

Valorisation d'une huile extraite à partir d'un déchet agroalimentaire pour la production du biodiesel

Application aux amandes amères d'abricot

M. Sami ¹, K. Boutemak ^{1,2} et B. Cheknane ¹

¹ Laboratoire de Chimie Physique des Interfaces des Matériaux Appliquées à l'Environnement
Université Saâd Dahlab, Blida 1, B.P. 270, Route de Soamaâ, 09000 Blida, Algeria.

² Laboratoire d'Analyse Fonctionnelle des Procédés Chimiques
Université Saâd Dahlab, Blida 1, B.P. 270, Route de Soumaâ, 09000 Blida, Algérie

(reçu le 25 Mars 2018 - accepté le 30 Mars 2018)

Résumé - La présente étude consiste à la valorisation d'une huile extraite à partir d'un déchet agroalimentaire pour la production du biodiesel en utilisant la réaction de transestérification. L'extraction de l'huile végétale a été réalisée à l'aide d'un extracteur de Soxhlet en utilisant l'hexane comme solvant. Les résultats de l'extraction sous les conditions optimales ont montré un meilleur rendement en huile de 50 % et des caractéristiques physico-chimiques (densité, teneur en eau, viscosité cinématique, indice de réfraction, indice d'acide, etc...) qui répondent globalement aux normes. Les résultats d'estérification des huiles obtenues ont présenté un rendement de l'ordre de 70 % en catalyse basique avec un ratio molaire huile/alcool égale à 1/6. De plus, le biodiesel produit a présenté des caractéristiques physico-chimiques comparables à ceux du pétro diesel selon les normes de Naftal Blida et les normes internationales.

Abstract - The present is focus on the valorization of oil extracted from agro-food waste for the production of biodiesel using the trans-esterification reaction. Vegetable oil extraction was performed using a Soxhlet extractor using hexane as the solvent. The different results of the extraction under the optimal conditions show a production yield of 50 % with oil which has acceptable characteristics in terms of (density, water content, kinematic viscosity, refractive index, acid number, etc.). The esterification results of the obtained oils showed a yield of around 70% in basic catalysis with a molar ratio oil/alcohol equal to 1/6. In addition, the biodiesel produced present a physicochemical characteristic comparable to those of petro diesel according to Naftal Blida standards and international standards.

Keywords: Bitter apricot kernels - Fatty acids - Transestérification - biodiesel.

1. INTRODUCTION

Selon les experts dans le domaine d'énergie, le monde se retrouve depuis plusieurs années, devant une situation alarmante relative à une augmentation significative de sa demande en énergie. Ce qui a engendré un recours accru aux énergies fossiles qui sont à leurs tours confrontés aux différents problèmes liés aux ressources disponibles. Ces ressources limitées, ont poussé de plus en plus les pays consommateurs d'être dépendants des pays producteurs [1].

D'autre part, l'utilisation abusive de ce type d'énergie a causé une perturbation énorme liée au fonctionnement naturel de l'écosystème. Ce qui a poussé beaucoup de chercheurs à développer des sources d'énergie alternative et inépuisable [2].

Dans ce contexte, les biocarburants, ou carburants produits à partir d'une ressource renouvelable d'origine végétale et/ou animale, ont connu un regain d'intérêt et sont considérés, ces dernies temps, comme solution adéquate pour réduire la dépendance aux ressources fossiles, aussi bien pour des raisons géostratégiques qu'environnementales [3].

La production du biodiesel représente une alternative de production de combustibles propres, biodégradables, non toxiques et renouvelables [4], il est obtenu par transformation d'huiles d'origine végétales, animales ou usées en esters alkyliques [5].

La réaction de transestérification représente l'une des plus importantes méthodes utilisées pour transformer les huiles végétales en carburant diesel à cause du faible coût et la simplicité du procédé. Il s'agit d'un procédé dans lequel les triglycérides sont transformés en présence d'un alcool (méthanol ou éthanol) et un catalyseur en ester et glycerol [2, 6].

L'objectif de ce présent travail est la valorisation d'une huile extraite à partir d'un déchet agroalimentaire pour produire un biodiesel. Dans notre cas, nous avons utilisé les amandes amères d'abricots comme précurseurs. Le biodiesel obtenu sera caractérisé et les différents résultats seront comparés aux pétro diesel qui répond à la norme de qualité internationale.

2. MATERIELS ET METHODES

2.1 Présentation de l'échantillon

L'huile végétale utilisée pour la réalisation de ce travail a été extraite par Soxhlet à partir des déchets d'abricot. Dans notre cas, nous avons travaillé par les amandes amères d'abricots.

