

*République Algérienne Démocratique et Populaire*  
*Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche scientifique*  
Université A. MIRA - Bejaia

Faculté des Sciences et de la Nature et de la Vie  
Département des Sciences Alimentaires



## **Polycopié de cours**

*Intitulé :*

# **Lipochimie et Bioproduits**

**Cours destiné aux étudiants :  
Master Sciences des Corps Gras (SCG)**

**Rédigé par : Dr. CHIKHOUNE Amirouche**

**Maitre de conférences A, Université de Bejaia**

**Année universitaire : 2021 / 2022**

## **Fiche descriptive du cours**

---

**Enseignant** : CHIKHOUNE Amirouche ([amirouche.chikhoun@univ-bejaia.dz](mailto:amirouche.chikhoun@univ-bejaia.dz))

**Domaine** : Sciences de la Nature et de la Vie

**Filière** : Sciences Alimentaires

**Intitulé du cours** : Lipochimie et Bioproduits

**Public ciblé** : Etudiants Master 2 en Sciences des Corps Gras

**Démarche pédagogique** : Expositive et active

**Méthodes pédagogiques** : Affirmatives, interrogatives

**Techniques pédagogiques** : Exposé et sortie.

**Durée (VHG)** : 20 Heures

**Semestre** : 1 de l'année universitaire

**Mise à jour** : 2021

## Objectifs du cours

---

L'étudiant est censé avoir acquis, après le succès à cette matière, les compétences suivantes :

1. Acquérir et approfondir les connaissances sur les corps gras en adéquation avec les besoins de l'Industrie.
2. Connaître les propriétés et les modifications chimiques des corps gras en les reliant à leurs propriétés fonctionnelles dans les secteurs non alimentaires.
3. Connaître les modifications chimiques des corps gras et leurs mises en œuvre dans les transformations industrielles.
4. Appréhender la diversité des applications dans les principaux secteurs utilisateurs des produits de la lipochimie.

# Table des matières

---

<b>Introduction</b> .....	10
1 Définition.....	12
2 Domaines d'application .....	12
3 Exemples .....	14
3.1 La margarine.....	14
3.2 Les savons à pH neutre.....	15
3.3 Le biodiesel .....	16
<b>Chapitre I : Réactivité de la fonction acide</b> .....	18
1 Utilisations Industrielles des Huiles et Graisses.....	18
1.1 Généralités.....	18
1.2 Produits de la première génération .....	19
1.2.1 Utilisation des corps gras en l'état.....	19
1.2.2 Utilisation des corps gras transformés.....	19
1.3 Produits de deuxième génération.....	20
1.4 Acides gras et dérivés.....	20
1.5 Production des acides gras.....	21
1.5.1 Hydrolyse chimique.....	21
1.5.2 Hydrolyse enzymatique .....	22
1.6 Les lipases .....	22
1.6.1 Généralités.....	22
1.6.2 Immobilisation des Lipases .....	24
1.6.3 Applications des Lipases Immobilisées.....	27
2 Réactivité des acides gras : Propriétés chimiques des acides gras .....	29
2.1 Estérification .....	29
2.1.1 Réaction entre un acide carboxylique et un alcool .....	30
2.1.2 Acidolyse.....	30
2.1.3 L'alcoolyse.....	30
2.1.4 Interestérification.....	31
2.1.5 La transestérification .....	33
2.1.6 La transesterification enzymatique.....	34
2.2 Alcools à longue chaînes.....	35
2.2.1 Voie des esters méthyliques .....	36
2.2.2 La Voie acide.....	36

2.2.3	La Voie des esters de cire.....	36
2.2.4	Ethoxylation des alcools et des esters.....	37
2.3	Amines à longues chaines (Amines grasses).....	37
2.4	La Saponification .....	39
2.4.1	Définition.....	39
2.4.2	Composition .....	39
2.4.3	Autres matières premières .....	41
2.4.4	Types de Savon .....	42
2.4.5	Types de procédés .....	45
2.5	Hydrogénation.....	46
<b>Chapitre II : Les biocarburants .....</b>		<b>48</b>
1	Introduction .....	49
2	Les Gaz à effet de serre .....	49
3	Définition d'un Biocarburant .....	51
4	Génération de biocarburants .....	52
4.1	Biocarburants de première génération.....	52
4.2	Biocarburants de seconde génération .....	52
4.3	Biocarburants de troisième génération .....	53
5	Les filières de production .....	54
5.1	Le Biodiesel.....	55
5.1.1	Définition.....	55
5.1.2	Processus de fabrication .....	55
5.1.3	Les coproduits générés .....	57
5.1.4	Le rendement.....	58
5.1.5	L'utilisation du biodiesel.....	58
5.1.6	Le biodiesel dans les véhicules.....	59
5.1.7	Performance comparée .....	59
5.1.8	Production mondiale.....	60
5.1.9	Biodiesel de deuxième génération.....	61
5.1.10	Gazole de synthèse ou BTL (Biomass To Liquid) .....	62
5.2	Le Bioéthanol .....	62
5.2.1	Définition.....	62
5.2.2	Processus de production .....	63
5.2.3	Production de bioéthanol à partir de la betterave .....	64
5.2.4	Coproduits générés de la betterave.....	65
5.2.5	Éthanol de deuxième génération.....	67

5.2.6	Utilisation du bioéthanol .....	67
5.3	La filière biogaz.....	69
5.3.1	L'hydrolyse et l'acidogenèse .....	70
5.3.2	L'acétogenèse.....	70
5.3.3	La méthanogenèse .....	70
6	Les avantages et les inconvénients des biocarburants.....	71
6.1	Avantages .....	71
6.2	Inconvénients.....	73
	<b>Chapitre III : Valorisation des constituants mineurs cas des phytostérols.....</b>	<b>74</b>
1	Introduction .....	74
2	Sources de phytostérols .....	75
3	Structure des molécules stéroliques naturelles d'origine végétale .....	76
4	Extraction des phytostérols.....	78
4.1	Extraction des phytostérol à partir des huiles végétales .....	79
4.2	Extraction des phytostérol à partir du Tallol .....	80
	<b>Chapitre IV : Chimie verte : perspectives de développement pour la lipochimie nouveaux produits - nouveaux débouchés.....</b>	<b>81</b>
1	Introduction : Comment définir la chimie verte ? .....	82
2	Définition.....	82
3	Dans quels secteurs ses principes sont-ils appliqués ? .....	83
4	Les Principes Fondateurs de la chimie verte .....	84
5	Exemples .....	85
5.1	Une approche méthodologique : l'économie d'atomes .....	85
5.1.1	Réarrangement.....	86
5.1.2	Addition.....	86
5.1.3	Substitution.....	86
5.1.4	Elimination .....	86
5.2	La catalyse : un pilier de la chimie verte.....	86
5.3	Réactifs verts .....	87
5.4	Solvants et conditions de réactions verts.....	87
6	Le projet de réglementation Reach.....	88
6.1	Les objectifs de REACH .....	89
6.1.1	Le dispositif.....	90
6.2	Domaines d'application.....	91
7	La synthèse des agrotensioactifs .....	92
7.1	A partir des alcools gras .....	92

7.2	A partir des acides gras.....	93
7.3	A partir des amines grasses .....	93
7.4	A partir des esters méthyliques d'acides gras.....	94
8	Conclusion.....	94
	<b>Valorisation non alimentaire des huiles de friture usagées .....</b>	<b>95</b>
1	Introduction .....	95
2	Composition chimique des huiles de friture .....	97
2.1	Réactions d'oxydation .....	97
2.2	Réactions de polymérisation.....	98
2.3	Réactions d'hydrolyse .....	98
3	Les impacts environnementaux des huiles de fritures usagées.....	99
3.1	Au sein des restaurants .....	100
3.2	En réseau d'assainissement.....	100
3.3	En station d'épuration.....	100
3.4	En milieu naturel .....	101
3.4.1	Dépôt sur les plantes.....	101
3.4.2	Déséquilibre de la faune et de la flore en milieu aquatique.....	101
3.4.3	Les nappes phréatiques.....	101
4	Aspect juridique .....	102
5	Valorisation des huiles alimentaires usagées.....	102
5.1	La collecte des huiles de fritures usagées.....	102
5.2	Traitement préalable des huiles de fritures usagées .....	103
5.3	Les voies de valorisation des huiles de fritures .....	104
	<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>106</b>

## Liste des figures

---

<b>Figure 1:</b> Consommation mondiale des principales huiles végétales durant l'année 2016-2017.....	13
<b>Figure 2:</b> Proportions de consommation mondiale d'huiles pour la fabrication de bioproduits .....	13
<b>Figure 3 :</b> Schéma simplifié de la filière des oléagineux.....	17
<b>Figure 4:</b> Technique d'immobilisation d'enzyme par inclusion.....	25
<b>Figure 5 :</b> technique d'immobilisation d'enzyme par adsorption physique.....	26
<b>Figure 6 :</b> technique d'immobilisation d'enzyme par liaison covalente.....	27
<b>Figure 7 :</b> Réaction d'hydrolyse catalysée par la lipase en milieu aqueux.....	29
<b>Figure 8 :</b> Réaction d'acidolyse .....	30
<b>Figure 9 :</b> Réaction d'alcoolyse.....	31
<b>Figure 10 :</b> Réaction d'interesterification.....	31
<b>Figure 11 :</b> Schéma de la réaction d'intra-estérification.....	33
<b>Figure 12:</b> Schéma de la réaction d'inter-estérification.....	34
<b>Figure 13:</b> Schéma de la réaction d'inter-estérification enzymatique .....	34
<b>Figure 14 :</b> Réaction d'éthoxylation des alcools gras .....	37
<b>Figure 15 :</b> Réaction de saponification.....	39
<b>Figure 16 :</b> Hydrogénation de l'acide Linoléique.....	47
<b>Figure 17:</b> Hydrogénation de l'acide oléique .....	47
<b>Figure 18:</b> Émissions annuelles de gaz à effet de serre par secteur (année 2000).....	50
<b>Figure 19 :</b> Diagramme de synthèse des biocarburants de 1ère et de 2ème génération .....	53
<b>Figure 20 :</b> Les biocarburants issus de micro-algues lipidiques .....	54
<b>Figure 21 :</b> Processus de fabrication du biodiésel .....	57
<b>Figure 22:</b> Volume de production de biodiesel dans le monde par pays 2018 .....	61
<b>Figure 23 :</b> Fabrication de biodiesel de synthèse (BTL).....	62
<b>Figure 24 :</b> Schéma explicatif de production du Bioéthanol à partir de plusieurs sources de sucres. ...	64
<b>Figure 25 :</b> Schéma de procédé de production d'éthanol à partir de la betterave et de traitement des coproduits.....	66
<b>Figure 26 :</b> schéma du processus de production de bioéthanol à partir de céréales. ....	66
<b>Figure 27 :</b> Procédé de fabrication de bioéthanol cellulosique (2 <sup>nd</sup> génération).....	67
<b>Figure 28 :</b> Utilisation potentielle du bioéthanol. ....	68
<b>Figure 29 :</b> Procédés de synthèse de biogaz .....	71
<b>Figure 30 :</b> Structures chimiques de quelques phytostérols.....	77
<b>Figure 31 :</b> Structures chimiques de quelques phytostanols.....	78

<b>Figure 32</b> : Procédé d'extraction des stérols à partir des huiles végétales.....	79
<b>Figure 33</b> : Procédé d'extraction de stérols à partir de l'huile de Tall. ....	80
<b>Figure 34</b> : Place de la chimie verte .....	83
<b>Figure 35</b> : Structure chimique de l'Iboprophène .....	87
<b>Figure 36</b> : Des fûts et cuves métallique et en plastiques .....	103
<b>Figure 37</b> : Schéma du traitement des huiles de fritures usagées .....	104

## ***Introduction***

---

La lipochimie ou oléochimie, correspond à l'ensemble des processus de transformations physico-chimiques et enzymatiques des huiles et corps gras d'origines animale et végétale.

Basée sur des ressources naturelles renouvelables, elle s'oppose donc à la pétrochimie dont elle emprunte cependant certaines voies, et représente une des réponses aux problèmes de raréfaction des ressources fossiles et de durabilité.

Les produits obtenus, composés de base, intermédiaires de synthèse ou molécules à haute valeur ajoutée, trouvent leur application dans une multitude de secteurs comme les biocarburants, les détergents, les cosmétiques, l'alimentation, les matériaux ou encore les lubrifiants.

Bien que développée essentiellement durant ces dernières décennies, au point d'être aujourd'hui omniprésente dans notre vie quotidienne, la lipochimie a pourtant une origine fort ancienne si l'on considère que le savon en est une des premières applications.

Il faut remonter à la Babylone antique, il y a plus de 4 200 ans, pour trouver des descriptions d'une préparation à base de cendres de bois et d'huiles végétales. Bien qu'il ne correspondit pas véritablement à un savon, stricto sensu, ce mélange devait présenter néanmoins un certain pouvoir détergent au vu de son emploi pour le dégraissage de la laine et des tissus avant teinture.

Au cours des siècles qui suivent, les procédés de fabrication et la qualité des savons ne cessent de s'améliorer avec la création de guildes d'artisans savonniers et un

développement important des savons nobles à base d'huile d'olive sur le pourtour de la Méditerranée, notamment à Marseille au XVI<sup>e</sup> siècle.

D'une certaine manière, ces événements sont considérés comme fondateurs de la lipochimie moderne, science qui ne va cesser de se développer grâce aux apports constants de la chimie organique. Une des raisons de ce succès est la grande diversité des triglycérides et des acides gras qui les composent et, par conséquent, des applications potentielles.

Ainsi, la longueur de la chaîne carbonée, la présence et la position d'une ou plusieurs double(s) liaison(s) –éventuellement conjuguées – ainsi que l'existence de groupes fonctionnels latéraux (hydroxyle, carboxyle, amine, epoxyde...) confèrent aux acides gras un large éventail de propriétés physicochimiques et de réactivités.

Les transformations des triglycérides et des acides gras sont donc liées aux fonctions citées précédemment, aux travers de réactions chimiques classiques (hydrolyse, saponification, trans-esterification, halogénéation, réduction, amidation...)

Par ailleurs, d'autres facteurs importants ont contribué à l'essor de la lipochimie, et tout particulièrement ces dernières décennies, comme l'accroissement des contraintes énergétiques et environnementales, le développement de la chimie verte et des biotechnologies, ainsi que l'évolution des demandes des consommateurs.

Cependant, tout cela n'aurait été possible sans l'accès à des ressources abondantes et diversifiées telles que les huiles végétales et dans une moindre mesure les graisses animales. L'évolution de la lipochimie est donc intimement liée au marché des huiles végétales alimentaires.

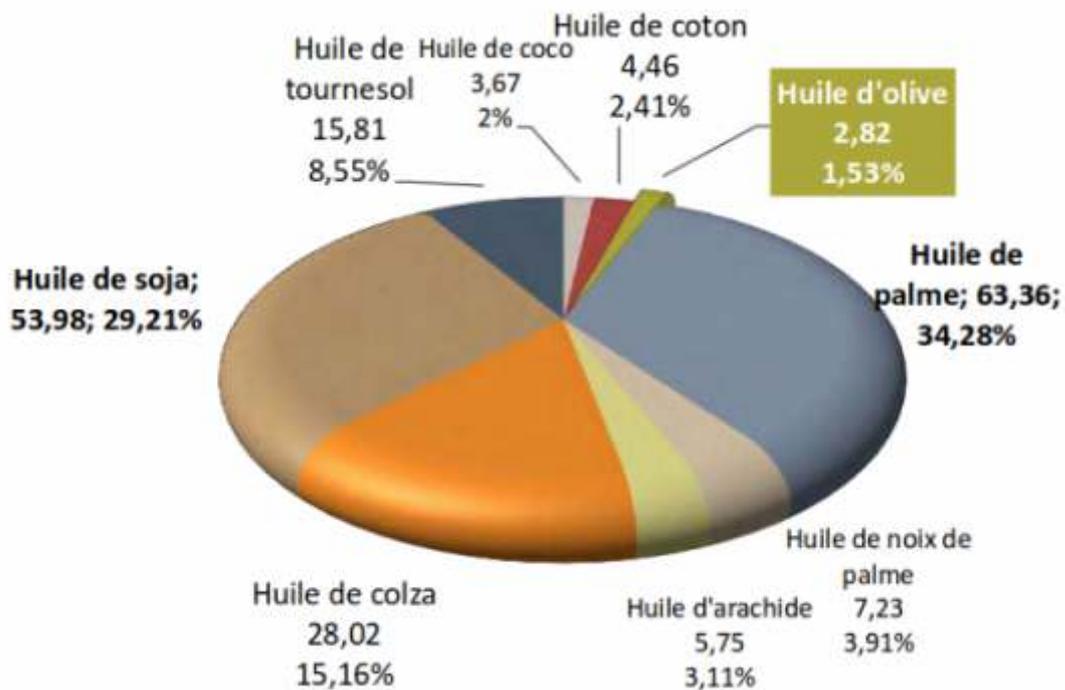
De nos jours, l'utilisation des produits de l'oléochimie est en croissance soutenue au regard des tendances et législations à caractère environnemental qui se confirment. Issus de matières premières non fossiles, renouvelables et biodégradables, les produits oléochimiques, souvent appelés « bioproduits », sont déjà bien développés et utilisés mondialement.

## **1 Définition**

La lipochimie est définie comme étant secteur industriel lié à l'extraction et à la production, à partir de corps gras d'origine animale ou végétale, d'acides gras, d'alcools gras, d'amines et amides grasses.

## **2 Domaines d'application**

Bien que les applications dans les industries de l'alimentation, de la pharmaceutique et des cosmétiques soient plus connues du grand public, les applications industrielles consomment les volumes les plus importants de produits oléochimiques, soit à hauteur de plus de 50 % de la production oléochimique mondiale. La consommation mondiale des principales huiles végétales durant l'année 2016-2017 est illustrée dans la figure 1 et la proportion de consommation mondiale d'huiles pour la fabrication de bioproduits en figure 2.



**Figure 1:** Consommation mondiale des principales huiles végétales durant l'année 2016-2017 (1000 tonnes) Source USDA)



**Figure 2:** Proportions de consommation mondiale d'huiles pour la fabrication de bioproduits

Les différents secteurs de l'oléochimie industrielle sont :

- Fluides mécaniques : lubrifiants, graisses, fluides hydrauliques et caloporteurs
- Revêtements et adhésifs : peintures, laques, colles, pavage
- Matériaux : plastiques, caoutchoucs, linoléum
- Agents tensioactifs : détergents, surfactants et savons
- Agents d'imprégnation : cires, encres, agent assouplissants, traitement du bois
- Combustibles : biodiesel, huile, cire de chandelle
- Intermédiaires chimiques : solvants, produits chimiques, additifs.

### **3 Exemples**

Afin d'illustrer de façon très concrète, nous présentons ici des exemples d'application de l'oléochimie dans toutes les industries de l'oléochimie. La figure 3 représente un schéma simplifié de la filière des oléagineux

#### **3.1 La margarine**

La margarine est un des produits oléochimique les plus connus du grand public. En effet, les huiles végétales utilisées pour fabriquer la margarine se retrouvent naturellement sous forme liquide. On peut penser à l'huile de soya et de canola que l'on trouve dans nos épicereries.

Comment se fait-il que la margarine de son côté ait une consistance plutôt solide ? C'est parce que l'huile qui entre dans sa fabrication est transformée chimiquement. En effet, pour donner une consistance solide aux huiles, nous les soumettons à un processus d'hydrogénation afin de venir transformer les liaisons chimiques de l'huile qui lui

donnent des propriétés liquides jusqu'au point où l'on se retrouve avec une consistance solide.

L'importance de la connaissance de ces processus chimiques et de leur contrôle est indéniable car un mauvais contrôle du procédé entraîne la formation de gras *Trans*, qui comme nous le savons, peut causer des problèmes à long terme sur la santé.

### **3.2 Les savons à pH neutre**

Le savon est le pionnier des produits oléochimiques. À l'origine, on mélangeait des cendres alcalines avec de la graisse animale pour fabriquer des savons que l'on retrouve encore majoritairement dans nos produits d'usage quotidiens. Evidemment, les procédés de transformation chimiques sont beaucoup plus évolués et mieux contrôlés qu'à l'époque. Les savons restent cependant des produits qui ont généralement des propriétés alcalines. L'effet surfactant (i.e. qui favorise le contact de l'eau et des résidus organiques) du savon repose en effet sur la présence d'une fonction chimique qui est aussi responsable de l'alcalinité du produit.

Les oléochimistes modernes ont pu développer des dérivés oléochimique à partir des mêmes huiles, mais qui avaient des fonctions chimiques différentes. Ces produits se retrouvent maintenant sur le marché comme surfactants à pH neutre et leurs propriétés surfactantes sont utilisées dans une grande variété de produits domestiques. L'avantage d'un pH neutre est que le produit est moins agressif pour la peau (alcalinité) et qu'il n'a peu de chance de réagir avec d'autres composantes ou additifs qui pourraient entrer dans la composition du produit (incompatibilité chimique).

### **3.3 Le biodiesel**

Les huiles végétales ont été utilisées comme carburant dans les tous premiers essais de Rudolph Diesel pour tester son moteur qui porte maintenant son nom. Au fil du temps, plusieurs modifications ont été apportées à son invention et le moteur diesel a été a modifié pour bruler un carburant plus performant à base de pétrole, le mazout.

Aujourd'hui, des considérations environnementales comme le réchauffement de la planète nous poussent à reconsidérer des carburants alternatifs produits à partir de biomasse. L'huile végétale telle quelle n'est plus un carburant acceptable pour une utilisation dans des moteurs diesels modernes car elle est trop visqueuse et trop lourde.

Cependant, les oléochimistes ont développé une façon de modifier les propriétés de l'huile végétale pour en faire un carburant comparable au mazout. En effectuant une « transestérification » des huiles végétales avec du méthanol ou de l'éthanol, on obtient des méthyl esters qui sont plus légers et moins visqueux. Ces dérivés synthétiques de l'huile végétale présentent des propriétés acceptables pour être utilisés dans des moteurs diesel. Ce mélange de méthyl esters de qualité pouvant se substituer au mazout (carburant diesel) est appelé « biodiesel ».

