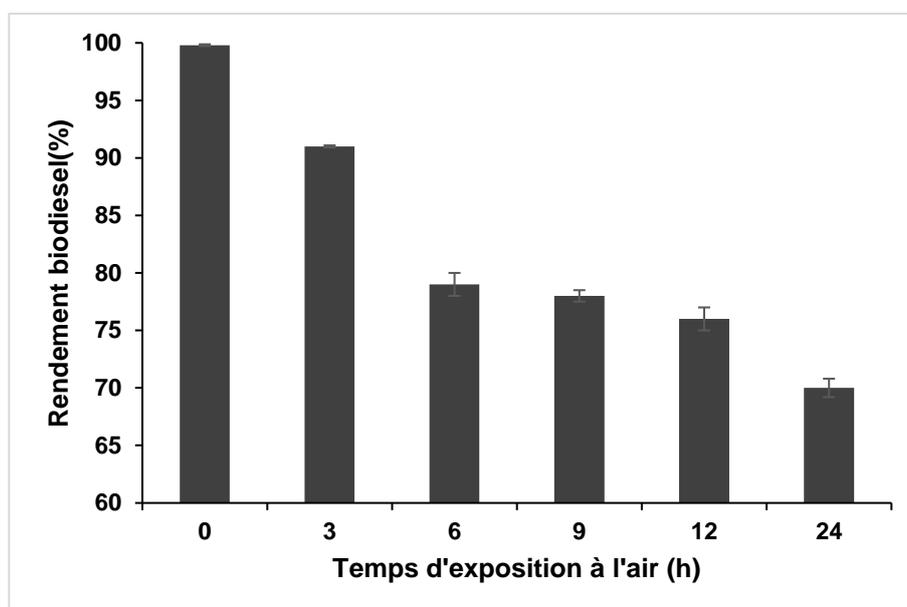
### 5.2.2. Influence du temps d'exposition à l'air sur rendement d'EEAG

L'activité catalytique du catalyseur KOH/LK<sub>a1/1-400</sub>, préalablement exposé à l'air, a été étudiée faisant varier le temps d'exposition. Cette étude a été conduite en étalant 1 g de catalyseur dans une boîte de Pétri en polystyrène (L x l 55 mm x 16 mm) à 25-30 % d'humidité relative et à une température ambiante de 28-32 °C. Le catalyseur exposé a été utilisé dans les conditions optimales de réaction. La figure 38 présente le rendement en ester éthylique obtenu en fonction du temps d'exposition du catalyseur KOH/LK<sub>a1/1-400</sub> à l'air libre.

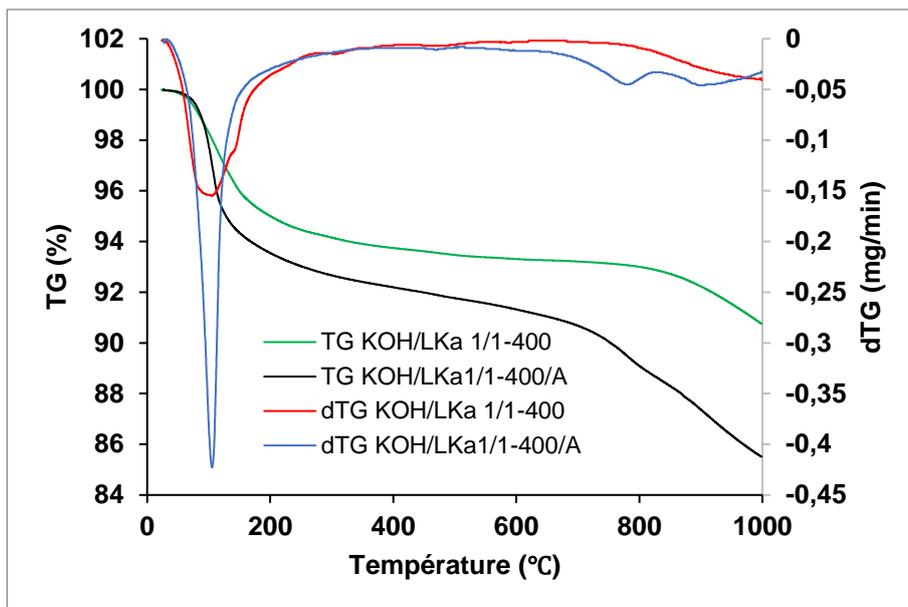
Le graphique montre que l'activité catalytique diminue d'environ 8 % à 3 heures d'exposition à l'air. Le rendement en esters éthyliques a chuté de manière significative, soit 20 % après 6 heures d'exposition, indiquant une désactivation du catalyseur. Cette observation limite l'application pratique du catalyseur en raison de son besoin de conservation à une atmosphère inerte pendant la manipulation, le stockage et l'utilisation.

La diminution du rendement pourrait se justifier par l'empoisonnement des sites actifs du catalyseur. Les courbes dTG et TG du catalyseur KOH/LK<sub>a1/1400/A</sub> (après 12 heures d'exposition à l'air) ont montré des pics de décomposition, en particulier dans la plage de température de 50 à 200 °C et de 600 à 800 °C (Figure 39). L'analyse de la DRX du KOH/LK<sub>a1/1-400/A</sub> (Figure 40) a révélé la présence de l'hydrogénocarbonate et du carbonate de potassium. Ce résultat indique qu'il y a eu réaction de contaminants de l'air avec les phases actives à la surface du catalyseur pour produire de nouvelles phases moins réactives ou inactives. Les contaminants les plus courants des catalyseurs hétérogènes d'oxydes métalliques comprennent l'humidité (H<sub>2</sub>O) et le

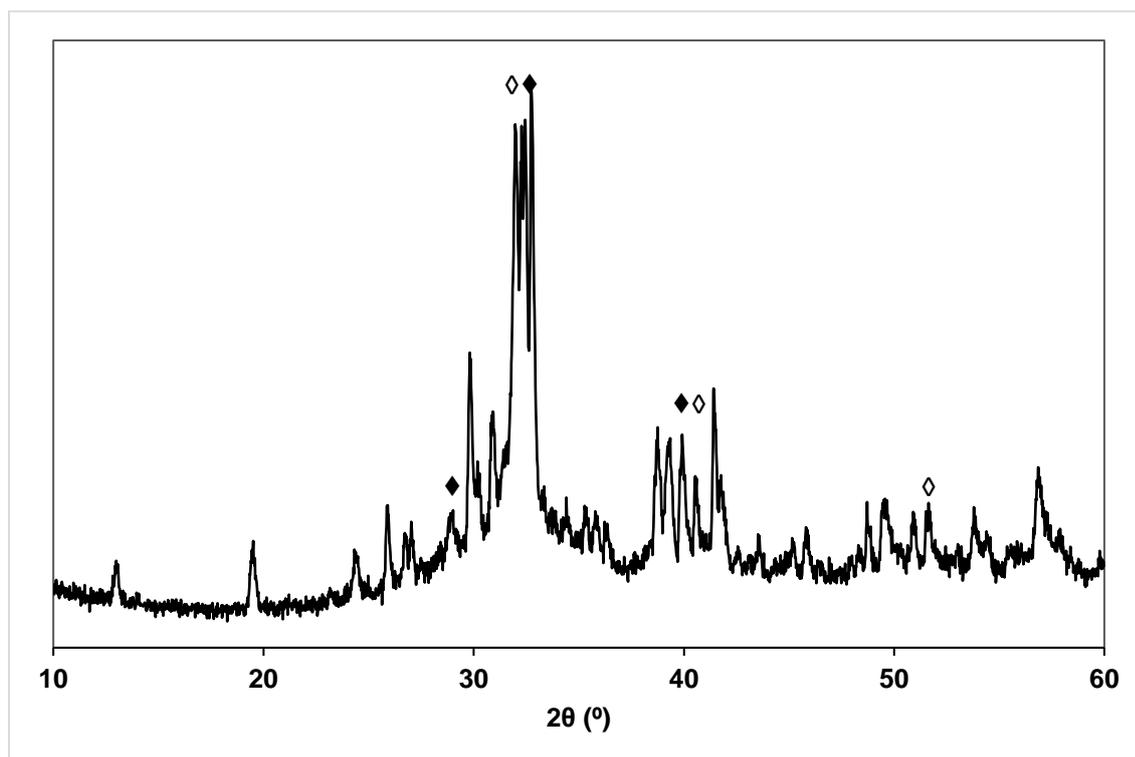
dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), qui peuvent réagir avec  $\text{KFeO}_2$  et  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  pour produire respectivement des espèces hydroxylées et carbonatées telles que  $\text{KOH}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  et  $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  (Ortiz et al., 2011 ; Gálvez et al., 2014). Une perte de masse totale d'environ 5 % a été enregistrée pour  $\text{KOH/LKa}_{1/1-400/\text{A}}$  par rapport au catalyseur  $\text{KOH/LKa}_{1/1-400}$  frais. L'empoisonnement de surface par l'adsorption de contaminants sur les sites actifs est le principal facteur responsable de la perte d'activité catalytique. Plusieurs auteurs ont démontré que l'exposition à l'air pendant 24 heures fait diminuer la force basique des catalyseurs basiques ce qui implique une diminution de l'activité catalytique du catalyseur (Wang et al., 2011 ; Chen et al., 2013). Wang et al., 2011 ont exposé à l'air deux catalyseurs ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  et  $\text{CaO}$ ). Ces auteurs ont montré que l'exposition à l'air du catalyseur  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  après 24h, perd son rendement en ester éthylique de 2 % tandis que le catalyseur  $\text{CaO}$  dans les mêmes conditions, perdait la totalité de son activité catalytique (Wang et al., 2011).



**Figure 38.** Influence du temps d'exposition à l'air sur le rendement de conversion



**Figure 39.** ATG des catalyseurs KOH/LKa<sub>1/1-400/A</sub> et KOH/LKa<sub>1/1-400</sub>



**Figure 40.** Spectre DRX du catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400/A</sub> (Symbole, : ◆ K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ; ◇ HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)

### 5.2.3. Influence de la source d'huile végétale sur le rendement d'EEAG

Les huiles végétales sont des mélanges de triglycérides en majorité, avec la présence d'acides gras libres selon l'espèce végétale. Ces acides diffèrent par le nombre de carbone qui composent leur chaîne et par le nombre d'insaturation. Chaque type d'huile végétale renferme ces acides

gras libres en proportions différentes dépendant de la qualité des graines et des conditions d'extraction. La présence des acides gras libres dans la réaction de transestérification catalysée par un catalyseur basique est généralement connue pour inhiber la réaction en favorisant la réaction de saponification.

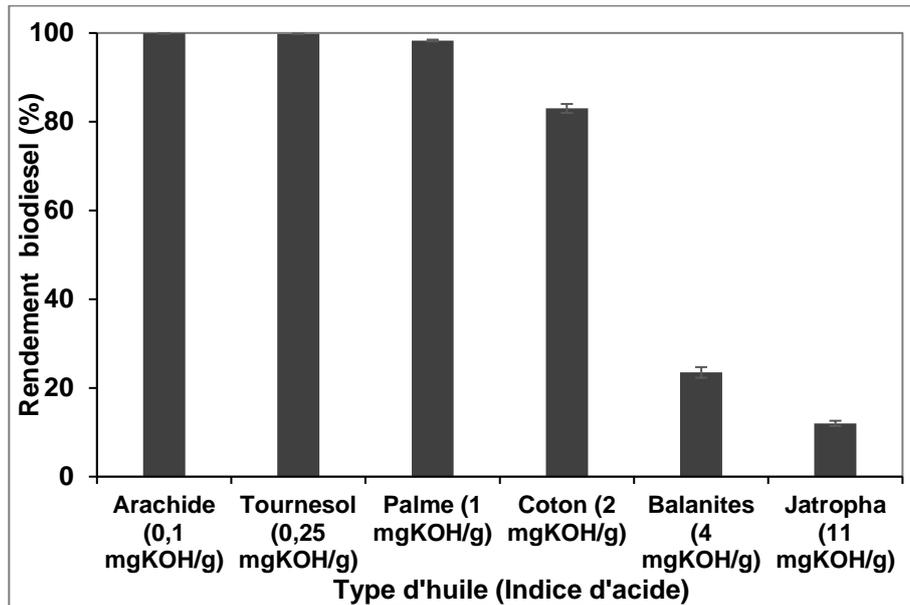
Dans cette étude, l'effet de divers types d'huiles végétales a été considéré, afin de déterminer la possibilité de transestérifier des huiles contenant des proportions différentes d'acide gras libres. La figure 41 présente le rendement en ester éthylique du catalyseur KOH/LK<sub>a1/1-400</sub> en fonction de la source et de l'acidité des huiles utilisées. Six (06) différentes huiles d'acidité différentes ont été testées. Il s'agit de l'huile d'arachide (0,1 mg KOH.g<sup>-1</sup>), de tournesol (0,25 mg KOH.g<sup>-1</sup>), de palme (1 mg KOH.g<sup>-1</sup>), de coton (2 mg KOH.g<sup>-1</sup>), de balanites (4 mg KOH.g<sup>-1</sup>), et de jatropha (11 mg KOH.g<sup>-1</sup>).

Il a été constaté que le rendement en biodiesel diminue avec l'augmentation de la teneur des acides gras libres. Pour les huiles d'arachide, de tournesol et de palme ayant des teneurs en acides gras < 0,9 %, le rendement en biodiesel était supérieur à 98 %. Cependant, en utilisant des huiles de coton, de balanites et de jatropha contenant respectivement 2 %, 4 % et 11 % d'acides, les rendements en biodiesel ont été réduits à 83 %, 23,5 % et 12 %. En présence d'une quantité suffisante d'acide gras, c'est-à-dire  $\geq 2$  % par rapport à l'huile, les phases actives basiques à la surface du catalyseur réagissent avec des groupements acides carboxyliques pour former du savon, d'où la baisse de l'activité catalytique.

Il ressort de cette étude que le rendement de conversion en biodiesel est dans l'ordre croissant suivant : huile d'arachide > huile de tournesol > huile de palme > huile de coton > huile de balanites > huile de jatropha. Plus l'acidité de l'huile est élevée, moins le rendement en biodiesel est élevé. Ce résultat confirme que le catalyseur KOH/LK<sub>a1/1-400</sub> est un catalyseur hétérogène viable pour la transestérification des huiles de tournesol, de palme et d'arachide, mais pas assez satisfaisant pour d'autres huiles à haute teneur en acides gras libres telles que les huiles de coton, de balanites ou de jatropha.

Vicente et *al.*, (2006) ont étudié la transestérification avec du méthanol en utilisant de l'hydroxyde de potassium comme catalyseur dans un réacteur à agitation discontinue. Les huiles transestérifiées étaient celles des graines traditionnelles (tournesol et colza), de graines alternatives (*Brassica carinata*), des végétaux génétiquement modifiés (tournesol à haute teneur en acide oléique) et des huiles de friture usagées. Ces huiles avaient une teneur en acides gras libres variant de 0,02 à 6,47 %. Il est ressorti de cette étude que le rendement en biodiesel était indépendant du type d'huile végétale, mais celui-ci diminuait lorsque l'indice d'acide des huiles

végétales augmentait en raison de la neutralisation des acides gras libres des huiles (Vicente et *al.*, 2006).