2.2 Réactifs

Les réactifs utilisés au cours de ce procédé expérimental sont l'hexane (Sigma-Aldrich), le méthanol fourni par Panreac (Espagne), HCl, NaOH, éther di éthylique fournis par Applichem Panreac (Espagne).

2.3 Extraction de l'huile végétale

L'extraction de l'huile végétale a été réalisée à l'échelle laboratoire en utilisant l'extracteur de Soxhlet. Suite à une étude préliminaire, les paramètres opératoires tels que la masse et le temps d'extraction ont été optimisés. Une masse d'échantillon solide (70 g), pesée est placée dans un papier filtre bien fermé de manière à éviter les transferts des particules d'échantillon solides dans le ballon de distillation à son tour placé dans la chambre d'extraction d'un appareil de Soxhlet de 200 ml de capacité.

L'échantillon solide est ensuite extrait sous reflux pendant 8h. L'huile végétale est ensuite récupérée après l'évaporation de l'hexane dans un évaporateur rotatif à 67 °C, mise dans un flacon propre, pesée et conservée pour d'autres utilisations.

Le rendement en huile végétale est défini comme étant le rapport entre la masse de l'huile végétale extraite et la masse de la matière végétale. Il est exprimé en pourcentage (%) et calculé par la formule suivante,

$$R (\%) = \frac{\text{Masse de l'huile végétale (g)}}{\text{Masse de la matière végétale sèche (g)}} \times 100 \quad (1)$$

2.4 Caractérisation physico-chimique de l'huile végétale

Les propriétés physico-chimiques de l'huile végétale ont été déterminées suivant la norme AFNOR 2000 NFT 75-006, 'indice de réfraction, densité, viscosité, indice d'acide, indice de saponification, indice d'iode).

2.5 Production de biodiesel

La production du biodiesel a été réalisée par réaction de transestérification de l'huile avec le méthanol en présence de catalyseur homogène basique (NaOH). Les conditions

opératoires mises en jeu dans la réaction (catalyseur, quantité de catalyseur, temps de réaction, rapport molaire, alcool et température) ont été établies suite à une étude préliminaire. Le rapport molaire (huile/alcool de 1/6), la quantité de NaOH est de 1 % en masse par rapport à l'huile, la durée de réaction est fixée à 2 h à la température de 65°C.

Le rendement de la réaction est calculé selon la formule suivante:

$$R (\%) = \frac{\text{Masse du biodiesel}}{\text{Masse d'huile}} \times 100 \tag{2}$$

Les propriétés physico-chimiques (indice de réfraction, densité, viscosité, indice d'acide, indice d'ester, indice de saponification, indice d'iode, viscosité cinématique, indice de cétane, point d'éclair, point de congélation, point d'écoulement) ont été déterminées selon les normes internationales.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 Caractérisation physico-chimique de l'huile

Le rendement en huile extraite était de l'ordre de 50 %. La caractérisation physico-chimique de l'huile extraite (teneur en eau, densité, viscosité, indice de réfraction, indice d'acide, indice d'ester, indice de saponification et indice d'iode) est présentée dans le **tableau 1** suivant:

Tableau 1: Caractéristiques physico-chimiques

Caractérisation	Huile végétale
Teneur en eau (g)	00.001
Densité (g/cm ³)	00.930
Viscosité cinématique (mm ² /s)	12.000
Indice de réfraction	1.4728
Indice d'acide (mg NaOH/g)	02.800
Indice d'ester	44.150
Indice de saponification (mg NaOH/g)	179.550
Indice d'iode (g iode/100 g)	90.000

La présence de l'eau dans l'huile provoque des réactions secondaires qui peuvent avoir lieu. La présence d'eau et des acides libres constitue un paramètre à prendre en considération lors de la réaction de transestérification et en présence de soude, 'NaOH', une réaction parasite aura lieu avec la transestérification, c'est la saponification. Cette réaction est favorisée dans le cas d'une huile acide en présence d'eau.

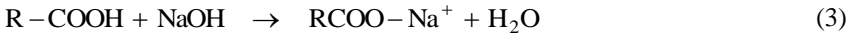
La densité de l'huile est égale à 0.93. La densité élevée des huiles végétales conduira à une augmentation de la longueur des jets de carburant, les entraînant au fond de la chambre de combustion [8].

L'indice de réfraction de l'huile a été mesuré à une température de 20 °C, il est égal à 1.4728. Cette valeur varie en fonction de l'instauration des huiles. La réfraction mesurée grâce au prisme dépend de la modification de la vitesse de propagation de la lumière. Cette modification sera proportionnelle à la saturation des acides gras et permettra donc d'avoir une idée plus au moins précise.

