



## BIODIESEL: TECHNIQUES DE PRODUCTION ET D'OPTIMISATION

Abdoulaye Mbengue et Abdoulaye Dramé

Laboratoire de Transformation et de Valorisation des Produits de la Biomasse,  
Faculté des Sciences et Techniques, Université Cheikh Anta Diop,  
BP 5005, Dakar-Sénégal

Infos	Abstract - Résumé
Received: 10 February 2024 Accepted: 24 November 2024	<p><b>Abstract:</b> This study focuses on the synthesis of biodiesel, followed by its optimization from the transesterification reaction of soy-based vegetable oils. At the end of the synthesis, the biofuel was isolated firstly by using a solid phase extraction (SPE) method which separates the free glycerol from the other components of the reaction medium, which are the fatty acid methyl esters (FAME): monoacylglycerol (MAG), diacylglycerol (DAG), and triacylglycerol (TAG). Secondly, the high-performance liquid chromatography technique allowed to isolate and quantify the biodiesel. These new optimization methods, not only for biodiesel, but also for free glycerol, could serve as viable alternatives to other already existing classic methods.</p> <p><b>Résumé:</b> Cette étude s'intéresse à la synthèse du biodiésel, suivie de son optimisation à partir de la réaction de transestérification d'huiles végétales à base de soja. A la fin de la synthèse, le biocombustible a été isolé en utilisant d'abord une méthode d'extraction en phase solide (SPE) qui sépare le glycérol libre des autres composants du milieu réactionnel, qui sont les esters méthyliques d'acides gras (FAME), le monoacylglycérol (MAG), le diacylglycérol (DAG), et le triacylglycérol (TAG). Par la suite, la technique de la chromatographie liquide haute performance a permis d'isoler et de quantifier le biodiésel. Ces nouvelles méthodes d'optimisation, non seulement du biodiésel mais aussi du glycérol libre, pourraient servir d'alternatives viables aux autres référentiels classiques déjà existants.</p>
<b>Keywords</b> Transesterification, SPE, HPLC, biodiesel	
<b>Mots clés</b> Transestérification, SPE, HPLC, Biodiesel	
<b>Corresponding authors emails:</b> abidoulaye2003@yahoo.com	

### 1. INTRODUCTION

Les enjeux relatifs à la préservation de l'environnement, conjugués à la hausse des prix des produits pétroliers ont conduit progressivement à l'utilisation des énergies renouvelables, telles que les biocombustibles<sup>[1,2]</sup>. Parmi ces derniers, le biodiesel, combustible alternatif aux énergies fossiles, polluantes pour lequel l'utilisation a commencé à partir de l'année 2005, dans plusieurs pays dont les Etats-Unis, l'Allemagne et le Brésil, sous forme de mélange avec le petro-diesel<sup>[3,4]</sup>. Dans le cadre de la diminution des gaz à effet de serre, aujourd'hui, plus d'une soixantaine de pays ont rendu obligatoire l'addition de proportions de biodiesel dans le petro diésel destiné aux automobiles<sup>[5]</sup>.

Ce biocombustible est un ensemble d'esters monoalkyliques d'huiles végétales ou de graisses animales obtenus par réaction de transestérification. Au cours de ce processus ces triglycérides sont attaqués par des *mono*-alcools à chaînes courtes tels que le méthanol ou l'éthanol en présence d'une base forte<sup>[6]</sup>. Cependant la production du biodiesel s'accompagne de la formation de contaminants tels que le monoacylglycérol, (MAG), le dialcylglycerol (DAG), le triacylglycérol (TAG) et même le glycérol libre<sup>[7]</sup>. Plusieurs techniques ont été utilisées pour optimiser la formation du biodiesel à partir de la réaction de transestérification d'huiles végétales ou de graisses animales<sup>[8-11]</sup>.