**Figure 41.** Rendement en ester éthylique en fonction de la source et de l'acidité de l'huile utilisée

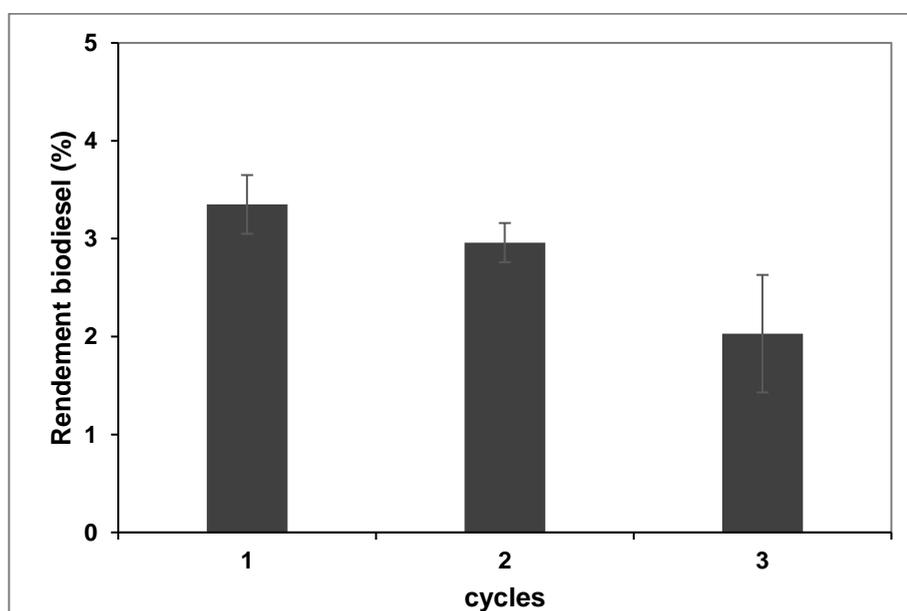
### 5.3. Contribution homogène-hétérogène du catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub>

Les catalyseurs hétérogènes basiques présentant une activité catalytique à des basses températures de réaction ( $\leq 75$  °C) procèdent souvent par un mécanisme plus homogène qu'hétérogène (Boey et *al.*, 2011; Li et *al.*, 2016; Catarino et *al.*, 2019). Une forte contribution homogène est souvent due à un lessivage assez important des sites actifs à la surface du catalyseur solide ; ce qui induit une désactivation rapide de ce dernier après quelques cycles d'utilisation.

Dans l'objectif d'étudier la contribution homogène du catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub>, un test de lessivage à l'éthanol des sites actifs à la surface du catalyseur a été réalisé (MacLeod et *al.*, 2008). Ce test consiste à agiter 0,25 g de catalyseur avec 3,1 ml d'éthanol à 70 °C pendant 60 min. La phase liquide, appelée lixiviat, a ensuite été séparée de la phase solide par décantation. Le catalyseur solide collecté a été utilisé successivement dans deux autres cycles de lixiviation. Les lixiviats obtenus ont été chacun utilisés dans une réaction de transestérification ; c'est-à-dire qu'environ 5 g d'huile de tournesol ont été ajoutés à chaque lixiviat et le mélange a été agité à 70 °C, 300 rpm et pendant 60 min. Après le procédé de transestérification, l'éthanol résiduel a été évaporé et le taux de conversion de l'huile a ensuite été déterminé par chromatographie en phase gazeuse.

Les résultats (Figure 42) ont montré des faibles contributions homogènes du catalyseur KOH/LK<sub>a1/1-400</sub>. Les taux de conversion obtenus sur les trois cycles successifs sont respectivement 2,08 %, 1,57 % et 1,02 %. Ces résultats permettent de confirmer que le catalyseur KOH/LK<sub>a1/1-400</sub> est plus hétérogène qu'homogène. La faible contribution homogène constatée pourrait s'expliquer par le fait que certains sites actifs à la surface du catalyseur sont vulnérables. Autrement dit, certains sites actifs à la surface du catalyseur, en particulier les ions K<sup>+</sup>, se dissocient en solution et à leur tour vont réagir avec l'éthanol pour former l'éthanolate de potassium CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OK. Il est évident que ce dernier est capable, en présence l'huile végétale, de générer des ions nucléophile éthanolate CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O<sup>-</sup>, qui pourraient transestérifier les triglycérides.

Granados et *al.*, (2007) ont étudié l'homogénéité du catalyseur CaO en évaluant le rendement en esters méthyliques obtenu avec le mélange biphasique huile + méthanol, en présence de l'espèce soluble hypothétique CaO. Avec un rendement de l'ordre de 60 % obtenu, ces auteurs ont conclu que l'apport homogène du catalyseur CaO est non négligeable. En comparant ces résultats et ceux obtenus dans cette étude, il pourrait être conclu que l'apport homogène du catalyseur KOH/LK<sub>a1/1-400</sub> est négligeable, ce qui conférerait une meilleure résistance à la lixiviation.



**Figure 42.** Contribution homogène à la catalyse du catalyseur KOH/LK<sub>a1/1-400</sub>

## 5.4. Étude de la stabilité du catalyseur KOH/LK<sub>a1/1-400</sub>

### 5.4.1. Recyclabilité du catalyseur KOH/LK<sub>a1/1-400</sub>

La réutilisation d'un catalyseur est essentielle dans un objectif de réduction du coût d'exploitation et de la charge environnementale. La stabilité et la réutilisabilité du catalyseur KOH/LK<sub>a1/1-400</sub> a été évaluée par cinq tests successifs de réaction. Après chaque cycle de réaction de transestérification, le catalyseur KOH/LK<sub>a1/1-400</sub> a été séparé de la solution réactionnelle par centrifugation, et a été réintroduit dans une nouvelle réaction de transestérification, sans post-traitement. Trois doses du catalyseur (5, 10 et 12 %) ont été testées et le temps de réaction pour chaque dose a été varié de 1 à 2 heures. La figure 43 présente le rendement d'EEAG en fonction du nombre de cycles avec le catalyseur KOH/LK<sub>a1/1-400</sub>.

Le rendement en biodiesel était supérieur à 95 % et 98,3 % après 3 cycles d'utilisation avec respectivement 5 % et 10 % de dose de catalyseur dans le milieu réactionnel. La baisse de l'activité catalytique est peu significative sur le 1<sup>er</sup>, 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> cycle de réaction. Cependant, cette figure montre qu'il y a eu une baisse significative des performances catalytiques à 25,6 % et 56,3 % respectivement pour 5 % et 10 % de dose de catalyseur dans le milieu réactionnel au 5<sup>ème</sup> cycle. Les résultats ont montré que l'augmentation de la dose du catalyseur à 10 % dans le milieu réactionnel a amélioré le rendement du biodiesel au 4 et 5<sup>ème</sup> cycle. Les rendements obtenus sont respectivement 67 et 56,3 %.

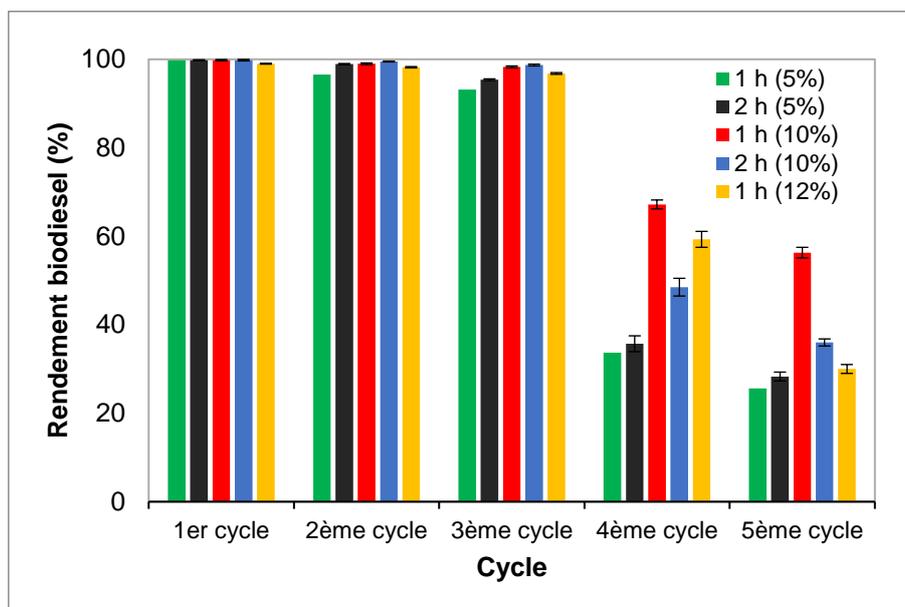
Plusieurs facteurs sont proposés à l'origine de la perte de performance catalytique d'un catalyseur hétérogène. En effet, certains auteurs attribuent la baisse de l'activité catalytique à la diminution de catalyseur en termes de quantité réintroduite dans la 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> réaction successive de transestérification. D'autres auteurs ont rapporté que l'empoisonnement ou l'encrassement de sites actifs catalytiques par des produits ou intermédiaires réactionnels ou le lessivage des sites actifs catalytiques sont les principales causes de désactivation des catalyseurs hétérogènes (Yan et *al.*, 2010; Gardy et *al.*, 2019b).

Les principales causes de désactivation du catalyseur KOH/LK<sub>a1/1-400</sub> seront investiguées dans la suite du travail et présentées.

Comme observé sur la figure 42, l'augmentation de la dose du catalyseur à 12 % a entraîné une légère baisse du rendement de réaction comparativement à ceux obtenus à 5 et 10 % de dose de catalyseur. Il a été rapporté qu'une augmentation trop importante de catalyseur dans le milieu réactionnel est susceptible d'affecter négativement le rendement en esters éthyliques.

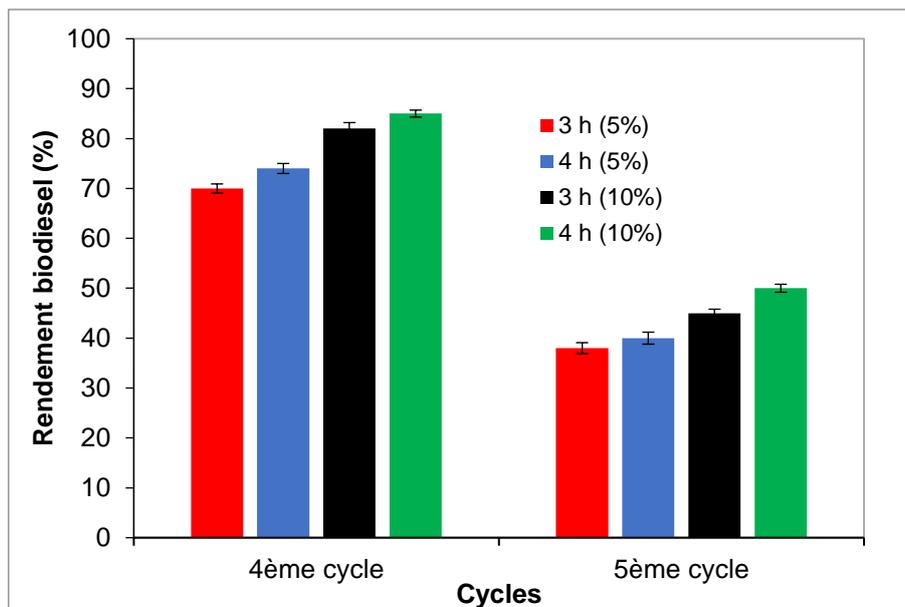
L'augmentation de catalyseur jusqu'à une quantité seuil de 10 % influence favorablement l'éthanololyse des triglycérides. Mais, des réactions secondaires telles que l'hydrolyse ou la

saponification surviennent lorsqu'il est en quantité trop élevée. Un excès de catalyseur peut entraîner un problème de transfert de masse entre la phase liquide (huile/alcool) et la phase solide (catalyseur), limitant l'accès des réactifs (huile et alcool) aux sites actifs catalytiques du catalyseur (Likoazar and Levec, 2014).



**Figure 43.** Rendement en ester éthylique en fonction du nombre de cycles du catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub>

Dans l'optique d'améliorer le nombre de cycle de réactions de transestérification de l'huile de tournesol avec le catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub>, le temps de réaction a été augmenté au 4<sup>ème</sup> et au 5<sup>ème</sup> cycle de 1 à 3 heures puis 4 heures (Figure 44). Il ressort de cette figure qu'en augmentant le temps de réaction au 4<sup>ème</sup> et 5<sup>ème</sup> cycle, la teneur en biodiesel augmente. Par exemple, le rendement en biodiesel est de 82 % et 85 % au 4<sup>ème</sup> cycle d'utilisation avec respectivement 5 % et 10 % de dose de catalyseur dans le milieu réactionnel pour 4 h de réaction. Soit une hausse respective de 48,28 et 17,8 % respectivement par rapport à 1 h de réaction. La hausse de l'activité catalytique aux 4<sup>ème</sup> et 5<sup>ème</sup> cycle révèle que le catalyseur n'est pas totalement désactivé, cependant les sites basiques disponibles à la surface sont moins nombreux d'où le temps de transestérification plus élevé. Les sites non disponibles ont probablement été désactivés ou lixiviés. Le mécanisme de désactivation du catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub> a été étudié et présenté dans la suite du document.



**Figure 44.** Activité catalytique du catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub> au 4<sup>ème</sup> et 5<sup>ème</sup> cycle en fonction du temps de réaction et de la teneur en catalyseur

#### 5.4.2. Mécanisme de désactivation du catalyseur

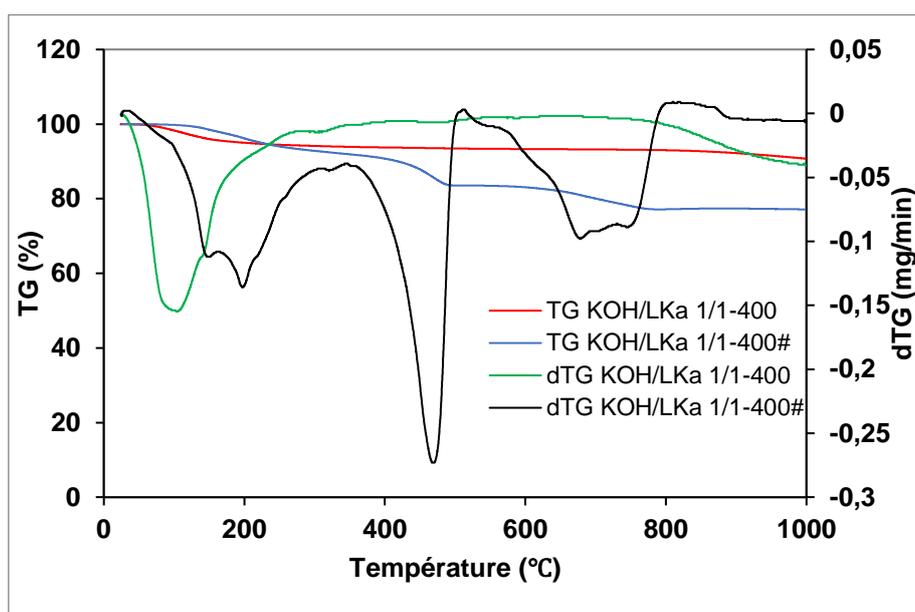
Afin d'identifier la nature des composés causant la perte de l'activité catalytique, l'analyse TG et dTG du catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub> frais et du catalyseur usagé filtré après quatre cycles (KOH/LKa<sub>1/1-400</sub><sup>#</sup>) a été réalisée. La figure 45 présente les résultats des courbes thermogravimétriques obtenues.

