



## MOOC AGRORESSOURCES ET AGRO-INDUSTRIES DURABLES

### SEMAINE 3 : Transformations chimiques des agromolécules

**Auteur : Romain VALENTIN**

Bonjour. Je suis Romain VALENTIN, Chargé de Recherche INRA dans l'unité mixte de Chimie Agro-industrielle.

Dans le cadre de cette semaine de cours, je vais vous parler de transformation chimique de la matière végétale.

Dans le contexte de la croissance verte, la **chimie du végétal** et les **matériaux biosourcés** peuvent contribuer à réduire la dépendance de notre industrie aux **ressources fossiles** telles que le **pétrole** et être un levier de croissance majeur pour la compétitivité et l'emploi.

L'industrie chimique est un secteur clé de l'économie française qui connaît depuis plusieurs années une mutation profonde de ses activités, poussée par la recherche d'alternatives aux **ressources fossiles** et de nouvelles réglementations.

Dans le même temps, la chimie française s'oriente vers des produits à plus **haute valeur ajoutée** et de nombreuses initiatives viennent soutenir le développement d'une **chimie plus durable**. La chimie du végétal constitue l'un des 12 principes de la chimie verte. Elle repose sur l'utilisation de **ressources végétales** en remplacement des **ressources fossiles** pour la fabrication de produits à destination de la chimie et de ses marchés applicatifs.

En parallèle, les **matériaux biosourcés** à base de fibres végétales se développent et viennent substituer des matériaux composites produits à partir de ressources fossiles et minérales.




La transformation chimique des ressources végétales permet la production à la fois **d'intermédiaires chimiques** et de molécules fonctionnelles, de polymères et de matériaux biosourcés.

C'est une voie **d'exploitation du carbone renouvelable** dans un cadre de **chimie durable**.

Dans ce contexte, il est nécessaire de définir ce qu'est un produit biosourcé:

C'est un produit non alimentaire, **partiellement ou totalement issu de la biomasse**.

Les produits biosourcés incluent:

-  les **produits à haute valeur** tels que ceux issus de la chimie fine (pharmaceutiques, parfums, additifs alimentaires, etc...)
-  les **produits de spécialité** (lubrifiants, détergents, etc...),
-  les **produits de commodité** (polymères, intermédiaires chimiques, etc...)



## MOOC AGRORESSOURCES ET AGRO-INDUSTRIES DURABLES

Le niveau de maturité des marchés et **le potentiel** de ces segments sont également des notions à appréhender afin de disposer d'une vision claire de la filière. Dans ce cadre, les segments peuvent être regroupés en 4 grandes catégories:

- Un **marché de taille importante et sur lequel le taux de pénétration des produits biosourcés est important** : les produits cosmétiques.
- Des **marchés sur lesquels les produits biosourcés sont bien développés et dont le taux de pénétration est relativement stable** : les tensioactifs, les encres et les détergents dont le taux de pénétration est cependant nettement inférieur.
- Des **marchés sur lesquels les produits biosourcés sont bien développés et dont le taux de pénétration augmente fortement depuis 5 ans** : les composites et les lubrifiants.
- Des **marchés de taille importante et pour lesquels le taux de pénétration des produits biosourcés, encore faible, progresse modérément**: les isolants, les bétons, les peintures, les résines et les plastiques.
- Des **marchés de spécialités pour lesquels le taux de pénétration des produits biosourcés, encore faible, progresse modérément** : les colles et les solvants.

Si le marché des produits biosourcés est peu développé à l'heure actuelle, il est prévu d'ici 2020, une forte croissance des volumes des intermédiaires chimiques et des produits biosourcés et ce, que les scénarios soient peu ou très favorables à la production de produits biosourcés.

Le tryptique **Biomasse / Procédés / Bioproduits** vous a été présenté en semaine 2.

Lorsqu'on parle **de biomasse**, il s'agit tout autant de la multiplicité naturelle de végétaux directement issus de **l'agriculture** et de la forêt que des co-produits qui sont générés lors de leurs **transformations industrielles**.

Ces biomasses sont considérées comme des assemblages complexes de molécules. Une fois la biomasse sélectionnée, une acquisition de connaissances est réalisée.

Ainsi:

- la morphologie
- la composition chimique
- la localisation cellulaire
- la structure chimique
- les associations moléculaires
- et les propriétés physicochimiques sont déterminées.

En vue de réaliser le **fractionnement et les transformations chimiques**, tous ces paramètres doivent être connus: Ils donnent des informations sur **la réactivité chimique** de la biomasse. Cela permet la mise en œuvre des réactions chimiques (réacteur, agitation) et le choix du type de réaction chimique qui peuvent être mise en jeu.



## MOOC AGRORESSOURCES ET AGRO-INDUSTRIES DURABLES

Ainsi, l'objectif de l'industrie d'aujourd'hui est la mise au point de méthodes de transformations chimiques efficaces conduisant à la production de bioproduits dont **l'impact négatif sur l'homme et l'environnement** cesse de baisser.

La connaissance de la composition chimique de **la biomasse est** bien évidemment primordiale.