Notre stratégie d'optimisation de la production du biodiesel repose essentiellement sur une méthodologie très innovante, déroulée comme suit. D'abord nous utilisons la technique d'extraction en phase solide (SPE) avec de l'aminopropylsilane comme phase stationnaire, pour séparer le glycérol des autres composantes que sont les MAG, DAG et TAG. Par la suite, la chromatographie liquide à haute performance (HPLC) a permis d'isoler et de quantifier le biodiesel.

## 2. PARTIE EXPERIMENTALE

Tous les produits commerciaux ont été achetés auprès de sigma Aldrich. Les extractions ont été réalisées à l'aide d'un dispositif (SPE), constitué d'un collecteur, (Chromabond) connecté à une pompe à vide avec l'aminopropylsilane comme phase stationnaire. Les séparations et les quantifications ont été réalisées par chromatographie liquide à haute performance, équipée d'une pompe quaternaire DionexUltiMate™ 3000.

### 2.1. Réactions de transestérification des huiles végétales

Nous avons préparé dans un bécher du méthanoate de potassium par dissolution de 1g d'hydroxyde de potassium KOH dans 35mL de méthanol dans un bécher. 100mL d'huile de soja commercial sont alors agités et chauffés légèrement dans un ballon à fond rond. Le contenu du bécher est alors transvasé dans le ballon, dont le contenu est porté à reflux à une température de 45°C pendant 1heure. Après refroidissement, le contenu du ballon est transvasé dans une ampoule à décanter, surmonté d'un entonnoir muni de papier filtre. 24 heures plus tard, le processus d'extraction est alors effectué en trois étapes : ajout de 25 mL d'acide chlorhydrique 10% suivi de l'élimination de la phase aqueuse. Par la suite, on opère un lavage avec 20 mL d'une solution saturée de chlorure de sodium, avant de terminer par l'addition d'eau distillée jusqu'au pH neutre. La phase organique constitué des esters et du glycérol est alors transvasée dans un erlenmeyer et desséchée avec quelques grammes de sulfate de sodium.

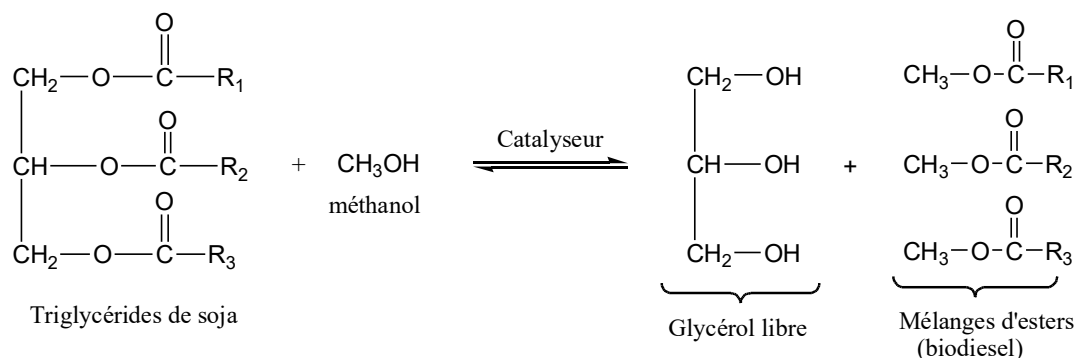
La synthèse du biodiesel est donnée sur le schéma ci-dessous.