Les courbes TG de KOH/LKa<sub>1/1-400</sub>, KOH/LKa<sub>1/1-400</sub><sup>#</sup> révèlent des pertes de masse totales de 9,51 %, et 22,80 % respectivement. Cette différence de perte de masse est attribuable d'une part à la dégradation thermique des esters éthyliques à 169 °C et d'autre part à la dégradation du glycérol adsorbé par le catalyseur (Dejean, 2017).

La courbe dTG du catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub> révèle une perte de masse à partir de 47 °C ; cette perte de masse est attribuable à la désorption de l'eau contenue dans le catalyseur. La présence de l'eau serait liée au caractère hydrophile du catalyseur basique, qui se traduit par une hydratation qui s'opère quand le catalyseur entre en contact avec l'humidité ambiante (Pogaku and Sarbatly, 2013). Ce premier pic, observé sur la courbe dTG de KOH/LKa<sub>1/1-400</sub>, est également observable sur la courbe dTG du catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub><sup>#</sup>. Ces résultats confirment ceux de la figure 37 sur la sensibilité à l'eau du catalyseur. En effet, une teneur d'eau de 2% fait baisser le rendement de conversion de l'huile végétale en biodiesel de 16%.

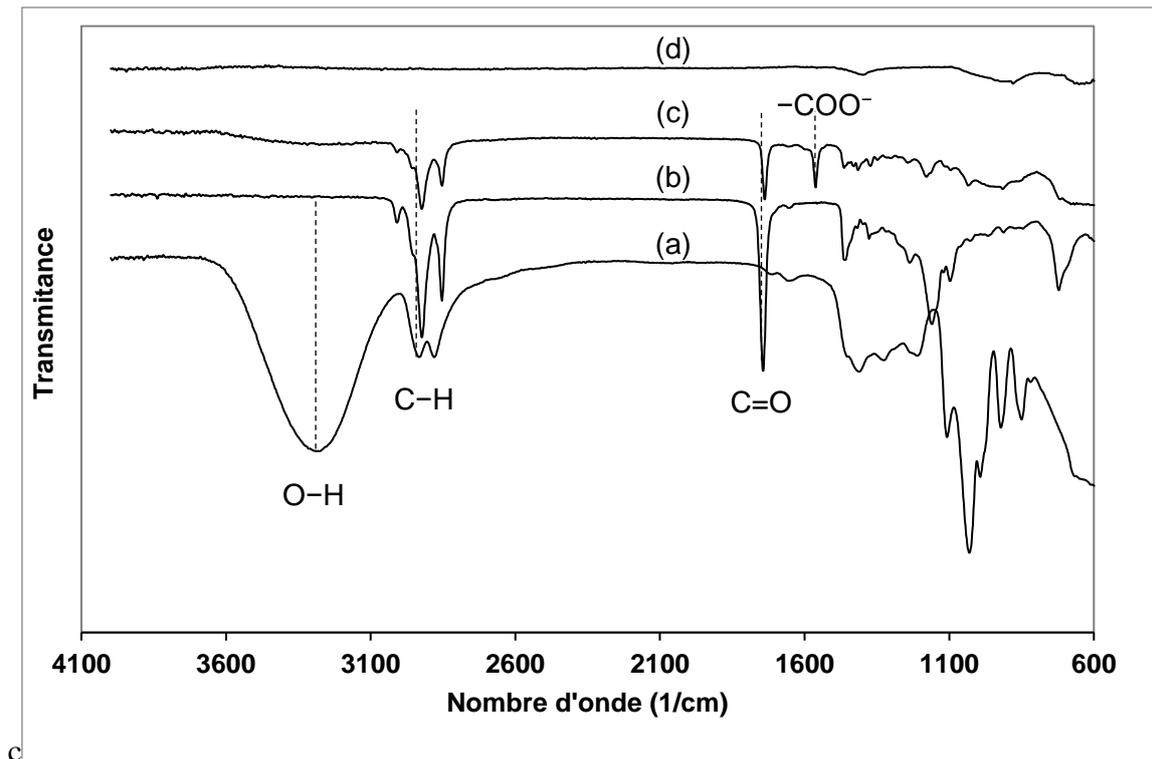
Une perte de masse d'environ 10 % observée entre 200 et 500 °C dans le catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub><sup>#</sup> est due à la décomposition des composés organiques. Selon l'analyse de la

courbe dTG de KOH/LK<sub>a1/1-400</sub><sup>#</sup>, les pics de décomposition à 199 °C et 470 °C sont attribuables au biodiesel, au glycérol, au savon et aux glycérides, respectivement. De plus, la perte de masse enregistrée entre 600 et 800 °C est probablement causée par les décompositions des phases inorganiques, spécifiquement les espèces carbonées (Lamberov et *al.*, 2012). Ces résultats révèlent que la désactivation du catalyseur KOH/LK<sub>a1/1-400</sub> a été causée par l'empoisonnement des sites actifs et/ou le remplissage des pores par l'adsorption des réactifs, de l'eau, des intermédiaires de réaction ou des composés finaux.



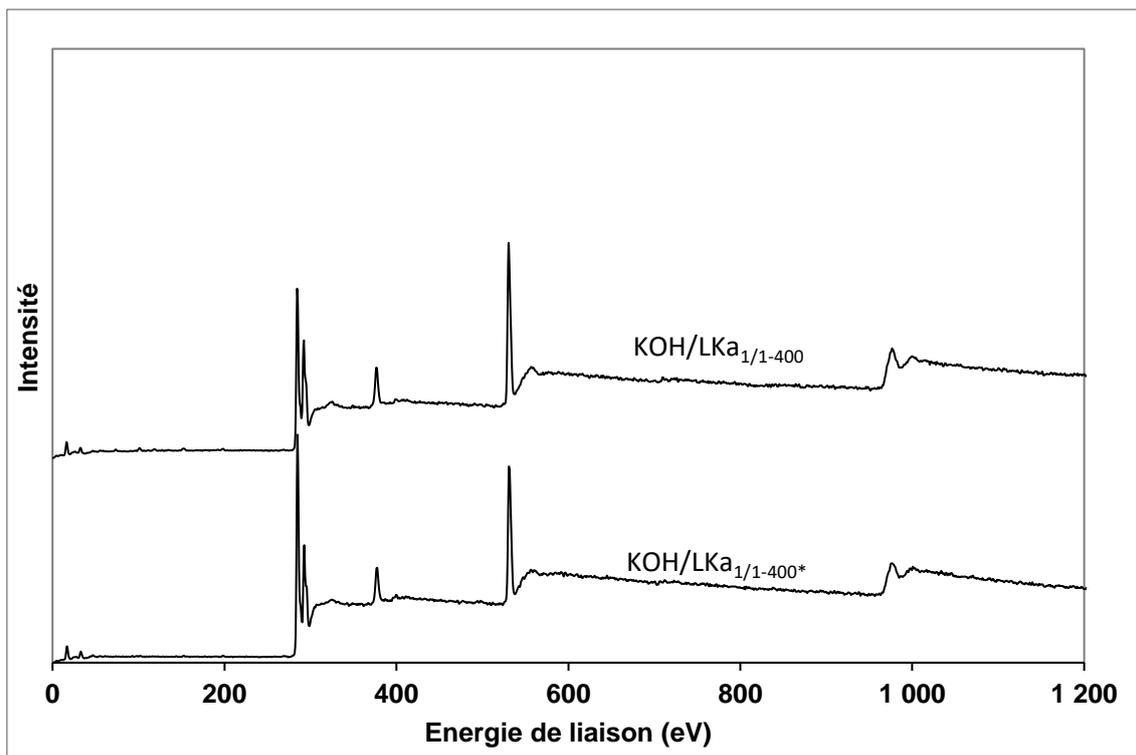
**Figure 45.** Analyse thermogravimétrique des catalyseurs KOH/LK<sub>a1/1-400</sub>, KOH/LK<sub>a1/1-400</sub><sup>#</sup>

Le spectre IRTF du catalyseur KOH/LK<sub>a1/1-400</sub><sup>#</sup> a été comparé à ceux du catalyseur frais, de l'huile de tournesol, du glycérol et du biodiesel (Figure 46). Les résultats montrent l'apparition de nouvelles bandes sur les spectres KOH/LK<sub>a1/1-400</sub> réutilisés, entre 3700 et 3000 cm<sup>-1</sup> et aussi à 1735 cm<sup>-1</sup>. Ces bandes sont attribuables à H<sub>2</sub>O, et au groupement fonctionnel O–H des glycérides partielles, de l'éthanol et du glycérol. De plus, le spectre a montré une bande d'adsorption correspondant au groupe carboxylate –COO<sup>-</sup> à 1566 cm<sup>-1</sup>. Ce résultat soutient l'hypothèse de la réaction possible des acides gras libres avec des cations alcalins à la surface du catalyseur. Ces résultats corroborent ceux de l'analyse thermogravimétrique qui ont révélé la présence de composés organiques à la surface du catalyseur ; ce qui pourrait être à l'origine de la baisse de l'activité catalytique.



**Figure 46.** Spectre IRTF de (a) glycérol, (b) huile de tournesol, (c) catalyseurs KOH/LKa<sub>1/1-400</sub><sup>#</sup>, et (d) KOH/LKa<sub>1/1-400</sub>.

Pour éliminer l'eau et les matières organiques adsorbées à la surface du catalyseur, le catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub><sup>#</sup> a été recalciné à 400 °C pendant 2 h (KOH/LKa<sub>1/1-400</sub><sup>\*</sup>) et le spectre XPS de KOH/LKa<sub>1/1-400</sub><sup>\*</sup> a été enregistré (Figure 47). Les concentrations des éléments sont résumées dans le tableau 15. La concentration atomique des éléments Al et Si à la surface de KOH/LKa<sub>1/1-400</sub><sup>\*</sup> ont diminué par rapport à celles du catalyseur frais, indiquant une vulnérabilité des phases K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> et KAlSiO<sub>4</sub>. Ainsi, il peut être conclu que l'encrassement et le lessivage des sites actifs sont les principales causes du mécanisme de désactivation du catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub>.



**Figure 47.** Spectres SPX de catalyseurs KOH/LKa<sub>1/1-400</sub>, et KOH/LKa<sub>1/1-400</sub>\*

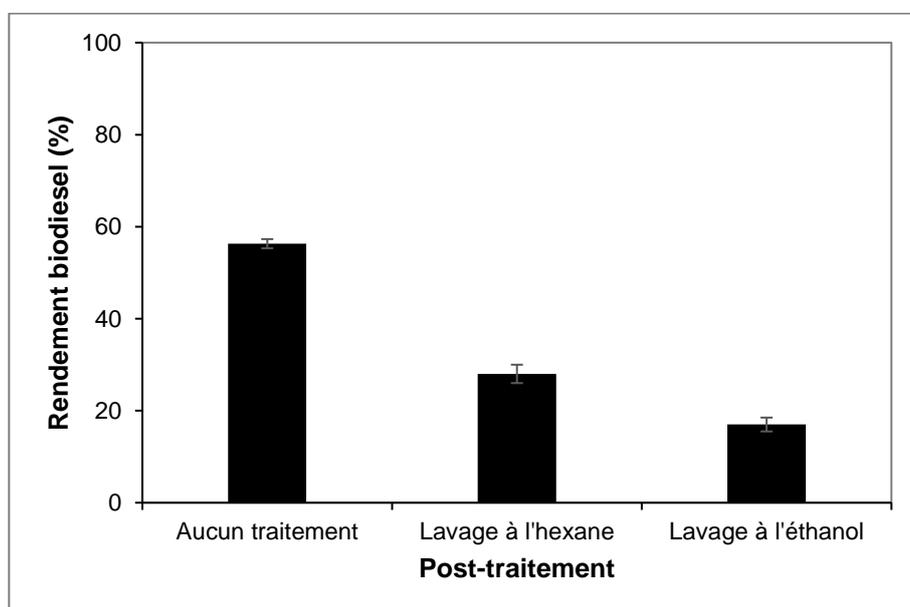
**Tableau 15.** Concentration atomique relative (%) des catalyseurs synthétisés

Catalyseur	C 1s	O 1s	Al 2p	Si 2p	Fe 2p <sub>3/2</sub>	K 2p <sub>3/2</sub>
KOH/LKa <sub>1/1-400</sub>	60,4	27,2	0,8	1,1	0,4	10,1
KOH/LKa <sub>1/1-400</sub> *	62,5	22,7	0,2	0,4	0,3	13,8

#### 5.4.3. Régénération du catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub>

La perte d'activité catalytique étant constatée après le 4<sup>ème</sup> cycle de réaction, deux méthodes de restauration ont été étudiées; le lavage au solvant et le traitement thermique (Yan et *al.*, 2008; Zu et *al.*, 2011; Li et *al.*, 2013). Pour le lavage, deux types de solvant utilisés ; solvant polaire et apolaire. Le lavage à l'hexane ou à l'éthanol a été utilisé comme méthode de post-traitement pour la régénération du catalyseur. Le catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub> réutilisé après 4 cycles, a été collecté par centrifugation, lavé soit avec de l'hexane ou l'éthanol et ensuite utilisé pour une prochaine réaction de transestérification. Les rendements des esters éthyliques obtenus étaient respectivement de 26,02 % et 15 % (Figure 48). Malgré l'élimination de la phase sur la surface des catalyseurs par les solvants, la performance catalytique du KOH/LKa<sub>1/1-400</sub> réutilisé au 5<sup>ème</sup> cycle (56,3 %) était toujours supérieure à celle du catalyseur réutilisé et lavé à l'hexane (26,02

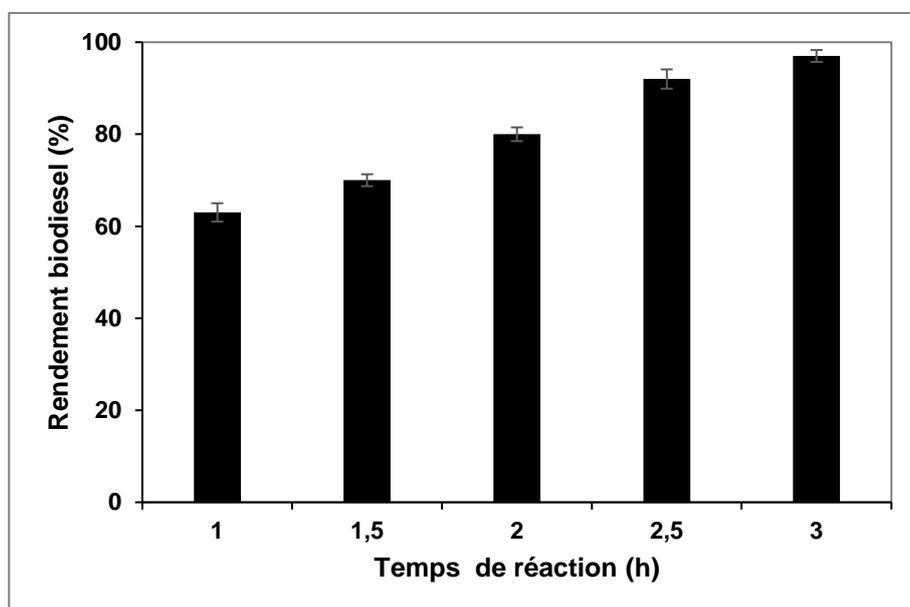
%) et à l'éthanol (15 %). Ces résultats démontrent clairement que le lavage du catalyseur réutilisé, en particulier avec de l'éthanol, a conduit à la lixiviation des phases actives. Ceci est une raison possible pour laquelle le catalyseur réutilisé et lavé à l'hexane ou à l'éthanol présente de faibles rendements comparés au catalyseur KOH/LK<sub>a1/1-400</sub> réutilisé sans post traitement. Comme précédemment observé, les nouvelles phases (hydroxylées, carbonatées ou des sels organiques) générées à la surface du catalyseur suite à l'empoisonnement des phases actives sont sensibles voire solubles dans les solvants polaires tel que l'éthanol (Ortiz et *al.*, 2011 ; Gálvez et *al.*, 2014). Il est évident que ces nouvelles phases apparues à la surface du catalyseur vont, au cours du lavage par les solvants, se dissoudre, et ainsi causer la baisse de la performance catalytique du catalyseur.



