



La lipochimie permet de créer des produits chimiques éco-compatibles à partir des organes de réserve de plantes cultivées ou de nouvelles sources de carbone renouvelable comme par exemple le glycérol, co-produit de la filière oléochimique. Nous identifions les lipides (triglycérides, esters gras, acides gras, etc.) qui offrent les meilleures propriétés au niveau moléculaire pour une application ciblée : tensio-active, solvante, lubrifiante, détergente, etc. Par des voies de synthèse chimique, catalytique, biocatalytique, ou en façonnant les lipides pour des usages spécifiques, notre objectif est de proposer de nouveaux composés oléophiles destinés à des applications variées dans des domaines sensibles comme la santé et l'environnement.

La lipochimie, une solution pour les enjeux environnementaux en accord avec les nouvelles contraintes réglementaires

Les années 2007 et 2008 ont connu un renforcement des réglementations sur la protection de l'environnement et la sauvegarde de la santé humaine. En Europe notamment, les directives 1999/13/CE et 1999/45/CE sont entrées en application en 2007. Elles visent respectivement la diminution des émissions de composés organiques volatils et le renforcement des contrôles sur les substances dangereuses et sur les produits dangereux. Ces réglementations sont consolidées par l'application du règlement européen REACH qui est entrée en vigueur depuis le 1^{er} juin 2008. Force est de constater que la lipochimie est fortement concernée par cette démarche préventive de sauvegarde de l'environnement et de la santé. Qu'il s'agisse de la production de ses matières premières oléoprotéagineuses, de ses procédés de transformation des substrats lipidiques en bases oléochimiques (acides gras, esters gras,...) ou en composés oléophiles élaborés pour les applications diverses et variées dans des domaines sensibles vis-à-vis de l'eau et de l'air (biotensio-actifs, biosolvants, biolubrifiants, détergents etc...), la lipochimie emprunte une démarche raisonnée qui s'appuie sur les principes de la chimie durable. Selon l'étude réalisée par le cabinet ALCIMED en 2007 pour le compte de l'ADEME, les marchés actuels et prévisionnels à échéance 2030 des intermédiaires chimiques, biopolymères, biolubrifiants sont considérés à quantités potentielles importantes et à forte dynamique. Ils laissent une place de choix à la lipochimie grâce à ses espèces végétales oléoprotéagineuses produisant des lipides de réserves à fonctionnalité spécifique (colza oléique, colza érucique, tournesol haut oléique, tournesol très haut oléique,...) pour les besoins de développement de la chimie du végétal oléo-biosourcée.

Développer des produits chimiques éco-compatibles à partir de végétaux ou de nouvelles sources de carbone renouvelables

La lipochimie apparaît comme un vecteur de premier plan pour la production et le développement de produits chimiques éco-compatibles à partir des organes de réserve de plantes cultivées, émergentes voire à partir de nouvelles sources de carbone renouvelable comme le glycérol, co-produit de la filière des biocarburants. Le choix des matières premières lipidiques au profil d'acides gras spécifiques influence la compétitivité, détermine les propriétés des molécules et des produits cibles ainsi que leurs impacts écologiques. Pour atteindre ces objectifs, deux démarches se complètent. La première démarche est générique. Elle consiste à utiliser la fonction carboxylique des triglycérides, esters gras et acides gras pour la production de nouveaux dérivés esters, amides, alcools ou éthers notamment et d'autre part à fonctionnaliser (hydroxylation, époxydation...) les doubles liaisons des chaînes hydrocarbonées pour engendrer des acides gras non usuels. La deuxième démarche répond aux besoins de façonnage des lipides par rapport aux cibles déterminées.

Des voies de synthèses chimiques, catalytiques ou biocatalytiques

Les transformations lipochimiques relèvent des voies de synthèses chimiques catalytiques ou biocatalytiques, *in vitro* et/ou *in vivo*. Elles mettent en œuvre préférentiellement des systèmes réactionnels sans tiers solvant, dans des milieux naturels : triglycérides, esters gras, acides gras,



glycérol, eau...L'extraction préalable de fractions d'intérêt à partir des matières premières constitue une étape clé en amont du processus transformation. Un intérêt particulier est porté aux technologies de fractionnement et de séparation par voie sèche, ou bioassistées ou faisant appel à des solvants verts de substitution. La nature polyphasique des systèmes réactionnels conduit à s'intéresser à l'organisation structurale et fonctionnelle *in situ* de composants en interaction dynamique pour développer de nouvelles molécules par des voies de synthèse originales. Sont développées des micro-, méso et nanoémulsions fonctionnant comme des microréacteurs *in situ*. Les microréacteurs à multicanaux, microréacteurs polymères de type membranaires, résines micro-, méso et macroporeuses et les réacteurs solvothérmal, hydrothérmal complètent la gamme d'outils technologiques. Ils contribuent à lever les limitations de transfert de matières et d'énergie auxquelles sont confrontées les réactions lipochimiques réversibles et énergivores. Celles-ci sont menées de préférence dans des conditions expérimentales qui privilégient les processus catalytiques au détriment des méthodes stœchiométriques.