L'indice d'acide est fonction d'acides gras libres et les pertes du rendement en biodiesel sont dues à la réaction de saponification (réaction compétitive). Les résultats du **Tableau 1** montrent que l'indice d'acide est supérieur à 1. Dans ce cas, un

prétraitement préalable de l'huile est nécessaire pour pouvoir l'estérifier. D'après des études antérieures [9], un indice d'acide élevé conduit à la formation du savon dans le milieu de réaction et diminuera le rendement d'estérification. La solution proposée dans la littérature consiste à prétraiter l'huile en la neutralisant avant de mettre en œuvre la réaction de transestérification avec la catalyse homogène basique.

L'étape de neutralisation se fait à l'aide de la soude caustique. Elle sert à éliminer ces composés sous forme de savons appelés communément 'pâtes de neutralisation' [10].



La soude (NaOH 3N) réagit avec les acides gras libres, 'AGL' présents dans l'huile et forme une pâte de neutralisation. (chauffage 70°C pendant 30 min). La pâte de neutralisation est ensuite séparée par centrifugation pour récupérer l'huile.

En catalyse homogène, l'hydrolyse alcaline, la saponification en présence de la soude ou du potasse en milieu alcoolisé et d'acides gras est une réaction gênante pour la transestérification. Plus l'indice de saponification d'une huile est élevé plus le rendement de la réaction de transestérification est faible.

L'indice d'iode est une mesure du degré d'insaturation de l'huile ou des esters. Il est exprimé en gramme d'iode dissout dans 100 g d'huile ; plus l'huile est insaturée plus son indice est élevé.

L'examen du **Tableau 1** montre que l'indice d'iode de l'huile est élevé, donc le degré d'insaturation d'huile est élevé. La transestérification des acides gras avec un degré d'insaturation élevé est plus rapide que celle des acides gras ayant un degré d'insaturation plus faible.

3.2 Caractérisation physico-chimique de l'huile après neutralisation

La caractérisation physico chimique de l'huile après neutralisation avec le NaOH a été réalisée et comparée avec l'huile sans neutralisation. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 2**.

Tableau 2: Caractérisation physico-chimique de l'huile après neutralisation

Caractérisation	HV	HVN (3N)
Rendement (%)	50	64
Teneur en eau (g)	0.001	0.0003
Densité (g/cm ³)	0.93	0.88
Viscosité cinématique (mm ² /s)	12.00	8.37
Indice de réfraction	1.4728	1.4689
Indice d'acide (mg NaOH/g)	2.80	1
Indice d'ester	44.15	43.84
Indice de saponification (mg NaOH/g)	179.55	119.2
Indice d'iode (g iode/100 g)	90.0	110

Les résultats du **Tableau 2** révèlent une faible teneur en eau avec une densité nettement inférieure à l'unité. L'indice d'acide a diminué de 2.8 jusqu'à 1 après neutralisation, ce résultat nous permet d'estérifier l'huile en utilisant un catalyseur basique pour la synthèse du biodiesel.

Par ailleurs, l'indice d'iode de l'huile neutralisée montre un degré d'insaturation très élevé, favorable pour la réaction de transestérification.

3.3 Réaction de transestérification

Après avoir récupéré, une huile avec des propriétés répondant aux normes internationales, nous avons jugé utile de procéder à la production de biodiesel en se basant sur la réaction de transestérification. Les différents essais de transestérification ont montré un rendement de production de biodiesel de l'ordre de 70 %. Le biodiesel produit a subi plusieurs techniques de caractérisation à savoir: densité, viscosité, indice d'acide, indice d'ester et indice de saponification. Les résultats de ces caractérisations obtenus sont regroupés dans le **Tableau 3** suivant.

Tableau 3: Propriétés physico-chimiques du biodiesel produit à partir de l'huile végétale neutralisée

Caractérisation	Résultats
Densité (g/cm ³)	0.86
Viscosité cinématique (mm ² /s)	4.17
Indice d'acide (mg NaOH/g)	0.75
Indice d'ester	65
Indice de saponification (mg NaOH/g)	100

La densité constitue une caractéristique importante, principalement pour les biocarburants, car elle conditionne le dimensionnement et les particularités technologiques des organes d'alimentation (pompes, injecteurs). La densité du biodiesel produit est 0.86 g/cm³. Ce résultat est identique à ceux des normes européennes (EN 14214) [11], dont la valeur varie entre 0.86 à 0.9 g/cm³.