**Figure 48.** Recyclage par lavage au solvants des catalyseurs KOH/LK<sub>a1/1-400</sub> après 4 cycles de réaction.

Comme le lavage au solvant n'a pas été efficace pour la performance catalytique du catalyseur KOH/LK<sub>a1/1-400</sub> réutilisé, la restauration du catalyseur par un traitement thermique a été investiguée. Sur la base des analyses thermogravimétriques, le catalyseur réutilisé a donc été calciné à 400 °C pendant 2 heures puis utilisé dans deux cycles de réactions successives. La figure 49 présente les rendements en biodiesel en fonction du temps de réaction de transestérification variant de 1 à 3 heures avec un pas de 30 min. Le rendement en esters éthyliques obtenu est de 60 % après 1 heure de réaction et augmente linéairement pour atteindre une valeur de 97 % au bout de 3 heures de réaction. Ces résultats porteraient à croire à une

diminution des sites actifs catalytiques à la surface du catalyseur d'où l'augmentation du temps de réaction pour atteindre un taux de conversion élevé.



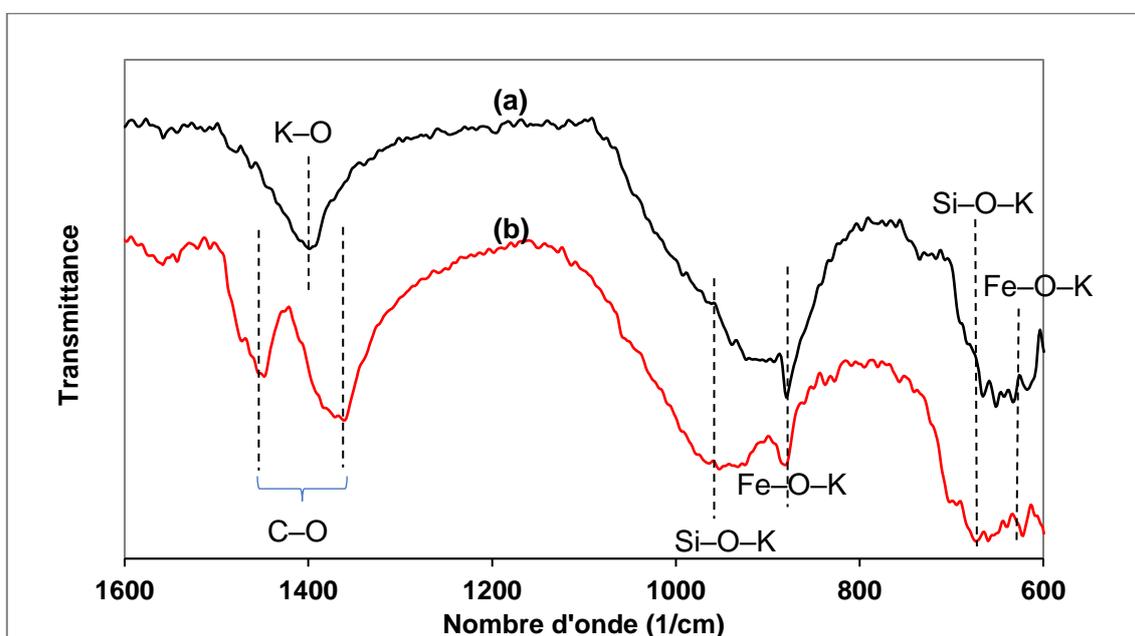
**Figure 49.** Variation de l'activité catalytique du catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub>\* fonction du temps de réaction de transestérification

Le tableau 16 présente les propriétés basiques des catalyseurs KOH/LKa<sub>1/1-400</sub> et KOH/LKa<sub>1/1-400</sub>\*. Il ressort de ce tableau que les catalyseurs KOH/LKa<sub>1/1-400</sub> et KOH/LKa<sub>1/1-400</sub>\* ont tous deux des sites basiques forts. Cependant, le nombre total de sites basiques mesuré à la surface de catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub>\* (1,60 mmol/g) est inférieur à celui du catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub> frais (2,08 mmol/g). Ces résultats confirment un lessivage des sites actifs basiques lors des différents cycles de transestérification. Si la recalcination a régénéré les sites actifs basiques à la surface du catalyseur, elle n'a cependant pas permis de restaurer la performance catalytique de ce dernier. Ces résultats montrent que la température de 400 °C peut être utilisée pour la restauration de la phase active à la surface du catalyseur à condition de faire varier les conditions de transestérification avec ledit catalyseur.

**Tableau 16.** Propriétés basiques des catalyseurs KOH/LKa<sub>1/1-400</sub> et KOH/LKa<sub>1/1-400</sub>\*

	Force basique	B <sub>Total</sub> (mmol/g)	Rendement biodiesel (%)
KOH/LKa <sub>1/1-400</sub>	15,0 < H <sub>-</sub> < 18,4	2,08	99,80
KOH/LKa <sub>1/1-400</sub> *	15,0 < H <sub>-</sub> < 18,4	1,60	60

Les spectres IR des catalyseurs KOH/LKa<sub>1/1-400</sub> et KOH/LKa<sub>1/1-400</sub><sup>\*</sup> sont présentés à la figure 50. Ces spectres confirment la diminution du nombre de sites basiques à la surface du catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub><sup>\*</sup>. En effet, une diminution des intensités des pics de vibration compris entre 1007 et 600 cm<sup>-1</sup>, en particulier à 870 cm<sup>-1</sup>, correspondant aux liaisons de valence Si-O-K et Fe-O-K a été observée. Ainsi, le lessivage des sites actifs est le principal facteur responsable de la diminution de l'activité catalytique du catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub>. De plus, l'apparition d'une bande de vibration à 1400 cm<sup>-1</sup> dans le catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub><sup>\*</sup> attribué au carbonate CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> est observée. Cette bande est causée par la formation de produits de carbonatation provenant de la réaction entre les silicates activés par le KOH et le CO<sub>2</sub> atmosphérique (Kaze et al., 2020; Komnitsas et al., 2021).



**Figure 50.** Spectre IRTF des catalyseurs (a) KOH/LKa<sub>1/1-400</sub> et (b) KOH/LKa<sub>1/1-400</sub><sup>\*</sup>

## Conclusion

Le catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub> préparé par imprégnation humide de la latérite LKa au ratio 1/1 avec le KOH, suivi de la calcination à 400 °C ; s'est avéré le plus efficace pour la conversion de l'huile de tournesol en biodiesel par transestérification. L'optimisation des paramètres clés de la réaction de transestérification avec le catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub> donne les conditions suivantes : ratio éthanol : huile 9 :1, teneur massique du catalyseur par rapport à l'huile 5 %, temps de réaction 60 min, température 70 °C. Le catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub> est sensible à une

teneur en eau supérieure ou égale à 2 % et perd en activité catalytique lorsqu'il est exposé à l'air.

L'influence de l'acidité des huiles végétales de différentes sources, contenant des teneurs en acides gras libres variables, sur l'activité du catalyseur sélectionné a été investigué. Le rendement en biodiesel est fortement dépendant de la teneur en acides gras libres des huiles végétales. Les rendements sont supérieurs à 98 %, lorsque la teneur en acides gras est inférieure à 0,9 mg KOH.g<sup>-1</sup>. La spécification physicochimique du biodiesel obtenu correspond aux exigences ASTM D 6571 et EN 14214. Cependant, l'activité de catalyseur chute significativement lorsque la teneur en acides gras libres est supérieure à 2 % mg KOH.g<sup>-1</sup> d'huile végétale.

Au terme de 4 cycles de réaction, l'activité catalytique du catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub> a considérablement baissé. D'après les analyses ATG et IRTF du catalyseur réutilisé après 4 cycles, cette baisse serait due d'une part au lessivage de certains sites actifs basiques à la surface du catalyseur, et d'autre part à la présence par adsorption des composés organiques qui inhibent l'action du catalyseur. Des essais de régénération ont été réalisés. La régénération par recalcination s'est avérée plus efficace que celle par lavage aux solvants (hexane et éthanol). Bien que la recalcination soit intéressante, elle ne permet pas de retrouver l'activité initiale au catalyseur. La détermination du nombre de sites basiques à la surface du catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub><sup>\*</sup> donne une valeur inférieure à celui de KOH/LKa<sub>1/1-400</sub>. Les analyses IR et SPX ont confirmé un lessivage de constituants à fonctions basiques à la surface de KOH/LKa<sub>1/1-400</sub><sup>\*</sup>.

## **CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES**

## CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Le biodiesel, un carburant diesel de substitution, est fabriqué à partir de sources biologiques renouvelables telles que les huiles végétales et les graisses animales. Il est biodégradable et non toxique, et présente de faibles profils d'émissions par rapport au diesel pétrolier. L'un des défis dans la production de biodiesel est l'utilisation d'un catalyseur hétérogène efficace et disponible qui soit le plus possible respectueux de l'environnement.

C'est dans ce cadre que s'est inscrit nos travaux de recherche qui avaient pour objectif principal de synthétiser et caractériser des catalyseurs par combinaison de latérite et d'hydroxyde de potassium pour la transformation éthylique de l'huile de tournesol.

De manière spécifique, il s'est agi premièrement de caractériser les latérites et déterminer les propriétés physico-chimiques qui gouvernent l'activité catalytique de catalyseurs à base des latérites et de potassium dans la réaction de transestérification de l'huile de tournesol avec l'éthanol. Des tests catalytiques pour la production de biodiesel ont montré une bonne activité des catalyseurs à base de KOH/Latérites par rapport à celle obtenue avec  $K_2CO_3$ /Latérites, ce qui a été cohérent avec le nombre de sites basiques disponibles dans les catalyseurs. De plus, le rendement de conversion en biodiesel obtenu à partir des catalyseurs est dans l'ordre décroissant suivant : KOH/LSa < KOH/LKo < KOH/LKa.

Les meilleurs catalyseurs ont été obtenus avec un rapport massique KOH/latérite de 1/1, activé pendant 2 h de calcination. Les performances catalytiques des catalyseurs KOH/LKa apparaissent supérieures à celles des catalyseurs KOH/LKo quels que soient la température de calcination et le taux d'imprégnation. Les deux catalyseurs ont montré les meilleures performances catalytiques à 400 °C pour KOH/LKa<sub>1/1</sub> et 800 °C pour KOH/LKo<sub>1/1</sub>. La conclusion est que l'activité catalytique des catalyseur KOH/latérite est due à l'action additive des phases cristallines  $K_2SiO_3$ ,  $KFeO_2$  et  $K_2O$  présentes à la surface du matériau. KOH/LKa<sub>1/1-400</sub> est une alternative pour la transestérification de l'huile de tournesol en biodiesel car il présente l'avantage d'être moins énergivore que la plupart des catalyseurs d'oxydes mixtes qui sont calcinés à des températures  $\geq 600$  °C.

Troisièmement il s'est agi dans cette thèse d'étudier l'influence des paramètres de réaction de transestérification sur la performance des catalyseurs, et d'évaluer la stabilité du catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub>. Lorsque le catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub> a été utilisé dans la transestérification de l'huile de tournesol en biodiesel, le rendement le plus élevé du biodiesel a atteint 99,80 % dans les conditions optimales suivantes : quantité de catalyseur de 5,0 % en masse, rapport

molaire éthanol/huile 9 :1, temps de réaction 1 h et température de réaction 70 °C. Les propriétés physico-chimiques du biodiesel obtenu par transestérification de l'huile de tournesol avec le catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub> montrent que sa qualité est conforme aux normes ASTM D6751 et EN14214. De plus, le catalyseur est capable de tolérer les acides gras libres et l'humidité jusqu'à 1 mg KOH.g<sup>-1</sup> et 1 %, respectivement.

KOH/LKa<sub>1/1-400</sub> a pu être recyclé et réutilisé trois fois sans désactivation remarquable. Le catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub> préparé à partir de latérite peut donc être utilisé comme un matériau à faible coût et disponible localement pour la production de biodiesel. Après le quatrième cycle de réaction, l'activité catalytique du catalyseur KOH/LKa<sub>1/1-400</sub> a diminué de manière significative. D'après l'ATG et l'IR du catalyseur recyclé après 4 cycles, cette baisse est vraisemblablement due au lessivage de sites actifs spécifiques à la surface du catalyseur d'une part et à la présence de composés organiques inhibiteurs d'autre part. La régénération par recalcination s'est avérée plus efficace que les lavages au solvant (hexane et éthanol). La recalcination est intéressante, mais ne restaure pas l'activité initiale du catalyseur.

#### ✓ Perspectives

Au terme de ce travail représentant une base de connaissances sur l'activité des catalyseurs KOH/latérite pour la production de biodiesel éthylique, il convient de noter que plusieurs études peuvent être envisagées pour approfondir cette thèse.