Quelques exemples de résultats :

L'UMR Chimie Agroindustrielle (UCAI) INRA-INSA Toulouse et son équipe « Réactivité Chimique des Agro-Molécules – Lipochimie », développe trois axes de recherche dédiés :

- à la chimie du glycérol/carbonate de glycérol dont les études sont orientées vers le stockage aliphatique du CO₂ et l'élaboration des briques chimiques en C₃[1], des oligocarbonates de glycérol/oligoglycérols [2,3], des oligouréthanes polyhydroxylés sans isocyanate pour couvrir les besoins d'applications en biolubrifiants totalement végétaux, biomatériaux thermodurcissables, biotensioactifs, bio-compatibilisants amphiphiles polyhydroxylés...
- à la lipotransformation *in planta* et/ou *post planta* pour concevoir et réaliser à partir des graines entières matures ou immatures un schéma intégré innovant à multisortie [4], sans déchets, hors contraintes de REACH,
- aux études d'interaction hydrophile/hydrophobe pour modifier les propriétés intrinsèques des lipides et/ou bioactifs natifs ou des néolipides élaborés par le biais de la dérivatisation à cœur des polymères naturels (cellulose) [5] ou par le biais de la chélation de complexes chimiques et de principes actifs sans liaison covalente [6].

Les travaux de l'UMR IATE « Ingénierie des Agropolymères et Technologies Emergente » INRA-CIRAD-Montpellier SupAgro et Université de Montpellier 2, en particulier au sein de l'axe de recherche « Biotechnologie Microbienne et Enzymatique des Lipides et des Agropolymères » visent à étudier et développer des procédés biocatalytiques innovants de transformation des lipides végétaux pour la production ou la fonctionnalisation de molécules d'intérêt à l'aide d'enzymes microbiennes ou végétales sélectionnées et optimisées [7-10]. Les recherches concernent notamment :

- l'amélioration des propriétés antioxydantes et/ou amphiphiles de molécules végétales [11,12],
- la production de lipides structurés [13] et la biotransformation sélective d'acides gras spéciaux.

L'accent est mis sur le développement de systèmes réactionnels intensifiés sans solvants [11] ou faisant appel à des solvants "verts", notamment l'eau [14-16]. Par ailleurs, la recherche et l'utilisation de nouveaux biocatalyseurs et substrats lipidiques naturels conduisent à un screening de la biomasse, et tout particulièrement celle des pays du Sud. La caractérisation de ces substrats et catalyseurs ainsi que la mise au point d'outils analytiques nécessaires à l'évaluation des propriétés et de la réactivité [17,18] complètent les activités de l'équipe.

Principaux partenaires nationaux et internationaux :

Partenaires académiques

Laboratoire des Interactions Plantes Micro-organismes (LIPM), CNRS-INRA Toulouse,
UMR Amélioration et Santé des Plantes (ASP), INRA et l'Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand,
Université Henri Poincaré (Nancy),
Université Paul Cézanne (Marseille),
Université d'Evry,
ENSAIA Nancy,
CNRS



University of Massachusetts (USA),
Kasetsart University (Thaïlande)
Université de Gembloux (Belgique)
IRB-CNRC (Canada)
Universidade Federal do Paraná (Brésil)

Partenaires socio-économiques : ITERG , CREAB, , ONIDOL, CONDAT, RHODIA Catalyse, SCHEINER Electric, Catalyse Montpellier (France), ATERRIS, AGRONUTRITION, LOBIAL, LINEA, ARKEMA, EIFFAGE, SAINT HUBERT
NESTLE (Suisse), TECKNIKER (Espagne), BIOHAINAUT (Belgique),

Unités impliquées, mots-clefs et contacts :

L'UMR Chimie Agroindustrielle (UCAI) INRA-INSA Toulouse équipe « Réactivité Chimique des Agro-Molécules – Lipochimie ».

Mots clefs : graines oléoprotéagineuses, colza, tournesol, lin, pastel, crambe, glycérol, carbonate de glycérol, oligocarbonate de glycérol, oligoglycérol, esters carboniques, émulsions, microréacteurs, réacteur solvothérmal, réacteur hydrothérmal, catalyse chimique, catalyse chimio-enzymatique, ASA, vectorisation, chélation, système hétérogène, milieu aqueux, catalyse hétérogène.

Contact : Zéphirin Mouloungui, Zephirin.Mouloungui@ensiacet.fr

L'UMR IATE « Ingénierie des Agropolymères et Technologies Emergente » INRA-CIRAD-Montpellier SupAgro et Université de Montpellier 2, axe « Biotechnologie Microbienne et Enzymatique des Lipides et des Agropolymères ».

Mots clefs : agroressources, sélection et amélioration d'enzymes microbiennes et végétales, microorganismes, lipides, polymères hydrophobes, structuration, fonctionnalisation, milieux multiphasiques aqueux, procédés biocatalytiques, intensification de bioprocédés.

