



**HAL**  
open science

## Valorisation non alimentaire des huiles de friture usagées en tant que biolubrifiants

Ange-Godefroy Essono Abaga

### ► To cite this version:

Ange-Godefroy Essono Abaga. Valorisation non alimentaire des huiles de friture usagées en tant que biolubrifiants. Alimentation et Nutrition. Université de Lorraine, 2013. Français. NNT : 2013LORR0313 . tel-01750655

**HAL Id: tel-01750655**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01750655v1>**

Submitted on 11 Dec 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

**UNIVERSITE DE LORRAINE – ENSAIA**

**LIBio-RP2E**

**THESE**

Soutenu et présentée pour l'obtention du Diplôme de  
Doctorat de L'Université de Lorraine

Spécialité : Biotechnologies et Industries Alimentaires

**VALORISATION NON ALIMENTAIRE DES  
HUILES DE FRITURE USAGEES EN TANT QUE  
BIOLUBRIFIANTS**

par

Ange-Godefroy ESSONO ABAGA

Soutenu le 6 Décembre 2013 devant le jury composé de :

P.Y. PONTALIER	Mdc-HDR,	Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle (Rapporteur) INRA/INP-ENSIACET Toulouse
C. CECUTTI	Professeur,	Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle (Rapporteur) INRA/INP-ENSIACET Toulouse
M. LINDER	Professeur,	Laboratoire d'Ingénierie des Biomolécules ENSAIA Université de Lorraine
M. GHOUL	Professeur,	Laboratoire d'Ingénierie des Biomolécules ENSAIA Université de Lorraine
P. RENAUD	Directeur,	Lorrainergies
J.P. BERTON	Co-gérant,	Lorrainergies

## *Avant-Propos*

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Ingénierie des Biomolécules de l'Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries alimentaires sous la direction de Monsieur Michel Linder, Professeur à l'Université de Lorraine. Je tiens à vous exprimer toute ma reconnaissance pour la confiance que vous m'avez témoignée et pour votre disponibilité et votre soutien. Merci de m'avoir fait profiter de votre expérience scientifique, professionnelle, relationnelle et humaine. Grâce à vous, j'ai pu m'ouvrir à la « culture » scientifique et industrielle.*

*Mes sincères remerciements à Monsieur Mohamed Ghoul, Professeur à l'Université de Lorraine pour vos conseils précieux qui ont été très utiles pour la bonne conduite de ce travail. Toute ma reconnaissance pour votre collaboration et le suivi scientifique.*

*Ce travail doit beaucoup à la société Lorrainergies de Maxéville, en la personne de Monsieur Pascal Renaud, gérant de la société, qui n'a ménagé aucun effort pour la conduite de la partie expérimentale et du suivi du projet. Je tiens à vous exprimer toute ma reconnaissance.*

*Je tiens à remercier Monsieur Jean Pierre Berton, Co-gérant de la société Lorrainergies, d'avoir accepté de se soustraire à ses nombreuses activités pour prendre part à chaque réunion du suivi du projet. Merci pour vos sages conseils.*

*Je remercie tous les autres membres du jury qui ont accepté de juger ce travail : à Madame Christine Cecutti, Professeur, MRA/MIP Ensiacet de Toulouse, à Monsieur Pierre-Yves Pontalier, Maître de Conférences-HDR à l'MRA/MIP Ensiacet de Toulouse.*

*Mes remerciements à Monsieur Jean Pierre Jacquot, Adjoint Technique, Madame Carole Jeandel, Technicienne, Madame Carole Perroud, Adjoint Technique, de leur aide, de leur soutien et de leur disponibilité pendant ces trois dernières années. Veuillez trouver ici l'expression de toute mon amitié.*

*Je tiens aussi à exprimer ma reconnaissance et mes remerciements à tous les partenaires de ce projet (J.P. Feliziani, ONF, coordinateur des essais), (J. Martinez, Gipeblor), (E. Jungmann, ONF), (C. Barat, LCDI Environnement), (T. Ben Zineb, LEMTA), (F. Maret Lubrizol), (D. Serre, Orelis) pour leur respectueuse collaboration et la complicité dont ils ont fait preuve. Madame Carine Guillet-Claude, merci d'avoir dirigé la coordination juridique entre les partenaires et merci pour votre présence et votre efficacité.*