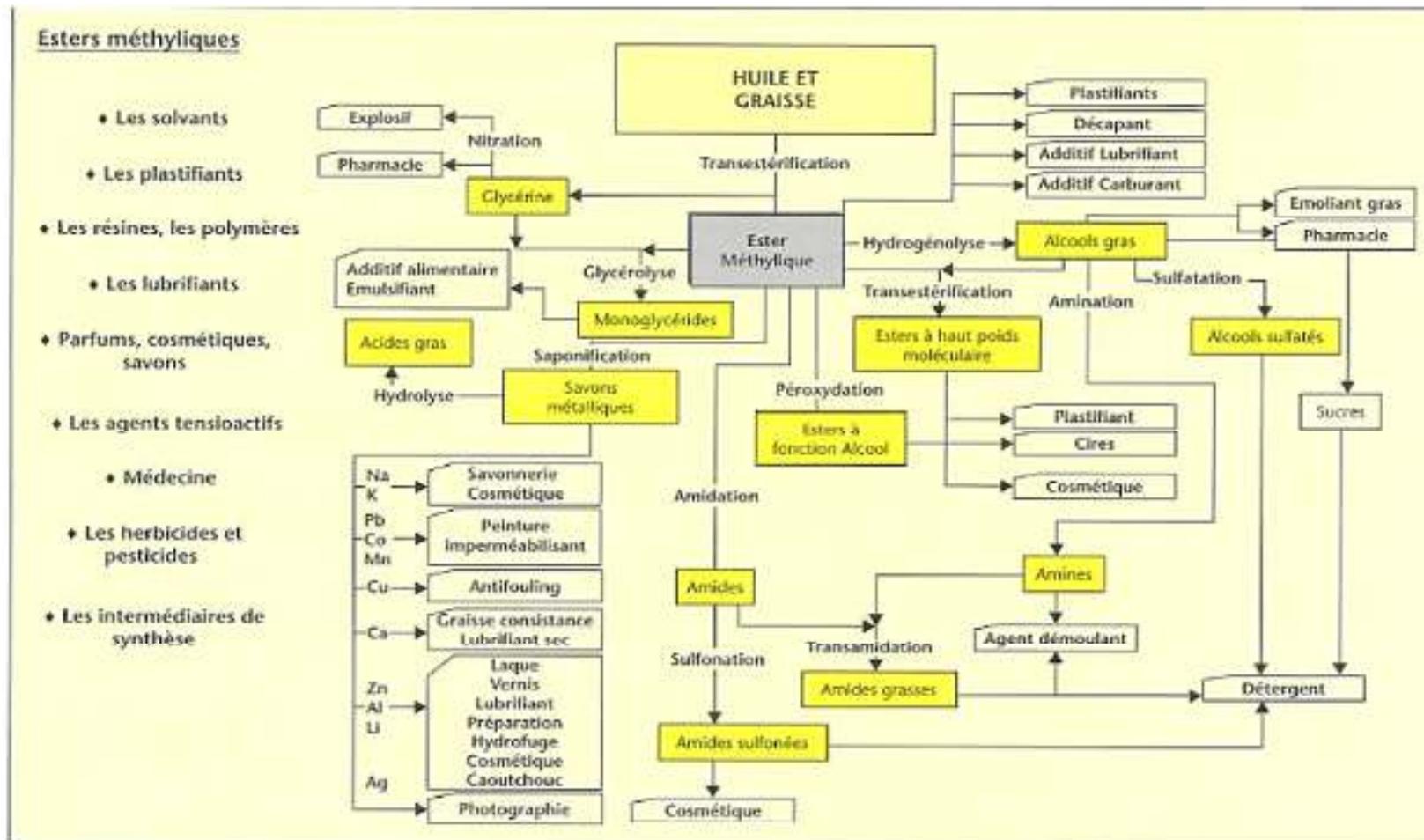


Figure 3 : Schéma simplifié de la filière des oléagineux

# *Chapitre I : Réactivité de la fonction acide*

---

## **1 Utilisations Industrielles des Huiles et Graisses**

### **1.1 Généralités**

Moins de 20 % de la production mondiale des corps gras (environ 4,5 Mt) sont réservés aux usages non alimentaires, et relèvent de ce fait d'un secteur particulier de la chimie industrielle, la lipochimie ou oléochimie.

Les corps gras et dérivés ont de qualités spécifiques intéressantes pour l'industrie :

- un haut contenu énergétique qui permet de comprendre leur utilisation actuelle comme carburant ;
- la constante et l'homogénéité de la composition ; malgré les variations entre espèces vivantes, il y a moins de différences entre les corps gras qu'entre les pétroles ou les charbons.
- la structure des dérivés constitués d'une " tête " hydrophile et d'une " queue " hydrophobe, qui conditionne leur comportement à l'interface eau-huile dits de première génération ou produits d'utilisation directe, des autres, plus diversifiés et plus spécifiques.

## **1.2 Produits de la première génération**

Les produits de première génération sont des corps gras tels quels et les corps gras transformés sans intermédiaires. L'utilisation des huiles et des graisses à des fins industriels est en régression. La concurrence des acides gras, des esters méthyliques et surtout des dérivés pétrochimiques, explique cet état de fait.

### **1.2.1 Utilisation des corps gras en l'état**

En certain nombre d'huiles connaissent des applications sans n'avoir subi aucune transformation, si ce n'est parfois qu'un raffinage sommaire. C'est le cas des huiles de lin et de bois de Chine, longtemps utilisées dans la formulation des produits de revêtement. Il en est de même de l'huile de ricin qui sert d'additif-lubrifiants pour les moteurs spéciaux.

Dans l'industrie textile, on utilise toujours des huiles végétales à dominantes oléique, pour le graissage des fibres avant filage, opération qui porte le nom d'ensimage.

Les cuirs bruts sont nourris avec des huiles de poissons. Certaines graisses sont encore utilisées en graissage mécanique. Enfin, pour mémoire, citons l'emploi du suif dans la fabrication des bougies. Toutes ces applications tendent à disparaître.

### **1.2.2 Utilisation des corps gras transformés**

Le domaine des corps gras transformés, plus récent, est plus riche en possibilités que le précédent et sensiblement moins concurrencé par la pétrochimie. Les produits les plus importants sont les savons ou sels de sodium des acides gras et les lessives à base de savons.

### **1.3 Produits de deuxième génération**

Par produit de deuxième génération, on entend d'une part les produits résultant de la décomposition chimique des corps gras, ce sont les acides gras et les esters méthyliques, d'autre part tous les produits qui en découlent.

Acides gras et esters méthyliques sont des matières premières primordiales pour l'oléochimie moderne. La production mondiale de ces deux grands intermédiaires (2500 kt/ an) s'accompagne de la production de glycérol (475 kt/ an), lequel provient également de la fabrication du savon.

### **1.4 Acides gras et dérivés**

Pour produire les acides gras (2.100.000 t), il faut diversifier les sources. Les principales sources sont :

- Les acides gras qui sont des sous-produits du raffinage des huiles alimentaires,
- Les huiles alimentaires non comestibles pour cause de la contamination par exemple,
- Le suif et les huiles de poissons, dont le prix reste bas ; les huiles de poissons sont souvent hydrogénées avant d'être soumises à la scission hydrolytique,
- L'huile de tall, aussi appelée tallöl ", sous-produit de la fabrication du papier.

Bien qu'intermédiaires dans la synthèse de nombreuses spécialités, les acides gras ont aussi leur utilité comme additifs dans de nombreux domaines en raison de leurs propriétés lubrifiantes et germicides. Leur réactivité limite néanmoins leur emploi.

Selon la nature de la chaîne, les acides gras seront transformés au niveau du groupe carboxyle (chaîne saturée) ou des doubles liaisons.

Dans la première catégorie, on trouve les sels et les esters. Les sels les plus simples et les plus importants sont les savons déjà cités. D'autres sels (Li et ammonium), alcalino-terreux (Ca, Ba) et de métaux lourds (Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Mo) sont utilisés comme lubrifiants, plastifiants ou agents de vulcanisation.

## **1.5 Production des acides gras**

Actuellement les acides gras sont obtenus suivant deux procédés : hydrolyse chimique et hydrolyse enzymatique.

### **1.5.1 Hydrolyse chimique**

Elle est réalisée selon un processus qui comprend les étapes suivantes :

- Trituration des graines par pressage suivie de l'extraction de l'huile en présence de solvants organiques (hexane, isopropanol, éthanol). Cette étape conduit à un premier sous-produit, le tourteau ;
- Hydrolyse catalytique des triglycérides dans des conditions drastiques de température, pression, etc., pour libérer les acides gras. Cette étape génère un sous-produit, le glycérol, qu'il est nécessaire ensuite de valoriser ;
- Purification des acides gras par distillation fractionnée ou cristallisation fractionnée.

Ce processus, présente plusieurs inconvénients parmi lesquels :

- Un nombre important d'étapes qui séparent la matière première (la graine) du produit fini (les acides gras) ;
- Un coût en énergie élevé, nécessaire pour réaliser les transformations oléochimiques et les purifications.

Ces éléments conduisent à un prix de revient élevé des acides gras qui apparaissent alors non compétitifs par rapport aux composés issus de la pétrochimie.

Un autre procédé pourrait consister à utiliser, comme matériel de départ pour l'hydrolyse des triglycérides, les graines d'oléagineux directement après broyage, sans extraction préalable de l'huile, comme cela a été décrit dans un protocole de transestérification acido-catalysée chez le tournesol. Ce procédé supprime les étapes de trituration/extraction mais ne répond pas aux autres inconvénients.

### **1.5.2 Hydrolyse enzymatique**

Une autre possibilité consiste à utiliser des enzymes du type lipase pour réaliser l'hydrolyse des triglycérides. Cette méthode a été validée en retenant des lipases plus ou moins purifiées de micro-organismes ou de plantes.

Ce procédé répond à certains des inconvénients de l'hydrolyse chimique, en particulier à ceux du coût énergétique de l'hydrolyse et de la pollution engendrée par les catalyseurs, mais ne résout pas le problème de la multiplicité des étapes et surtout s'avère d'une mise en œuvre difficile (production préalable de lipase par des micro-organismes ou des plantes, extraction et purification de l'enzyme).

## **1.6 Les lipases**

### **1.6.1 Généralités**

Les lipases forment une famille hétérogène d'enzymes capables d'hydrolyser les triglycérides à longues chaînes d'acides gras en glycérol et en acides gras correspondants.

Les lipases sont largement répandues dans la nature où elles ont un rôle physiologique important dans le métabolisme des graisses. On les retrouve aussi bien

dans le règne végétal, chez les invertébrés et les vertébrés mais également chez de nombreux microorganismes, principalement sous forme de protéines extracellulaires.

Les lipases présentent des propriétés catalytiques variables suivant les différentes espèces.

Les triglycérides sont les substrats préférentiels de la plupart des lipases. Certaines lipases hydrolysent indifféremment tous types de liaisons ester des triglycérides, ne faisant pas de discrimination entre leurs positions dans la molécule. Ce sont par exemple les lipases de *Penicillium expansum* et de *Pseudomonas cepacia*.

D'autres en revanche présentent des spécificités vis-à-vis du substrat, hydrolysant préférentiellement les liaisons esters en positions sn1 et sn3 du triglycéride. La lipase de *Thermomyces lanuginosa* en est un exemple, elle est toutefois non sélective vis-à-vis de la longueur de chaîne des acides gras ou des espèces triglycéridiques.

La polyvalence réactionnelle des lipases et la diversité de leurs propriétés catalytiques leur confèrent une place de choix pour des applications industrielles potentielles, telles que la confection de produits alimentaires, de détergents, de produits pharmaceutiques et cosmétiques. L'utilisation des lipases dans ces nombreux secteurs nécessite une formulation préalable.

La formulation consiste à ajouter à la solution enzymatique concentrée différents composés tels que des protéines, des sucres ou des polyols ayant pour effet de stabiliser l'enzyme et de faciliter l'étape suivante de déshydratation. Ceci permet d'aboutir à différents types de produits, selon l'objectif visé : une poudre, un liquide concentré, une enzyme enrobée ou sous forme de microgranulés.

## **1.6.2 Immobilisation des Lipases**

L'application de la catalyse enzymatique aux processus chimiques diminue l'utilisation de produits nocifs dans l'environnement et réduit ainsi le coût de traitement. Les enzymes offrent un avantage distinct dû à leur spécificité, la biodégradabilité et la limitation de la formation de sous-produits.

Quelques critères doivent être réunis pour qu'une enzyme soit un catalyseur industriel viable. L'enzyme doit être compatible et stable. Au niveau fonctionnel, la stabilité d'une enzyme limite souvent son application pratique dans des processus médicaux et biotechnologiques.

Une approche possible pour stabiliser des enzymes est leur immobilisation sur une matrice appropriée. Du point de vue industriel, les biocatalyseurs immobilisés présentent une stabilité augmentée, des changements dans l'activité enzymatique, le pH optimum et l'affinité pour le substrat ont été observés. Ces changements dépendent de la source de l'enzyme, du type de support et de la méthode d'immobilisation.

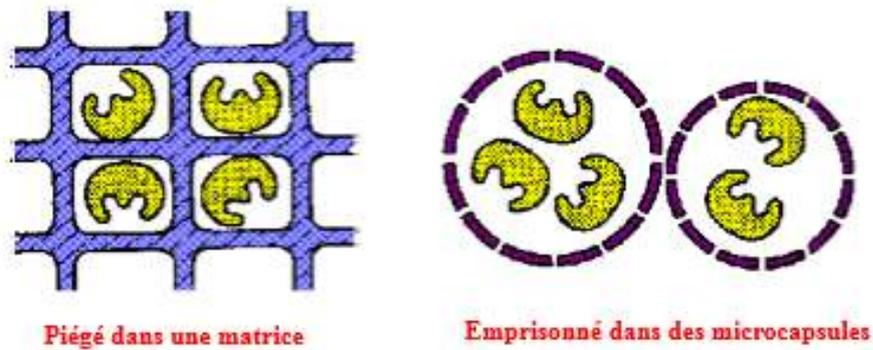
### ***1.6.2.1 Méthodes d'immobilisations***

La technique d'immobilisation enzymatique est l'un des facteurs critiques qui peuvent affecter les performances de l'enzyme immobilisée. De nombreuses techniques ont été établies pour l'immobilisation des enzymes, et chacune d'elles a ses propres avantages et inconvénients. Les plus importantes sont :

### ***1.6.2.2 Immobilisation par inclusion***

Le principe de l'inclusion est de retenir l'enzyme prisonnière dans la matrice d'un polymère ou dans une microcapsule (figure 4). Plusieurs polymères, entre autres

l'alginate, le chitosan, le gel de polyacrylamide et le gel d'amidon, sont utilisés dans l'immobilisation par inclusion.

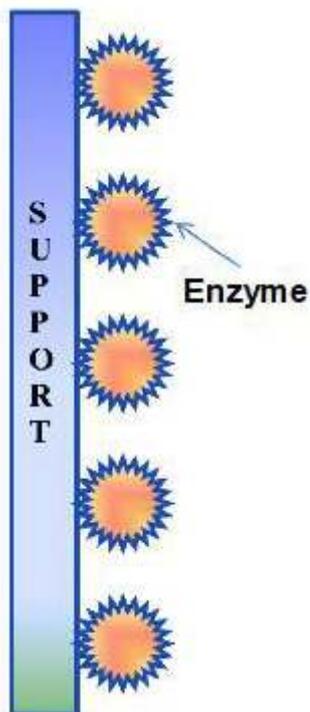


**Figure 4:** Technique d'immobilisation d'enzyme par inclusion

### ***1.6.2.3 Immobilisation par adsorption***

Parmi les diverses techniques d'immobilisation, l'adsorption demeure la méthode la plus simple et la plus rentable.

Différents supports, tels que la silice, les billes de verre poreux, l'alumine, la terre diatomée, la célite et le charbon actif ont déjà été exploités pour l'immobilisation d'enzymes. Différents types de liaisons interviennent dans les réactions d'adsorption à savoir l'échange d'ions, les interactions de Van Der Waals et la liaison hydrogène (figure 5). La concentration en enzyme, le temps de contact, le pH et la quantité du support sont des paramètres qui influencent l'adsorption.

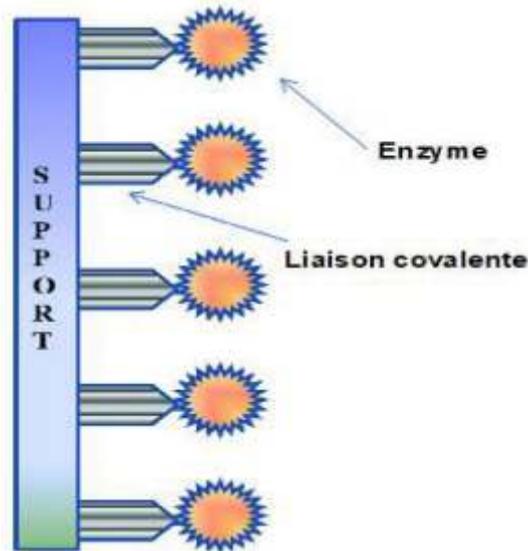


**Figure 5** : Technique d'immobilisation d'enzyme par adsorption physique

#### ***1.6.2.4 Immobilisation par liaison covalente***

L'immobilisation par liaison covalente a été développée dans le souci d'obtenir des liaisons très solides entre enzymes et supports (figure 6). Pour la réalisation de la liaison covalente, il faut une activation préalable soit du support soit de l'enzyme car les groupes fonctionnels de l'enzyme ne sont généralement pas suffisamment réactifs.

Mais c'est surtout l'activation des supports d'adsorption qui a fait l'objet de nombreuses études car l'activation des groupes fonctionnels de l'enzyme est délicate et peut conduire à la dénaturation de l'enzyme.



**Figure 6** : Technique d'immobilisation d'enzyme par liaison covalente

### 1.6.3 Applications des Lipases Immobilisées

#### 1.6.3.1 Réactions d'hydrolyse

L'hydrolyse de triglycérides en acides gras et en glycérol constitue une réaction importante dans les processus industriels des huiles naturelles, des graisses mais également de la matière grasse du lait. L'hydrolyse permet la production d'acides gras pouvant être convertis en alcool gras ou employés dans des réactions d'estérification ou de transestérification.

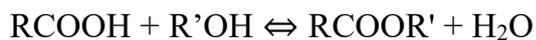
La lipase de *C. cylindracea* immobilisée par liaison covalente sur les billes de chitosan a été utilisée pour l'hydrolyse du suif de bœuf. Toujours par leur capacité à hydrolyser les graisses, les lipases trouvent des applications importantes dans le domaine des détergents et entrent ainsi dans la composition des lessives industrielles et domestiques. Il est estimé qu'environ 35 % de la vente totale de cette enzyme est dévolue à ce secteur. Environ 1 000 tonnes de lipases sont ajoutées aux 13 milliards de tonnes de produits détergents manufacturés chaque année.

Un des domaines d'application concerne le développement des arômes des lipases exogènes (lipases prégastrique ou microbienne) qui accélèrent le développement d'arômes lors de la maturation de fromages.

### **1.6.3.2 Réactions de synthèse**

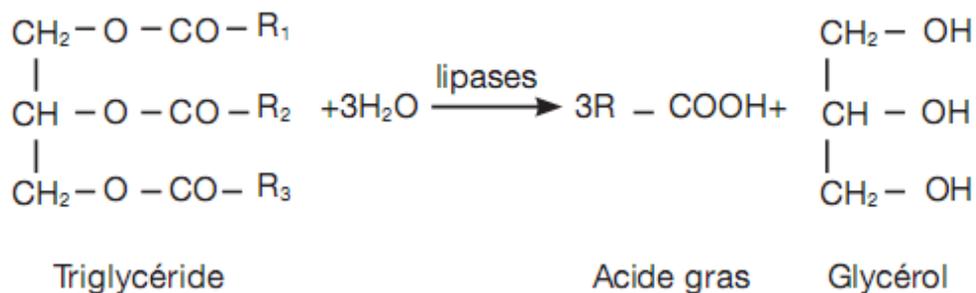
En plus de leur fonction naturelle d'hydrolyse, les lipases possèdent également la capacité de synthétiser des esters : la quantité d'eau du milieu détermine le type de la réaction favorisée.

Dans les réactions d'estérification à l'aide de biocatalyseurs, l'eau est un produit de la réaction. À partir d'une certaine teneur, elle affecte l'équilibre de la réaction entraînant la réaction inverse : l'hydrolyse.



Par conséquent, l'eau générée au cours de l'estérification enzymatique doit être éliminée afin de poursuivre la réaction. L'eau joue également dans la structure du biocatalyseur un rôle que l'on peut qualifier de «lubrifiant» qui confère à l'enzyme la flexibilité nécessaire à la catalyse.

Ainsi, une teneur en eau en-dessous d'un certain seuil (0,5 %) ne permet pas l'hydratation nécessaire de la lipase et entraîne une diminution du rendement de la réaction. Le contrôle de l'hydratation de l'enzyme est dès lors un facteur important lors d'une réaction (figure 7).



**Figure 7 :** R\u00e9action d'hydrolyse catalys\u00e9e par la lipase en milieu aqueux

## 2 R\u00e9activit\u00e9 des acides gras : Propri\u00e9t\u00e9s chimiques des acides gras

Les propri\u00e9t\u00e9s chimiques sont \u00e0 la fois celles de la fonction acide et celles de la cha\u00eene carbon\u00e9e des acides gras.

### 2.1 Est\u00e9rification

Les esters peuvent \u00eatre obtenus selon plusieurs proc\u00e8des (tableau 1)

**Tableau 1 : Voies de synth\u00e8se des esters**

R\u00e9actants	Type de r\u00e9action
Acide carboxylique & alcool	Est\u00e9rification
Ester & Alcool	alcoolyse
Ester & Acide	Acidolyse
Ester & Ester	Interestefication

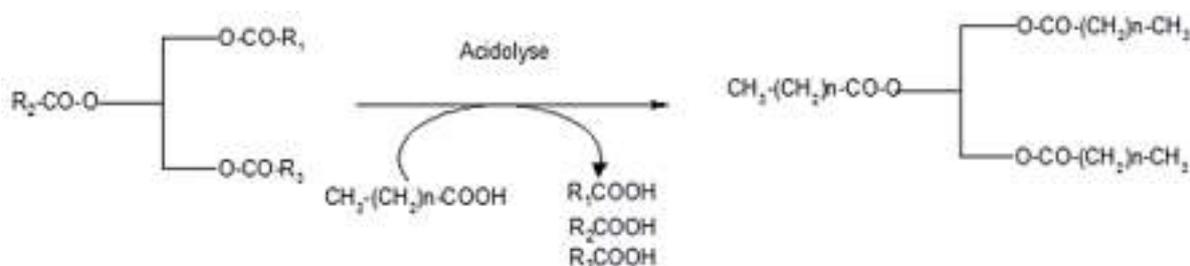
### 2.1.1 Réaction entre un acide carboxylique et un alcool

Les esters méthyliques peuvent être obtenus par réaction des acides avec du méthanol et un catalyseur acide. Cette réaction implique généralement un large excès de méthanol pour déplacer l'équilibre en faveur de l'ester.  $\text{RCOOH} + \text{MeOH} \rightleftharpoons \text{RCOOME} + \text{H}_2\text{O}$

La réaction se produit à 50 °C ou à température de reflux de l'acide sulfurique (1-2%), chlorure d'hydrogène anhydre (HCl : 5%). *Pour l'utilisation des lipases (voir paragraphe précédent).*

### 2.1.2 Acidolyse

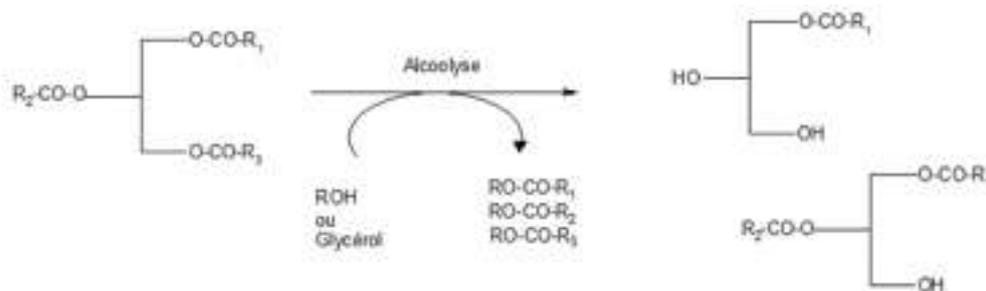
L'acidolyse implique la réaction d'acides gras libres en quantité importante avec un triacylglycérol (figure 8). La réaction est plus ou moins complète si on enlève au fur et à mesure les produits de la réaction. Cela nécessite normalement un catalyseur acide tel que l'acide sulfurique ou d'un oxyde de métal (zinc, calcium, magnésium, aluminium).



*Figure 8 : Réaction d'acidolyse*

### 2.1.3 L'alcoolyse

L'alcoolyse implique la réaction d'alcool en quantité importante avec un triacylglycérol (figure 9). L'intérêt de la réaction réside dans la production de mono et de diacylglycérol. Alcoolyse est plus largement pratiqué que l'acidolyse et comprend d'importantes réactions d'esters (en particulier les triglycérides) avec du méthanol (méthanololyse) ou avec le glycérol (glycérololyse).