- Dans le cadre de la présente étude, le potassium a été choisi comme agent activant mais il paraît pertinent d'étudier d'autres agents activateurs tel que le sodium et le calcium. Ces agents activateurs mériteraient d'être explorés dans la préparation des catalyseurs à base de latérite car ces derniers pourraient être aussi efficaces que le potassium.
- Lors de cette étude, il a été démontré que le catalyseur KOH/ latérite est utilisable sur 3 cycles et s'est montré moins actif pour le 4<sup>ème</sup> cycle. Afin d'éviter la contamination du catalyseur, l'étude de la réaction de transestérification en conditions inertes devrait être investiguée.
- Les résultats de transestérification obtenus pour les catalyseurs KOH/latérite sont intéressants à l'échelle de laboratoire. Pour la suite, il serait pertinent de transposer ces résultats à l'échelle pilote. De plus, la possibilité de produire le biodiesel à partir de ce catalyseur, dans un système continu plutôt qu'en mode batch, devrait être envisagée.

## **RÉFÉRENCES**

## RÉFÉRENCES

- Abba, E.C., Nwakuba, N.R., Obasi, S.N., 2017. Effect of reaction time on the yield of biodiesel from neem seed oil. *American Journal of Energy Science*. 4, 5–9.
- Abdou Lawane Gana, 2014. Caractérisation des matériaux latéritiques indurés pour une meilleure utilisation dans l'habitat en Afrique. Université du Havre et Fondation 2iE, Ouagadougou.
- Abdullah, S.H.Y.S., Hanapi, N.H.M., Azid, A., Umar, R., Juahir, H., Khatoon, H., Endut, A., 2017. A review of biomass-derived heterogeneous catalyst for a sustainable biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 70, 1040–1051. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.008>
- Adriana, M.B., 2013. Transestérification des acrylates par catalyse basique hétérogène. Université Claude Bernard-Lyon 1, France.
- Agarwal, M., Chauhan, G., Chaurasia, S.P., Singh, K., 2012. Study of catalytic behavior of KOH as homogeneous and heterogeneous catalyst for biodiesel production. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 43, 89–94. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2011.06.003>
- Almeida, R.M. de, Noda, L.K., Gonçalves, N.S., Meneghetti, S.M.P., Meneghetti, M.R., 2008. Transesterification reaction of vegetable oils, using superacid sulfated TiO<sub>2</sub>-base catalysts. *Applied Catalysis A: General* 347, 100–105. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.06.006>
- Alves, H.J., da Rocha, A.M., Monteiro, M.R., Moretti, C., Cabrelon, M.D., Schwengber, C.A., Milinsk, M.C., 2014. Treatment of clay with KF: New solid catalyst for biodiesel production. *Applied Clay Science* 91–92, 98–104. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.02.004>
- Amini, Z., Ong, H.C., Harrison, M.D., Kusumo, F., Mazaheri, H., Ilham, Z., 2017. Biodiesel production by lipase-catalyzed transesterification of *Ocimum basilicum* L. (sweet basil) seed oil. *Energy Conversion and Management* 132, 82–90. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.11.017>
- Antunes, W.M., Veloso, C. de O., Henriques, C.A., 2008. Transesterification of soybean oil with methanol catalyzed by basic solids. *Catalysis Today* 133–135, 548–554. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.12.055>
- Aransiola, E.F., Ojumu, T.V., Oyekola, O.O., Madzimbamuto, T.F., Ikhu-Omoregbe, D.I.O., 2014. A review of current technology for biodiesel production: State of the art. *Biomass and Bioenergy* 61, 276–297. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.11.014>
- Argyle, M., Bartholomew, C., 2015. Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review. *Catalysts* 5, 145–269. <https://doi.org/10.3390/catal5010145>
- Atadashi, I.M., Aroua, M.K., Abdul Aziz, A.R., Sulaiman, N.M.N., 2013. The effects of catalysts in biodiesel production: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 19, 14–26. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.07.009>
- Avhad, M.R., Marchetti, J.M., 2016. Innovation in solid heterogeneous catalysis for the generation of economically viable and ecofriendly biodiesel: A review. *Catalysis Reviews* 58, 157–208. <https://doi.org/10.1080/01614940.2015.1103594>
- Bajaj, A., Lohan, P., Jha, P.N., Mehrotra, R., 2010. Biodiesel production through lipase catalyzed transesterification: An overview. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 62, 9–14. <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2009.09.018>
- Baroutian, S., Aroua, M.K., Raman, A.A.A., Sulaiman, N.M.N., 2010. Potassium hydroxide catalyst supported on palm shell activated carbon for transesterification of palm oil. *Fuel Processing Technology* 91, 1378–1385. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.05.009>

- Baskar, G., Aiswarya, R., 2016. Trends in catalytic production of biodiesel from various feedstocks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 57, 496–504. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.101>
- Bélafi-Bakó, K., Kovács, F., Gubicza, L., Hancsók, J., 2002. Enzymatic biodiesel production from sunflower oil by *Candida antarctica* lipase in a solvent-free system. *Biocatalysis and Biotransformation* 20, 437–439. <https://doi.org/10.1080/1024242021000040855>
- Benito, N., Flores, M., 2017. Evidence of Mixed Oxide Formation on the Cu/SiO<sub>2</sub> Interface. *The Journal of Physical Chemistry C* 121, 18771–18778. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b06563>
- Benjapornkulaphong, S., Ngamcharussrivichai, C., Bunyakiat, K., 2009. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported alkali and alkali earth metal oxides for transesterification of palm kernel oil and coconut oil. *Chemical Engineering Journal* 145, 468–474. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.04.036>
- Billong, N., Melo, U.C., Louvet, F., Njopwouo, D., 2009. Properties of compressed lateritic soil stabilized with a burnt clay–lime binder: Effect of mixture components. *Construction and Building Materials* 23, 2457–2460. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.09.017>
- 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, 15–22. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.009>
- Boog, J.H.F., Silveira, E.L.C., de Caland, L.B., Tubino, M., 2011. Determining the residual alcohol in biodiesel through its flash point. *Fuel* 90, 905–907. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.10.020>
- Bourman, R.P., Ollier, C.D., 2002. A critique of the Schellmann definition and classification of ‘laterite.’ *Catena* 47, 117–131. [https://doi.org/10.1016/S0341-8162\(01\)00178-3](https://doi.org/10.1016/S0341-8162(01)00178-3)
- Boz, N., Sunal, O., 2009. Biodiesel production from canola oil over zinc oxide-supported catalysts. *Journal of the faculty of engineering and architecture of gazi university*, 389–395 24, 389–395.
- Busca, G., 2010. Bases and Basic Materials in Chemical and Environmental Processes. Liquid versus Solid Basicity. *Chemical Reviews* 110, 2217–2249. <https://doi.org/10.1021/cr9000989>
- Catarino, M., Martins, S., Soares Dias, A.P., Costa Pereira, M.F., Gomes, J., 2019. Calcium diglyceroxide as a catalyst for biodiesel production. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7, 103099. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103099>
- Chakraborty, R., Bepari, S., Banerjee, A., 2011. Application of calcined waste fish (*Labeo rohita*) scale as low-cost heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis. *Bioresource Technology* 102, 3610–3618. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.10.123>
- Chamola, R., Khan, Mohd.F., Raj, A., Verma, M., Jain, S., 2019. Response surface methodology based optimization of in situ transesterification of dry algae with methanol, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NaOH. *Fuel* 239, 511–520. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.11.038>
- Changmai, B., Vanlalveni, C., Ingle, A.P., Bhagat, R., Rokhum, S.L., 2020. Widely used catalysts in biodiesel production: a review. *Royal Society Chemistry Advances* 10, 41625–41679. <https://doi.org/10.1039/D0RA07931F>
- Chen, C., Cai, L., Zhang, L., Fu, W., Hong, Y., Gao, X., Jiang, Y., Li, L., Yan, X., Wu, G., 2020. Transesterification of rice bran oil to biodiesel using mesoporous NaBeta zeolite-supported molybdenum catalyst: Experimental and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal* 382, 122839. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122839>

- Chen, H., Peng, B., Wang, D., Wang, J., 2007. Biodiesel production by the transesterification of cottonseed oil by solid acid catalysts. *Frontiers of Chemical Engineering in China* 1, 11–15. <https://doi.org/10.1007/s11705-007-0003-y>
- Chen, K.-T., Wang, J.-X., Dai, Y.-M., Wang, P.-H., Liou, C.-Y., Nien, C.-W., Wu, J.-S., Chen, C.-C., 2013. Rice husk ash as a catalyst precursor for biodiesel production. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 44, 622–629. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.01.006>
- Chen, X., Qian, W.-W., Lu, X.-P., Han, P.-F., 2012. Preparation of biodiesel catalysed by KF/CaO with ultrasound. *Natural Product Research* 26, 1249–1256. <https://doi.org/10.1080/14786419.2011.564581>
- Chipurici, P., Vlaicu, A., Calinescu, I., Vinatoru, M., Vasilescu, M., Ignat, N.D., Mason, T.J., 2019. Ultrasonic, hydrodynamic and microwave biodiesel synthesis – A comparative study for continuous process. *Ultrasonics Sonochemistry* 57, 38–47. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.05.011>
- Choi, N., No, D.S., Kim, H., Kim, B.H., Kwak, J., Lee, J.-S., Kim, I.-H., 2018. In situ lipase-catalyzed transesterification in rice bran for synthesis of fatty acid methyl ester. *Industrial Crops and Products* 120, 140–146. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.04.049>
- Coluccia, S., Tench, A.J., 1980. *Proceedings of the 7th international congress on catalysis Tokyo, Japan* 1160.
- Corma, A., Iborra, S., 2006. Optimization of Alkaline Earth Metal Oxide and Hydroxide Catalysts for Base-Catalyzed Reactions, in: *Advances in Catalysis*. Elsevier, pp. 239–302. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(05\)49004-5](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(05)49004-5)
- Dai, Y.-M., Hsieh, C.-H., Lin, J.-H., Chen, F.-H., Chen, C.-C., 2019. Biodiesel Production Using Bauxite in Low-Cost Solid Base Catalyst Precursors. *Catalysts* 9, 1064. <https://doi.org/10.3390/catal9121064>
- Dall'Oglio, E.L., Sousa Jr., P.T. de, Oliveira, P.T. de J., Vasconcelos, L.G. de, Parizotto, C.A., Kuhnen, C.A., 2014. Use of heterogeneous catalysts in methylic biodiesel production induced by microwave irradiation. *Química Nova* 37. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140081>
- Dejean, A., 2017. *Mise en œuvre de catalyseurs hétérogènes à base de charbon pour la catalyse d'esters éthyliques d'huiles végétales pour la production de biodiesel*. Institut International de l'Eau et de l'Environnement, Ouagadougou.
- Denmark, S.E., Beutner, G.L., 2008. Lewis Base Catalysis in Organic Synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 1560–1638. <https://doi.org/10.1002/anie.200604943>
- Dias, J.M., Alvim-Ferraz, M.C.M., Almeida, M.F., Méndez Díaz, J.D., Polo, M.S., Utrilla, J.R., 2012. Selection of heterogeneous catalysts for biodiesel production from animal fat. *Fuel* 94, 418–425. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.10.069>
- Dissanayake, D.M.S.N., Mantilaka, M.M.M.G.P.G., Palihawadana, T.C., Chandrakumara, G.T.D., De Silva, R.T., Pitawala, H.M.T.G.A., Nalin de Silva, K.M., Amaratunga, G.A.J., 2019. Facile and low-cost synthesis of pure hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) nanoparticles from naturally occurring laterites and their superior adsorption capability towards acid-dyes. *RSC Adv.* 9, 21249–21257. <https://doi.org/10.1039/C9RA03756J>
- Dubé, M.A., Tremblay, A.Y., Liu, J., 2007. Biodiesel production using a membrane reactor. *Bioresource Technology* 98, 639–647. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.02.019>
- Dupre, J.-Y., Vermeulen, G., 2012. *Rapport sur les politiques en faveur des biocarburants à base de cultures paysannes de jatropha au Mali et au Burkina Faso*. 49.
- Encinar, J.M., González, J.F., Rodríguez-Reinares, A., 2007. Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization. *Fuel Processing Technology* 88, 513–522. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.01.002>

- Endalew, A.K., Kiros, Y., Zanzi, R., 2011. Heterogeneous catalysis for biodiesel production from *Jatropha curcas* oil (JCO). *Energy* 36, 2693–2700. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.02.010>
- F. Ma, L. D. Clements, M. A. Hanna, 1998. The effects of catalyst, free fatty acids, and water on transesterification of beef tallow. *American Society of Agricultural Engineers* 41, 1261–1264. <https://doi.org/10.13031/2013.17292>
- Fermor, L.L., 1915. The work of professor Lacroix on the laterites of french Guinea. *Geological Magazine* 2, 28–37. <https://doi.org/10.1017/S0016756800177301>
- Gardy, J., Nourafkan, E., Osatiashiani, A., Lee, A.F., Wilson, K., Hassanpour, A., Lai, X., 2019a. A core-shell SO<sub>4</sub>/Mg-Al-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst for biodiesel production. *Applied Catalysis B: Environmental* 259, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118093>
- Gardy, J., Rehan, M., Hassanpour, A., Lai, X., Nizami, A.-S., 2019b. Advances in nano-catalysts based biodiesel production from non-food feedstocks. *Journal of Environmental Management* 249, 109316. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109316>
- Gatete, C., Dabat, M.-H., 2014. Développement des agrocarburants en Afrique de l’Ouest. Une analyse institutionnelle comparative. *Société Française d’Économie Rurale* 9–27. <https://doi.org/10.4000/economierurale.4488>
- Granados, M.L., Poves, M.D.Z., Alonso, D.M., Mariscal, R., Galisteo, F.C., Moreno-Tost, R., Santamaría, J., Fierro, J.L.G., 2007. Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. *Applied Catalysis B: Environmental* 73, 317–326. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.12.017>
- Hamad, B., 2009. Transestérification des huiles végétales par l’éthanol en conditions douces par catalyses hétérogènes acide et basique. Université Claude bernard, Lyon.
- Hasan, N., Ratnam, M.V., 2022. Biodiesel production from waste animal fat by transesterification using H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and KOH catalysts: a study of physiochemical properties. *International Journal of Chemical Engineering* 2022, 1–7. <https://doi.org/10.1155/2022/6932320>
- Hattori, H., 1995. Heterogeneous Basic Catalysis. *Chemical Reviews* 95, 537–558. <https://doi.org/10.1021/cr00035a005>
- Hindryawati, N., Maniam, G.P., Karim, Md.R., Chong, K.F., 2014. Transesterification of used cooking oil over alkali metal (Li, Na, K) supported rice husk silica as potential solid base catalyst. *Engineering Science and Technology, an International Journal* 17, 95–103. <https://doi.org/10.1016/j.jestch.2014.04.002>
- Ibrahim, Y., Idris, J., Muhammed, Z., Danlami, A.M., 2020. Synthesis, characterization and formation of KNO<sub>3</sub> treated CaO-MgO composite catalysts for biodiesel production using Neem seed oil 7.
- Ishak, S., Kamari, A., 2019. A review of optimum conditions of transesterification process for biodiesel production from various feedstocks. *International Journal of Environmental Science and Technology* 16, 2481–2502. <https://doi.org/10.1007/s13762-019-02279-6>
- Issiakou, M.S., Saiyouri, N., Anguy, Y., Gaborieau, C., Fabre, R., 2015. Etude des matériaux latéritiques utilisés en construction routière au niger: méthode d’amélioration. Presented at the Rencontres Universitaires de Génie Civil, Bayonne, France, p. 9.
- Jairam, S., Kolar, P., Sharma-Shivappa, R., Osborne, J.A., Davis, J.P., 2012. KI-impregnated oyster shell as a solid catalyst for soybean oil transesterification. *Bioresource Technology* 104, 329–335. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.10.039>
- Jayaraman, J., Alagu, K., Appavu, P., Joy, N., Jayaram, P., Mariadoss, A., 2020. Enzymatic production of biodiesel using lipase catalyst and testing of an unmodified compression ignition engine using its blends with diesel. *Renewable Energy* 145, 399–407. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.06.061>