Contacts : E. Dubreucq, eric.dubreucq@supagro.inra.fr et P. Villeneuve, pierre.villeneuve@cirad.fr

Pour en savoir plus

Publications

- [1] The role of co-additive on epoxy resin pre-polymers solubilisation in supercritical CO₂. Medina-Gonzalez Y., Thiebaud-Roux S., Hernandez-Ochoa L., Mouloungui Z., *J. Supercrit. Fluid.*, 38, 13-17, 2006
- [5] Graft polymerization of wood sawdust and peat with ethylene carbonate. A novel method for the preparation supports with enhanced mechanical properties to be used in biofiltration of organic vapors. Vaca-Garcia C., Hernandez-Luma M., Borredon E. *Bioresour. Technol.*, (sous presse), 2009
- [7] Lipases in lipophilization reactions. Villeneuve P. *Biotechnology Advances*, 25: 515-536, 2007
- [8] Comparison of the lipase activity in hydrolysis and acyltransfer reactions of two latex plant extracts from Babaco (*Vasconcellea x Heilbornii* cv.) and *Plumeria rubra* : Effect of aqueous microenvironment. Cambon E., Gouzou F., Pina M., Barea B., Barouh N., Lago R., Ruales J., Tsai S.W., Villeneuve P. *J. Agric. Food Chem.*, 54, 2726-2731, 2006
- [11] Lipase-catalyzed synthesis of chlorogenic fatty esters in solvent-free medium. Lopez-Giraldo L.J., Laguerre M., Lecomte J., Figueroa-Espinoza M.C., Barouh N., Barea B., Villeneuve P. *Enzyme and microbial technology*, 41, 721-726, 2007
- [12] Kinetic and stoichiometry of the reaction of chlorogenic acid and its alkyl esters against the DPPH radical. Lopez-Giraldo L.J., Laguerre M., Lecomte J., Figueroa-Espinoza M., Barea B., Weiss J., Decker E.A., Villeneuve P. *J. Agric. Food Chem.*, 57, 863-870, 2009

- [13] Chemoenzymatic synthesis of structured triacylglycerols with conjugated linoleic acid (CLA) in central position. Villeneuve P., Barouh N., Barea B., Piombo G., Figueroa-Espinoza M.C., Turon F., Pina M., Lago R. *Food chemistry*, 100, 1443-1452, 2007
- [17] Conjugated Triene Assay : a high-throughput spectrophotometric determination of antioxidant capacity using triacylglycerols as ultraviolet probe. Laguerre M., Lopez-Giraldo L.J., Lecomte J., Baréa B., Barouh N., Tchobo P.F, Cambon E., Villeneuve P. *Analytical Biochemistry*, 380, 282-290, 2008
- [18] A spectrophotometric transesterification-based assay for lipases in organic solvent. Goujard L., Villeneuve P., Barea B., Lecomte J., Pina M., Claude S., Le Petit J., Ferré E. *Analytical Biochemistry*, 385, 161-167, 2009

Brevets

- [2] Mouloungui Z., Truong Dinh NG., Maréchal Ph. (2006). Polycarbonate de glycérol. Compositions organiques le contenant. Procédés d'obtention de ces compositions organiques et procédé d'extraction du polycarbonate de glycérol et leurs applications. PCT / WO 021676 A2 (02/03/2006)
- [3] Mouloungui Z, Truong Dinh NG., Marécahl Ph. (2005). Polyesters de polycarbonate de glycérol et d'autres polymères et copolymères polyhydroxylés, procédé d'acylation et applications. PCT/FR 05/003244 (22/12/2005)
- [4] Mouloungui Z., Mechling E. (2006) Procédé et préparation d'acides gras par hydrolyse in situ des lipides contenus dans les graines d'une plante. EP 032769562 (18/08/2006) ; FR 2843970 (17/02/2006)
- [6] Mouloungui Z., Zebib B., Eclache D., Etienne P., Noirot V. Procédé de protection de principe actif utilisant le glycérol. FR 08 57289 (27/10/2008).
- [9] Dubreucq E., Bigey F., Moulin G., Weiss, A. (2003) Lipase/acyltransferase. PCT / WO 03006644 ; EP 1275711
- [10] Dubreucq E., Weiss A., Moulin G. (2007). Polypeptides with perhydrolase activity. PCT / EP 1847599; US 2007244021
- [14] Weiss A., Dubreucq E., Muller M., Moulin G. (2005). Use of PIT-emulsions in enzymatic reactions. PCT / WO 05017142 ; EP 1654357 ; US2007270507
- [15] Dubreucq E., Weiss A., Molitor J.P. (2006). Use of PIT emulsions in lyase- or oxidoreductase-catalysed methods for the production of cyanohydrins. PCT / WO 06087119 ; EP 2006001041; US 2008227170; JP2008530991
- [16] Dubreucq E., Weiss A., Gutsche B., Fabry B., Moulin G. (2007). Process for the production of fatty acid alkyl esters by integrating fermentation and esterification. PCT / WO 2007140862 / EP 1865048; CA 2654585