Je vous rappelle ici les grandes familles de **fonctionnalités composant les molécules de la biomasse**.

Ces fonctions sont constituées **d'atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène CHO**,: alcools, aldéhyde, cétone carboxylique, esters, de carbonate de 'oxygène, d'hydrogène et **d'azote CHON amine, amide**.

On retrouve des fonctions **soufrés thiol, phosphate** (ex phospholipides)

Ces fonctions chimiques sont sources d'une réactivité intermoléculaire qui conduit à des édifices supramoléculaires via la formation de liaisons chimiques covalentes mais aussi via la présence de liaisons faibles telles que les liaisons hydrogène.

De l'ensemble de ces caractéristiques de la biomasse découlent les propriétés physicochimiques. Nous pouvons citer par exemple :

- la solubilité
- le caractère acido-basique
- le comportement rhéologique
- les propriétés thermiques ou mécaniques.

On peut prendre comme exemple la graine oléoprotéagineuse. C'est un organe de réserve qui est constitué principalement d'huile, de protéines et de matière lignocellulosique (charpente).

Les lipides, composés majeurs des huiles végétales possèdent une structure constituée d'un squelette glycérol, et de 3 acides gras, comme par exemple l'acide oléique liés chacun au glycérol une liaison esters.

La conformation des doubles liaisons des acides gras naturels est cis, qui favorise la fluidité des huiles. Leur nombre et leur position varient en fonction du type d'huile: Par exemple ici vous pouvez voir un triglycéride dont le glycérol est lié à un acide linoléique à 3 dl, un acide linoléique à 2 dl et un acide oléique à 1 dl.

L'origine végétale des graines est d'un très grand intérêt. En effet la composition en acides gras des huiles varie en fonction des espèces. La position des AG, le nombre de dl et la longueur des chaînes d'AG vont dépendre des espèces et définir les propriétés des huiles, à travers les températures de fusion par ex, la stabilité thermo oxydative qui va définir l'usage (friture, assaisonnement) et la réactivité chimique.

Il existe plusieurs voies de transformation chimiques des triglycérides, composés majeurs des huiles végétales.



## MOOC AGRORESSOURCES ET AGRO-INDUSTRIES DURABLES

La voie l'hydrolyse pour donner des acides gras, la saponification pour donner des savons et la transestérification qui donne des esters méthyliques.

Nous pouvons remarquer ici, que chacune de ces voies de transformation est une voie de production de glycérol.

Une molécule de triglycérides peut être hydrolysée totalement à l'aide de 3 molécules d'eau. Ainsi 3 molécules d'acides gras sont obtenu et une molécule de glycérol.

Les acides gras représentent un intérêt industriel en tant qu'intermédiaire réactionnel pour la production de molécules fonctionnelles.

Si l'on fait réagir les triglycérides avec un composé alcalin comme la soude par exemple, on obtient 3 molécules de savons et une molécule de glycérol: Cette réaction est appelée réaction de saponification.

En fonction du composés alcalin, différents types de savons sont obtenus: savons de Na, de Ca, Li et autres suivant les applications et les domaines visés.

La transestérification des huiles végétales permet de séparer le glycérol des esters d'acides gras par réaction des triglycérides avec un alcool (alcoololyse). Cette réaction conduit à la production de 3 molécules d'esters d'acides gras et d'une molécule de glycérol.

L'application industrielle de cette réaction est la synthèse d'esters méthyliques d'huile végétale par méthanolyse des triglycérides: ici l'alcool est le méthanol.

Les esters méthyliques sont utilisés notamment comme biocarburants, lubrifiants, biosolvants.

Voici ici un exemple montrant l'utilisation de plusieurs transformations chimiques en cascade, en partant d'une source de biomasse, l'amande de N. L., riche en huile.

L'huile est hydrolysée par voie enzymatique pour obtenir des acides gras libres. Ceux-ci pourront réagir avec du glycérol par réaction d'estérification et donner sélectivement un milieu réactionnel riches en composés d'intérêt: les monoglycérides.

L'intérêt de cette transformation chimique réside dans la production de molécules de haut point de fusion à partir de d'huile végétale. Les monoglycérides auront un rôle d'agent de texture en augmentant la teneur en matière grasse solide en fonction de la température.

Enfin, comme vous avez pu l'entrevoir jusqu'à présent, la transformation chimique des triglycérides constitue une source de production de glycérol. Pour 10 kg d'huile végétale transformées, 1 kg de glycérol est produit.

Ainsi le laboratoire de chimie agro-industrielle a développé des voies de transformation chimique du glycérol. L'intermédiaire clé est le carbonate de glycérol, obtenu par carbonatation du glycérol. Il est considéré comme du glycérol activé.



## **MOOC AGRORESSOURCES ET AGRO-INDUSTRIES DURABLES**

Ainsi des bioproduits, de petite taille comme les ECGs, et de plus grande taille comme les oligomères de carbonate de glycérol, les esters d'oligocarbonate de glycérol ou les polydioxuréthanes sont développés.

Les domaines d'application sont les biolubrifiants, les tensioactifs, non ioniques ou anioniques, les agrosolvants, non volatiles, oxygénés.