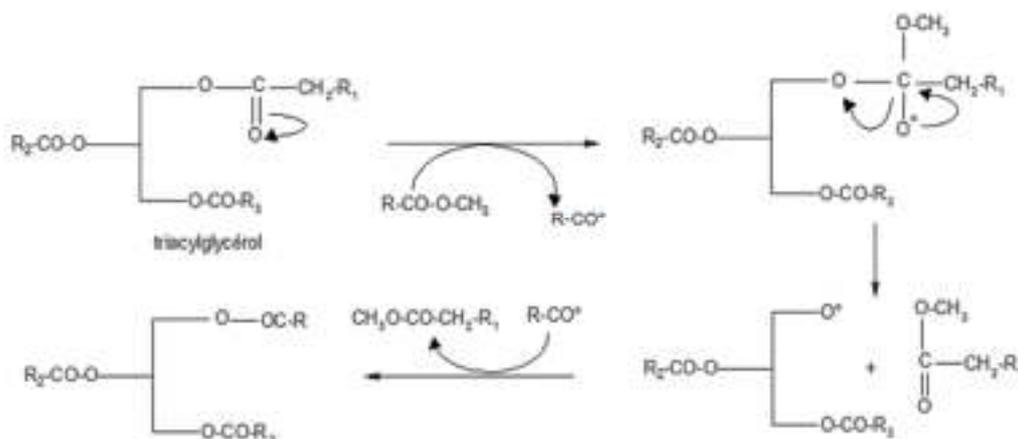


**Figure 9** : Réaction d'alcoolyse

### 2.1.4 Interestérification

C'est une technique qui permet de remodeler les structures lipidiques de façon à obtenir de nouvelles propriétés rhéologiques ou nutritionnelles. Des changements plus marqués sont obtenus lors d'un mélange de deux types d'huiles (huile riche en acide laurique et l'autre non).

Deux voies sont possibles pour remodeler les structures lipidiques, il s'agit d'une part de la voie chimique et d'autre part de la voie enzymatique. La réaction résulte dans un premier temps d'une activation catalytique suivie de la coupure de la liaison ester et enfin échange des acides gras. La figure 10 résume globalement la réaction d'interestérification.



**Figure 10** : Réaction d'interestérification

La réaction peut se faire sans catalyseur mais seulement à des températures élevées de l'ordre de 200°C pendant une période longue ce qui entraîne des dégradations des molécules sous l'action de la température.

Les catalyseurs utilisés sont du type, base, acide et leurs sels correspondants. A haute température, les catalyseurs sont les sels métalliques de Cl<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub>, Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, NaOH, LiOH. A basse température se sont préférentiellement des alkylates : méthylate ou éthylate de sodium ou de potassium.

Les alkylates sont plus faciles à utiliser car ils agissent à des températures de l'ordre de 50°C voire inférieures et à des concentrations faibles de l'ordre de 0,1%. Si la concentration est supérieure, il y a possibilité de former des savons entraînant une diminution du rendement. L'activité de l'eau ( $A_w$ ) du milieu est importante, il faut moins de 0,01% d'eau sinon les dérivés alkylés seront transformés en alcool et en savon. La teneur en acide gras libre ne doit pas dépasser 0,1% et la teneur en peroxyde doit être inférieure à 1%. La réaction est généralement arrêtée soit par addition d'eau soit par action d'un acide dilué.

Le mécanisme chimique est complètement aléatoire cependant on peut essayer de diriger la réaction d'inter-estérification :

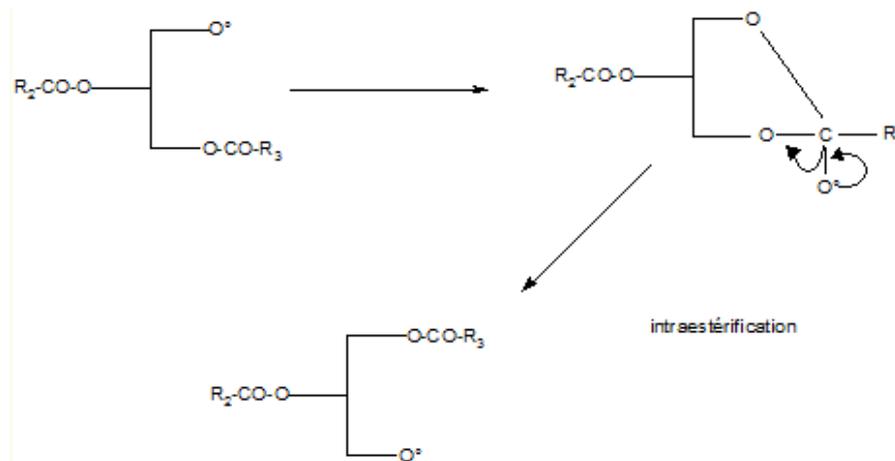
- soit par le choix du catalyseur comme par exemple avec le méthoxylate de sodium qui permet un échange deux fois plus rapide en  $sn_{1,3}$  par rapport à  $sn_2$  après 24 heures de réaction.
- soit par le choix des conditions expérimentales : il suffit de travailler à une température inférieure à celle du produit ayant le plus haut point de fusion (généralement un triacylglycérol saturé). Ainsi au fur et à mesure que le produit

crystallise, il y a réarrangement des équilibres et on peut, de cette manière obtenir le maximum de produits saturé. Avec l'huile de coton qui renferme 24% d'acides gras saturés on peut obtenir par interestérisation dirigée 19% de triacylglycérols saturés contre 1,5% si la réaction n'est pas dirigée.

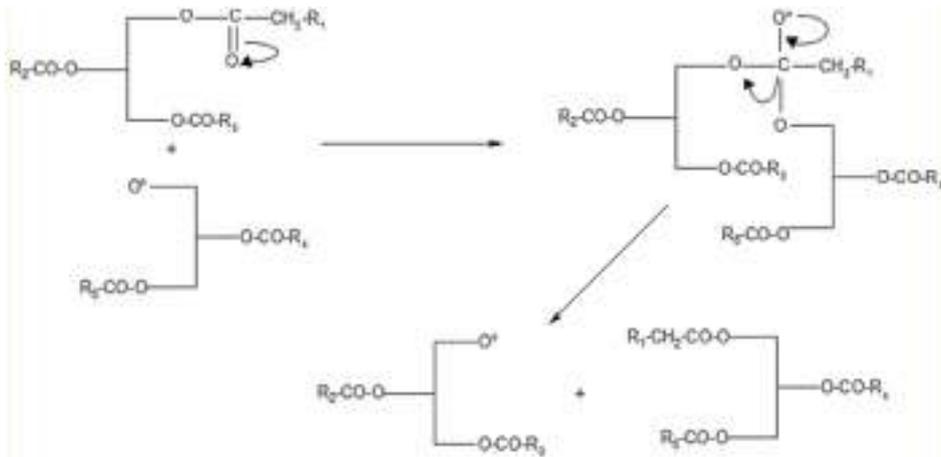
### 2.1.5 La transestérisation

C'est la technique la plus utilisée par la mise en présence de plusieurs acyldérivés selon le protocole suivant :

- Coupure des liaisons ester entre acide gras et glycérol,
- Constitution d'un pool d'acides gras et re-estérification aléatoire soit sur le même glycérol (intraestérification) soit sur un autre glycérol (interestérisation), comme le montre les figures 11 et 12.



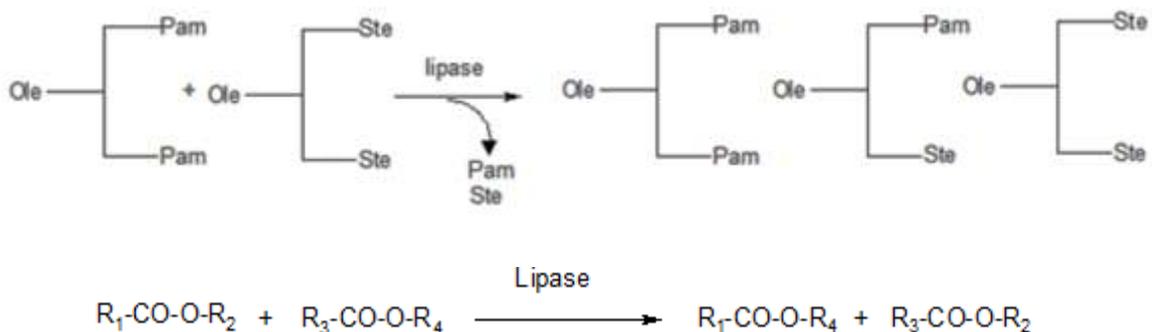
**Figure 11** : Schéma de la réaction d'intra-estérification



**Figure 12:** Schéma de la réaction d'inter-estérification

### 2.1.6 La transesterification enzymatique

L'interestérification enzymatique permet d'obtenir des structures particulières utilisées en chocolaterie par exemple ou encore en confiserie. La figure 13 illustre le mécanisme de la réaction.



**Figure 13:** Schéma de la réaction d'inter-estérification enzymatique

Cette réaction schématisée dans la figure ci-dessus est utilisée pour fabriquer les remplaçeurs du beurre de cacao. Le chocolat renferme 30 % de beurre de cacao et, comme ce produit est relativement onéreux, on cherche à fabriquer des matières grasses

qui possèdent les mêmes propriétés rhéologiques et plus particulièrement des triacylglycérols possédant une plage de fusion comprise entre 29 et 43°C.

Le beurre de cacao est constitué par 3 triacylglycérols différents Pam-Ole-Ste (41-52%), Pam-Ole-Pam (16%) et Ste-Ole-Ste (18-27%). Le traitement de l'huile de coton hydrogéné et d'huile d'olive en présence de lipase donne après interestérisation les triacylglycérols suivants : Pam-Ole-Ste à une concentration pratiquement identique à ce qu'on trouve dans le beurre de cacao et Ste-Ole-Ste en concentration légèrement supérieure donnant une zone de fusion comprise entre 29 et 49°C. Il est possible d'obtenir des résultats analogues en traitant un mélange d'huile de tournesol et de palme.

## **2.2 Alcools à longue chaînes**

Ils possèdent des structures similaires à celles des acides. Dans la nature, ils sont soit sous forme libre ou se forme estérifié (cires). Ces alcools sont facilement synthétisés au laboratoire par une simple réduction des acides ou esters en présence d'hybride d'aluminium lithium.

Ces composés, très importants en oléochimie, sont produits à grande échelle par une hydrogénolyse des acides, des esters méthyliques ou bien des triglycérides. C'est un procédé nécessitant l'emploi des catalyseurs, les doubles liaisons peuvent être réduite ou laissées telle quelles.

Les alcools C<sub>8</sub> à C<sub>14</sub> sont produits à partir des huiles lauriques (huile de coco ou le noyau du palme), C<sub>16</sub>, C<sub>18</sub> à partir du Tall oil ou huile de palme. Certains alcools peuvent aussi produits par l'industrie pétrochimique par oligomérisation de l'éthylène. Environ 1.5 M tonnes sont annuellement produits (2/3 à partir des corps gras). 75% de ces alcools

gras sont utilisés comme sulfates d'alcools, alcools éthoxylés ou alcools éthoxylés sulfates.

### **2.2.1 Voie des esters méthyliques**

Dans cette voie, les acides sont d'abord libérés des esters par la réaction de méthanolyse ensuite seront sujet d'une hydrogénolyse en présence d'hydrogène pure et du chromite de cuivre à 250–300 bar et à 210°C. La fraction volatile composée d'un mélange d'H<sub>2</sub> et du méthanol seront par la suite séparés et recyclés. Les alcools gras seront utilisés tel quel ou bien subiront une distillation fractionnée pour les séparer individuellement.

### **2.2.2 La Voie acide**

La voie acide repose sur les points suivants :

- La Conversion de l'huile en acides ;
- La Préparation des méthyles esters ;
- La Réduction des esters en alcools en présence de catalyseurs (40 bar, 200–250°C).

### **2.2.3 La Voie des esters de cire**

Dans cette voie, les matériaux de départ sont : acides gras fractionnés, quelques alcools gras existants déjà. A une certaine température, les acides et les alcools vont réagir sans catalyseur pour former des cires. Ces dernières en présence de H<sub>2</sub> passent dans un réacteur d'hydrogénation. Enfin l'hydrogène sera séparé des alcools ; une partie retourne pour produire les cires et l'autre partie sera distillée.

## 2.2.4 Ethoxylation des alcools et des esters

Une grande partie des alcools à moyenne ou longue chaînes ne sont utilisés qu'après conversion en éthoxyls (figure 14). Cette opération aura lieu sous pression et à 135 °C pendant 30 mn en avec l'oxyde d'éthylène et en présence de NaOH ou KOH (0.2%).

L'éthoxylation des esters méthyliques est très employée en industrie pour ses propriétés surfactantes intéressantes et un cout de revient très bas. La réaction peut avoir lieu aussi sur les trois fonctions esters d'un TG.

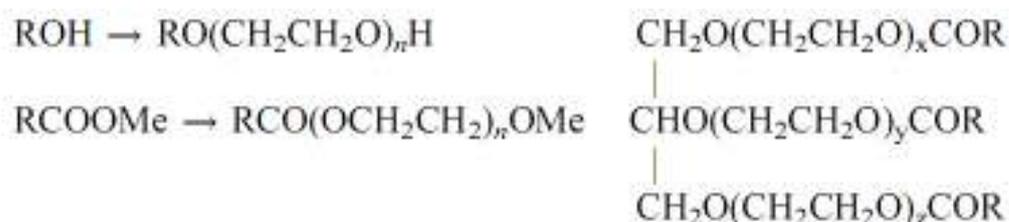


Figure 14 : Réaction d'éthoxylation des alcools gras

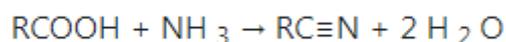
## 2.3 Amines à longues chaînes (Amines grasses)

Les amines aliphatiques ou amines grasses obtenus à partir des acides gras ou esters sont soit des amines primaires ( $\text{RNH}_2$ ), secondaires ( $\text{R}_2\text{NH}$ ,  $\text{RNHR}'$ ) ou tertiaire ( $\text{R}_3\text{N}$ ,  $\text{R}_2\text{NR}'$ ), ou Diamines, où R contient 8-22 atomes de carbones et R' un hydrocarbure a courte chaîne.

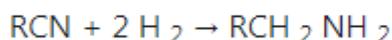
La majorité de ces composés sont utilisés pour la fabrication des agents de surfaces et des inhibiteurs de corrosion. Ils peuvent aussi obtenus par les industries pétrochimiques à partir d'oxoaldehydes ou des alcools.

Parmi les procédés utilisés, l'amination des composés gras, l'hydrogénation de nitriles, l'amination des alcools et la N-alkylation sont les principales réactions dans la préparation industrielle d'amines.

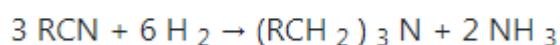
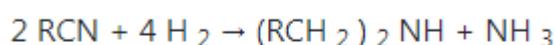
Les acides sont convertis en nitriles par une réaction avec l'ammoniac à 280-360 °C, en présence d'oxyde de zinc, l'acétate de manganèse, de bauxite, ou des sels de cobalt comme catalyseur.



Les nitriles sont ensuite réduits en amines primaires ou secondaires par hydrogénation en présence d'ammoniac et d'un catalyseur : cobalt ou nickel (120-180 °C, 20 à 40 Bars, pour les amines primaires et des températures élevées et des pressions inférieures pour les amines secondaires).



Ces composés sont convertis en amines tertiaires, par réaction catalytique avec du formaldéhyde et de composés d'ammonium quaternaire par réaction avec le chlorure de méthyle, sulfate ou chlorure de benzyle. Les amines tertiaires peuvent également être obtenus directement à partir d'alcools à longue chaîne et de diméthylamine en présence du sulfate de thallium à 360 °C. Ces différents types de composés azotés sont des tensioactifs cationiques. En l'absence d'ammoniac, des amines secondaires et tertiaires sont produites



## 2.4 La Saponification

### 2.4.1 Définition

La saponification est définie comme la réaction entre un alcali (la lessive) et un corps gras (huile ou graisse). Les composés formés sont le savon et la glycérine. La réaction de la soude caustique avec les acides gras d'un corps gras donne un savon dur (figure 15).

La réaction avec de la potasse (carbonate de potassium ou hydroxyde de potassium) donne un savon mou.

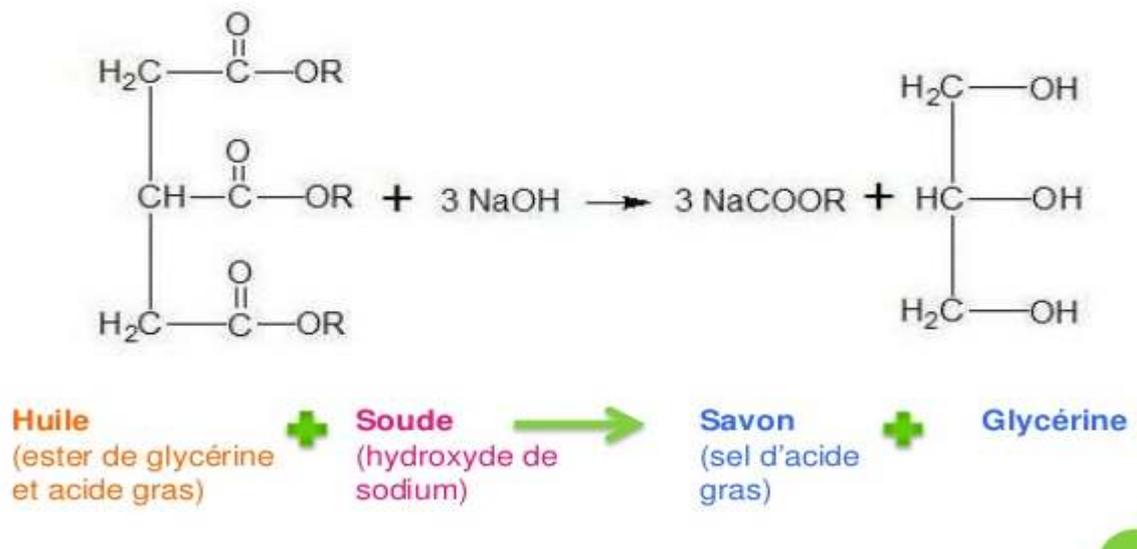


Figure 15 : Réaction de saponification

### 2.4.2 Composition

Les matières premières essentielles pour la fabrication de savon sont :

- les corps gras : graisses ou huiles ;
- les alcalis ou les lessives : soude caustique ou potasse caustique ;
- l'eau.

L'adjonction de sel, de colorant, de parfum et de charges est possible mais pas indispensable.

Les matières grasses représentent en volume plus ou moins 2/3 des matières premières dans une savonnerie. Leur disponibilité et leur sécurité d'approvisionnement sont donc des éléments essentiels dans le choix des corps gras.

En théorie, on peut employer n'importe quelle huile ou graisse non-volatile mais dans la pratique leur nombre est fort réduit à cause de raisons économiques, techniques et chimiques.

Au niveau des huiles nous distinguons deux classes :

- les huiles et graisses non-volatiles,
- les huiles minérales,

Les huiles et graisses non-volatiles sont utilisées pour la fabrication de savon. Elles peuvent être divisées à leur tour comme suite :

- les graisses et huiles animales (suif et saindoux),
- les graisses et huiles végétales :
  - o les plantes cultivées : oléagineux ; noix de plantes et arbres (cocotier, coton, tournesol, palmier à l'huile) ;
  - o les plantes et arbres non cultivées (Neem).

Chaque corps gras a ses propres caractéristiques ou propriétés physiques. Ces dernières déterminent en grande partie, les caractéristiques du savon, notamment le pouvoir moussant, le pouvoir détergent, l'effet sur la peau, la consistance, la solubilité dans l'eau, la stabilité de la mousse.

## **2.4.3 Autres matières premières**

### ***2.4.3.1 L'eau***

L'eau est le milieu dans lequel se fait la réaction entre le corps gras et la lessive. La saponification nécessite l'eau douce (eau de pluie) parce que l'eau dure contient les ions de calcium et de magnésium qui vont réagir avec le savon et qui l'empêcheront d'agir comme agent détergent.

Pour adoucir l'eau il suffit d'y ajouter une petite quantité de lessive concentrée (4ml par litre), de bien mélanger et laisser reposer le mélange pendant 1 à 2 jours. Les ions formeront des particules insolubles dans l'eau qui peuvent être filtrés et ainsi éliminés.

### ***2.4.3.2 Les charges***

Les produits de charge les plus utilisés sont le kaolin, l'argile, le talc, l'amidon, le sel ordinaire, le calcaire, la craie et le carbonate de magnésium. Les charges sont des produits utilisés dans la fabrication de savon dans l'objectif unique d'augmenter leur poids. Ils n'améliorent donc pas la qualité du savon.

Le silicate de sodium par contre, est également un produit de charge mais qui joue en même temps le rôle d'antioxydant, qui améliore l'aspect lisse, la cohésion, la transparence et la fermeté du savon.

### ***2.4.3.3 Le Sel***

Le sel de cuisine (NaCl) est utilisé dans la méthode chaude (ébullition complète) pour séparer le savon de l'excédent de lessive et des eaux contenant de la glycérine. Ce processus qu'on appelle le "relargage" permet d'obtenir un savon pur qui est surtout destiné à la fabrication du savon de toilette.

Les savons fabriqués à partir d'huile de palmiste et de coco ont la possibilité d'incorporer de grandes quantités de sel sans être relargués. Dans ce cas, le sel peut être utilisé comme "charge" (1,5g/kg d'huile).

#### ***2.4.3.4 Les Colorants***

Il n'est pas indispensable de colorer le savon. Certains producteurs font le choix de ne pas ajouter des colorants (chimiques) dans l'objectif de présenter un "produit naturel". D'autres font le choix opposant et ajoutent un colorant pour améliorer la commercialisation de leur produit.

Il existe des colorants solubles dans l'huile et dans l'eau. Certains savonniers font l'extraction (voir encadré) des colorants naturels de certaines plantes (p.ex. feuilles de niébé, sorgho rouge).

#### ***2.4.3.5 Les Parfums***

Parfumer n'est pas indispensable non plus mais est intéressant au cas où on utilise des corps gras qui donnent une odeur désagréable au savon. On peut travailler avec des parfums synthétiques ou avec des huiles essentielles (essences). Les parfums sont ajoutés à la fin de la préparation à faible température car ils se volatilisent à températures élevées.

### **2.4.4 Types de Savon**

Nous distinguons plusieurs types de savons notamment :

#### ***2.4.4.1 Le savon dur***

On retrouve le savon de ménage, le savon de lessive et le savon de toilette.

Un savon dur est produit à partir de la soude caustique et des corps gras. Nous avons vu qu'en principe chaque huile peut être utilisée dans la fabrication du savon dur mais la

nature et les caractéristiques des huiles vont déterminer dans quel pourcentage les huiles devront être utilisées (coefficient d'insaturation). Dans la gamme du savon dur nous distinguons le savon de lessive et le savon de toilette.

Un savon de toilette est un savon qui est très doux pour la peau, qui la nettoie et qui mousse facilement. Il ne devrait pas contenir plus que 14 % d'eau. Le savon de lessive par contre peut contenir jusqu'à environ 28 % d'eau. Un savon de toilette de qualité nécessite l'application du procédé par ébullition complète et avec l'implication de machines (broyeur, boudineuse, estampeuse, etc.) pour le raffinement du produit. Cependant, il y a des entreprises qui font un genre de savon de toilette à partir du procédé à froid ou à partir du procédé par semi-ébullition et l'implication d'une boudineuse.

Le savon de lessive doit avoir un bon pouvoir détergent et ne pas contenir d'alcali libre pour ne pas abîmer les vêtements.

#### ***2.4.4.2 Le Savon mou (liquide)***

Un savon mou ou liquide est produit à partir de l'hydroxyde de potassium et de corps gras. Les huiles avec un coefficient d'insaturation (s'obtient en ôtant l'indice d'iode de l'indice de saponification) trop élevé, donneront un savon trop dur et s'il est trop faible, on obtiendra un savon trop mou. Donc les huiles à coefficient d'insaturation (coefficient ISN) réduit sont indiquées dans cette fabrication. En Europe le savon mou (savon brun) est fabriqué traditionnellement avec l'huile de lin (coefficient INS de 15). Le procédé mi-chaud est généralement utilisé pour ce type de fabrication.