La viscosité cinématique est une propriété très importante pour la caractérisation du biodiesel. La viscosité de notre biodiesel est de l'ordre de 4.17 mm²/s, cette valeur est conforme à la norme européenne (EN 14214) [11]. Il est remarqué que la viscosité cinématique du biodiesel s'est améliorée par rapport à l'huile brute (figure 1).

Le principal intérêt de l'utilisation des esters par rapport à leurs huiles est l'abaissement de la viscosité. Cette baisse permet une meilleure atomisation par les injecteurs et donc une meilleure combustion.

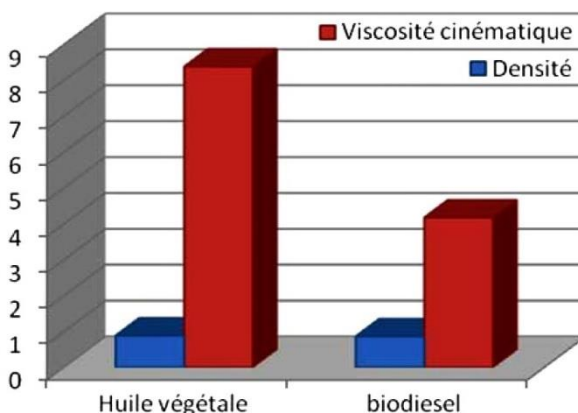


Fig. 1: Comparaison de la densité et de la viscosité cinématique entre l'huile végétale et le biodiesel

Les résultats expérimentaux (figure 2) montrent qu'il y a une diminution de l'indice d'acide jusqu'à une valeur de 0.75, ce qui confirme que la réaction de transestérification raffine l'huile de ces acides gras. L'indice d'ester du biodiesel produit est supérieur à

celui de l'huile neutralisé, ce qui confirme que la réaction de transestérification a eu lieu.

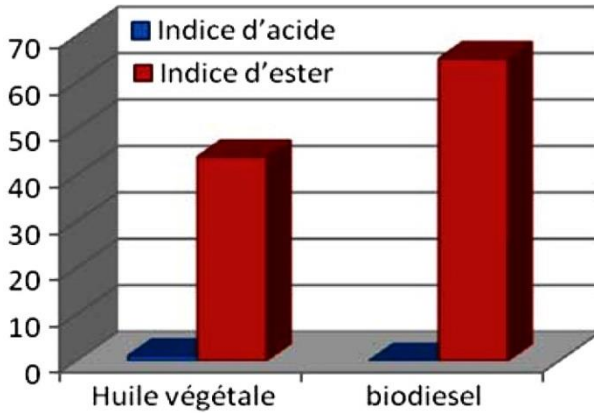


Fig. 2: Comparaison de l'indice d'acide et l'indice d'ester entre l'huile végétale et le biodiesel

3.4 Comparaison entre le biodiesel, le pétro diesel et les normes internationales

Une étude comparative du biodiesel synthétisé avec le pétro diesel Algérien (Gasoil du Naftal-Blida), a été effectuée afin de vérifier les caractéristiques physico-chimiques de notre produit. Ces caractéristiques ont été comparées avec ceux fixées par les normes internationales. Les résultats obtenus sont regroupés dans le **Tableau 4**.

Tableau 4: Caractérisation physico-chimique du biodiesel produit et comparaison avec le Gasoil et les normes international du biodiesel.

	HV (3N)	Biodiesel	Gasoil (Naftal)	Normes
Viscosité Cinématique, mm ² /s	8.37	4.17	9 max	1.9-6 D445
Densité, g/cm ³	0.88	0.86	0.81m.- 0.86M.	0.86-0.9
Point écoulement, °C	//	-21	Hiv. -12max Eté - 7 max	-15 : 10 ASTMD6751
Point congélation, °C	//	-24	//	-3 : 12 ASTMD6751
Indice de cétane, °C	67	68	48 min	51 min
Indice d'acide, mgNaOH/g	1	0.75	//	
Pouvoir calorifique MJ/kg	42.54	42.49	//	//
Couleur	1	0.5	2.5 max	//

L'examen du **Tableau 4** montre que les résultats du biodiesel synthétisé sont très prometteurs et présentent des propriétés physico-chimiques qui répondent aux normes internationales. Les principaux défis lors de la production du biodiesel consistent à améliorer ses caractéristiques physico-chimiques, à diminuer sa viscosité et son point de congélation.

La température du point éclair est de 160°C. Cette valeur est élevée à la température minimale recommandée par la norme américaine standard ASTM D 6751.