*Mes remerciements vont aussi à tous les autres permanents, chercheurs du laboratoire, pour leur aide et la bonne ambiance du laboratoire : Monsieur Joël Scher, Professeur, Monsieur Stéphane Desobry, Professeur, Monsieur Jordane Jasniewski, Maître de Conférences, Monsieur Florentin Michaux, Maître de Conférences, Madame Catherine Cailliez-Grimal, Maître de Conférences HDR, Madame Elmira Arab-Tehrany, Maître de Conférences HDR, Madame Muriel Jacquot, Maître de Conférences HDR, Madame Claire Gaiani, Maître de Conférences HDR, Madame Cécile Mangavel, Ingénieur de Recherche, Madame Aurélie Chape, Gestionnaire.*

*Un grand merci à tous mes collègues doctorants pour leur soutien moral et intellectuel : Chancelle, Pamela, Charlotte, Jennifer, Adrien, Mahmoud, Smail, Yoanna, Citlali, Mouna, Robi.*

*Mes remerciements vont à tout le personnel de Lorrainergies de leur sympathie et de leur soutien.*

*Mes remerciements vont à toute ma famille, ma belle-famille, ainsi qu'à tous mes amis de leur soutien, leur conseil ainsi que leur compréhension tout au long de ces études de troisième cycle.*

*Mes remerciements à ceux qui ont su me supporter, me soutenir et m'encourager dans les étapes difficiles de la rédaction : mes deux enfants Mathéo et Lexane.*

*Enfin, on ne peut être seul dans l'épreuve. Je rends hommage à mon épouse Nathalie qui partage ma vie et qui par ses qualités humaines remarquables a su si bien m'épauler et me comprendre dans les moments difficiles.*

*Je dédie simplement ma thèse à mes parents pour leur soutien toujours présent dans ma vie.*

## LISTE DES ABREVIATIONS

AG : Acides gras

AO : Acidité oléique

Ba(OH)<sub>2</sub> : hydroxyde de Barium

Biolub : Biolubrifiant

CPG : Chromatographie en phase gazeuse

DSC : Calorimétrie Différentielle à Balayage

GIPEBLOR : Groupe Interprofessionnel de Promotion de l'Economie du bois en lorraine

HFU : Huile de friture usagée

HPCL : Chromatographie liquide Haute Performance

II : Indice d'iode

IP : Indice de peroxyde

MixHFU : Mélange d'huiles de friture usagées

MixHFU été : Mélange d'huiles de friture collectées pendant l'hiver

MixHFU hiver : Mélange d'huiles de friture collectées pendant l'été

OCDE : Organisation de Coopération et de Développement Economique

ONF : Office National des forêts

PAG : PolyAlkyèneGlycol

PAO : PolyAlphaOléfines

## SOMMAIRE

<b>1</b>	<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>8</b>
<b>2</b>	<b>SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE .....</b>	<b>12</b>
2.1	LUBRIFIANTS ET BIOLUBRIFIANTS .....	12
2.1.1	Lubrifiants .....	12
2.1.2	Biolubrifiants.....	20
2.1.3	Les Ecolabels .....	31
2.2	MODE D'OBTENTION ET DOMAINES D'UTILISATION .....	35
2.2.1	Les huiles minérales .....	36
2.2.2	Les huiles minérales modifiées .....	37
2.2.3	Les bases lubrifiantes d'origine végétale .....	43
2.2.4	Les bases végétales modifiées .....	45
2.3	FORMULATION DES LUBRIFIANTS .....	46
2.3.1	Les additifs agissant dans la masse du lubrifiant.....	48
2.3.2	Les additifs agissant physiquement dans la masse du lubrifiant .....	49
2.3.3	Les additifs agissant aux interfaces liquide-solide .....	50
2.3.4	Les additifs agissant physiquement aux interfaces liquide-solide .....	51
2.4	LES CORPS GRAS.....	53
2.4.1	Economie des huiles alimentaires .....	57
2.4.2	Les huiles alimentaires usagées.....	60
2.5	LES TECHNIQUES MEMBRANAIRES DANS LE DOMAINE DES HUILES ET CORPS GRAS .....	64
2.5.1	Les différents types de membrane.....	65
2.5.2	Structure des membranes .....	66
2.5.3	Différents modules membranaires.....	67
2.5.4	Les phénomènes d'adsorption des molécules sur la membrane .....	69
2.5.5	Le phénomène de polarisation de concentration .....	70
2.5.6	Le phénomène de colmatage .....	71
2.5.7	Influence des paramètres hydrodynamiques .....	72
2.5.8	La séparation membranaire appliquée à l'industrie des corps gras .....	74
<b>3</b>	<b>MATERIELS ET METHODES.....</b>	<b>79</b>
3.1	LES MATIERES PREMIERES .....	79
3.1.1	Les huiles de friture usagées .....	79
3.1.2	Les huiles de friture du commerce .....	80
3.1.3	Les lubrifiants.....	80
3.1.4	Les produits chimiques.....	80
3.1.5	Inoculum et milieu minéral pour les tests de biodégradabilité et d'écotoxicité .....	81
3.2	MATERIELS .....	81
3.2.1	Le Mastersizer S.....	81
3.2.2	Module d'ultrafiltration plan à l'échelle de la pailleasse .....	82
3.2.3	Module d'ultrafiltration plan axial (2 litres).....	83
3.2.4	Pilote d'ultrafiltration.....	85
3.3	METHODES .....	87
3.3.1	Méthodes analytiques des lipides .....	87
3.3.2	Performance du biolubrifiant.....	92
3.3.3	Protocole de test de coupe.....	100