### ***2.4.4.3 Suivant la provenance géographique***

#### **- Savon d'Alep**

Le savon d'Alep est le plus ancien savon, il a été élaboré, à l'origine, dans la ville d'Alep (Syrie). Les techniques et les ingrédients de base utilisés pour la fabrication de ce savon sont restés identiques au cours des siècles. Savon d'Alep 40% d'huile de baie de laurier est le premier savon du monde, l'ancêtre des savons durs dont le savon de Marseille. 100% naturel, fabriqué au chaudron à base d'huile d'olive et d'huile de baie de laurier grâce à l'adjonction de soude naturel provenant du sel marin. Sans conservateur, sans colorant, sans additif, sans parfum ajouté, 100% végétal. Ce savon traditionnel séché au soleil pendant 10 mois. Coupé à la main, lui donne sa forme irrégulière. L'huile d'olive adoucit la peau et l'hydrate. Vertu antiseptique et astringente, l'huile de baie de laurier débouche les pores de la peau sans détruire le film hydrolipidique. Idéal pour les peaux sensibles lutte contre l'eczéma, acné, psoriasis, croutes de lait et peau sèche (<http://www.savons.org>).

#### **- Savon de Marseille**

Préparé avec de l'huile d'olive et de la soude, Une teneur de 72 % en masse d'acide gras était garantie dans le savon de Marseille traditionnel, uniquement préparé à partir d'huile d'olive. . En 1688, Colbert a passé un édit limitant l'utilisation du nom « savon de Marseille » uniquement aux savons fabriqués à l'huile d'olive dans la région de Marseille.

Actuellement Le terme « savon de Marseille » n'est nullement une appellation d'origine contrôlée, il correspond seulement à un procédé de fabrication qui est

approuvée unilatéralement par l'Association française des industries de la détergence, de l'entretien et des produits d'hygiène industrielle ou AFISE. Ce code définit la méthode de fabrication, basée sur les quatre étapes historiques que sont l'empâtage/cuisson, le relargage de la glycérine, le lavage et la liquidation, afin d'assurer l'obtention d'une phase cristalline lisse à 63 % d'acides gras au minimum.

## B- Selon l'usage

- **Savonnette** : ou savon de toilette : destiné à l'hygiène du corps.
- **Savon de ménage** : pour le nettoyage domestique.
- **Savon médical** : avec des apports désinfectants.
- **Savon dentifrice** : pour les soins de la bouche.

### 2.4.5 Types de procédés

Nous distinguons quatre types de procédé :

- le procédé froid (35- 40 °C)
- le procédé par semi-ébullition ou le procédé mi-chaud : CG (70 °C) + Soude (30 °C);
- le procédé par ébullition complète ou **méthode marseillaise** : 4 étapes :
  - Empâtage : Saponification par ébullition
  - Relargage : Ajout de saumure et séparation de phases ;
  - Cuisson et second relargage
  - Lavage et liquidation
- le procédé en continu : procédé industriel.

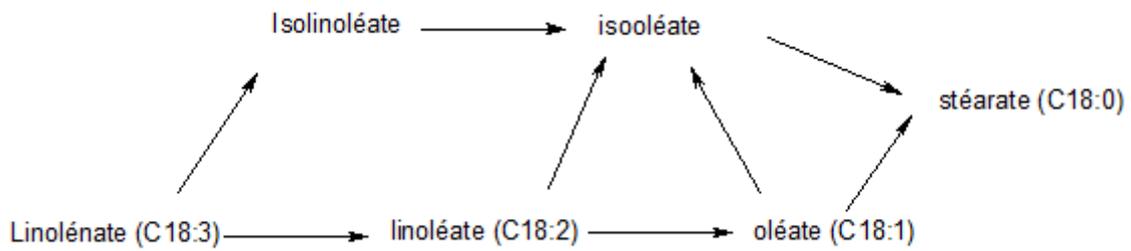
## 2.5 Hydrogénation

L'hydrogénation des acides gras insaturés constituant les lipides sera utilisée pour rendre solide, semi-solide ou plastique une matière grasse liquide à température ambiante, pour diminuer les réactions d'oxydation et de dégradation de la matière grasse.

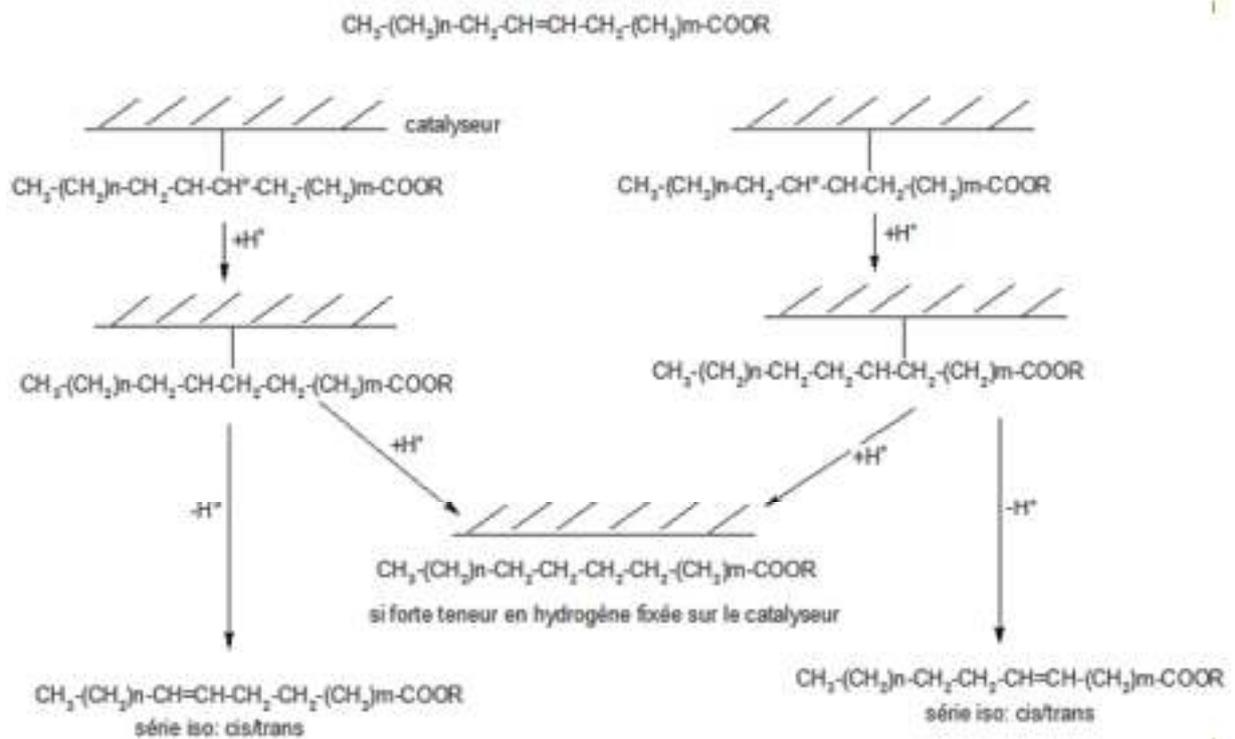
La matière grasse liquide est traitée en présence d'hydrogène moléculaire et d'un catalyseur (cuivre ou nickel) à une température comprise entre 140°C et 225°C. La réaction est hétérogène car il y a trois phases en présence : une phase gaz avec l'hydrogène, une phase liquide avec le corps gras à hydrogéner et une phase solide avec le catalyseur finement divisé.

La réaction est exothermique et dégage de l'ordre de 100 à 150 kJ par mole de double liaison. L'hydrogénation peut être sélective, il s'agira dans ce cas de diminuer spécifiquement le taux d'acide linoléique des huiles en acide linoléique (figure 16). L'hydrogénation pourra être non sélective, elle a pour but de préparer de la matière grasse solide pour la fabrication des margarines par exemple. Ce type d'hydrogénation vise à saturer dans une forte proportion voire parfois totalement les doubles liaisons des acides gras insaturés. La figure 17 illustre les réactions d'hydrogénation de l'acide oléique.

Au cours de la réaction d'hydrogénation, il n'y a pas que la saturation des doubles liaisons qui intervient mais aussi un remodelage de la molécule au point de vue de l'isomérisation cis et trans associée à une hydrogénation partielle de la molécule.



**Figure 16 :** Hydrogénation de l'acide Linoléique



**Figure 17:** Hydrogénation de l'acide oléique

## ***Chapitre II : Les biocarburants***

---

- Définition et nature des biocarburants actuels : Biodiesel ou EHMV, Bioéthanol, biogaz ;
- Biodiesel : cas du colza et du tournesol ; spécifications, procédés de production, valorisation des coproduits, conditions d'emploi (incorporation), avantages des EMHV.
- Cas particulier de l'utilisation directe des huiles végétales. Les biocarburants de seconde génération (biomasse).

## 1 Introduction

La diminution des ressources en énergie fossile et la prise de conscience de l'impact des émissions de gaz à effet de serre sur l'environnement ont créé la nécessité de trouver des sources d'énergies alternatives aux sources d'énergies traditionnelles. Ainsi, depuis quelques années, on assiste au développement de plusieurs filières de production d'énergie renouvelable sous l'impulsion notamment de mesures incitatives des pouvoirs publics.

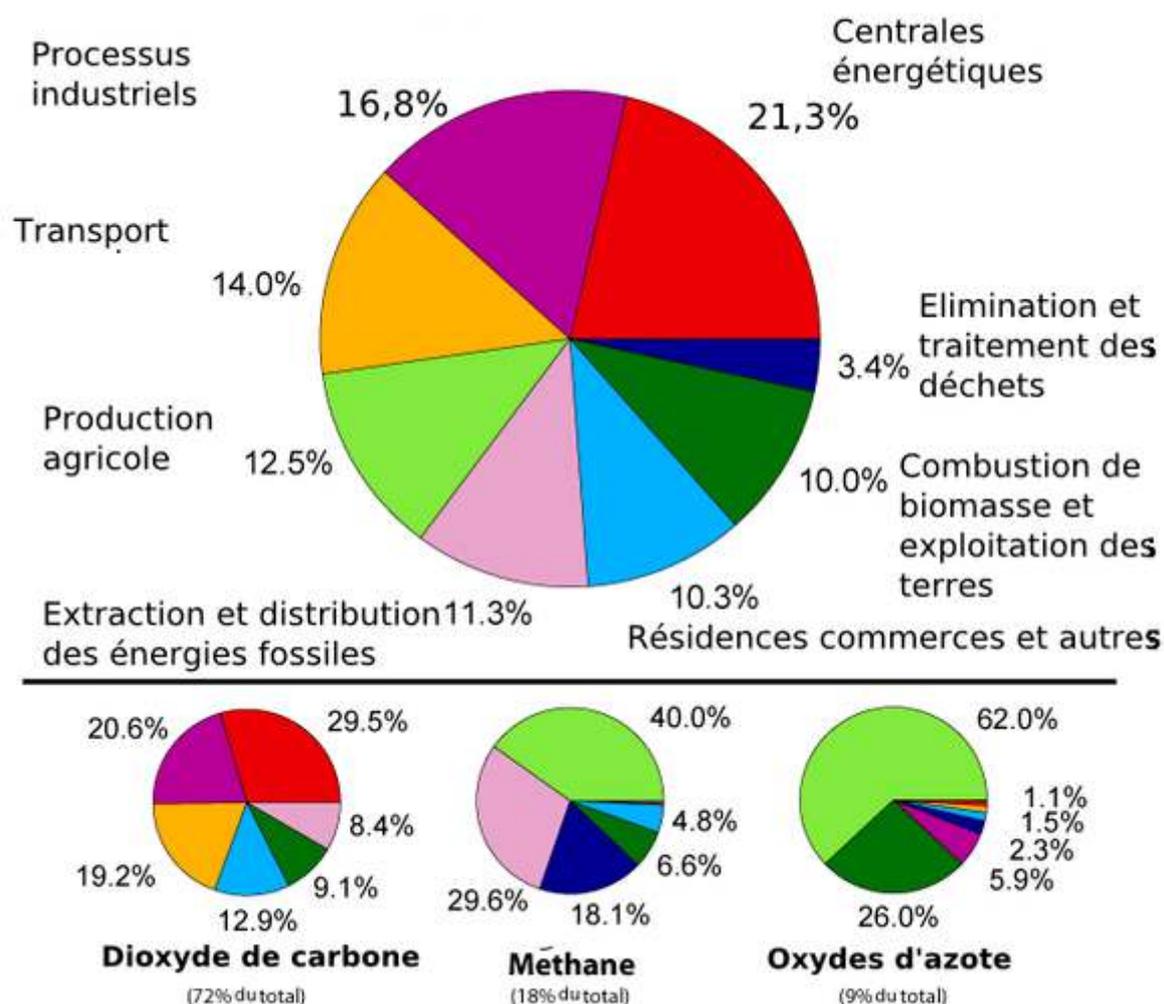
## 2 Les Gaz à effet de serre

Les gaz à effet de serre, ou GES, sont des gaz qui absorbent une partie des rayons solaires en les redistribuant sous la forme de radiations au sein de l'atmosphère terrestre, phénomène appelé effet de serre.

Plus d'une quarantaine de gaz à effet de serre ont été recensés par le Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC). Les principaux gaz à effet de serre désignés par le protocole de Kyoto (1997) sont les suivants :

- Le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) ;
- Le méthane ( $\text{CH}_4$ ) ;
- L'oxyde nitreux ( $\text{N}_2\text{O}$ ),
- L'hexafluorure de soufre ( $\text{SF}_6$ ) ;
- Les hydrofluorocarbures (HFC),
- Les hydrocarbures perfluorés ou perfluorocarbures (PFC).

De tous ces gaz, le plus problématique reste le CO<sub>2</sub> rejeté dans l'atmosphère à des quantités bien trop importantes par les différents secteurs d'activités (transports, industries, agriculture, usage domestique...) (figure 18).



**Figure 18:** Émissions annuelles de gaz à effet de serre par secteur (année 2000)

D'après les climatologues, il faudrait stabiliser la teneur en CO<sub>2</sub> à 450 ppm pour maintenir le réchauffement climatique en dessous de 2°C, ce qui devrait permettre d'en limiter les conséquences sur les écosystèmes.

Le secteur du transport est responsable à hauteur de 14 % des émissions de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère. À la demande des pouvoirs publics, les constructeurs automobiles développent alors des solutions pour réduire ces émissions de gaz à effet de serre :

- Améliorations des moteurs en vue de réduire leur consommation,
- Développement de véhicules hybrides,
- Développement du tout électrique,
- Diversification énergétique basée sur le GPL, l'hydrogène et **les biocarburants**.

### **3 Définition d'un Biocarburant**

Pour répondre aux différentes contraintes en termes de disponibilité des ressources énergétiques d'origine fossile et pour contribuer à la réduction des émissions de gaz à effet de serre, de multiples solutions sont envisagées : une de ces solutions passe donc par les biocarburants.

*Un biocarburant est un carburant constitué de dérivés industriels tels que les gaz, alcools, éthers, huiles et esters obtenus après transformation de produits d'origine végétale ou animale.*

L'appellation d'agro-carburant existe également et apparaît plus souvent dans le domaine de l'écologie pour ne pas créer de confusion avec la dénomination «**bio**» qui évoque l'agriculture biologique.

En fonction de la matière première utilisée et du produit fini souhaité, il existe de nombreuses possibilités de production de biocarburants.

## **4 Générations de biocarburants**

On distingue les biocarburants de première, de seconde génération et de troisième génération.

### **4.1 Biocarburants de première génération**

La première génération de biocarburants repose sur l'utilisation des organes de réserve des cultures :

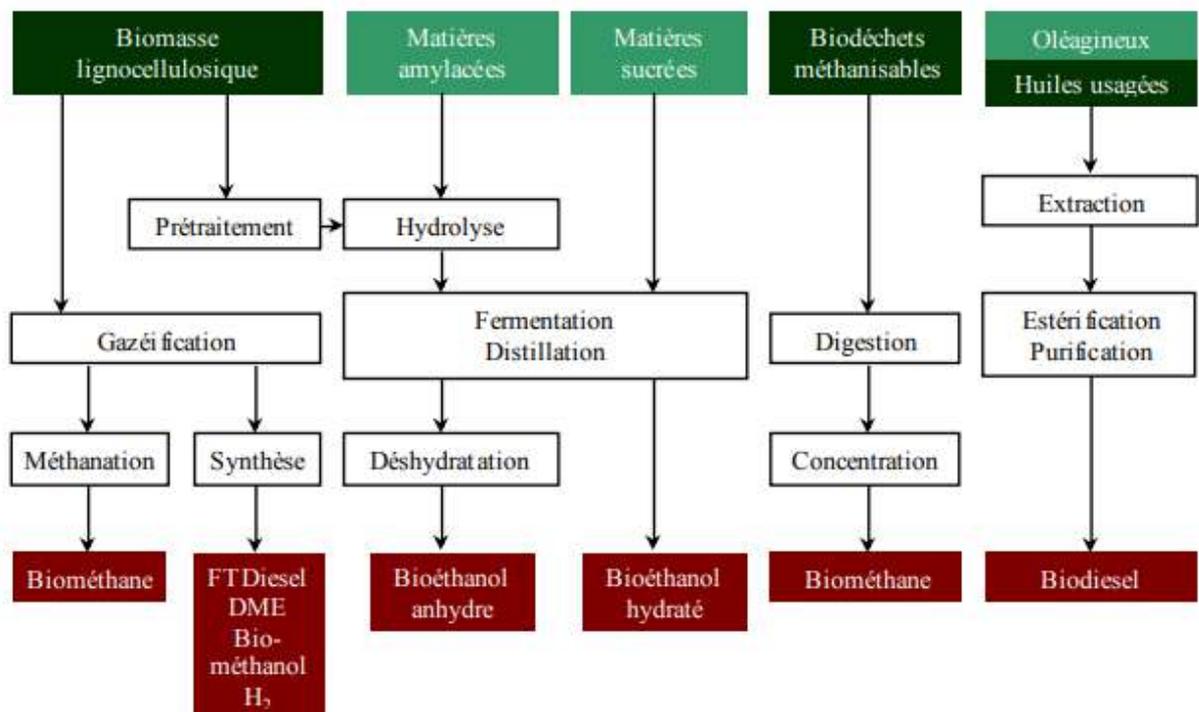
- les graines des céréales (blé, maïs) ou des oléagineux (colza, tournesol),
- les racines de la betterave ou la canne à sucre,
- les fruits du palmier à huile.

Ces organes de réserves des plantes stockent le sucre (betterave et canne), l'amidon (blé, maïs), ou l'huile (colza, tournesol, palme). Ces organes de réserves étant également utilisés pour l'alimentation humaine, la production de biocarburants se fait en concurrence de la production alimentaire.

### **4.2 Biocarburants de seconde génération**

Les biocarburants de seconde génération n'utilisent plus les organes de réserve des plantes mais les plantes entières ou des déchets de végétaux. Ce qui est valorisé est la lignine et la cellulose des plantes qui sont contenues dans toutes les cellules végétales.

Il est alors possible de valoriser les pailles, les tiges, les feuilles, les déchets verts (taille des arbres, etc) ou même des plantes dédiées, à croissance rapide. Pour cette raison, certains considèrent que la production de biocarburants de deuxième génération nuit moins aux productions à visée alimentaire. La figure 19 décrit le diagramme de synthèse des biocarburants de 1ère et de 2ème génération.



**Figure 19** : Diagramme de synthèse des biocarburants de 1ère et de 2ème génération

### 4.3 Biocarburants de troisième génération

Les biocarburants de 3ème génération sont obtenus par conversion de la biomasse algale (appelés également Algocarburant). A partir de cette biomasse, le potentiel d'obtention de carburants est important, mais qui est pour l'instant limité économiquement (figure 20).

Les avantages de ce type de biomasse sont nombreux. Par exemple, la surface nécessaire à la production de micro-algues est faible et sa productivité en huile, si l'on retient une voie de conversion à partir de triglycérides, est supérieure aux matières premières de 1ère et 2ème génération.

Par conséquent, la production de biocarburants de 3ème génération permet, en principe, un meilleur rendement en huile, une surface d'occupation plus faible et donc une meilleure productivité en biodiesel. Pour évaluer si les propriétés des biocarburants

de ces nouvelles générations sont adéquates, nous devons les comparer avec celles des dérivés du pétrole, les plus largement utilisés actuellement pour toutes les applications.



Figure 20 : Les biocarburants issus de micro-algues lipidiques

## 5 Les filières de production

Aujourd'hui il existe deux grandes filières de production des biocarburants :

- **la filière éthanol** qui comprend l'éthanol et l'ETBE (Éthyl Tertio Butyl Éther) pour les véhicules essence,
- **la filière des huiles végétales** avec l'EMHV (esters Méthyliques d'huiles Végétales) pour les véhicules diesel.

## **5.1 Le Biodiesel**

### **5.1.1 Définition**

Le biodiesel est un mélange constitué d'esters éthyliques ou méthyliques d'huile végétale (EEHV ou EMHV) ou de gras animal. Contrairement au pétro-diesel, qui est formé de plusieurs hydrocarbures composés uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène, le biodiesel contient de l'oxygène. Le biodiesel est par ailleurs biodégradable, ce qui n'est pas le cas du pétro-diesel.

Le biodiesel est élaboré à partir de substrats riches en matières grasses tels que les huiles végétales, les huiles de cuisson usées et le gras animal. Les huiles végétales utilisées sont extraites de plantes oléagineuses cultivées spécifiquement pour leurs grains ou pour leurs fruits riches en matière grasse.

### **5.1.2 Processus de fabrication**

La production de biodiesel à partir de grains oléagineux comprend deux phases importantes, soit la production de l'huile à partir des grains (trituration) et la transformation de cette huile en biodiesel.

#### **i. Production de l'huile**

Cette première phase est identique à celle requise pour produire de l'huile végétale destinée à la consommation humaine. Elle est réalisée par pressage, à froid ou à chaud, ou par extraction à l'aide d'un solvant.

#### **ii. Transformation de l'huile**

Le biodiesel est produit à partir de l'huile par trans-estérification. Ce procédé modifie chimiquement la structure du corps gras (huile) à l'aide d'un alcool afin de

former des composés de type ester, composante principale du biodiesel. Ce procédé comprend les étapes suivantes (figure 21):

#### **a. La Réaction**

La production de biodiesel nécessite un réactif de type alcool (méthanol ou éthanol) ainsi qu'un catalyseur (NaOH ou KOH) pour accélérer la réaction. Le catalyseur est dissout dans l'alcool à l'aide d'un agitateur.

Le mélange alcool/catalyseur est ensuite placé dans un réacteur fermé dans lequel on ajoute l'huile. La réaction s'effectue à une température de 70 °C afin d'en accélérer la vitesse. Le temps de réaction varie entre 1 et 8 heures.

#### **b. La Séparation**

La réaction génère deux nouveaux produits, le glycérol et le biodiesel (esters) auquel demeure mélangé l'alcool en excès lors de la réaction. Le glycérol étant le plus dense que le biodiesel, les deux phases peuvent être séparées de façon gravitaire en soutirant le glycérol par le bas du réservoir de décantation.

#### **c. Récupération de l'alcool**

Après séparation du glycérol et du biodiesel, l'excès d'alcool dans chacune des phases est enlevé par évaporation ou par distillation. L'alcool ainsi recueilli est par la suite réutilisé dans le procédé.