- Jegannathan, K.R., Jun-Yee, L., Chan, E.-S., Ravindra, P., 2010. Production of biodiesel from palm oil using liquid core lipase encapsulated in  $\kappa$ -carrageenan. *Fuel* 89, 2272–2277. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.03.016>
- Junior, E.G.S., Justo, O.R., Perez, V.H., da Silva Melo, F., Reyero, I., Serrano-Lotina, A., Mompean, F.J., 2020. Biodiesel synthesis using a novel monolithic catalyst with magnetic properties ( $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3/Sepiolite/\gamma-Fe_2O_3$ ) by ethanolic route. *Fuel* 271, 117650. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117650>
- Kamagate, M., Assadi, A.A., Kone, T., Giraudet, S., Coulibaly, L., Hanna, K., 2018. Use of laterite as a sustainable catalyst for removal of fluoroquinolone antibiotics from contaminated water. *Chemosphere* 195, 847–853. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.165>
- Kamini, N.R., Iefuji, H., 2001. Lipase catalyzed methanolysis of vegetable oils in aqueous medium by *Cryptococcus* spp. S-2. *Process Biochemistry* 37, 405–410. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(01\)00220-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(01)00220-5)
- Karmee, S.K., Chadha, A., 2005. Preparation of biodiesel from crude oil of *Pongamia pinnata*. *Bioresource Technology* 96, 1425–1429. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.12.011>
- Kaze, C.R., Venyite, P., Nana, A., Juvenal, D.N., Tchakoute, H.K., Rahier, H., Kamseu, E., Melo, U.C., Leonelli, C., 2020. Meta-halloysite to improve compactness in iron-rich laterite-based alkali activated materials. *Materials Chemistry and Physics* 239, 122268. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122268>
- Kazemifard, S., Nayebzadeh, H., Saghatoleslami, N., Safakish, E., 2018. Assessment the activity of magnetic  $KOH/Fe_3O_4@Al_2O_3$  core–shell nanocatalyst in transesterification reaction: effect of Fe/Al ratio on structural and performance. *Environmental Science and Pollution Research* 25, 32811–32821. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3249-7>
- Kenda, E., 2017. Stockage thermique à base d'éco- matériaux locaux pour centrale solaire à concentration : cas du pilote csp4africa. 2iE et Université Perpignan via Domitia, Ouagadougou.
- Khiari, K., 2016. Contribution à l'étude des propriétés thermo-physiques des biocarburants de seconde génération et leur influence sur le comportement des moteurs. Ecole des Mines de Nantes, France.
- Komnitsas, K., Bartzas, G., Karmali, V., Petrakis, E., 2021. Factors affecting alkali activation of laterite acid leaching residues. *Environments* 8, 1–21. <https://doi.org/10.3390/environments8010004>
- Konwar, L.J., Boro, J., Deka, D., 2014. Review on latest developments in biodiesel production using carbon-based catalysts. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 29, 546–564. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.09.003>
- Kouzu, M., Kasuno, T., Tajika, M., Yamanaka, S., Hidaka, J., 2008. Active phase of calcium oxide used as solid base catalyst for transesterification of soybean oil with refluxing methanol. *Applied Catalysis A: General* 334, 357–365. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.10.023>
- Kpinsoton, G.M.R., 2019. Elaboration de catalyseurs à base de charbons actifs et de latérites pour la dégradation du bleu de méthylène par procédé Fenton hétérogène. Institut International de l'Eau et de l'Environnement, Ouagadougou.
- Kpinsoton, G.M.R., Karoui, H., Richardson, Y., Koffi, B.N.S., Yacouba, H., Motuzas, J., Drobek, M., Lawane Gana, A., 2018. New insight into the microstructure of natural calcined laterites and their performance as heterogeneous Fenton catalyst for methylene blue degradation. *Reac Kinet Mech Cat* 124, 931–956. <https://doi.org/10.1007/s11144-018-1406-0>

- Kulkarni, M.G., Dalai, A.K., 2006. Waste cooking oil. An economical source for biodiesel: A review. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45, 2901–2913. <https://doi.org/10.1021/ie0510526>
- Kumar, G.R., Ravi, R., Chadha, A., 2011. Kinetic studies of base-catalyzed transesterification reactions of non-edible oils to prepare biodiesel: the effect of co-solvent and temperature. *Energy & Fuels* 25, 2826–2832. <https://doi.org/10.1021/ef200469u>
- Kumar, N., Varun, Chauhan, S.R., 2013. Performance and emission characteristics of biodiesel from different origins: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 21, 633–658. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.01.006>
- Kusdiana, D., Saka, S., 2004. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. *Bioresource Technology* 91, 289–295. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00201-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00201-3)
- Lam, M.K., Lee, K.T., Mohamed, A.R., 2010. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. *Biotechnology Advances* 28, 500–518.
- Lamberov, A.A., Sitnikova, E.Yu., Abdulganeeva, A.Sh., 2012. Kinetic features of phase transformation of kaolinite into metakaolinite for kaolin clays from different deposits. *Russian Journal of Applied Chemistry* 85, 892–897. <https://doi.org/10.1134/S1070427212060109>
- Lavalley, J.C., 1996. Infrared spectrometric studies of the surface basicity of metal oxides and zeolites using adsorbed probe molecules. *Catalysis Today* 27, 377–401. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(95\)00161-1](https://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00161-1)
- Lee, H.V., Juan, J.C., Taufiq-Yap, Y.H., Kong, P.S., Rahman, N.A., 2015. Advancement in heterogeneous base catalyzed technology: An efficient production of biodiesel fuels. *Journal of Renewable and Sustainable Energy* 7, 032701. <https://doi.org/10.1063/1.4919082>
- Lee, J.H., Jeon, H., Park, J.T., Kim, J.H., 2020. Synthesis of hierarchical flower-shaped hollow MgO microspheres via ethylene-glycol-mediated process as a base heterogeneous catalyst for transesterification for biodiesel production. *Biomass and Bioenergy* 142, 105788. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105788>
- Legutko, P., Jakubek, T., Kaspera, W., Stelmachowski, P., Sojka, Z., Kotarba, A., 2017. Strong enhancement of deSoot activity of transition metal oxides by alkali doping: additive effects of potassium and nitric oxide. *Topics in Catalysis* 60, 162–170. <https://doi.org/10.1007/s11244-016-0727-3>
- Lehman, R.L., Gentry, J.S., Glumac, N.G., 1998. Thermal stability of potassium carbonate near its melting point. *Thermochimica Acta* 316, 1–9. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(98\)00289-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(98)00289-5)
- Li, F., Hülsey, M.J., Yan, N., Dai, Y., Wang, C.-H., 2021. Co-transesterification of waste cooking oil, algal oil and dimethyl carbonate over sustainable nanoparticle catalysts. *Chemical Engineering Journal* 405, 127036. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127036>
- Li, H., Chu, H., Ma, X., Wang, G., Liu, F., Guo, M., Lu, W., Zhou, S., Yu, M., 2021. Efficient heterogeneous acid synthesis and stability enhancement of UiO-66 impregnated with ammonium sulfate for biodiesel production. *Chemical Engineering Journal* 408, 127277. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127277>
- Li, H., Niu, S., Lu, C., Li, J., 2016. Calcium oxide functionalized with strontium as heterogeneous transesterification catalyst for biodiesel production. *Fuel* 176, 63–71. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.02.067>
- Li, W., Du, W., Liu, D., Yao, Y., 2008. Study on factors influencing stability of whole cell during biodiesel production in solvent-free and tert-butanol system. *Biochemical Engineering Journal* 41, 111–115. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2008.04.003>

- Li, X., Zuo, Y., Zhang, Y., Fu, Y., Guo, Q., 2013. In situ preparation of  $K_2CO_3$  supported Kraft lignin activated carbon as solid base catalyst for biodiesel production. *Fuel* 113, 435–442. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.06.008>
- Li, Y., Qiu, F., Yang, D., Li, X., Sun, P., 2011. Preparation, characterization and application of heterogeneous solid base catalyst for biodiesel production from soybean oil. *Biomass and Bioenergy* 35, 2787–2795. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.03.009>
- Likozar, B., Levec, J., 2014. Effect of process conditions on equilibrium, reaction kinetics and mass transfer for triglyceride transesterification to biodiesel: Experimental and modeling based on fatty acid composition. *Fuel Processing Technology* 122, 30–41. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.01.017>
- Liu, H., Guo, H. shuang, Wang, X. jing, Jiang, J. zhong, Lin, H., Han, S., Pei, S. peng, 2016. Mixed and ground KBr-impregnated calcined snail shell and kaolin as solid base catalysts for biodiesel production. *Renewable Energy* 93, 648–657. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.03.017>
- Liu, K., Wang, R., Yu, M., 2017. Biodiesel production from soybean oils by a novel nano-magnetic solid base catalyst ( $K/ZrO_2/\gamma-Fe_2O_3$ ). *Royal Society of Chemistry Advances* 7, 51814–51821. <https://doi.org/10.1039/C7RA10067A>
- Liu, Q., Wang, S., Luo, Z., Cen, K., 2008. Catalysis mechanism study of potassium salts on cellulose pyrolysis by using TGA-FTIR analysis. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 41, 1133–1142. <https://doi.org/10.1252/jcej.08we056>
- Ma, B., Wang, C., Yang, W., Chen, Y., Yang, B., 2013. Comprehensive utilization of Philippine laterite ore, part 1: Design of technical route and classification of the initial ore based on mineralogical analysis. *International Journal of Mineral Processing* 124, 42–49. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2013.08.003>
- Macedo, A.L., Fabris, J.D., Pires, M.J.M., Oliveira, W.L., Ardisson, J.D., Augusti, R., Aragón, F.H., Santos, R.S., Oliveira, L.C.A., Pereira, M.C., 2016. A Mesoporous  $SiO_2/\gamma-Fe_2O_3/KI$  Heterogeneous Magnetic Catalyst for the Green Synthesis of Biodiesel. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20160124>
- MacLeod, C.S., Harvey, A.P., Lee, A.F., Wilson, K., 2008. Evaluation of the activity and stability of alkali-doped metal oxide catalysts for application to an intensified method of biodiesel production. *Chemical Engineering Journal* 135, 63–70. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.04.014>
- Maignien, R., 1966. *Compte-rendu de recherches sur les latérites*. Organisation des Nations Unies pour l'éducation, la Science et la Culture 164.
- Mani Rathnam, V., Modak, J.M., Madras, G., 2020. Non-catalytic transesterification of dry microalgae to fatty acid ethyl esters using supercritical ethanol and ethyl acetate. *Fuel* 275, 117998. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117998>
- Martin, F.J., Doyne, H.C., 1930. Laterite and lateritic soil in Sierra Leone, II. *J. Agric. Sci.* 20, 135–143. <https://doi.org/10.1017/S0021859600088675>
- Maubec, N., 2010. *Approche multi-échelle du traitement des sols à la chaux : Etudes des interactions avec les argiles*. Université de Nantes, France.
- Melang, M.N.V., Fontaine, C., Barbier, J., 2017. Synthèse et caractérisation d'oxydes mixtes de type MgAlCe pour l'oxydation catalytique de l'acide acétique. *Comptes Rendus Chimie* 20, 67–77. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2016.02.018>
- Millogo, Y., Hajjaji, M., Ouédraogo, R., Gomina, M., 2008. Cement-lateritic gravels mixtures: Microstructure and strength characteristics. *Construction and Building Materials* 22, 2078–2086. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.07.019>
- Mittelbach, M., 1990. Lipase catalyzed alcoholysis of sunflower oil. *Journal of the American Oil Chemists Society* 67, 168–170.

- Mohadesi, M., Aghel, B., Gouran, A., Razmehgir, M.H., 2022. Transesterification of waste cooking oil using Clay/CaO as a solid base catalyst. *Energy* 242, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.122536>
- Muntohar, A.S., 2011. Engineering characteristics of the compressed-stabilized earth brick. *Construction and Building Materials* 25, 4215–4220. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.04.061>
- Murugesan, A., Umarani, C., Chinnusamy, T.R., Krishnan, M., Subramanian, R., Neduzchzhain, N., 2009. Production and analysis of bio-diesel from non-edible oils—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13, 825–834. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2008.02.003>
- Nahon, D., 2003. Altérations dans la zone tropicale. Signification à travers les mécanismes anciens et/ou encore actuels. *Comptes Rendus Geoscience* 335, 1109–1119. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2003.10.008>
- Nayak, S.N., Bhasin, C.P., Nayak, M.G., 2019. A review on microwave-assisted transesterification processes using various catalytic and non-catalytic systems. *Renewable Energy* 143, 1366–1387. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.05.056>
- Nayebzadeh, H., Saghatoleslami, N., Haghighi, M., Tabasizadeh, M., 2019. Catalytic activity of KOH–CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites in biodiesel production: Impact of preparation method. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis* 28, 18–27. <https://doi.org/10.3103/S1061386219010102>
- Ngamcharussrivichai, C., Nunthasanti, P., Tanachai, S., Bunyakiat, K., 2010. Biodiesel production through transesterification over natural calciums. *Fuel Processing Technology* 91, 1409–1415. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.05.014>
- Nisar, J., Razaq, R., Farooq, M., Iqbal, M., Khan, R.A., Sayed, M., Shah, A., Rahman, I. ur, 2017. Enhanced biodiesel production from Jatropha oil using calcined waste animal bones as catalyst. *Renewable Energy* 101, 111–119. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.08.048>
- Niu, X., Xing, C., Jiang, W., Dong, Y., Yuan, F., Zhu, Y., 2013. Activity and stability of solid base KF/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for transesterification of tributyrin with methanol. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 109, 167–179. <https://doi.org/10.1007/s11144-013-0543-8>
- Noiroj, K., Intarapong, P., Luengnaruemitchai, A., Jai-In, S., 2009. A comparative study of KOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and KOH/NaY catalysts for biodiesel production via transesterification from palm oil. *Renewable Energy* 34, 1145–1150. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2008.06.015>
- Noureddini, H., Zhu, D., 1997. Kinetics of transesterification of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists Society* 74, 1457–1463. <https://doi.org/10.1007/s11746-997-0254-2>
- Ofori-Boateng, C., Lee, K.T., 2011. Feasibility of Jatropha Oil for Biodiesel: Economic Analysis. Presented at the World Renewable Energy Congress – Sweden, 8–13 May, 2011, Linköping, Sweden, pp. 463–470. <https://doi.org/10.3384/ecp11057463>
- Ollier, C.D., Galloway, R.W., 1990. The laterite profile, ferricrete and unconformity. *Catena* 17, 97–109. [https://doi.org/10.1016/0341-8162\(90\)90001-T](https://doi.org/10.1016/0341-8162(90)90001-T)
- 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* 08, 94–122. <https://doi.org/10.4236/msa.2017.81007>
- Park, Y.-M., Lee, D.-W., Kim, D.-K., Lee, J.-S., Lee, K.-Y., 2008. The heterogeneous catalyst system for the continuous conversion of free fatty acids in used vegetable oils for the