### 2.2. Séparation du glycérol libre du biodiesel par extraction en phase solide (SPE)

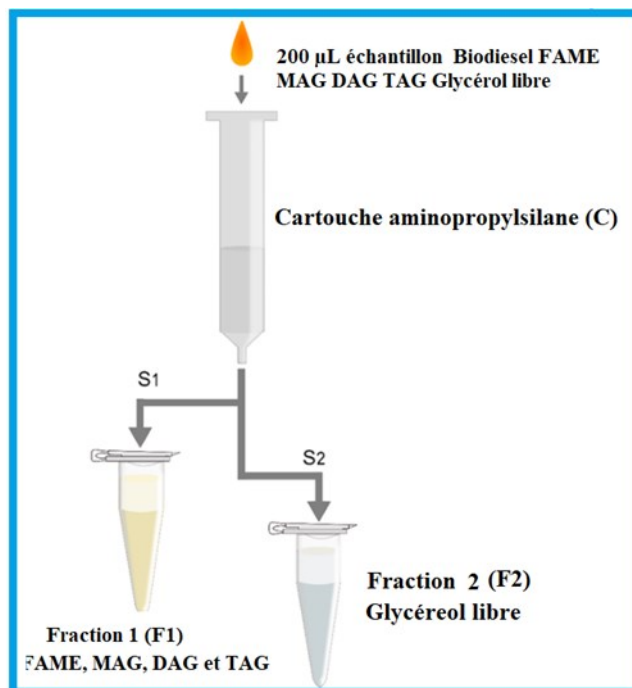
L'extraction en phase solide (SPE) est une technique de séparation liquide-solide basée sur les mécanismes de séparation de la chromatographie liquide basse pression, avec une petite colonne ouverte, appelée cartouche, qui contient la phase stationnaire<sup>[12-15]</sup>. Le glycérol libre présent dans chaque échantillon du mélange réactionnel a été séparé des autres constituants qui sont les esters méthyliques d'acides gras (FAME), les acylglycérols (MAG, DAG, TAG), comme indiqué sur la figure 1, ci-dessous.

Les expériences ont été menées et contrôlées sous un vide constant avec un débit de 1 mL/min afin d'éluer les principaux composants du mélange. Les fractions (F1) et (F2) ont été collectées dans des tubes à essai et les solvants ont été évaporés dans un courant lent de nitrogène après chaque étape. Les phases mobiles sont: S1 (6 mL d'éther de pétrole + 17 mL d'éther éthylique à 25 % dans l'éther de pétrole + 20 mL d'éther éthylique) et S2 (2 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>5mM). La fraction F1, constituée principalement de FAME, MAG, DAG et TAG, a élué dans le mélange de solvants constitué de 6 mL d'éther de pétrole, 17 mL à 25 % d'éther éthylique dans de l'éther du pétrole et 20 mL d'éther éthylique (S1), ajoutés en séquence. F2, contenant du glycérol libre est élué avec 2 mL de solution aqueuse de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 mM (S2).

À la suite de l'extraction en phase solide SPE, la Chromatographie liquide à haute performance est utilisée pour séparer et quantifier les différents constituants de la fraction F<sub>1</sub>. Le chromatogramme est donné ci-dessous.



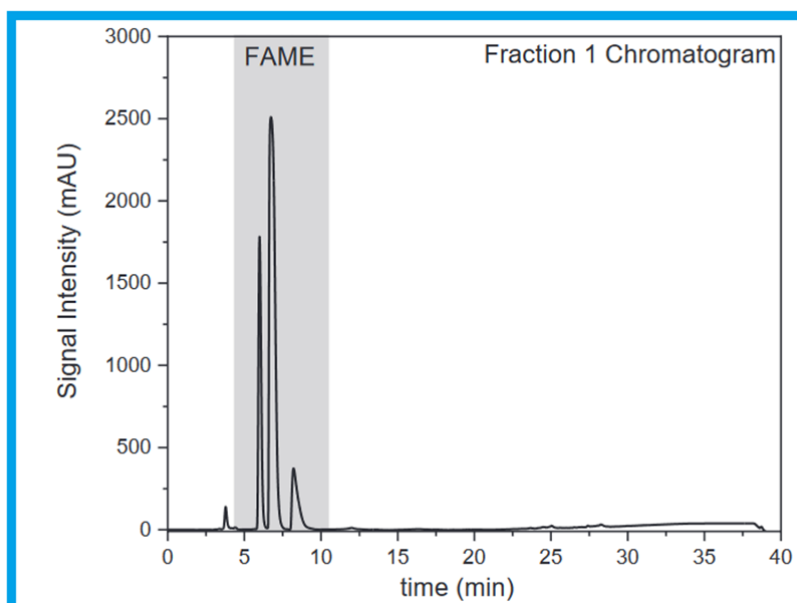
**Schéma.** Réaction de transestérification. Les groupes R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> représentent des chaînes d'hydrocarbures aliphatiques saturées ou insaturées.