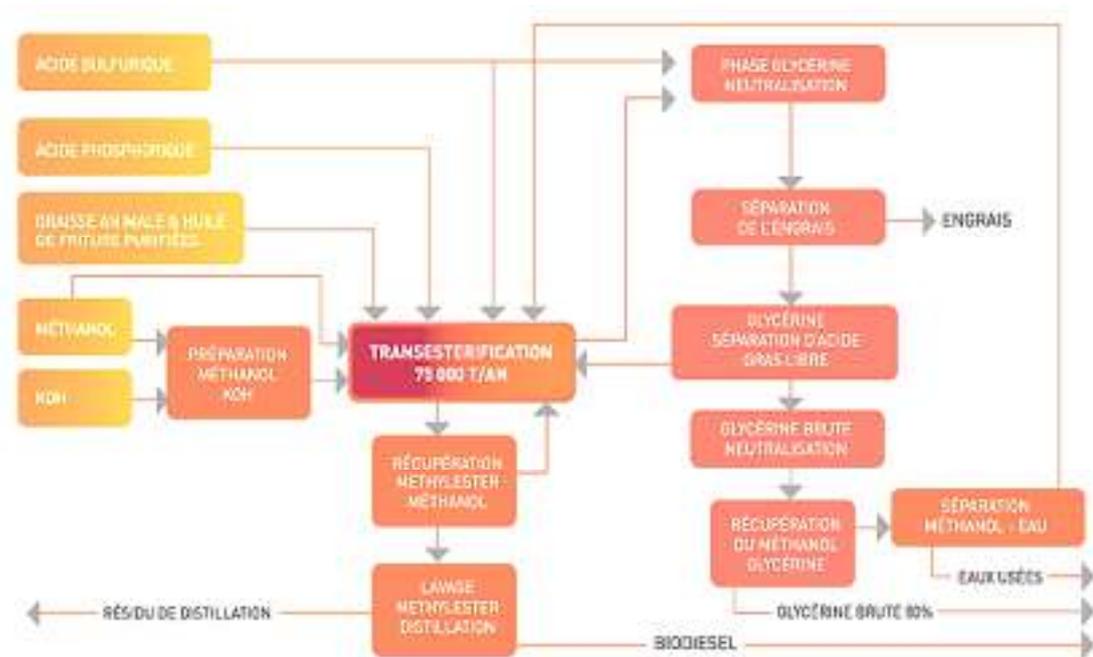
#### **d. Neutralisation du glycérol**

Le catalyseur est neutralisé à l'aide d'un acide, ce qui produit du glycérol brut (pureté de 80 à 88 %). Le glycérol à cette étape peut contenir de l'eau, des savons, de l'alcool ou des traces de catalyseur non utilisé. Pour des besoins bien particuliers

(pharmaceutique ou cosmétiques), le glycérol est distillé afin d'obtenir un degré de pureté supérieur à 99%.

### e. Lavage du biodiesel

Selon le procédé et l'utilisation finale du biodiesel, il peut être purifié par lavage à l'eau chaude afin d'éliminer les résidus de catalyseur et les autres impuretés. Le biodiesel ainsi produit est un liquide ambre-jaune d'une viscosité similaire au pétrodiesel.



**Figure 21** : Processus de fabrication du biodiesel

### 5.1.3 Les coproduits générés

Deux coproduits sont issus de la production de biodiesel à partir de grains oléagineux : le tourteau et le glycérol. Le tourteau est le résidu solide de la trituration des grains et représente entre 50 et 75 % de la masse des grains.

Selon le type d'oléagineux, le tourteau contient de 30 à 45 % de protéines, ce qui en fait un ingrédient très prisé dans l'alimentation animale. Toutefois, plus le contenu en matière grasse résiduelle du tourteau est faible, moins sa valeur est grande en alimentation animale. Quant au glycérol, c'est un liquide transparent, visqueux, sirupeux et non toxique qui connaît plusieurs applications, notamment pour la fabrication de produits pharmaceutiques et cosmétiques ainsi que pour l'alimentation humaine.

#### **5.1.4 Le rendement**

Le rendement de la transformation de l'huile en biodiesel avoisine les 100 %. Ainsi, la fabrication de biodiesel à partir de 1000 kg de grains de soya contenant 18 % d'huile, générera typiquement 180 kg de biodiesel, 18 kg de glycérol et 820 kg de tourteau de soya. Le procédé consommera également 18 kg d'alcool (méthanol ou éthanol).

La fabrication de biodiesel à partir de soja permettra d'obtenir un meilleur rendement en huile. En effet, à partir de 1000 kg de grains de canola (40 % d'huile), il est possible de produire 400 kg de biodiesel, 40 kg de glycérol et 60 % de tourteau. L'équivalent de 40 kg d'alcool est alors utilisé.

#### **5.1.5 L'utilisation du biodiesel**

Bien qu'il puisse être employé à l'état pur, le biodiesel est généralement mélangé avec le diesel dérivé du pétrole (pétrodiesel). Les mélanges de biodiesel-pétrodiesel sont identifiés par l'abréviation « **Bxx** », où « xx » indique le pourcentage de biodiesel dans le mélange. Ainsi, un carburant B20 contient 20 % de biodiesel et 80 % de pétrodiesel alors qu'un carburant B100 correspond au biodiesel pur. Plusieurs types de mélange sont commercialisés dont les plus fréquents sont le B2, B5, B20 et B100.

### **5.1.6 Le biodiesel dans les véhicules**

L'utilisation du B5 dans les véhicules diesel n'occasionne en principe aucun dommage au moteur ni au système de carburation. Par conséquent, la majorité des manufacturiers permettent l'usage du biodiesel dans les moteurs, du moins pour les moteurs récents.

L'usage de biodiesel dans les modèles de moteurs plus anciens, particulièrement ceux datant d'avant 1990, va généralement nécessiter le changement du système de carburation et des élastomères (remplacer le caoutchouc naturel par du caoutchouc synthétique).

L'utilisation du B5 dans les véhicules permet par ailleurs de conserver le niveau de lubricité nécessaire pour maintenir la durée de vie des moteurs. Depuis 2007, plusieurs manufacturiers de tracteurs garantissent la performance de leurs nouveaux modèles avec du B20. New Holland garantit même certains moteurs pour le B100, le biodiesel pur, si l'équipement adapté est acheté et si un programme d'entretien spécifique.

Cependant, l'usage de B100 en hiver pose problème dans les équipements traditionnels (encore plus que le pétrodiesel) et doit être utilisé avec précaution en raison de sa viscosité élevée.

### **5.1.7 Performance comparée**

Les caractéristiques du biodiesel sont très variables, notamment en fonction de la source d'huile et du type d'alcool utilisé pour la transestérification. De façon générale, le biodiesel contient moins d'énergie sur base pondérale que le pétrodiesel (environ 10 %). Cependant, cette différence est à peine perceptible dans les mélanges de biodiesel,

des évaluations réalisées avec du B20 indiquant une économie de carburant et une puissance semblables au pétrodiesel.

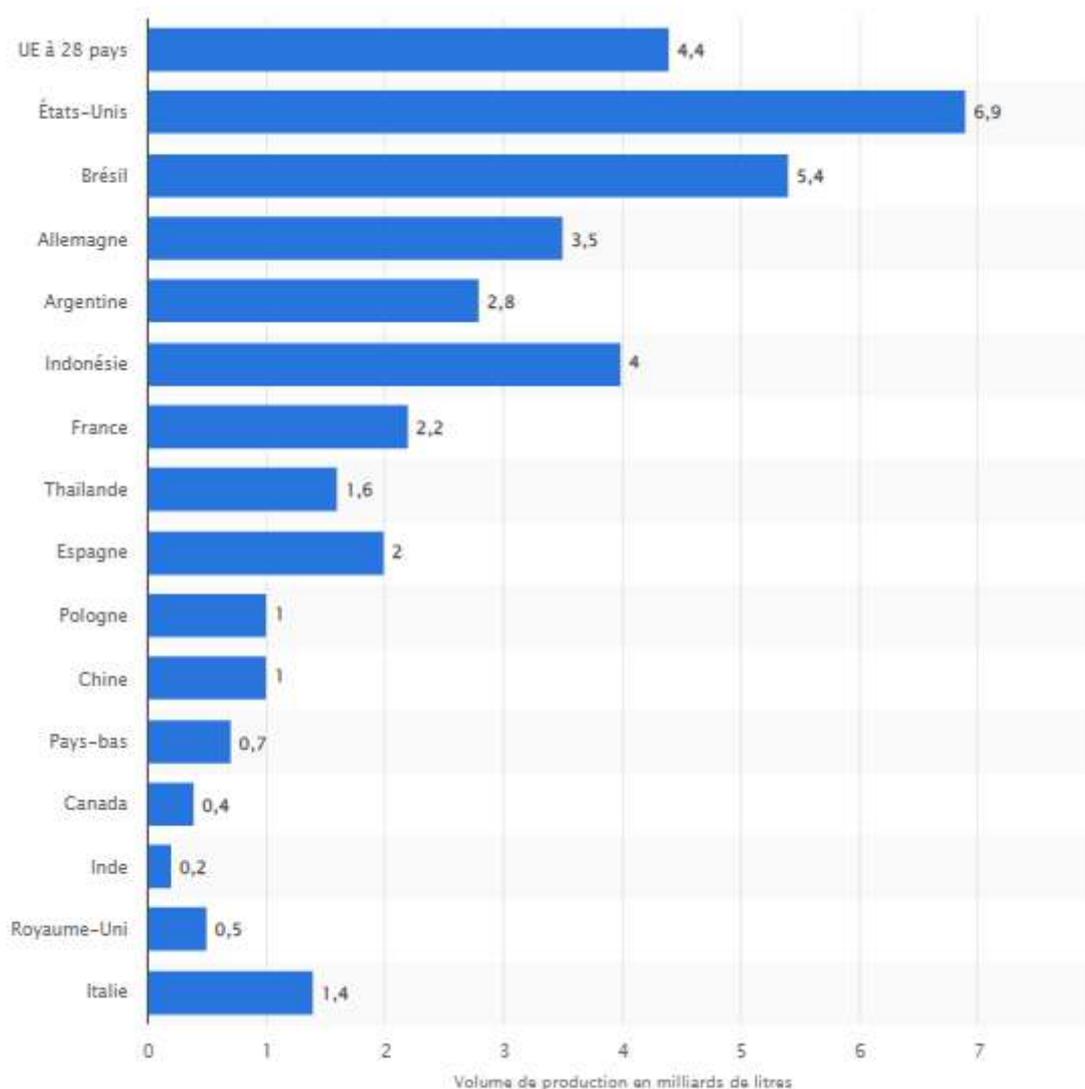
Par ailleurs, un avantage important du biodiesel par rapport au pétrodiesel est son indice de cétane plus élevé. Un indice élevé entraîne une combustion plus complète du carburant et est corrélé avec une émission plus faible d'oxyde d'azote, un important gaz à effet de serre.

Le point d'autoallumage (d'éclair) du biodiesel est également plus élevé, lui conférant ainsi une plus grande sécurité à la manutention. Son onctuosité agit comme lubrifiant pour le pétrodiesel en remplacement du souffre.

Le biodiesel est toutefois plus sensible au froid (point trouble plus élevé) et requiert donc davantage d'additif que le pétrodiesel pour maintenir une viscosité suffisante par temps froid.

### **5.1.8 Production mondiale**

La production mondiale de biodiesel s'est élevée à environ 10,2 milliards de litres en 2007 (OCDE, 2009). L'Union européenne, en particulier la France et l'Allemagne, produit environ 60 % de l'offre mondiale de biodiesel. Les États-Unis sont devenus en 2007 le deuxième producteur, derrière l'Allemagne. La Malaisie et l'Indonésie ont récemment lancé des programmes ambitieux visant le développement de la production de biodiesel tiré de l'huile de palme. La figure 22 illustre le volume de production de biodiesel dans le monde par pays durant l'année 2018.



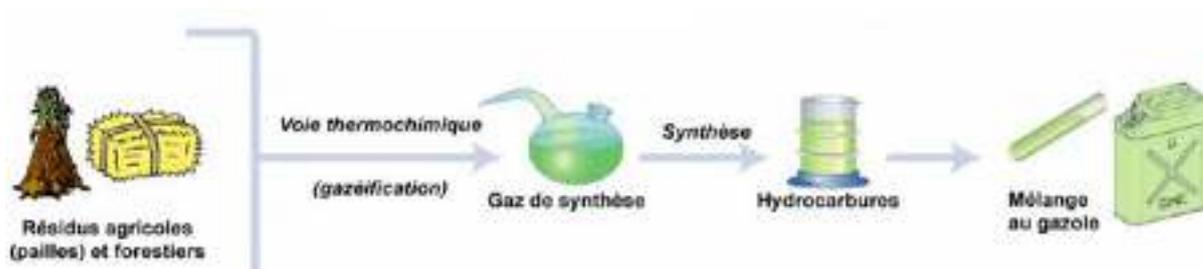
**Figure 22:** Volume de production de biodiesel dans le monde par pays 2018 (Statista Research Department)

### 5.1.9 Biodiesel de deuxième génération

De nombreux travaux de recherche tentent actuellement de développer des biodiesel de deuxième génération permettant d'utiliser d'autres parties des plantes, de même que des déchets animaliers ou domestiques, tels que les ordures ménagères. Cependant, les coûts de production de ces biocarburants sont encore nettement supérieurs à ceux des biocarburants classiques et des carburants fossiles.

### 5.1.10 Gazole de synthèse ou BTL (Biomass To Liquid)

Le terme BtL est appliqué aux carburants synthétiques produits à partir de biomasse par voie thermo-chimique (figure 23). L'objectif est de produire des carburants similaires à ceux actuels issus de l'énergie fossile et qui pourront donc être utilisés dans les systèmes existants de distribution de carburant et avec des moteurs standards.



**Figure 23** : Fabrication de biodiesel de synthèse (BTL)

## 5.2 Le Bioéthanol

### 5.2.1 Définition

La production de bioéthanol par les moyens traditionnels ou Bioéthanol de 1ère génération se base sur les cultures d'amidon comme le Maïs ou le blé et des cultures de sucre comme la canne à sucre ou la betterave sucrière. En 2007, la production mondiale d'éthanol s'est élevée à 52 milliards de litres.

Le Brésil, qui fabrique de l'éthanol à partir de la canne à sucre, a longtemps été le premier producteur mondial, mais il a récemment cédé la place aux États-Unis, où la majorité de l'éthanol est tirée du maïs. Habituellement, l'éthanol destiné à être utilisé en tant que carburant de transport routier se présente sous la forme de mélanges à faible concentration, comme l'éthanol E10, lequel est composé de 10 % d'éthanol et de 90 % d'essence (Brésil et USA) et l'éthanol E5 en Europe.

## 5.2.2 Processus de production

Les étapes de base pour la production à grande échelle d'éthanol sont les suivantes : fermentation microbiennes (levures) des sucres, la distillation, la déshydratation, et la dénaturation (facultative).

Avant la fermentation, certaines cultures nécessitent une saccharification ou l'hydrolyse en carbohydrates. Autres étapes supplémentaires peuvent être nécessaires dans le cas maïs qui nécessite d'être réduit en amidon et d'être liquéfier.

### i. La fermentation

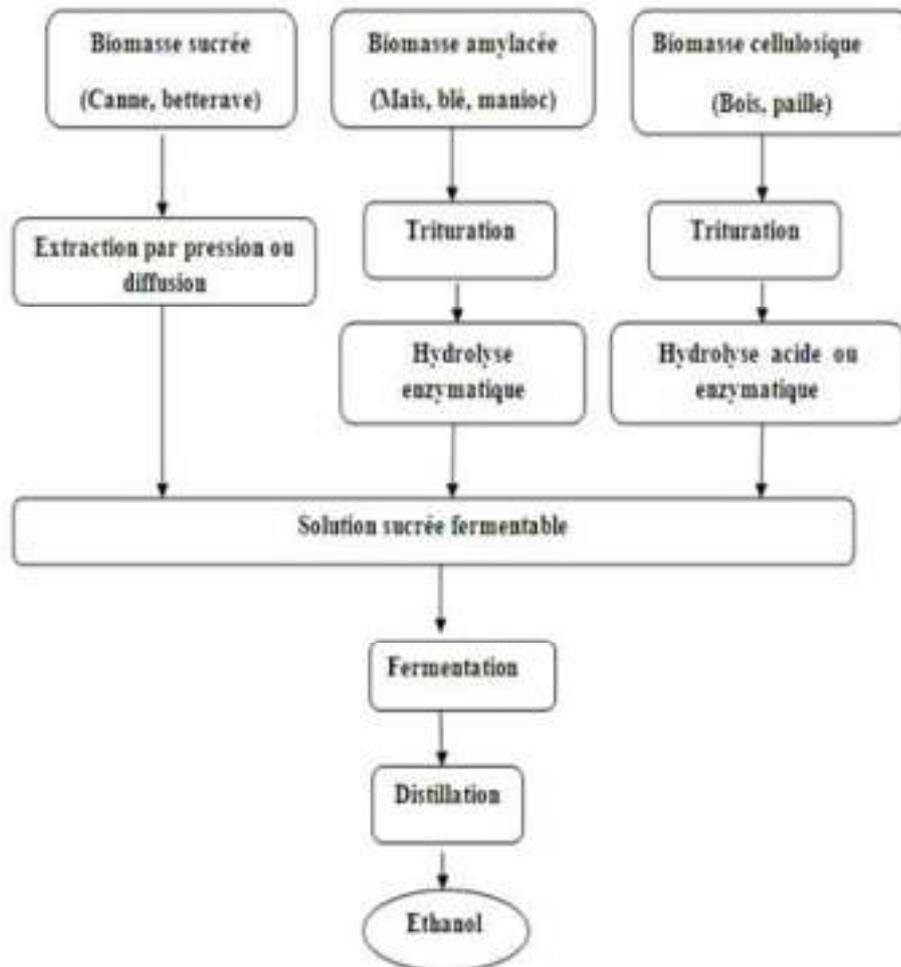
Les sucres sont transformés en éthanol par fermentation grâce à l'action de micro-organismes dont les plus connus sont des levures du genre *Saccharomyces*.

### ii. La distillation

Pour que l'éthanol soit utilisable comme combustible, l'eau résiduelle doit être éliminée. La technique employée pour enlever cette eau est la distillation qui permet d'avoir une pureté de 95-96%.

### iii. La déshydratation

Actuellement, la méthode de purification le plus largement utilisé est un procédé d'absorption physique à l'aide d'un tamis moléculaire. Une autre méthode, la distillation azéotropique, est obtenue en ajoutant le benzène hydrocarboné qui dénature aussi l'éthanol (pour le rendre impropre à la consommation). Une troisième méthode implique l'utilisation d'oxyde de calcium comme agent déshydratant. La figure 24 représente un schéma explicatif de production du Bioéthanol à partir de plusieurs sources de sucres.



**Figure 24** : Schéma explicatif de production du Bioéthanol à partir de plusieurs sources de sucres.

### 5.2.3 Production de bioéthanol à partir de la betterave

Le bioéthanol peut être produit à partir de nombreux aliments. La filière betteravière représente la voie privilégiée en Europe (70%). En effet, un hectare de betteraves (soit 90.000 kg de betteraves) permet l'obtention de 9200 L de bioéthanol alors qu'un hectare de blé n'en produit que 2400.

1) A leur arrivée à l'usine, les betteraves, après avoir été lavées et préalablement démisées de leur feuilles, sont découpées en fines lamelles appelées cossettes.

- 2) Les cossettes passent dans de l'eau au sein de la diffusion. Ainsi le sucre présent dans les cossettes va pouvoir passer dans l'eau. On obtient alors un jus de diffusion aussi appelé jus vert.
- 3) Puis ce jus de diffusion va être fermenté. Le sucre présent va donc se transformer en alcool. La solution obtenue est nommée vin.
- 4) Ce vin n'est pas pur. On va donc le distiller afin d'en extraire tout l'alcool en le séparant de l'eau. Le distillat obtenu est de l'éthanol à 92°.
- 5) L'éthanol va ensuite être déshydraté afin d'être débarrassé des dernières molécules d'eau dont il était composé. Cette étape va donc le rendre encore plus pur et donc encore plus concentré en alcool (de 96 à 99 °). A la fin de la déshydratation, la solution obtenue est le bioéthanol utilisable par les voitures.

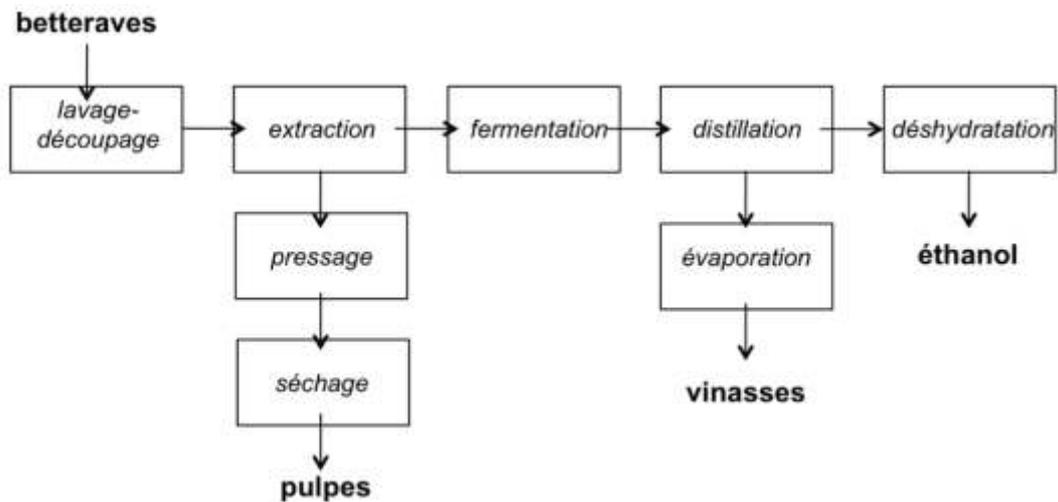
#### **5.2.4 Coproduits générés de la betterave**

Après le nettoyage des betteraves, des résidus tel que des pierres, de la terre, de l'herbe, ou même des feuilles sont récupérés, séchés puis mixés pour fabriquer du compost, engrais naturel ou encore servir de remblais pour certains chemins agricoles.

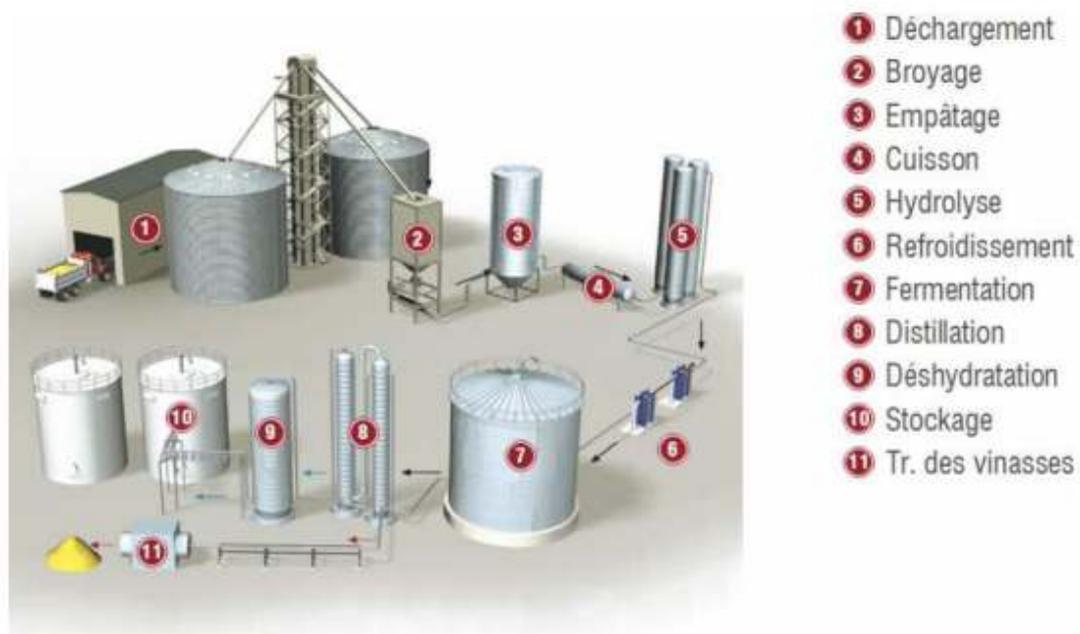
Après l'opération de diffusion, Les pulpes récupérées sont pressées, séchées et subissent une granulation, le produit étant destiné à l'alimentation animale. Mais l'opération de diffusion permet aussi au jus vert d'être clarifié et filtré ce qui produira des amendements basiques ou plus communément de la chaux.

Pendant la distillation, de la vapeur va être récupérée et va pouvoir être utilisée pour chauffer les différentes parties de l'usine nécessaires à la production de bioéthanol, ou encore de faire tourner une turbine pour produire de l'électricité. L'eau issue de la condensation lors de la distillation va être traitée directement dans une station

d'épuration des eaux usées puis rejetée dans une rivière à proximité de l'usine. Les diagrammes de fabrication de bioéthanol à partir de la betterave sucrière et à partir des céréales sont illustrés dans les figures 25 et 26.