- production of biodiesel. *Catalysis Today* 131, 238–243. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.10.052>
- Paton, T.R., Williams, M.A.J., 1972. The concept of laterite. *Annals of the Association of American Geographers* 62, 42–56. <https://doi.org/10.1111/j.1467-8306.1972.tb00842.x>
- Pogaku, R., Sarbatly, R.Hj. (Eds.), 2013. *Advances in Biofuels*. Springer, University Malaysia Sabah. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-6249-1>
- Ramos, M.J., Fernández, C.M., Casas, A., Rodríguez, L., Pérez, Á., 2009. Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. *Bioresource Technology* 100, 261–268. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.06.039>
- Ranganathan, S.V., Narasimhan, S.L., Muthukumar, K., 2008. An overview of enzymatic production of biodiesel. *Bioresource Technology* 99, 3975–3981. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.04.060>
- Rathore, V., Newalkar, B.L., Badoni, R.P., 2016. Processing of vegetable oil for biofuel production through conventional and non-conventional routes. *Energy for Sustainable Development* 31, 24–49. <https://doi.org/10.1016/j.esd.2015.11.003>
- Reyero, I., Arzamendi, G., Zabala, S., Gandía, L.M., 2015. Kinetics of the NaOH-catalyzed transesterification of sunflower oil with ethanol to produce biodiesel. *Fuel Processing Technology* 129, 147–155. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.09.008>
- Rezania, S., Oryani, B., Park, J., Hashemi, B., Yadav, K.K., Kwon, E.E., Hur, J., Cho, J., 2019. Review on transesterification of non-edible sources for biodiesel production with a focus on economic aspects, fuel properties and by-product applications. *Energy Conversion and Management* 201, 112155. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.112155>
- Richard, R., 2011. *Transestérification éthanolique d'huile végétale dans des microréacteurs : transposition du batch au continu*. Université de Toulouse, Toulouse, France.
- Robles-Medina, A., González-Moreno, P.A., Esteban-Cerdán, L., Molina-Grima, E., 2009. Biocatalysis: Towards ever greener biodiesel production. *Biotechnology Advances* 27, 398–408. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2008.10.008>
- Saifuddin, N., Mei, O., 2017. A review of microwave-assisted reactions for biodiesel production. *Bioengineering* 4, 57. <https://doi.org/10.3390/bioengineering4020057>
- Salawudeen, T.O., Salam, T.T., Dada, E.O., Oniya, O.O., Adekunle, O., 2018. Optimization of Process Parameters of Alkali based Clay Catalyst for the Production of Biodiesel. *IJEE* 9, 271–276. <https://doi.org/10.5829/IJEE.2018.09.04.07>
- Sánchez-Cantú, M., Pérez-Díaz, L.M., Pala-Rosas, I., Cadena-Torres, E., Juárez-Amador, L., Rubio-Rosas, E., Rodríguez-Acosta, M., Valente, J.S., 2013. Hydrated lime as an effective heterogeneous catalyst for the transesterification of castor oil and methanol. *Fuel* 110, 54–62. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.07.075>
- Sanou, Y., Kabore, R., Pare, S., 2020. Adsorption of arsenic and phosphate from groundwater onto a calcined laterite as fixed bed in column experiments. *French-Ukrainian Journal of Chemistry* 8, 227–243. <https://doi.org/10.17721/fujcV8I2P227-243>
- Schellmann, W., 1994. Geochemical differentiation in laterite and bauxite formation. *Catena* 21, 131–143. [https://doi.org/10.1016/0341-8162\(94\)90007-8](https://doi.org/10.1016/0341-8162(94)90007-8)
- Schörken, U., Kempers, P., 2009. Lipid biotechnology: Industrially relevant production processes. *European Journal of Lipid Science and Technology* 111, 627–645. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200900057>
- Selvaraj, R., Praveenkumar, R., Moorthy, I.G., 2019. A comprehensive review of biodiesel production methods from various feedstocks. *Biofuels* 10, 325–333. <https://doi.org/10.1080/17597269.2016.1204584>

- Shah, B., Sulaimana, S., Jamal, P., Alam, Z., 2014. Production of heterogeneous catalysts for biodiesel synthesis. *International Journal of Chemical and Environmental Engineering* 5, 73–75.
- Sharma, Y.C., Singh, B., Upadhyay, S.N., 2008. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. *Fuel* 87, 2355–2373. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.01.014>
- Singh, A.K., Fernando, S.D., 2008. Transesterification of soybean oil using heterogeneous catalysts. *Energy & Fuels* 22, 2067–2069. <https://doi.org/10.1021/ef800072z>
- Singh, D., Sharma, D., Soni, S.L., Sharma, S., Kumar Sharma, P., Jhalani, A., 2020. A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel. *Fuel* 262, 116553. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116553>
- Soetaredjo, F.E., Ayucitra, A., Ismadji, S., Maukar, A.L., 2011. KOH/bentonite catalysts for transesterification of palm oil to biodiesel. *Applied Clay Science* 53, 341–346. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.12.018>
- Soliman, M.M.A., Karmakar, A., Alegria, E.C.B.A., Ribeir, A.P.C., Rúbio, G.M.D.M., Saraiva, M.S., da Silva, M.F.C.G., Pombeiro, A.J.L., 2020. ZnO nanoparticles: An efficient catalyst for transesterification reaction of  $\alpha$ -keto carboxylic esters. *Catalysis Today* 348, 72–79. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.08.053>
- Soriano, N.U., Venditti, R., Argyropoulos, D.S., 2009. Biodiesel synthesis via homogeneous Lewis acid-catalyzed transesterification. *Fuel* 88, 560–565. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.10.013>
- Stoops, G., Marcelino, V., Mees, F., 2010. Micromorphological Features and Their Relation to Processes and Classification, in: *Interpretation of Micromorphological Features of Soils and Regoliths*. Elsevier, pp. 15–35. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53156-8.00002-7>
- Stoytcheva, M., Montero, G., 2011. Biodiesel – feedstocks and processing technologies. InTech.
- Swamy, Y.V., Kar, B.B., Mohanty, J.K., 2003. Physico-chemical characterization and sulphatization roasting of low-grade nickeliferous laterites. *Hydrometallurgy* 69, 89–98. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(03\)00027-6](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(03)00027-6)
- Swanson, C.O., 1923. The origin, distribution and composition of laterite. *Journal of the American Ceramic Society* 6, 1248–1260. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1923.tb17709.x>
- Syafalni, Lim, H.K., Ismail, N., Abustan, I., Murshed, M.F., Ahmad, A., 2012. Treatment of landfill leachate by using lateritic soil as a natural coagulant. *Journal of Environmental Management* 112, 353–359. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.08.001>
- Szczęśna Antczak, M., Kubiak, A., Antczak, T., Bielecki, S., 2009. Enzymatic biodiesel synthesis – Key factors affecting efficiency of the process. *Renewable Energy* 34, 1185–1194. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2008.11.013>
- Takase, M., Zhang, M., Feng, W., Chen, Y., Zhao, T., Cobbina, S.J., Yang, L., Wu, X., 2014. Application of zirconia modified with KOH as heterogeneous solid base catalyst to new non-edible oil for biodiesel. *Energy Conversion and Management* 80, 117–125. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.01.034>
- Tan, S.X., Lim, S., Ong, H.C., Pang, Y.L., 2019. State of the art review on development of ultrasound-assisted catalytic transesterification process for biodiesel production. *Fuel* 235, 886–907. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.021>
- Tatsidjodoung, P., Dabat, M.-H., Blin, J., 2012. Insights into biofuel development in Burkina Faso: Potential and strategies for sustainable energy policies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16, 5319–5330. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.05.028>

- Thanakunpaisit, N., Jantarachat, N., Onthong, U., 2017. Removal of hydrogen sulfide from biogas using laterite materials as an adsorbent. *Energy Procedia* 138, 1134–1139. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.10.215>
- Thitsartarn, W., Kawi, S., 2011. Transesterification of oil by sulfated Zr-supported mesoporous silica. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50, 7857–7865. <https://doi.org/10.1021/ie1022817>
- Thitsartarn, W., Maneerung, T., Kawi, S., 2015. Highly active and durable Ca-doped Ce-SBA-15 catalyst for biodiesel production. *Energy* 89, 946–956. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.06.039>
- Touzain, P., Brisse, F., Caillet, M., 1970. Systèmes métaux alcalins–oxygène. 3ème Partie. Polymorphisme du monoxyde de potassium K<sub>2</sub>O. *Canadian Journal of Chemistry* 48, 3358–3361.
- Verma, P., Sharma, M.P., 2016. Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 9.
- Vicente, G., Martínez, M., Aracil, J., 2006. A Comparative Study of Vegetable Oils for Biodiesel Production in Spain. *Energy Fuels* 20, 394–398. <https://doi.org/10.1021/ef0502148>
- Viriya-empikul, N., Krasae, P., Puttasawat, B., Yoosuk, B., Chollacoop, N., Faungnawakij, K., 2010. Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalysts. *Bioresource Technology* 101, 3765–3767. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.12.079>
- Wang, J.X., Chen, K.T., Huang, S.T., Chen, C.C., 2011. Application of Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> as a heterogeneous catalyst in the production of biodiesel from soybean oil. *Chinese Chemical Letters* 22, 1363–1366. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2011.05.041>
- Wang, Y., Hu, S., Guan, Y., Wen, L., Han, H., 2009. Preparation of mesoporous nanosized KF/CaO–MgO catalyst and its application for biodiesel production by transesterification. *Catalysis Letters* 131, 574–578. <https://doi.org/10.1007/s10562-009-9972-4>
- Warabi, Y., Kusdiana, D., Saka, S., 2004. Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols. *Bioresource Technology* 91, 283–287. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00202-5](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00202-5)
- Wen, L., Wang, Y., Lu, D., Hu, S., Han, H., 2010. Preparation of KF/CaO nanocatalyst and its application in biodiesel production from Chinese tallow seed oil. *Fuel* 89, 2267–2271. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.01.028>
- Wong, W.-Y., Lim, S., Pang, Y.-L., Shuit, S.-H., Chen, W.-H., Lee, K.-T., 2020. Synthesis of renewable heterogeneous acid catalyst from oil palm empty fruit bunch for glycerol-free biodiesel production. *Science of The Total Environment* 727, 138534. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138534>
- Worldbank, 2021. Access to electricity, rural (% of rural population) - Sub-Saharan Africa [WWW Document]. World Bank Global Electrification Database from “Tracking SDG 7: The Energy Progress Report” led jointly by the custodian agencies: the International Energy Agency (IEA), the International Renewable Energy Agency (IRENA), the United Nations Statistics Division (UNSD), the World Bank and the World Health Organization (WHO). URL <https://data.worldbank.org/indicator/EG.ELC.ACCS.RU.ZS?locations=ZG> (accessed 9.19.22).
- Wright, H.J., Segur, J.B., Clark, H.V., Coburn, S.K., Langdon, E.E., DuPuis, R.N., 1944. A report on ester interchange. *Oil & Soap* 21, 145–148. <https://doi.org/10.1007/BF02549470>
- Xia, S., Guo, X., Mao, D., Shi, Z., Wu, G., Lu, G., 2014. Biodiesel synthesis over the CaO–ZrO<sub>2</sub> solid base catalyst prepared by a urea–nitrate combustion method. *Royal Science*

- Chemistry Advancesynthesis of biodiesel from soybean oil using heterogeneous kf/zno catalyst 4, 51688–51695. <https://doi.org/10.1039/C4RA11362D>
- Xie, W., Wang, H., 2020. Immobilized polymeric sulfonated ionic liquid on core-shell structured Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> composites: A magnetically recyclable catalyst for simultaneous transesterification and esterifications of low-cost oils to biodiesel. *Renewable Energy* 145, 1709–1719. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.07.092>
- Xu, C., Liu, Q., 2011. Catalytic performance and mechanism of KF-loaded catalysts for biodiesel synthesis. *Catalysis Science & Technology* 1, 1072–1082. <https://doi.org/10.1039/c1cy00022e>
- Yan, S., DiMaggio, C., Mohan, S., Kim, M., Salley, S.O., Ng, K.Y.S., 2010. Advancements in Heterogeneous Catalysis for Biodiesel Synthesis. *Top Catal* 53, 721–736. <https://doi.org/10.1007/s11244-010-9460-5>
- Yan, S., Lu, H., Liang, B., 2008. Supported CaO catalysts used in the transesterification of rapeseed oil for the purpose of biodiesel production. *Energy & Fuels* 22, 646–651. <https://doi.org/10.1021/ef070105o>
- Yang, L.M., Lv, P.M., Yuan, Z.H., Luo, W., Li, H.W., Wang, Z.M., Miao, C.L., 2012. Synthesis of biodiesel by different carriers supported KOH catalyst. *Advanced Materials Research* 581–582, 197–201. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.581-582.197>
- Yang, X.-X., Wang, Y.-T., Yang, Y.-T., Feng, E.-Z., Luo, J., Zhang, F., Yang, W.-J., Bao, G.-R., 2018. Catalytic transesterification to biodiesel at room temperature over several solid bases. *Energy Conversion and Management* 164, 112–121. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.02.085>
- Yuan, H., Yang, B., Zhang, H., Zhou, X., 2011. Synthesis of Biodiesel Using Castor Oil under Microwave Radiation. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 9, 1–11.
- Zhang, L., Wu, W., Liu, J., Zhou, Q., Luo, J., Zhang, J., Wang, X., 2014. Removal of phosphate from water using raw and activated laterite: batch and column studies. *Desalination and Water Treatment* 52, 778–783. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.826786>
- Zhang, X., Ma, Q., Cheng, B., Wang, J., Li, J., Nie, F., 2012. Research on KOH/La-Ba-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for biodiesel production via transesterification from microalgae oil. *Journal of Natural Gas Chemistry* 21, 774–779. [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(11\)60431-3](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(11)60431-3)
- Zhou, D., Qiao, B., Li, G., Xue, S., Yin, J., 2017. Continuous production of biodiesel from microalgae by extraction coupling with transesterification under supercritical conditions. *Bioresource Technology* 238, 609–615. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.04.097>
- Zu, Y., Tang, J., Zhu, W., Zhang, M., Liu, G., Liu, Y., Zhang, W., Jia, M., 2011. Graphite oxide-supported CaO catalysts for transesterification of soybean oil with methanol. *Bioresource Technology* 102, 8939–8944. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.07.032>