L'indice de cétane sert à apprécier l'aptitude à l'auto inflammation d'un gazole sur une échelle de 0 à 100. Il mesure l'aptitude à l'allumage de l'huile sous l'effet de la pression. Cet indice caractérise le délai entre l'injection et la combustion. Plus il est élevé, plus le carburant est facilement inflammable (démarrage à froid aisé). L'indice de cétane du biodiesel a été estimé à 70°C suivant la norme ASTM D976. Cette valeur est supérieure à la valeur minimale exigée par la norme américaine standard ASTM D6751.

Le point d'écoulement représente la plus basse température à laquelle le biodiesel commence à s'écouler lorsqu'il est refroidi, sans agitation, dans les conditions normalisées. Dans notre cas, le biodiesel synthétisé possède un point d'écoulement égale à -21 °C dépassant les normes internationales (-15, -10 °C).

4. CONCLUSION

A travers les différents résultats de l'extraction des huiles à partir des amandes amers d'abricot, nous avons pu extraire une huile avec des propriétés qui répond aux normes en terme de densité, de teneur en eau, de viscosité cinématique, d'indice de réfraction et d'indice d'acide. Le rendement de l'opération sous les conditions optimales d'extraction, a été estimé à 50 %.

D'autre part, l'estérification de l'huile végétale neutralisée a donné un rendement de 70 % en biodiesel présentant des propriétés physico-chimiques conformes aux exigences des normes, les normes internationales et du Gasoil (naftal). Ce qui montre que le déchet agricole à base d'amande d'abricot peut potentiellement contribuer à diminuer notre dépendance vis-à-vis des combustibles fossiles. Cela peut être justifié par la non toxicité, la biodégradabilité et la réduction d'émission de gaz à effet de serre.

REFERENCES

- [1] I. Didderen, J. Destain and P. Thomart, '*Le Bioéthanol de Seconde Génération*', Les Presses Agronomiques de Gembloux, ISBN 978 -2-87016, 2008.
- [2] Z.M. Ayissi, T. Mohand, A. Sary, M. Obounou et L.M. Ayina Ohandja, '*Elaboration et Etude Expérimentale des Performances d'un Biocarburant Innovant à base de Deux Plantes non Comestibles Locales*', Sciences, Technologies et Développement, Edition Spéciale, pp. 108 - 112, Juillet 2016.
- [3] A. Daudin, S. Maury et C. Vallee, '*Production de biocarburants a partir de la ressource oleagineuse*' OCL Journal, Vol. 19, N°18, N8 1 Janvier-Février 2012.
- [4] M. Amrani, '*Simulation du Procédé de Fabrication du Biodiesel à Partir des Graisses Jaunes*', Revue des Energies Renouvelables ICRESD-07 Tlemcen 295 – 299, 2007.
- [5] Dennis Y.C. Leung, X. Wu and M.K.H. Leung. '*A Review on Biodiesel Production Using Catalyzed Transesterification*', Applied Energy, Vol. 87, N°4, pp. 1083 -1095, 2010.
- [6] G. Knothe, J.H. Van Gerpen and J. Krahl, '*The Biodiesel Handbook*', AOCS Press, Champaign, IL, 2005.
- [7] AFNOR, Association Française de Normalisation, '*Recueil de Normes Françaises. Corps Gras, Graines Oléagineuses, Produits Dérivés*', 5^{ème} Edition, Paris, 2000 NFT75-0006.
- [8] A. Abollé, K. Loukou and H. Planche, '*The Density and Cloud Point of Diesel Oil and Mixture With the Straight Vegetable Oil (SVO): Palm, Cabbage, Cotton,*

- Groundnut, Copra and Sunflower*', Biomass and Bioenergy, Vol. 33, N°12, pp. 1653 - 1659, 2009.
- [9] M. Mittelbach and P. Tritthart, '*Diesel Fuel Derived from Vegetable Oils. III. Emission Tests Using Methyl esters of Used Frying Oil*', Journal of the American Oil Chemists Society, Vol. 65, N° 7, pp. 1185 – 1187, 1988.
- [10] X. Pagès-Xatart-Parès, '*Technologies des Corps Gras (Huiles et Graisses Végétales)*', Techniques de l'Ingénieur, F6070, France 2008.
- [11] Normes Européennes- NF EN 14214: '*Produits Pétroliers Liquides – Esters Méthyliques d'Acides Gras (EMAG) pour Moteurs Diesel et comme Combustible de Chauffage*', - Exigences et méthodes d'essai - Carburants pour automobiles, 2013.