**Figure 25** : Schéma de procédé de production d'éthanol à partir de la betterave et de traitement des coproduits



**Figure 26** : schéma du processus de production de bioéthanol à partir de céréales.

### 5.2.5 Éthanol de deuxième génération

À l'heure actuelle, de multiples programmes de recherche à travers le monde tentent de trouver des façons de produire, de manière économiquement viable, de l'éthanol à partir d'autres matières que les céréales et les plantes sucrières (figure 27).

Ces biocarburants de deuxième génération sont obtenus par la conversion biochimique des parties cellulosiques, hémicellulosiques et ligneuses de matières telles que la paille, les tiges et feuilles de maïs, les copeaux de bois ou les graminées. Toutes les parties de la plante, et non seulement le cœur, peuvent être utilisées.

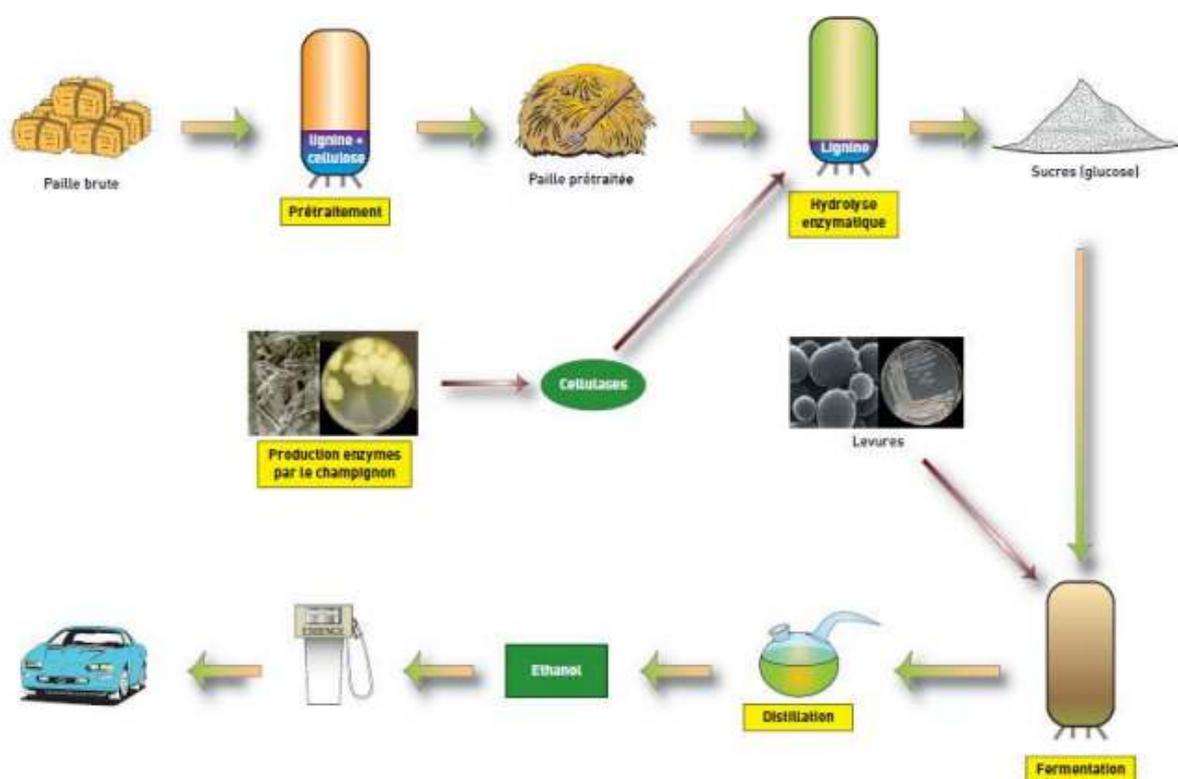
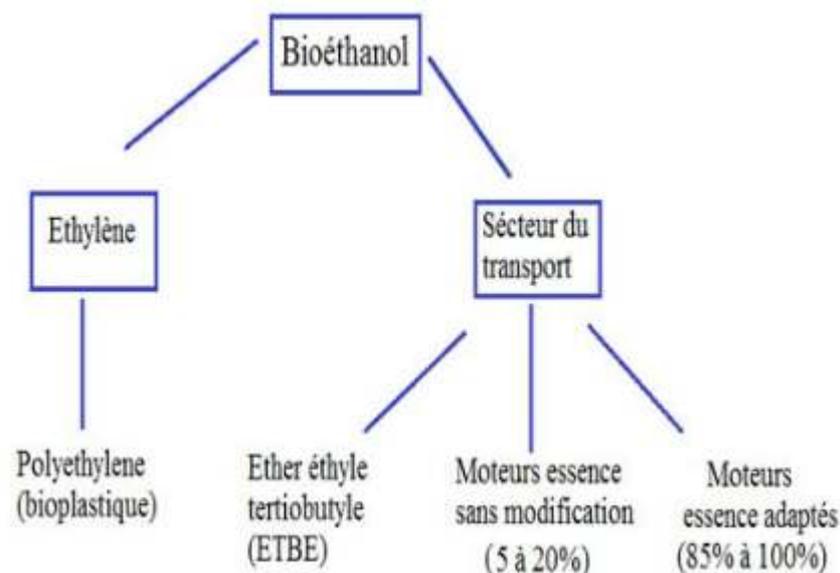


Figure 27 : Procédé de fabrication de bioéthanol cellulosique (2<sup>nd</sup> génération)

### 5.2.6 Utilisation du bioéthanol

Le bioéthanol peut être utilisé, sous certaines conditions, comme carburant dans les moteurs à essence, soit de 5 à 20% dans les moteurs à essence sans modification

et/ou de 85 à 100% dans des moteurs à essence spécifiquement adaptés. En outre, l'éthanol peut être converti en divers produits de base de l'industrie chimique, tels, l'éthylène et l'éther éthyle tertiobutyle (ETBE), conventionnellement, produits à partir du pétrole (figure 28). Il est à signaler que le plastique résulte de la polymérisation de l'éthylène et de l'ETBE mélangé à raison de 15% à l'essence, permet d'augmenter l'indice d'octane du carburant, contrairement à l'éthanol, il ne favorise pas l'évaporation des carburants et n'absorbe pas l'humidité de l'air.



**Figure 28** : Utilisation potentielle du bioéthanol (Demirbas, 2008).

Additionnés à l'essence, l'éthanol et l'ETBE améliorent l'indice d'octane, ce qui permet de les utiliser dans les essences sans plomb. Dans ce cas la perte de la puissance du moteur est compensée par l'augmentation du rendement du moteur due à l'amélioration de la qualité de la combustion, en raison de la présence d'oxygène dans ces composés.

L'éthanol est mélangé à l'essence dans des proportions qui varient selon les pays. En Europe, il y a aujourd'hui jusqu'à 5 % d'éthanol dans toutes les essences (passage à

7 % en 2010, puis à 10 % en 2015). Au Brésil, la proportion d'éthanol dans l'essence varie de 24 à 100 %. Quant aux États-Unis, cette proportion est pour l'instant fixée à hauteur de 10 %.

### **5.3 La filière biogaz**

Le biogaz est le gaz produit par la fermentation de matières organiques animales ou végétales en l'absence d'oxygène. Cette fermentation appelée aussi méthanisation se produit naturellement (dans les marais) ou spontanément dans les décharges contenant des déchets organiques, mais on peut aussi la provoquer artificiellement dans des digesteurs (pour traiter des boues d'épuration, des déchets organiques industriels ou agricoles, etc.).

Le biogaz est un mélange composé essentiellement de méthane (typiquement 50 à 70%) et de dioxyde de carbone, avec des quantités variables d'eau, et de sulfure d'hydrogène.

L'énergie du biogaz provient uniquement du méthane : le biogaz est ainsi la forme renouvelable de l'énergie fossile très courante qu'est le gaz naturel. On peut aussi parler de biométhane (figure 29).

La méthanisation est assurée grâce à l'action concertée de microorganismes appartenant à différentes populations microbiennes en interaction constituant un réseau trophique. On distingue classiquement trois phases successives à savoir :

- l'hydrolyse et l'acidogénèse
- l'acétogénèse
- la méthanogénèse

### **5.3.1 L'hydrolyse et l'acidogénèse**

La matière organique complexe est tout d'abord hydrolysée en molécules simples. Cette décomposition est réalisée par des enzymes exocellulaires et peut devenir l'étape limitante dans le cas de composés difficilement hydrolysables tels que la cellulose, l'amidon ou les graisses. Ensuite, ces substrats sont utilisés lors de l'étape d'acidogénèse par les espèces microbiennes dites acidogènes, qui vont produire des alcools et des acides organiques, ainsi que de l'hydrogène et du dioxyde de carbone.

### **5.3.2 L'acétogénèse**

Cette étape permet la transformation des divers composés issus de la phase précédente en précurseurs directs du méthane : l'acétate, le dioxyde de carbone et l'hydrogène. On distingue deux groupes de bactéries acétogènes : Les bactéries productrices d'hydrogène, anaérobies strictes, capables de produire de l'acétate et de l' $H_2$  à partir des métabolites réduits issus de l'acidogénèse tels que le propionate et le butyrate.

Les bactéries acétogènes dont le métabolisme est majoritairement orienté vers la production d'acétate. Elles se développent dans les milieux riches en dioxyde de carbone.

### **5.3.3 La méthanogénèse**

Elle est assurée par des micro-organismes anaérobies stricts qui appartiennent au domaine des *Archaea*. Cette dernière étape aboutit à la production de méthane. Elle est réalisée par deux voies possibles : l'une à partir de l'hydrogène et du dioxyde de carbone par les espèces dites hydrogénotrophes, et l'autre à partir de l'acétate par les espèces acétotrophes.

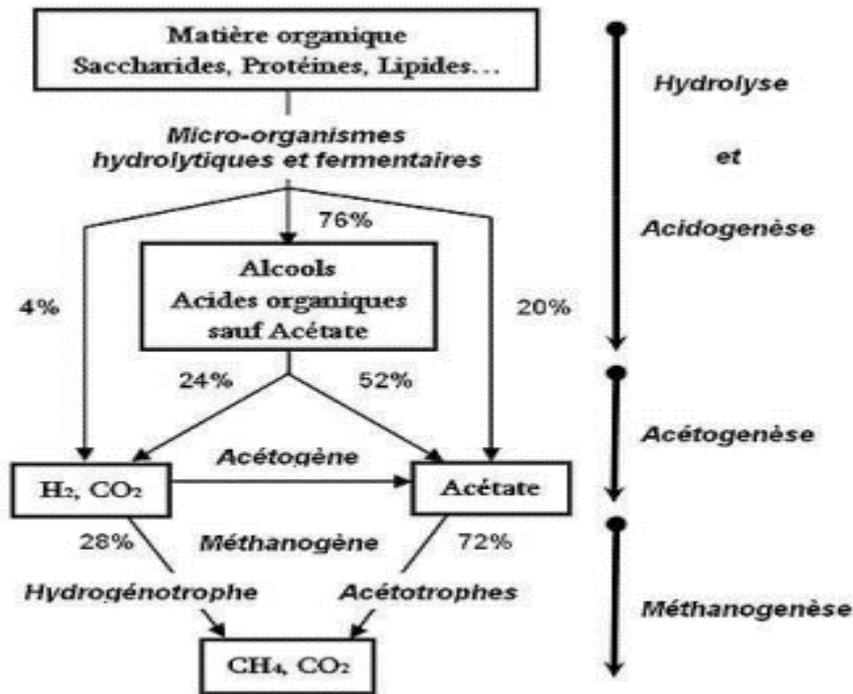
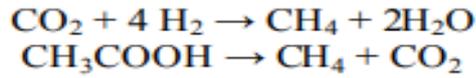


Figure 29 : Procédés de synthèse de biogaz

## 6 Les avantages et les inconvénients des biocarburants

### 6.1 Avantages

#### i. Réduction des émissions de gaz à effet de serre

Les biocarburants permettent de lutter contre l'effet de serre. Même si les véhicules utilisant des agrocarburants émettent du CO<sub>2</sub>, celui-ci correspond à celui que la plante a absorbé dans l'atmosphère durant sa croissance : on dit que le cycle du carbone des agrocarburants est « fermé » ou « neutre », pour autant que les systèmes d'exploitations agricoles soient durables et responsables. Mais le bilan n'est pas neutre à 100% car pour

produire les cultures énergétiques, le récolter, produire les agrocarburants et les distribuer, il faut dépenser de l'énergie fossile...

D'après les études, il en résulte – 34 % d'émission des CO<sub>2</sub> avec l'utilisation du bioéthanol issu de la betterave (EtOH bet) et – 87 % avec bioéthanol issu de la canne/essence et –45% avec le biodiesel (EMHV/ Gasoil).

#### **ii. Lutter contre la pollution de l'air**

Les agrocarburants émettent nettement moins d'autres polluants tels que le soufre (à l'origine des pluies acides), les particules fines (à l'origine de nombreuses affections pulmonaires ainsi que de la couche noire sur les bâtiments), etc.

#### **iii. Diversification des sources énergétiques**

Les biocarburants permettent de diversifier les sources de production d'énergie et de limiter la dépendance énergétique face aux producteurs de pétrole, le plus souvent situés dans des zones géopolitiquement sensibles.

#### **iv. Génération de postes d'emplois**

Issus d'un processus de production agricole locale, de transformation et de distribution, les agrocarburants permettent de maintenir et de générer de nombreux emplois ruraux.

#### **v. Génération de coproduits agricoles**

La production d'agrocarburants, qu'il s'agisse de biodiesel ou de bioéthanol, génère localement des coproduits valorisés dans l'alimentation animale.

#### **vi. Aspect sécuritaire**

Issue de production d'agricoles ; les biocarburants présentent moins de risques en cas d'accident, pour l'homme et pour l'environnement, en particulier pour l'eau.

## **6.2 Inconvénients**

### **i. Réchauffement climatique**

Le développement des agrocarburants issus de cultures énergétiques peuvent être une menace pour les écosystèmes et les puits de carbone essentiels dans la lutte contre le réchauffement climatique. En effet, si la culture se fait aux dépens de zones de savane ou de pâturages permanents, la disparition de ces puits de carbone conduirait à une augmentation des GES et neutraliserait donc les bénéfices attendus des agrocarburants.

### **ii. Pollution des sols**

Les agrocarburants issus de cultures intensives exercent malgré tout une forte pression sur l'environnement : utilisation d'engrais nocifs, pollution des sols et des réserves d'eau, appauvrissement des sols, etc.

### **iii. Pression inflationniste sur les prix des produits agricoles et alimentaires**

Au niveau mondial, la production d'agrocarburants à grande échelle peut induire de nombreux effets indirects préjudiciables pour les populations les plus pauvres tels que l'augmentation des prix des produits alimentaires, la diminution des réserves en eau ou encore le déplacement des activités agricoles vers des zones plus fragiles comme les forêts pluviales et les savanes.

L'augmentation des prix alimentaires étant un effet indirect de la diminution des stocks de céréales au niveau mondial, entraîné par l'allocation partie des zones de cultures vivrières aux cultures énergétiques.

## ***Chapitre III : Valorisation des constituants***

### ***mineurs cas des phytostérols***

---

- Phytostérols, stanols, esters de stérols, stérols glycosylés : origines, structures.
- Procédés d'extraction, concentration / purification, contrôle analytique et utilisations

#### **1 Introduction**

Les stérols d'origine végétale, appelés aussi *phytostérols*, sont des molécules présentes chez tous les végétaux dans la nature. Ils possèdent des structures et des propriétés qui leur sont propres et qui déterminent leur activité biologique dans le monde du vivant. Depuis plusieurs années, ces molécules bioactives, encore peu exploitées il y a cinq ans, connaissent un essor important dans plusieurs secteurs industriels. L'intérêt majeur des phytostérols réside dans leur propriété hypocholestérolémiante naturelle, qui leur permet de se substituer au cholestérol et de diminuer les risques cardiovasculaires.

Ainsi, à l'état natif, ils sont utilisés en nutrition sur le marché des aliments fonctionnels (en ration alimentaire) notamment les margarines enrichies en phytostérols ; ou à l'état modifié, dans des produits composés en pharmacutique pour la fabrication de stéroïdes, ou encore dans le domaine des cosmétiques en tant que émoullient, émulsifiant, dispersant, solubilisant.

Les stérols dans les plantes existent sous forme d'alcools libre ou d'esters d'acides gras ou bien steryl glycosides. Dans les huiles alimentaires, ils sont présents sous forme libre et estérifiée.

## **2 Sources de phytostérols**

La plus grande part des phytostérols mis sur le marché provient de l'industrie de la trituration et de raffinage des huiles et des matières grasses, comme le soja ou le colza et du tallol. Les phytostérols, considérés comme sous-produits, sont ensuite issus du recyclage des eaux perdues de désodorisation.

Indépendamment du procédé de raffinage suivi, l'élimination des phytostérols, principalement sous la forme libre, se déroule dans l'étape de désodorisation (vide poussé : 8mbars, température élevée : 270 °C).

D'une façon générale, l'huile acide est composée : 30 – 85% AG libres, 1 – 8% Tocophérols, 5– 30% glycérides, 0–5% esters de stérols et 2–15% stérols libres. Dans le cas de l'huile de soja, la partie des stérols peut atteindre les 18%.

Cette source de phytostérols soulève le problème de la traçabilité car les matrices graines utilisées sont souvent issues d'un mélange dont l'origine n'est pas toujours identifiée. De plus, pour une production issue de la trituration, l'extraction des phytostérols implique parfois des méthodes « à risque » car elles mettent en jeu des produits chimiques nocifs, voire toxiques pour l'homme et/ou l'environnement.

Ainsi, dans l'alimentation humaine, l'origine naturelle des phytostérols est un critère essentiel. La fraction lipidique des graines oléagineuses possède le pourcentage le plus élevé sous forme libre ou estérifiée à raison de 1 à 5g de stérols/kg d'huile.

En ce qui concerne les utilisations industrielles non alimentaires, d'autres alternatives visent à modifier chimiquement la structure acquise des molécules stéroliques pour leur conférer de nouvelles propriétés utiles pour des applications spécifiques insoupçonnées.

Toutefois, l'extraction des dites molécules est parfois limitée du fait de leur faible teneur. L'optimisation de la teneur en phytostérols de la matière végétale constitue une alternative à l'utilisation des stérols végétaux en tant que sous-produit de la trituration. L'amélioration des teneurs est accessible naturellement par la mise en œuvre d'itinéraires techniques et de génotypes adaptés et optimisés et représente une source sûre de molécules bioactives élaborées dans le respect de l'environnement.

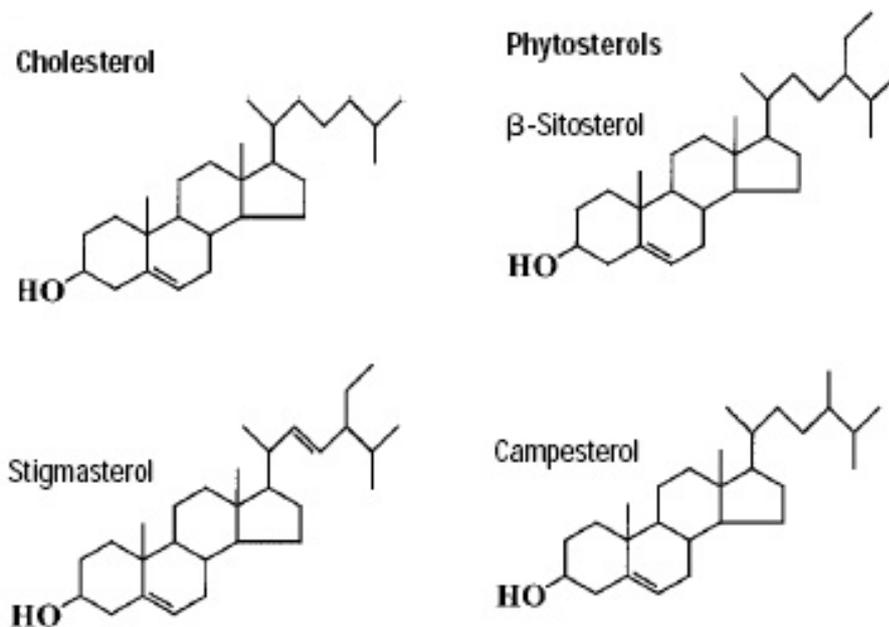
### **3 Structure des molécules stéroliques naturelles d'origine végétale**

Les stérols végétaux sont toutes les molécules possédant une structure similaire à celle du cholestérol animal. Ils sont issus de graines oléagineuses, céréales, noix, fruits ou légumes dont les teneurs varient selon l'espèce végétale.

Les principaux phytostérols, le sitostérol et le campestérol, diffèrent de la structure du cholestérol par des groupements éthyle et méthyle respectivement sur le carbone 24 (figure 30). Cette différence structurale est minime mais présente toutefois un effet considérable sur leur assimilation par l'organisme humain. Le campestérol, par exemple, est trois fois moins absorbé que le cholestérol tandis que l'absorption du sitostérol, le plus répandu des phytostérols dans le règne végétal, atteint un taux d'absorption 10 fois plus faible que celui du cholestérol (4-5 %).

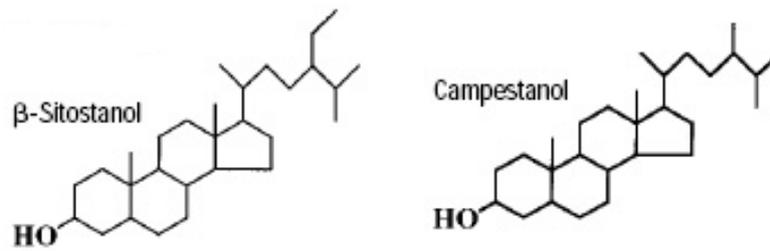
De même, les stanols, forme saturée des stérols, possèdent des propriétés qui leur sont propres permettant de réduire encore leur absorption intestinale (< 0,5 %). Ainsi,

consommés avec un régime normal à des doses optimales comprises entre 1,5 et 3g/jour, ces molécules d'origine végétale réduisent efficacement l'absorption intestinale du cholestérol et le taux de LDL cholestérol plasmique (– 10 à 15 %) (« mauvais cholestérol ») sans modifier le HDL cholestérol (« bon cholestérol »). Une telle diminution est associée à la baisse de l'apparition des maladies cardiovasculaires.



**Figure 30** : Structures chimiques de quelques phytostérols

Les stanols végétaux sont également présents naturellement (figure 31). Leur concentration à l'état natif est très faible. Les principales sources de stanols sont les céréales comme le seigle, l'orge, le blé et l'avoine, contenant respectivement 51, 50, 38 et 25 mg de stanols pour 100 g de matière fraîche graine. Ils peuvent toutefois être issus d'une hydrogénation chimique des phytostérols.



**Figure 31** : Structures chimiques de quelques phytostanols

Outre leur propriété d'inhibition de l'absorption du cholestérol néfaste pour la santé, ces molécules stéroliques sont également recherchées pour leurs activités anti-cancéreuses, d'anti-athérosclérose, d'anti-inflammation et d'anti-oxydation.

#### **4 Extraction des phytostérols**

Plusieurs méthodes sont utilisées pour extraire les stérols à partir de plusieurs sources végétales. La forme estérifiée est la forme la plus abondante des stérols dans les matières premières. Dans chaque situation, l'hydrolyse des steryl esters est indispensable afin de libérer les stérols. Cette opération se déroule à une température de 200 – 260 °C et une pression de 1.5 – 50 mBars, en présence d'eau, ou bien à 90 – 120 °C en présence de KOH ou NaOH (saponification). Cette dernière méthode combine deux étapes (Saponification et hydrolyse). Ensuite les stérols libres seront séparés des autres constituants du mélange soit par différence de solubilité dans des solvants bien appropriés, ou de volatilité (distillation/ évaporation).