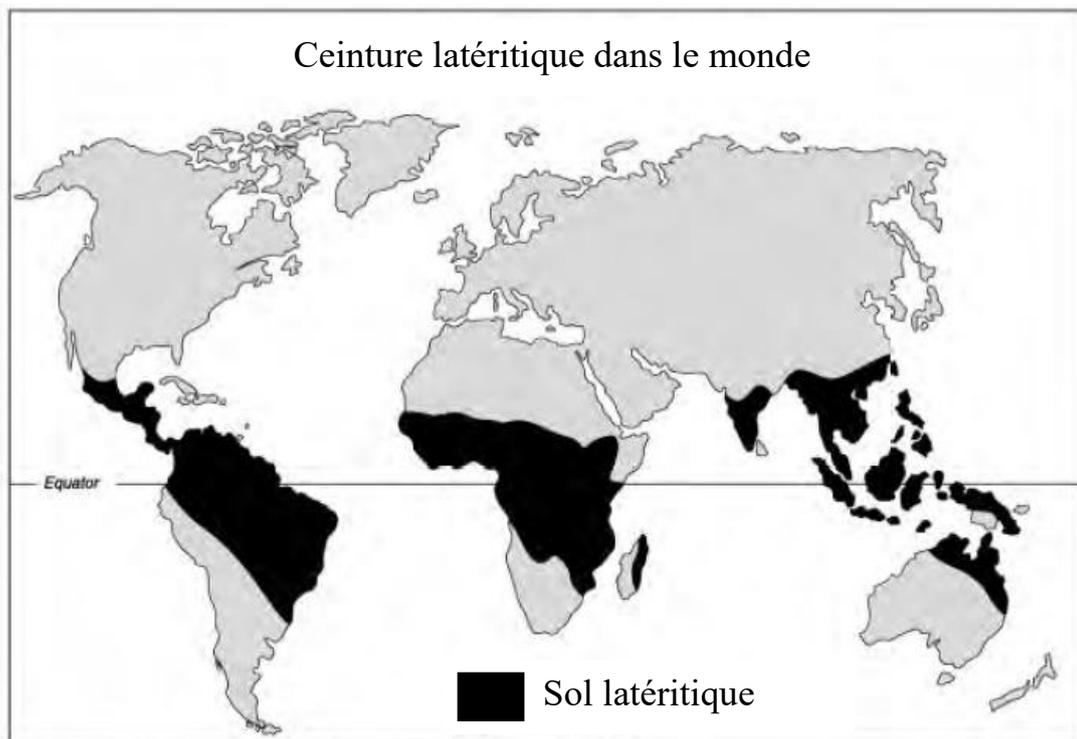
## **ANNEXES**

## ANNEXES

### Annexe 1. Autres avantages et inconvénients des procédés catalytiques pour la production de biodiesel (Abdullah et al., 2017)

Types de catalyseur	Exemple	Avantages	Inconvénients
Homogène			
Basique	KOH, NaOH	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Temps de réaction rapide</li> <li>• Peu coûteux</li> <li>• Conditions de réaction douces</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sensible à l'eau et aux acides gras libres</li> <li>• Production d'une grande quantité d'eau de lavage</li> <li>• Catalyseur non réutilisable</li> </ul>
Acide	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HCl, HF, H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ,	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tolérant aux acides gras libres et à l'eau dans l'huile</li> <li>• Catalyse en estérification et en transestérification simultanée</li> <li>• Pas de réaction de saponification</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Temps de réaction, températures et pressions requises élevés</li> <li>• Besoin de ratio alcool/huile élevé</li> <li>• Activité catalytique faible</li> </ul>
Hétérogène			
Basique	CaO, MgO, SrO Oxyde mixte et hydrocalcite	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Réutilisable</li> <li>• Moins de problèmes de purification</li> <li>• Forte sélectivité</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Réaction moins rapide comparée à la catalyse homogène basique</li> <li>• Lessivage des sites actifs</li> <li>• Problèmes de diffusion</li> </ul>
Acide	ZrO, TiO, ZnO, Résine échangeuse d'ion	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tolérant aux acides gras et à l'eau dans l'huile</li> <li>• Catalyse en estérification et en transestérification simultanée</li> <li>• Réutilisable et moins impactant pour l'environnement</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Besoin d'un ratio alcool/huile élevé</li> <li>• Lessivages des sites actifs catalytiques</li> <li>• Problème de diffusion</li> </ul>
Enzymatique			
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Lipase pancréatique, Lipozyme IM-20</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tolérant aux acides gras libre et à l'eau</li> <li>• Pas de formation de savon</li> <li>• Non polluant</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vitesse de réaction très lente</li> <li>• Procéder coûteux</li> <li>• Sensible à l'alcool</li> </ul>

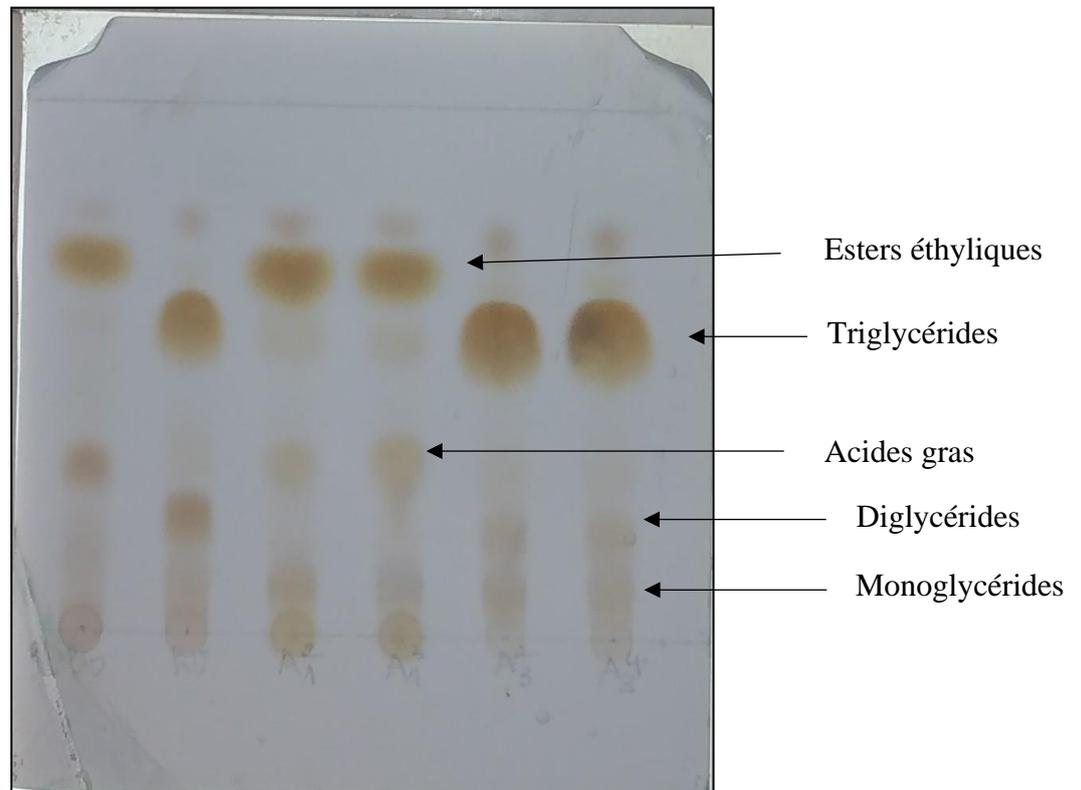
**Annexe 2.** Distribution des latérites à travers le monde (Nahon, 2003)



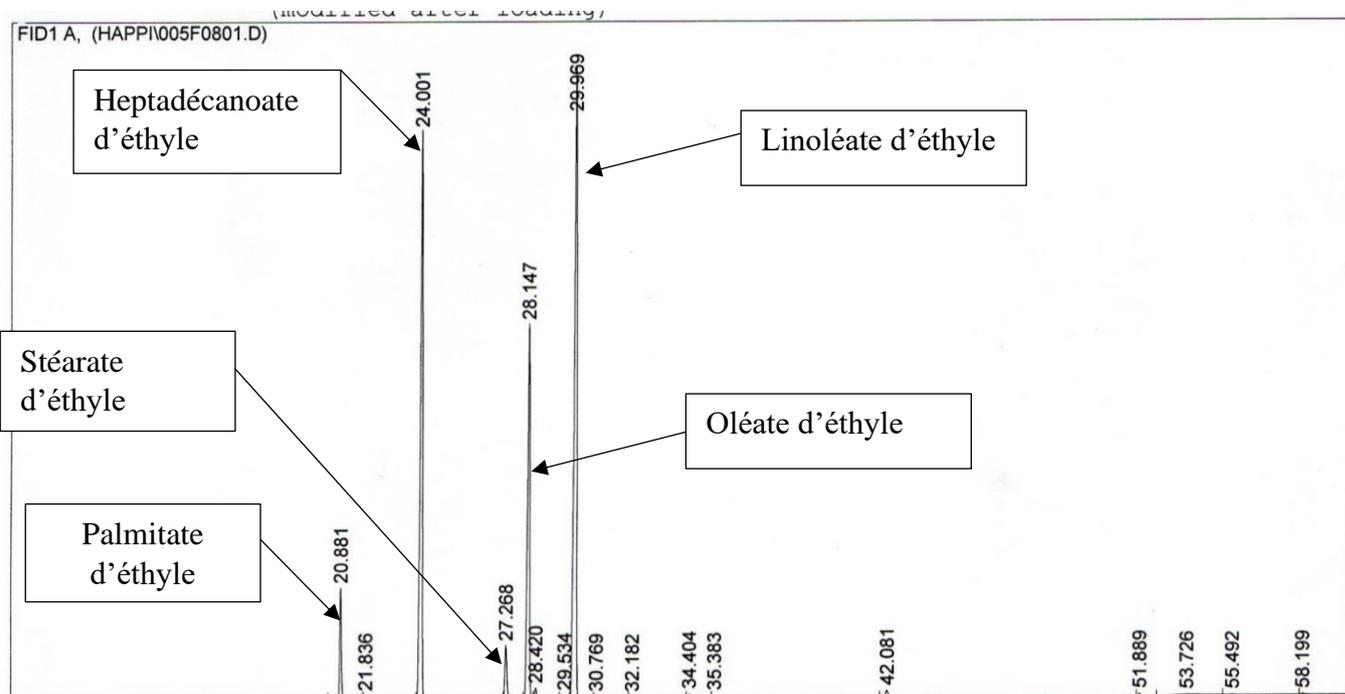
**Annexe 3.** Four à moufle LabEREE-2iE



**Annexe 4.** Image d'une plaque CCM des esters éthyliques et des triglycérides



**Annexe 5.** Exemple de chromatogramme d'un échantillon de biodiesel éthylique obtenu à partir d'huile de tournesol (Happi, 2022)



## **Annexe 6. Productions scientifiques**

### **Publication**

E.B. Happi Tchuessa, Igor W.K. Ouédraogo, Y. Richardson, S.S. Sidibé. Production of biodiesel by ethanolic transesterification of sunflower oil on lateritic clay-based heterogeneous catalyst. *Catalytic Letter* (2022). <https://doi.org/10.1007/s10562-022-04177-y>

### **Communications orales**

[1] • E.B. Happi Tchuessa, Igor W.K. Ouédraogo, Y. Richardson, S.S. Sidibé. Développement de catalyseurs hétérogènes à base de latérite pour la production du biodiesel par transestérification des huiles végétales, 8e édition des Doctoriales 2iE : Science, Innovation et Entrepreneuriat pour le Développement, 16 – 17 décembre 2020, Ouagadougou, Burkina Faso.

[2] • E.B. Happi Tchuessa, Igor W.K. Ouédraogo. Catalyseur basique d'oxyde de potassium supporté par la latérite pour la production de biodiesel par transestérification des huiles végétales. Conférence internationale Lorexp : Chaines de valeurs et transformations intégrales des ressources locales, 20 au 23 avril 2021, Ngaoundéré, Cameroun.

[3] • E.B. Happi Tchuessa, Igor W.K. Ouédraogo, Y. Richardson, S.S. Sidibé. Développement de catalyseurs KOH/latérite pour la production du biodiesel par transestérification de l'huile de tournesol. Colloque de la SOAPHYS, 20 au 23 octobre 2021, Ouagadougou, Burkina Faso.

[4] • E.B. Happi Tchuessa, Igor W.K. Ouédraogo, Y. Richardson, S.S. Sidibé. Catalyseurs KOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, KOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et KOH/SiO<sub>2</sub> pour la production du biodiesel par transestérification des huiles végétales, 9e édition des Doctoriales 2iE : Science, Innovation et Entrepreneuriat pour le Développement, 14 – 15 décembre 2021, Ouagadougou, Burkina Faso.

[5] • E.B. Happi Tchuessa, Igor W.K. Ouédraogo, Y. Richardson, S.S. Sidibé. Développement de catalyseurs KOH/latérite, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/latérite, KI/latérite et KF/latérite pour la production du biodiesel par transestérification de l'huile de tournesol. 22e journées scientifiques annuelles de la SOACHIM : Chimie fondamentale et appliquée face aux pandémies en Afrique, 08 au 12 août 2022, Ouagadougou, Burkina Faso.

[6] • E.B. Happi Tchuessa, Igor W.K. Ouédraogo, Y. Richardson, S.S. Sidibé. Catalyseurs KOH/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et KOH/Latérite pour la production du biodiesel par transestérification des huiles végétales, 9e édition des Doctoriales INPHB : La recherche scientifique comme levier de l'essor des start-ups et des industries à travers des projets innovants, 25 – 28 juillet 2022, Yamoussoukro, Côte d'Ivoire.

[7] • E.B. Happi Tchuessa, Igor W.K. Ouédraogo, Y. Richardson, S.S. Sidibé. Development of heterogeneous laterite catalysts for the production of biodiesel by transesterification of

vegetable oils. BRICS Hybrid mini-conference: Clays and clay minerals; building a sustainable economy and environment in Africa, 14 au 17 septembre 2022, Pretoria, South Africa.

### **Poster**

[1] • E.B. Happi Tchuessa, Igor W.K. Ouédraogo, Y. Richardson, S.S. Sidibé. Développement de catalyseurs hétérogènes à base de latérite pour la production du biodiesel par transestérification des huiles végétales, 9e édition des Doctoriales 2iE : Science, Innovation et Entreprenariat pour le Développement, 14 – 15 décembre 2021, Ouagadougou, Burkina Faso.