**Fig. 1.** Représentation schématique de la séparation du glycérol libre des autres composants du biodiesel (FAME, MAG, DAG et TAG).

### 3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

L'Analyse de l'échantillon F<sub>1</sub> a été réalisée par HPLC. La chromatographie liquide à haute performance [16-19] en phase inverse, non aqueuse, une méthode alternative d'analyse, que nous avons développée (**Fig.2**) a été utilisée dans cette étude pour l'analyse, la séparation et la quantification des différents constituants du milieu réactionnel (MAG, DAG, TAG et FAME). La fraction F<sub>1</sub> obtenue par extraction en phase solide (SPE) a été caractérisée par HPLC. Dans ce travail nous avons utilisé, une pompe capable de mélanger les solutions à un taux constant, un volume d'injection de 10 µL, une colonne avec une phase stationnaire constituée de silice fonctionnalisée avec des groupes octadécylsilanes (C18). Une phase mobile composée d'un gradient de méthanol et d'un mélange isopropanol/*n*-hexane (5:4, v/v), élution isocratique avec un débit de 1 mL/min et un détecteur UV à 205 nm.



**Fig. 2.** Chromatogramme de la fraction 1 obtenu selon la méthode décrite.

Le chromatogramme de la figure 2 a été réalisé après SPE. Il montre essentiellement la présence des esters méthanoliques (FAME), constitué du biodiesel qui est élué entre 5 et 10 min. Toutefois une petite quantité de MAG peut être observé, autour de 4 min. On peut noter l'absence des DAG et TAG qui n'apparaissent pas sur le chromatogramme. En effet Les DAG et TAG qui sont élué respectivement dans des temps de rétention comprises entre 10 à 14 min et 17 à 22 min respectivement. On peut d'une part considérer qu'il y'a une conversion pratiquement totale en FAME, c'est-à-dire en biodiesel des triglycérides de l'huile de soja, conformément à d'autres études [20-23]. Autrement dit l'optimisation du biodiesel, c'est-à-dire la quasi-absence des MAG, DAG et TAG dans les produits pourrait s'expliquer aussi par la nature des conditions opératoires adoptée dans la transestérification. D'autre part l'absence totale du glycérol du chromatogramme de la figure 2 met en évidence l'intérêt du SPE pour isoler ce composé. Le glycérol est élué en général dans la région du chromatogramme comprise entre 16 et 17 min. Ce composé faisant partie des plus polaires du mélange en plus du TAG auraient élué en dernière position.

#### 4. CONCLUSION

Les méthodes proposées ont permis d'initier une réaction de transestérification de triglycérides à base de soja et d'optimiser le biodiesel et le glycérol libre. L'extraction à phase solide a été utilisé pour isoler le glycérol libre des autres composés qui sont Les FAMES, MAG, DAG et TAG. Ensuite, ce mélange d'esters soumis à la chromatographie liquide à haute performance (HPLC) a montré essentiellement la présence des esters FAME, constitué de biodiesel. La quasi-absence des pics des autres esters, MAG, DAG et TAG sur le chromatogramme, indique une optimisation de la conversion des triglycérides de soja en biodiesel. Les techniques utilisées (SPE et HPLC) ont permis non seulement d'optimiser et de quantifier le biodiesel, mais aussi de récupérer le glycérol libre. En tant que telles, ces méthodes simples, efficaces et rapides pourraient servir d'alternatives dans l'optimisation et la production de biodiesel ou de glycérol.