## 4.1 Extraction des phytostérol à partir des huiles végétales

Le protocole d'extraction des stérols végétaux à partir des huiles végétales est donné dans diagramme de la figure 32.

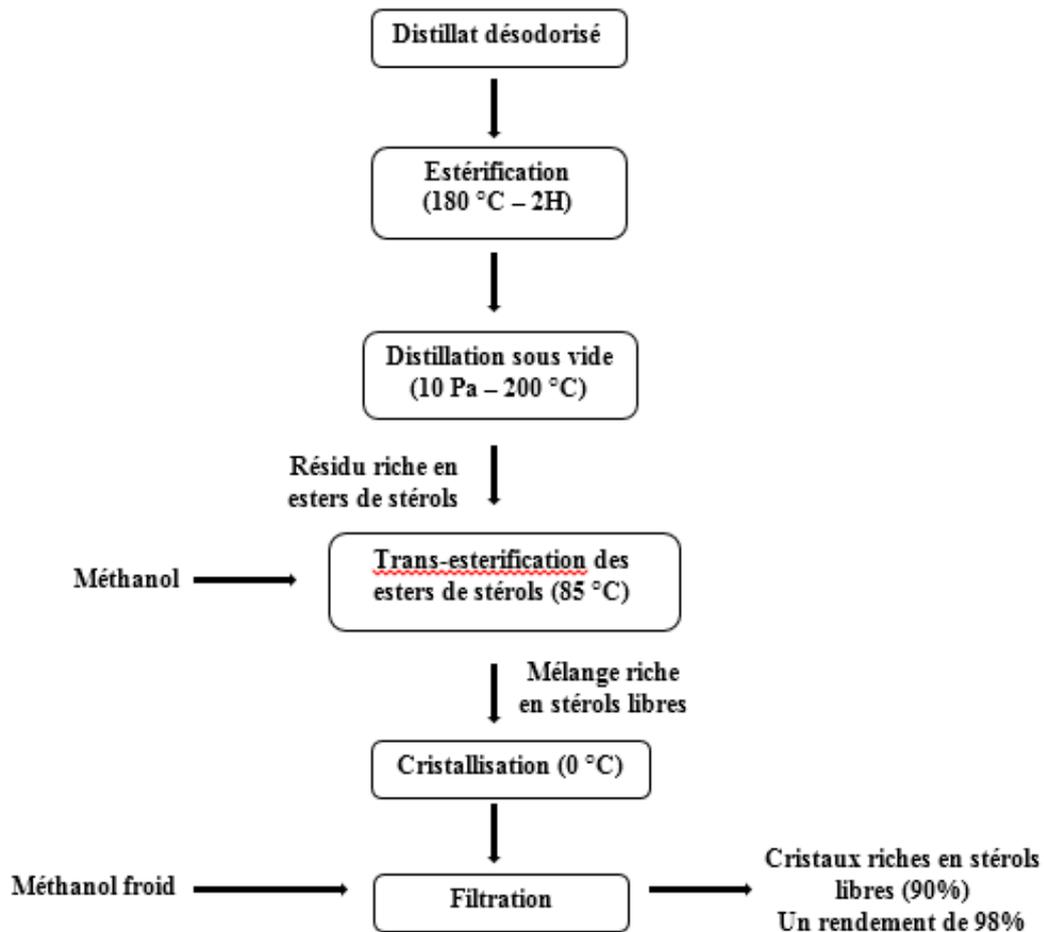


Figure 32 : Procédé d'extraction des stérols à partir des huiles végétales (Fizet, 1996)

## 4.2 Extraction des phytostérol à partir du Tallol

Le pourcentage de la partie insaponifiable de l'huile de Tall brute est de 5 – 30% (varie selon le type de bois). La figure 33 illustre le diagramme d'extraction de stérols à partir de l'huile de Tall.

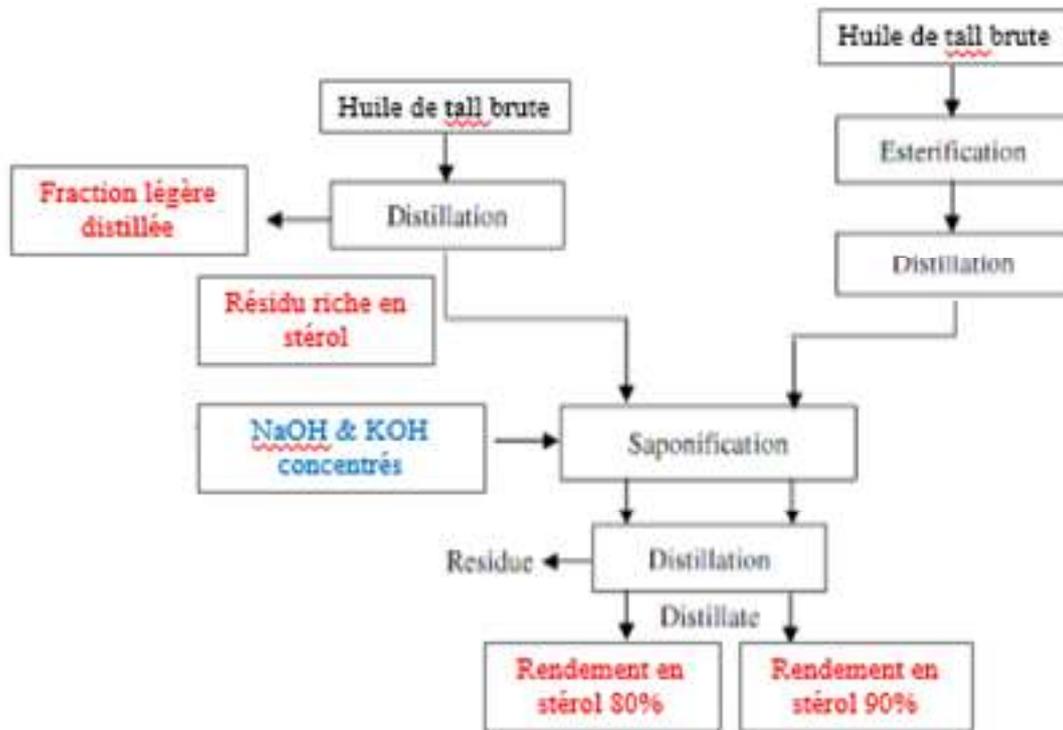


Figure 33 : Procédé d'extraction de stérols à partir de l'huile de Tall.

***Chapitre IV : Chimie verte : perspectives de  
développement pour la lipochimie nouveaux  
produits - nouveaux débouchés***

---

- Contexte des évolutions réglementaires (règlement REACH, directive COV).
- Développement des agro-solvants dans différents secteurs (encres, agents de démoulage, peintures, bitumes).
- Tendances dans les secteurs de la cosmétique / des agents tensioactifs / des biopolymères.
- Valorisation industrielle des coproduits de l'huilerie et des « déchets » (cas des huiles de friture).

## 1 Introduction : Comment définir la chimie verte ?

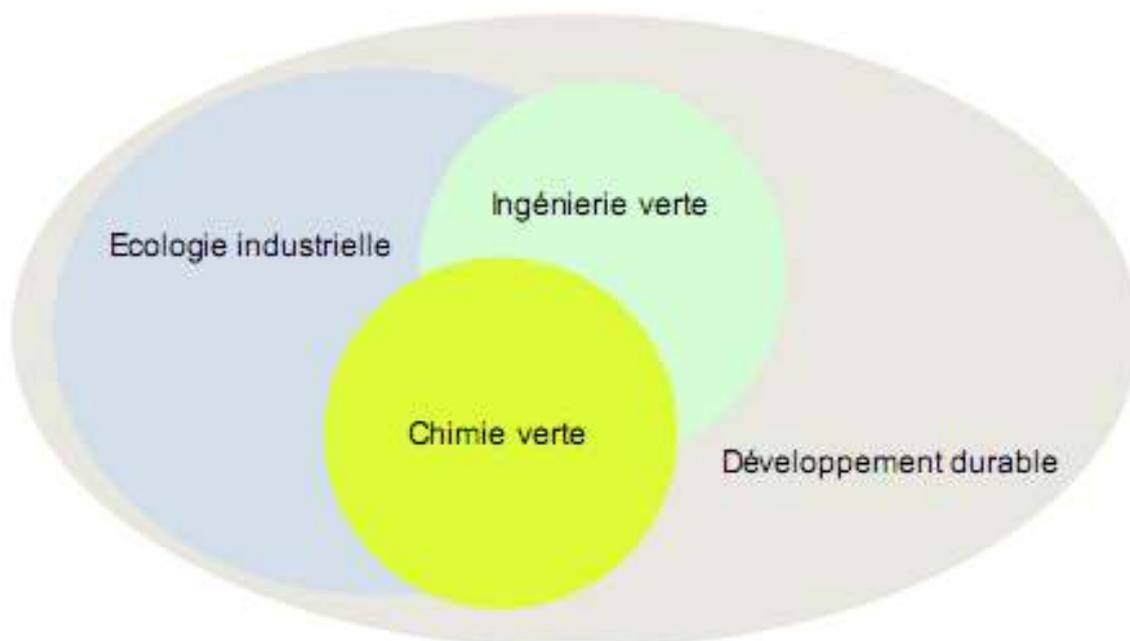
Le concept de la chimie verte est apparu à la fin des années 1990 aux États Unis et repose sur quatre grandes idées.

- 1) Utiliser au maximum les matières premières qui, transformées, doivent se retrouver le plus largement possible dans le produit final, limitant ainsi la production de sous-produits ;
- 2) Utiliser des solvants propres, non toxiques et compatibles avec l'environnement ;
- 3) Utiliser au mieux l'énergie, en termes de rendement, d'économie, de sources et de rejets ;
- 4) Produire des quantités minimales de déchets dans des formes adaptées (solide, liquide ou gazeuse) qui limitent leur dissémination potentielle et facilitent le recyclage.

## 2 Définition

« La conception, le développement et l'implantation de procédés et de produits chimiques dans le but de réduire ou d'éliminer les substances dangereuses à la santé humaine ou l'environnement » *P.T. Anastas et J. Warner « Green Chemistry Theory and Practice », 1998*

La chimie verte parfois appelée chimie durable se situe au cœur de l'écologie industrielle (figure 34).



**Figure 34** : *Place de la chimie verte*

### **3 Dans quels secteurs ses principes sont-ils appliqués ?**

La chimie verte est aujourd'hui principalement mise en œuvre dans les industries de l'agroalimentaire et de la pharmacie, où les produits finaux doivent être indemnes de la moindre trace de solvant et où les matières premières sont en majorité renouvelables. Par exemple, depuis près de cinquante ans, la caféine est extraite du café grâce au CO<sub>2</sub> supercritique, puis vendue pour être recyclée auprès des fabricants de cola et de l'industrie pharmaceutique. Et ce «déchets», le café décaféiné, est plus cher que le produit final! Le génie génétique s'inscrit aussi dans une démarche de chimie verte. Les bactéries qu'il permet d'obtenir, considérées comme matière première renouvelable,

peuvent produire des molécules, comme l'insuline ou l'artémisinine (principe actif des antipaludéens) sans générer les effluents liés aux très nombreuses étapes de synthèse.

## 4 Les Principes Fondateurs de la chimie verte

Paul T. Anastas et John C. Warner ont publié, à la fin des années quatre-vingt-dix, douze principes nécessaires à l'établissement d'une chimie durable :

1. *Prévention des déchets* : Prévenir et limiter la production des déchets ;
2. *Economie de matière* : Concevoir les synthèses de manière à maximiser l'incorporation des matériaux utilisés au cours du procédé dans le produit final ;
3. *Synthèses chimiques moins nocives* : Faire des réactions chimiques avec des produits/réactifs avec peu ou pas de toxicité ;
4. *Conception de produits chimiques plus sûrs* : Concevoir des produits et des composés chimiques avec peu ou pas de toxicité ;
5. *Réduction des solvants et auxiliaires de synthèse* : Minimiser l'utilisation de composés réactionnels intermédiaires ;
6. *Amélioration du rendement énergétique* : Rechercher l'efficacité énergétique de la réaction : travailler à température et pression ambiante quand cela est possible ;
7. *Utilisation de matières premières renouvelables* : Préférer les matières premières renouvelables (biomasse...) à celles fossiles (hydrocarbures, charbon...) ;
8. *Réduction de la quantité de produits dérivés* : Modification du procédé physico-chimique ;
9. *Catalyse sélective* : Utiliser au maximum les catalyseurs dans les réactions chimiques afin de minimiser les quantités de réactifs utilisés et de déchets produits ;

10. *Conception de substances non-persistantes* : Concevoir des produits chimiques qui se décomposeront en composés inertes et qui ne s'accumuleront pas dans l'environnement ;
11. *Analyse en temps réel de la lutte contre la pollution* : Analyser en continu toutes les réactions de transformation pour détecter immédiatement la production de sous-produits afin de les minimiser, voire les éliminer ;
12. *Chimie essentiellement sécuritaire afin de prévenir les accidents* : Concevoir des produits chimiques dans des formes appropriées (liquide, solide ou gazeuse ...) afin de limiter les risques d'accident : explosions, incendies, dissémination dans l'environnement etc.

## 5 Exemples

En une quinzaine d'années, la chimie verte a connu un développement considérable à un niveau mondial et dans la plupart des domaines de recherche. Il est impossible d'en indiquer ici toutes les applications et leur nombre ne cesse de s'accroître (il existe une revue internationale dédiée à la chimie verte). Les exemples suivants sont choisis dans des champs de recherche différents : méthodologie de synthèse, procédés...

### 5.1 Une approche méthodologique : l'économie d'atomes

L'économie d'atomes est une approche qui cherche à maximiser le nombre d'atomes de réactifs transformés en produit au cours de la synthèse. Elle permet de réduire la quantité de résidus de réaction, voire de les supprimer totalement. Son cadre théorique propose un classement des réactions en fonction de l'économie d'atomes qu'elles offrent, classement qui permet d'optimiser les schémas de synthèses.

### **5.1.1 Réarrangement**

C'est la réorganisation des atomes constituant une molécule, tous les atomes du réactif se retrouvent dans le produit (exemples : la transposition de Beckmann).

### **5.1.2 Addition**

Les atomes du réactif et du substrat sont tous présents dans le produit (exemple : la réaction de Diels-Alder, la condensation aldolique).

### **5.1.3 Substitution**

Le substituant remplace un groupe partant. Il y a donc génération d'un produit secondaire. L'économie d'atomes est moins bonne que pour les réactions précédentes, elle dépend du choix du réactif et du substrat (exemples : les substitutions nucléophiles de type SN1 et SN2 comme la synthèse de Williamson (SN2)).

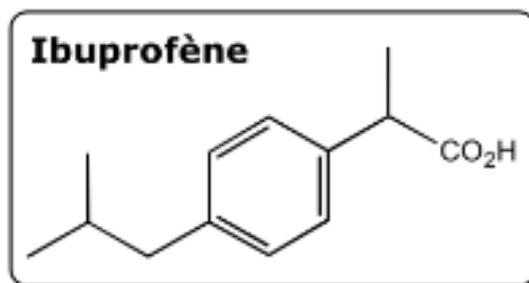
### **5.1.4 Elimination**

Le réactif perd des atomes au cours de la réaction. C'est la réaction la moins efficace en terme d'économie d'atomes (exemples : les éliminations de type E1 et E2).

## **5.2 La catalyse : un pilier de la chimie verte**

La catalyse joue un rôle central dans la chimie moderne, en effet elle permet en général de réduire la consommation d'énergie, ce qui présente un intérêt économique et environnemental, diminuer les efforts de séparation puisqu'elle augmente la sélectivité des réactions, diminuer la quantité de réactifs utilisés.

L'exemple de la synthèse de l'ibuprofène est particulièrement représentatif (figure 35). Cet anti-inflammatoire, principe actif de plusieurs anti-douleurs commerciaux, est synthétisé en quantités industrielles depuis les années 1960 par le procédé Boots.



**Figure 35:** Structure chimique de l'Iboprofène

Cette synthèse se déroule en six étapes et génère des quantités très importantes de déchets qu'il faut séparer et éliminer : la production annuelle de 13000 tonnes d'ibuprofène génère plus de 20000 tonnes de déchets. Au début des années 1990, la société BHC a développé et mis en exploitation industrielle un procédé catalytique en trois étapes qui génère une quantité beaucoup plus faible de produits secondaires. Ces sous-produits sont par ailleurs récupérés et valorisés, ce processus ne génère finalement pas de déchets.

### **5.3 Réactifs verts**

Les « réactifs verts » sont des réactifs faiblement ou non toxiques pour les humains et sans conséquences sur l'environnement. De nombreux efforts sont entrepris pour substituer des réactifs verts aux réactifs toxiques dans les synthèses industrielles. La synthèse de l'isocyanate, composé de base de l'industrie des polymères, est à cet égard un exemple parlant.

### **5.4 Solvants et conditions de réactions verts**

Beaucoup de solvants traditionnels ont un impact environnemental élevé (CFC<sub>2</sub>, Composés Organiques Volatils ...) et leur usage est aujourd'hui soumis à des

restrictions importantes. Cela a entraîné le développement de procédés faisant appels à des solvants verts, utilisés dans des conditions de réaction particulières.

Le dioxyde de carbone CO<sub>2</sub>, à l'état supercritique (intermédiaire entre gaz et liquide), est aujourd'hui utilisé comme substitut aux solvants organiques apolaires. Il remplace par exemple le tétrachlorométhane CCl<sub>4</sub>, composé très toxique, dans le procédé de décaféination. CO<sub>2</sub> cumule de nombreux avantages : c'est un composé non-toxique, non-inflammable, renouvelable et bon marché.

L'eau, composé vert par excellence, est également utilisée comme solvant de substitution de solvants organiques mais polaires.

## **6 Le projet de réglementation Reach**

Reach est un acronyme constitué à partir des termes anglais Registration, Evaluation, Autorisation, Chemicals (enregistrement, évaluation, autorisation, produits chimiques) et désignant les quatre phases de ce processus.

- L'enregistrement : cette première étape doit permettre d'établir l'inventaire des substances produites et importées.
- L'évaluation : il s'agit ici de renforcer la connaissance des substances chimiques utilisées en évaluant leur éventuelle dangerosité dont on va tirer des niveaux d'exposition selon les usages. En utilisant les données d'exposition, cette étape doit permettre d'établir les évaluations de risque. Ce travail va se caractériser substance par substance, par des rapports sur la sécurité des produits.

Pour un certain nombre de substances à haut risque, carcinogènes notamment, une étape ultime d'autorisation de mise sur le marché doit être effectuée au cours de laquelle doivent être définies les mesures de réduction des risques identifiés.

Tel est le processus général qui sous-tend ce projet de réglementation au service de cet objectif de sécurité pour l'homme et l'environnement.

Ce sont les industriels de la chimie qui sont à l'origine d'une proposition de réforme concernant la législation des substances chimiques : plusieurs lois successives ont en effet provoqué une certaine paralysie du système de contrôle, peu de nouvelles substances apparaissent sur le marché et l'innovation est en panne. En 2001, la Commission publie « Stratégie pour une future politique chimique », projet de réforme de la réglementation visant les produits chimiques, marquant ainsi le début d'une saga tout juste sur le point d'être terminée.

## **6.1 Les objectifs de REACH**

- Protéger l'environnement et la santé humaine en se réservant le droit d'interdire des substances trop toxiques,
- Relancer ainsi l'innovation et la commercialisation de nouvelles substances, favorisant le principe de substitution et maintenant ainsi la compétitivité des industriels européens sur le marché mondial. Le moyen de réaliser ce double objectif est d'instaurer un système centralisé d'évaluation de toxicité et d'enregistrement des substances chimiques.

### 6.1.1 Le dispositif

L'industriel sera tenu de préparer un dossier dont les exigences varieront selon les quantités produites comprenant, outre l'identité de l'industriel et le nom de la substance :

- un rapport détaillant les propriétés de la substance et des informations physico-chimiques et toxicologiques (santé et environnement),
- un rapport sur la sécurité chimique et la gestion des risques, et, dans certains cas, une analyse des alternatives possibles.

Ce dossier sera transmis à la nouvelle agence européenne chargée de gérer le système et les informations qu'il contient soumises à *enregistrement* dans une banque de données unique.

REACH prévoit 2 types *d'évaluation* :

- l'évaluation du dossier lui-même, qui consistera à vérifier la conformité de l'enregistrement et à examiner les propositions d'essais (par exemple sur les animaux),
- l'évaluation de la substance et de sa toxicité ; des informations supplémentaires pourraient ainsi être réclamées aux industriels en cas de risque important pour la santé ou l'environnement.

Après évaluation, certaines substances pourraient être soumises à *autorisation*, notamment :

- les substances cancérigènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction (CMR)
- les polluants organiques persistants (POP)
- les substances dites persistantes, bioaccumulables ou toxiques (PBT)
- les substances très persistantes et très bioaccumulables (vPvB)

- les substances très préoccupantes comme les perturbateurs endocriniens

Ces substances ne seront autorisées que si l'industriel démontre qu'il en maîtrise les risques, ou si elles présentent un intérêt socioéconomique important et si aucun substitut n'existe.

## **6.2 Domaines d'application**

Dans l'état actuel du texte, quels sont les domaines d'applications ? Ce texte couvre des volumes importants puisqu'il concerne toutes les substances fabriquées à plus de 1 T/an par entreprise. Il couvre les intermédiaires (partiellement), les substances importées – ces dernières seront réglementées au même titre que les substances produites, et les substances dans les articles (et également partiellement dans la mesure où elles peuvent être relarguées dans l'environnement).

Si l'on examine ce qu'il ne couvre pas, il apparaît que :

- Les polymères sont pour l'instant exclus de ce projet (ils sont difficiles à décrire et ce sont en général des substances non dangereuses) ;
- les intermédiaires non isolés (qui restent par exemple au niveau d'un réacteur et qui sont immédiatement transformés) sont aussi exclus ;
- les intermédiaires isolés (donc passant par des cuves de stockage) seront partiellement concernés (les dossiers seront plus légers) : relèveront de ce cas également les produits de réaction transportés dans des conditions de maîtrise complète de la chaîne chez l'utilisateur final, en particulier sans contact avec l'homme et l'environnement (ce qui sera certainement difficile à démontrer).

Ne seront également pas concernés dans la mesure où ils font déjà l'objet d'une réglementation particulière :

- les substances soumises à un contrôle douanier (en transit) ;
- les substances radioactives ;
- les intermédiaires non isolés ;
- les déchets.

Par ailleurs ce règlement considère comme déjà enregistrées :

- les substances actives et co-formulants utilisés dans les produits phytopharmaceutiques et pour cet usage uniquement.
- les substances actives utilisées dans les produits biocides et pour cet usage uniquement.
- Les médicaments à usage humain et vétérinaire.
- les denrées alimentaires et les aliments pour animaux (y compris comme additifs, comme substances aromatisantes).

## 7 La synthèse des agrotensioactifs

### 7.1 A partir des alcools gras

La voie de synthèse issue des alcools gras représente 80 % de la production (hors savons et alkylbenzènes) et est en constante progression (Kerkow et Hagen, 1998). En effet, les alcools gras possèdent une fonction hydroxyle pouvant être sulfatée, alkoxylée ou encore éthérifiée ce qui leur confère une vaste gamme d'applications.

Les *AlkylPolyGlucosides* (**APG**) sont synthétisés par condensation d'un alcool gras avec du glucose. Les APG sont non toxiques, ils se caractérisent par une résistance exceptionnelle aux agents alcalins et aux sels, enfin, ils sont bien tolérés par la peau.

Les APG à chaîne moyenne (C<sub>12</sub> et C<sub>14</sub>) sont moussants et détergents. Ceux préparés à partir d'alcools gras en à 8 et 10 atomes de carbone possèdent un bon pouvoir

mouillant. Leur résistance en milieu fortement alcalin leur ouvre des débouchés dans le domaine du nettoyage professionnel et leur résistance aux sels a entraîné leur utilisation dans les formulations de détergents ménagers.

Peu agressifs et non toxiques, ils servent également de bases pour shampooings et solutions démaquillantes. Actuellement, le volume mondial de production s'élève à 60 000 de tonnes.

Les *glucosamides* sont fabriqués par réaction des alcools gras avec des monosaccharides tels que des hexoses dont le cycle est ouvert par hydrogénation. Ces molécules présentent les mêmes avantages que les APG.

## **7.2 A partir des acides gras**

Les acides gras peuvent être estérifiés pour produire notamment des esters de sucre ou de glycérol. L'essentiel des acides gras est utilisé pour la fabrication de savons.

Les *esters de sorbitan* sont obtenus par réaction d'un acide gras sur les hydroxyles libres des produits de déshydratation du sorbitol (sucre). Ces produits présentent une très faible toxicité, ils permettent la réalisation d'émulsions très stables dans tous les domaines d'application.

## **7.3 A partir des amines grasses**

Les *aminoxides* sont issues d'amines grasses tertiaires après réaction avec de l'eau oxygénée. Elles stabilisent les mousses et interviennent comme agents épaississants destinés à la formulation cosmétique ou de produits ménagers.

Les **esters de glycérol et polyglycérols** sont issus de la réaction entre une molécule de glycérol ou polyglycérol et une molécule d'acide gras. Les polyglycérols proviennent de la condensation du glycérol sur lui-même en milieu acide. Ces esters sont des bases

importantes pour la formulation de crèmes en cosmétique et en pharmacie, en effet, elles s'émulsionnent avec grande facilité.

#### **7.4 A partir des esters méthyliques d'acides gras**

D'autres tensioactifs peuvent être synthétisés à partir d'esters méthyliques, cette voie restant très minoritaire.

Les esters gras de saccharose ou *sucroesters* sont obtenus par transestérification avec des esters méthyliques. Ce sont d'excellents agents mouillants et dispersants. Le marché mondial actuel peut être estimé entre 8 000 et 10 000 tonnes par an, le marché européen étant inférieur à 2 000 tonnes par an. Ils ont une parfaite innocuité et biodégradabilité, ce qui en font des additifs très recherchés dans les domaines de l'industrie agro-alimentaire et de la cosmétique.

Les *alcanolamides* sont préparés par condensation des esters méthyliques d'acide gras sur les amino-alcools, ils servent de promoteur et de stabilisateur de mousse, ils ont aussi des propriétés épaississantes, nacrantes et adoucissantes.

## **8 Conclusion**

La chimie verte est une approche radicalement nouvelle des problèmes posés par les activités chimiques industrielles. Jusqu'à présent, encadrés par la législation, les industriels cherchaient à minimiser l'exposition aux dangers en contrôlant les substances toxiques à tous les stades des procédés : manutention, utilisation, traitement et élimination.

La chimie verte propose de traiter les problèmes à la source en développant des processus sans dangers ! Il existe bien sûr des barrières à son développement à une échelle globale : l'activité commerciale impose la rentabilité et un procédé vert ne

remplacera un procédé traditionnel polluant que si son retour sur investissement est suffisamment rapide pour attirer les dirigeants et les investisseurs. Il faut pour cela compenser les coûts de démantèlement de l'ancien procédé et de mise en place du nouveau. Le principal défi de la chimie verte est sans doute maintenant de développer des procédés qui présentent également un avantage économique sur les procédés traditionnels pour être adoptés par l'industrie.

- a) La chimie verte est un nouveau mode de pensée
- b) Ce concept peut être appliqué à toutes les industries
- c) Le développement durable est son catalyseur

---

## ***Valorisation non alimentaire des huiles de friture usagées***

---

### **1 Introduction**

Notre société, grande consommatrice d'huiles alimentaires est aussi une grande productrice d'huiles alimentaires usagées que sont les huiles de friture.

La friture est l'un des plus anciens procédés d'élaboration des aliments. Elle peut être réalisée à la poêle en présence de peu de matières grasses (friture plate) ou dans un grand volume d'huile ou de matière grasse (friture profonde). Aujourd'hui, le procédé de friture absorbe la majorité des huiles alimentaires produites dans le monde et des produits frits sont consommés sur tous les continents.

En une seule et même étape de traitement, la friture permet de déshydrater, cuire, texturer et formuler des aliments (imprégnation en matière grasse, perte de solutés propres, développement d'arômes). L'application la plus répandue de la friture à toutes les échelles de transformation (domestique, artisanale ou industrielle) est la déshydratation-cuisson des aliments riches en eau (fruits et légumes, viandes et poissons, racines et tubercules).

Lorsque les huiles sont chauffées, celles-ci subissent des dégradations plus ou moins importantes. Les huiles riches en acides gras monoinsaturés, comme l'huile d'olive et l'huile d'arachide, sont plus stables et peuvent être réutilisées plusieurs fois après avoir été chauffées, à l'inverse des huiles riches en acides gras polyinsaturés telles que l'huile de maïs et l'huile de soja. Pour les fritures, il est important de ne pas surchauffer l'huile (ne pas dépasser 180°C) et de la remplacer fréquemment (toutes les 10 utilisations environ) (Graille, 1998).

Sous l'effet de l'eau contenue dans les aliments, de l'air et des aliments eux-mêmes, l'huile chaude subit des transformations chimiques conduisant à la formation de composés polaires, la diminution de certains composés d'intérêt nutritionnel, l'apparition de composés volatils responsables d'odeurs désagréables et l'apparition de composés non volatils qui s'avèrent toxiques à fortes doses. Les huiles alimentaires usagées contiennent encore, malgré tout, une partie non dégradée importante.

Les huiles alimentaires sont principalement constituées de triglycérides (triesters d'acide gras de tailles variables ou/et d'insaturations différentes). Mais lors de la friture des huiles, un certain nombre de composés chimiques nouveaux se forment (Graille, 1998). La friture est le siège de réactions chimiques innombrables sollicitant l'oxygène

de l'air, les chaînes grasses des triglycérides et les aliments présents dans les huiles. Une température élevée et une présence d'air favorisent des réactions de polymérisations créant des composés complexes.

D'autres paramètres, tels le mode de friture (continu ou discontinu), le temps de friture, la réutilisation de l'huile ou encore le type d'aliments frits (riches en sucres et en protéines), induisent la formation de polymères, dimères, triglycérides oxydés et aussi des di-glycérides et acides gras libres. Tous ces composés sont hautement polaires et peuvent être mesurés par chromatographie. Ainsi on peut facilement évaluer la dégradation des huiles par sa quantité de composés polaires.

## **2 Composition chimique des huiles de friture**

A des températures élevées (entre 160 °C et 180 °C), en présence d'eau et d'oxygène, les triglycérides subissent un grand nombre de réactions complexes qui peuvent être classées en trois grandes familles : oxydation, polymérisation et hydrolyse.

### **2.1 Réactions d'oxydation**

Au contact de l'oxygène de l'air, elles provoquent l'apparition d'arômes et de changement de couleurs, souvent indésirables, dans les huiles de friture ou dans les produits frits. Ces composés d'oxydation indésirables dérivent des hydroperoxydes, composés primaires de l'oxydation. Les réactions en chaînes responsables de leur formation sont autocatalysées, car initiées par l'apparition de composés radicalaires, issus eux-mêmes de l'oxydation des triglycérides du bain. Les cations métalliques comme le fer ou le cuivre peuvent aussi initier et accélérer les réactions d'oxydation.

## **2.2 Réactions de polymérisation**

Elles sont responsables de réarrangements inter et intra-moléculaires qui sensibilisent l'huile de friture à l'oxydation et conduisent à l'augmentation de la viscosité apparente des huiles. Des composés semblables à des résines peuvent alors mousser à la surface du bain de friture et sur les parois.

## **2.3 Réactions d'hydrolyse**

Elles sont de loin les plus nombreuses dans les conditions normales de friture. Elles conduisent, au contact de la vapeur d'eau, à la formation d'acides gras libres, de monoglycérides, de diglycérides, voire de glycérol. Ces composés sont alors très sensibles aux réactions précédemment citées (réactions d'oxydation et de polymérisation) et les produits qui en dérivent sont responsables des principaux défauts de goût ou d'odeur. La présence de résidus de produits de nettoyage caustique favorise les réactions d'hydrolyse.

Au fur et à mesure de leur dégradation, les corps gras du bain sont de plus en plus volatils et le bain d'huile commence à fumer. Le point de fumée est la température à partir de laquelle le bain « fume » régulièrement et signale une dégradation continue et importante des matières grasses du bain. Les corps gras usuels ont des points de fumée initialement compris entre 180 et 230 °C. La dégradation des corps gras conduit à un abaissement significatif du point de fumée (170 °C et en deçà), augmente la viscosité des huiles et accroît la teneur en tensioactifs responsables de la formation de mousse à la surface du bain et de l'abaissement de la tension superficielle entre les aliments essentiellement aqueux et les huiles.

### **3 Les impacts environnementaux des huiles de fritures usagées**

Un impact sur l'environnement peut se définir comme « l'effet pendant un temps donné et dans un espace défini, d'une activité humaine sur une composante de l'environnement pris dans son sens large en comparaison de la situation probable advenant de la non-réalisation du projet ».

Les effluents graisseux peuvent avoir un impact différent selon le lieu où ils se trouvent, c'est à dire :

- Soit dans l'enceinte de l'établissement privé (émission) ;
- Soit dans les égouts privés et publics (transport) ;
- Soit dans le milieu naturel ou la station d'épuration collective (réception).

Certaines personnes se débarrassent de leurs huiles dans les canalisations en les jetant dans les éviers, les WC ou les égouts. Ce geste comporte trois conséquences négatives :

- Un, la personne qui jette son huile risque de boucher ses propres canalisations puisque les graisses se figent ;
- Deux, les dépôts graisseux créent des zones anaérobies conduisant à des effets néfastes ;
- Trois, si elles arrivent jusqu'aux égouts, les huiles finiront dans une station d'épuration des eaux usées et compliqueront très fort son fonctionnement ou pollueront des cours d'eau.

### **3.1 Au sein des restaurants**

Dans les restaurants : le rancissement des graisses dans les siphons peut provoquer des problèmes d'odeurs. De plus, l'obstruction des canalisations peut engendrer des inondations locales au niveau des cuisines, ou des débordements des séparateurs à graisses.

### **3.2 En réseau d'assainissement**

Du fait de leur solidification à température ambiante, les graisses entraînent des problèmes d'obstruction des réseaux d'assainissement. De plus, ces dépôts graisseux créent des zones anaérobies où prolifèrent des micro-organismes générateurs de deux types de composés :

- L'hydrogène sulfuré (H<sub>2</sub>S), hautement toxique pour le personnel égoutier, dangereux pour l'environnement et extrêmement inflammable. En effet, les sulfates et le soufre élémentaire peuvent être réduits en H<sub>2</sub>S. Ce processus, connu sous le nom de sulfatoréduction, est le fait de micro-organismes appartenant à différents genres dont *Desulfovibrio*, *Desulfotomaculum* et *Desulfomonas*. On note également des problèmes d'odeur causés par le dégagement de H<sub>2</sub>S (odeur d'œuf pourri) ;
- L'acide sulfurique, très corrosif et donc responsable des phénomènes de dégradation des matériaux et des ouvrages.

### **3.3 En station d'épuration**

Dans un premier temps, les graisses causent les mêmes problèmes qu'en réseau d'assainissement, à savoir le colmatage des canalisations et des pompes, ou des nuisances olfactives.

De plus, au niveau du traitement biologique, un film graisseux peut se former à la surface de l'ouvrage, réduisant ainsi les échanges entre l'effluent et l'air, empêchant une bonne oxygénation du milieu ce qui pourra entraîner une baisse d'activité des bactéries aérobies lors de la nitrification par exemple.

Enfin, l'apport de lipides engendre une augmentation non négligeable de la charge polluante en STEP, puisque 35 % de la DCO d'un effluent type (hors rejet industriel) serait composé de déchets graisseux.

D'autres personnes vont tout simplement jeter leurs huiles et graisses dans la nature. Ces produits sont néfastes pour l'environnement.

### **3.4 En milieu naturel**

#### **3.4.1 Dépôt sur les plantes**

Les graisses non traitées peuvent se déposer sur les plantes. Les graisses rejetées en milieu naturel vont provoquer une consommation de l'oxygène dissout entraînant des problèmes localisés d'anoxie.

#### **3.4.2 Déséquilibre de la faune et de la flore en milieu aquatique**

Les graisses entraînent une source de carbone supplémentaire dans les cours d'eau qui peut conduire à un déséquilibre chimique du milieu aquatique. Elles peuvent également empêcher la lumière de passer et capter tout l'oxygène nécessaire aux organismes et engendrent leur asphyxie, causant de façon directe leur mort.

#### **3.4.3 Les nappes phréatiques**

Ces substances peuvent pénétrer dans le sol et polluer les nappes phréatiques (masses d'eau souterraine qui alimentent les puits et les sources en eau potable).

## **4 Aspect juridique**

Actuellement, en Algérie la réglementation a fixé la loi n° 01- 19 du 27 Ramadhan 1422 correspondant au 12 décembre 2001 relative à la gestion, au contrôle et l'élimination des déchets, interdit le déversement de cette huile dans la nature et le réseau des eaux usées et un second décret exécutif n° 04-88 du Aouel Safar 1425 correspondant au 22 mars 2004 a porté sur réglementation de l'activité de traitement et de régénération des huiles usagées.

## **5 Valorisation des huiles alimentaires usagées**

### **5.1 La collecte des huiles de fritures usagées**

Les huiles usagées sont collectées dans de nombreux pays par des organismes indépendants afin de protéger l'environnement.

La logistique de collecte des huiles végétales usées varie en fonction des sociétés qui génèrent ces produits. En effet, la plus grande partie de ces huiles provient des centres de restauration. Cependant que la qualité des huiles usées varie en fonction du type de centre dont elles sont issues.

Au niveau de la logistique, le processus de collecte est divisé en deux étapes :

- Collecte et stockage par les centres qui ont utilisé l'huile végétale pour leur activité.
- Collecte et transport de ces huiles jusqu'aux entreprises responsables du traitement.

En règle générale, les huiles alimentaires usées sont entreposées dans des récipients métalliques ou en plastique munis de couvercles (des fûts d'huiles propres et

désinfectés), afin d'éviter toute pollution due à d'autres particules ou composés (figure 36).



**Figure 36** : Des fûts et cuves métallique et en plastiques

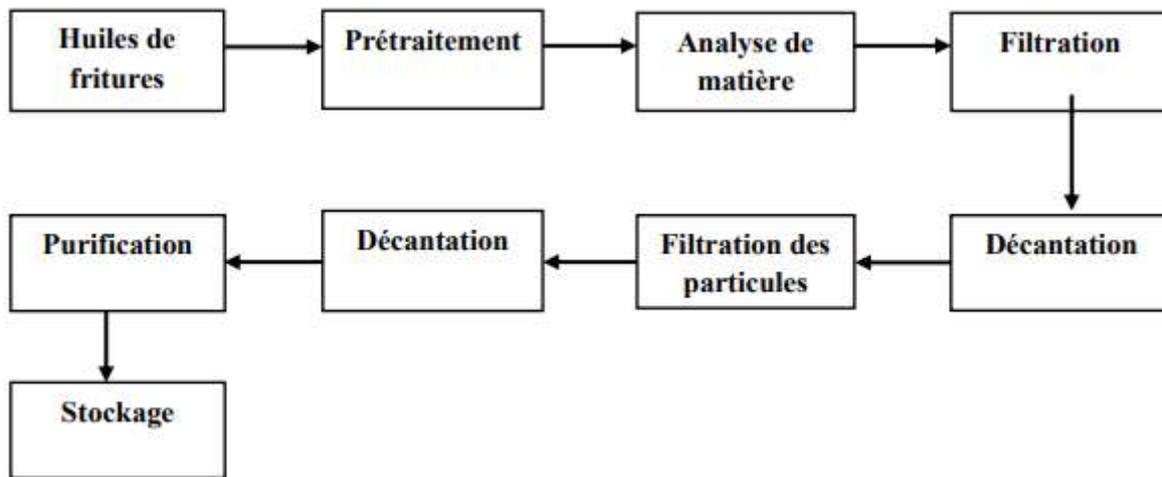
## **5.2 Traitement préalable des huiles de fritures usagées**

Après collecte, les huiles usagées issues de diverses sources sont mélangées entre elles et présentent suivant les approvisionnements, une composition chimique ainsi que des qualités nutritionnelles et sanitaires extrêmement variables.

Elles comprennent souvent des fractions solides et liquides aux températures d'entreposage courantes, elles contiennent fréquemment de l'eau et sont parfois contaminées par d'autres produits.

Après collecte, ces matières grasses sont débarrassées de l'eau et des éléments solides. Le produit ainsi obtenu est appelé Matière Première Secondaire (MPS). Elles peuvent ensuite être fractionnées selon leur point de fusion et éventuellement désodorisées.

Les principales étapes du processus de traitement sont résumées dans le diagramme de la figure 37.



**Figure 37:** Schéma du traitement des huiles de frites usagées

### 5.3 Les voies de valorisation des huiles de frites

Lorsque la législation le permet, les matières grasses sont incorporées dans l'alimentation animale. Dans le cas contraire, cette matière Première Secondaire sert de combustible, par exemple en cimenterie, voire de biocarburant pour les moteurs diesel (après trans-estérification). Ces huiles peuvent être utilisées pour la production de savons et de lessives, et comme on peut les utilisées pour la fabrication des bougies pour la décoration.

Depuis 2002, les MPS sont valorisées selon deux grandes voies.

- La première est la voie énergétique, où les MPS sont utilisées directement en tant que biocombustible (encore appelé bio-fuel).
- La seconde est la voie chimique où les MPS sont transformées :

- Soit en biocarburants, hydrocarbure via le gaz de synthèse, ou en diester (pareillement aux huiles alimentaires).
- Soit en intermédiaires oléochimique (entrant dans la fabrication des savons, des détergents, des cosmétiques, des produits pharmaceutiques...).

Ainsi la valorisation des MPS permet une traçabilité complète des huiles alimentaires usagées qui, n'étant plus considérées comme des déchets, sont ensuite transformées en biodiesel ou en autres ressources utiles à grandes valeurs ajoutées. Un litre de Matière Première Secondaire permet de produire un litre de biodiesel.

## *Références bibliographiques*

---

- Anastas, P. T. ; Warner, J. C., Green chemistry theory and practice, Oxford, Oxford university press, 1998, 135p.
- Anonyme, 2007. Les biocarburants. Academie des technologies. Editions Le Manuscrit. Paris, France, 134 pages.
- Armangaud-Batut, R. (2006). Contribution des corps gras au développement durable : solutions énergétiques et chimiques. *Oléagineux, Corps gras, Lipides*, 13(2-3), 187-189.
- Audibert, F. (2002). Les huiles usagées : reraffinage et valorisation énergétique. Éditions Technip.
- Avellan, A. V., & Alfos, C. (2005). Valorisation non alimentaire des huiles de friture usagées en tant que lubrifiants biodégradables. *Oléagineux, Corps gras, Lipides*, 12(4), 290-294.
- Ballerini D. & Lemarchand J.L, 2007. Le plein de biocarburants ? : Enjeux et réalités. Edition Technip, France, 158 pages.
- Ballerini D. 2011. Les biocarburants : répondre aux défis énergétiques et environnementaux des transports. Edition Technip, Presses internationales Polytechnique, France, 416 pages.
- Barrault, J., & Pouilloux, Y. (1997). Synthesis of fatty amines. Selectivity control in presence of multifunctional catalysts. *Catalysis today*, 37(2), 137-153.

- Behler, A, Biermann, M., Hill, K., Rath, H. C., Victor, M. , Uphues, G., & Texter, J. (2001). Industrial surfactant syntheses. *Surfactant Science Series*, 1-44.
- Bosque, F., Verniole, C., & Pages, X. (2007). Industrie des corps gras et changement climatique. *Oléagineux, Corps gras, Lipides*, 14(6), 317-325.
- Bouchama, A., & Lamrani, A. (2017). Traitements et valorisation des déchets graisseux (Doctoral dissertation, UMMTO).
- Brodeur, C., Cloutier, J., Crowley, D., Desmeules, X., Pigeon, S. & Saint-Arnaud, R. M. (2008). La production de biodiesel à partir de cultures oléagineuses. Centre de référence en agriculture et agroalimentaire du Québec.
- Cadoret, J. P., & Bernard, O. (2008). La production de biocarburant lipidique avec des microalgues: promesses et défis. *Journal de la Société de Biologie*, 202(3), 201-211.
- Caubergs, L. (2008). La fabrication du savon : aspects techniques, économiques et sociaux. ATOL Leuven Belgique, 7.
- Christie, W. W. (1993). Preparation of ester derivatives of fatty acids for chromatographic analysis. *Advances in lipid methodology*, 2(69), e111.
- De Caro, P., & Cecutti, C. (2005). Lubrifiants et environnement. *Oléagineux, Corps gras, Lipides*, 12(4), 279-283.
- Demirdjian H. 2005. Introduction à la chimie verte. Culture Sciences Chimie. France, 13Pages.
- Dieffenbacher, A., Buxtorf, P., Derungs, R., Friedli, R., & Zürcher, K. (2000). Graisses comestibles, huiles comestibles et graisses émulsionnées. Graisses

comestibles, huiles comestibles et graisses émulsionnées, Société des chimistes analystes suisses, Berne, 1-249.

- Dominicis A. 2015. Les Biocarburants : Idées reçues sur les biocarburants. Le Cavalier Bleu Editions, France, 129 pages.
- Fernandes, P., & Cabral, J. M. S. (2007). Phytosterols: applications and recovery methods. *Bioresource technology*, 98(12), 2335-2350.
- Fickers, P., Destain, J., & Thonart, P. (2008). Les lipases sont des hydrolases atypiques: principales caractéristiques et applications. *Biotechnologie, agronomie, société et environnement*, 12(2), 119-130.
- Gaset, A. (2006). La lipochimie et le carbone renouvelable : une opportunité pour l'agro-industrie. *Oléagineux, Corps gras, Lipides*, 13(2-3), 143-151.
- Godefroy, L. (2006). Le projet de réglementation Reach et ses liens avec la lipochimie. *Oléagineux, Corps gras, Lipides*, 13(2-3), 167-170.
- Gornay, J. (2006). Transformation par voie thermique de triglycérides et d'acides gras. Application à la valorisation chimique des déchets lipidiques (Doctoral dissertation, Vandoeuvre-les-Nancy, INPL).
- Guilbot, J. (2006). Importance des corps gras dans le domaine des tensioactifs. *Oléagineux, Corps gras, Lipides*, 13(2-3), 178-186.
- Gunstone, F. (2009). *The chemistry of oils and fats: sources, composition, properties and uses*. John Wiley & Sons.
- Lancaster, M., *Green chemistry, an introductory text*, Cambridge, Royal Society of Chemistry, 2002, 310 p.

- Mouloungui, Z., Roche, J., & Bouniols, A. (2006). Limitations extractives des ingrédients fonctionnels natifs : lipides bioactifs par modifications chimiques. *Oléagineux, Corps gras, Lipides*, 13(1), 16-22.
- Mouloungui, Z., Roche, J., & Bouniols, A. (2006). Limitations extractives des ingrédients fonctionnels natifs : lipides bioactifs par modifications chimiques. *Oléagineux, Corps gras, Lipides*, 13(1), 16-22.
- Pages, X. (2009). Production, obtention et valorisation des beurres exotiques. *Oléagineux, Corps gras, Lipides*, 16(4-5-6), 248-253.
- Pascal, S. L., & Segal, R. (2006). Phytosterols—biological active compounds in food. *Journal of Agroalimentary Processes and Technologies*, 12(1), 149-158.
- Salager, J. L. (2002). Surfactants types and uses. FIRP booklet, 300.
- Vandeputte, J. (2012). Les agro-tensioactifs. *Oléagineux, Corps gras, Lipides*, 19(2), 133-137.
- Zéphirin, M., Carinne, A., & Anne, R. C. (2006). Utilisation des lipides non polaires dans les rouges à lèvres : état de l’art et perspectives. *Oléagineux, Corps gras, Lipides*.
-