#### REFERENCES

- [1] A.B.M.S. Hossain, M.A. Mazen, *Ajcs*, 4(7), (2010), 550-555.
- [2] S.K. Hoekman, C. Robbins, *Fuel Process, Technol.*, 96 (2012), 237-249.
- [3] T.M.I. Mahli, Z.A.H.S. Syazmi, M. Mofijur, A.P. Abas, M.R. Bilad, H.C. Ong, A.S. Silitonga, *Patent. Renew. and Sustainable Energ. Rev.*, 118, (2020).
- [4] E. Audet, K. Rainville, J. Nikiema, M. Heitz, *Journal de l'Association pour la prévention de la contamination de l'air et du sol*, 35 (2008), 107-177.
- [5] J.M. Encinar, J.F. Gonzalez, A. Rodriguez-Reinares, *Fuel Process, Technol.*, 88 (2007), 513-522.
- [6] T. Ahmad, M. Danish, P. Kale, P.B. Geremew, S.B. Adeloju, M. Nizami, M. Ayoub, *Renew. Energ.*, 139 (2019), 1272-1280.
- [7] ASTM D6584. Determination of Free and Total Glycerin in B-100 Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography. *An American National Standard*, 2010.
- [8] B.M. Moreira, J.N.D. Cunha, V.M. Paiva, G.G. Honorio, R.T. Tarley, E. D'Elia, *Anal. Lett.*, (2020), 1-14.
- [9] L.C. Meher, S.S. Dharmagadda, S. N. Naik, *Bioresour Technol.*, 97.(2020), 1392-7.
- [10] A.A. Refaat, N.K. Attia, H.A. Sibak, S. T. El Sheltawy, G.I. Eldiwani, *Int. J. Environ., Sci. Tech.*, 5(1), (2008), 75-82.
- [11] T.K. Tint, M.O. Mya, *Proceedings of world academy of science, engineering and technology*, 28, (2009), 2070-3740.
- [12] J. Bodenec, O. Koul, I. Aguado, G. Brichon, G. Zwingelstein, *J. Lipid Res.*, 41, (2000), 1524-1531
- [13] V. RUIZ-GUTIÉRREZ, M.C. PÉREZ-CAMINO, *J. Chromatogr.*, 885, (2000), 321-341.
- [14] C.R. Scholfield, *Anal. Chem.*, 47, (1975), 1417-1420.
- [15] L. Pelisson, O.B. Filho, F.M. Lanças, *Scientia Chromatographica*, 4(2), (2012), 111.124.
- [16] A. Türkan, Ş. Kalay, *J. Chromatogr.*, 1127, (2006), 34-44.
- [17] M.S. Carvalho, M.A. Mendonça, D.M.M. Pinho, I.S. Resck, P.A.Z. Suarez, *Chem. Soc.*, 23, (2012), 763-769.
- [18] L.C. Gontijo, E. Guimarães, H. Mitsutake, F.B. de Santana, D.Q. Santos, W.B. Neto, *Astm*, 117, (2014), 1111-1114.
- [19] ASTM D6584 *Gas Chromatography. ASTM International*, (2013).
- [20] G.G. Honorio, J.N. da Cunha, P.F. de Aguiar, D.F. de Andrade, C.G. de Souza, L.A. d'Avila, B.S. Archanjo, C.A. Achete, R.N.C. Pradelle, F. Turkovics, R.S. Neto, E. D'Elia, *J. Solid State Electrochem.*, 23(11), (2019), 3057-3066.
- [21] R.O. Muniz, S.B. Martins, G.G. Honorio, J.N. da Cunha, C.G. Souza, D.F. Andrade, R.N.C. Pradelle, F.T.R. Neto, L.A. d'Avila, E. D'Elia, *Anal. Methods*, 11 (6), (2019), 767-773.
- [22] R.N. Charr, M.L. Airoidi, F. Turkovics, R. Serravalvo, R.O. Muniz, S. Martins, C. Gimenes, E. Delia, A.D'Avila, D.F. Andrade, *patente número: FR3077883*, (2018).
- [23] H.M. Netto, R.N.C.F.Y. Pradelle, E., L.A. D'Avila, D.A. Azevedo, G.G. Honorio, J.N. Cunha, *Patente número: FR 3080917*, (2018), França