3.3.4	Protocole de nettoyage du pilote d'ultrafiltration.....	101
3.3.5	Méthodes statistiques : Plans d'expériences et de mélanges .....	102

<b>4</b>	<b>RESULTATS ET DISCUSSION.....</b>	<b>108</b>
----------	-------------------------------------	------------

4.1	CARACTERISATION DES HUILES DE FRITURE USAGEES.....	108
4.1.1	Echantillonnage.....	108
4.1.2	Composition du mélange d'huiles de friture usagées et des huiles de friture du commerce .....	109
4.1.3	Analyses physico-chimiques des huiles de friture usagées avant filtration .....	114
4.1.4	L'ultrafiltration du mélange d'huiles de friture usagées .....	121
4.2	MISE EN ŒUVRE DU BIOLUBRIFIANT POUR CHAÎNE DE TRONÇONNEUSE .....	156
4.2.1	Formulations pour chaîne de tronçonneuse .....	158
	Les 35 formulations ont été étudiées afin de déterminer les effets et les interactions entre les différents additifs. Les courbes d'isoreponses générées par le logiciel NEMROD® permettent de déterminer les conditions optimales de variation de la viscosité, du point de cristallisation de l'huile et du coût des additifs ajoutés à l'huile. Cette modélisation permettra de formuler l'huile en fonction des contraintes opérationnelles. Il est possible de visualiser l'évolution de chacune des réponses en fixant un facteur, la plupart du temps au centre du domaine expérimental. ....	159
4.3	PERFORMANCES DES HUILES FORMULEES EN TANT HUILE POUR CHAÎNE DE TRONÇONNEUSE.....	165
4.3.1	La viscosité des huiles formulées .....	165
4.3.2	La filance.....	168
4.3.3	Analyses thermiques différentielles des huiles formulées.....	169
4.3.4	Tests de stabilité thermooxydante .....	170
4.3.5	Tests anti-usure et extrême pression.....	172
4.3.6	Evaluation de la couleur .....	173
4.4	COMPATIBILITE DES HUILES FORMULEES EN TANT QUE BIOLUBRIFIANTS POUR CHAÎNE DE TRONÇONNEUSE AVEC L'ENVIRONNEMENT .....	175
4.4.1	Evaluation de la biodégradabilité ultime selon le test OCDE 301 B.....	176
4.4.2	Ecotoxicité des lubrifiants et biolubrifiants formulés et présents sur le marché .....	179
4.4.3	Tests allergène et d'innocuité.....	180

<b>5</b>	<b>ESSAIS DE COUPE EN FORÊT.....</b>	<b>182</b>
----------	--------------------------------------	------------

5.1	METHODOLOGIE.....	183
5.2	LES OPERATEURS.....	184
5.3	EVALUATION DES RESULTATS .....	184
5.4	DISCUSSIONS .....	184
5.1	TEST COMPLEMENTAIRE D'OBSERVATION DE LA COULEUR .....	189
	Evaluation de l'odeur .....	189
5.1	CONCLUSIONS .....	191

<b>6</b>	<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>192</b>
----------	---	------------

6.1	CONCLUSION GENERALE .....	192
6.2	PERSPECTIVES .....	195

<b>7</b>	<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>196</b>
----------	---	------------

<b>8</b>	<b>RESUME.....</b>	<b>207</b>
----------	--------------------	------------

<b>9</b>	<b>RESUME EN ANGLAIS.....</b>	<b>208</b>
----------	-------------------------------	------------

<b>10</b>	<b>TITRE THESE EN ANGLAIS .....</b>	<b>208</b>
-----------	-------------------------------------	------------

<b>11</b>	<b>MOTS CLES .....</b>	<b>208</b>
-----------	------------------------	------------

# INTRODUCTION

## 1 INTRODUCTION GENERALE

Les huiles de friture usagées représentent un gisement potentiel encore peu valorisé dans le domaine des biolubrifiants, d'un point de vue environnemental et économique. Avec un volume estimé à 400 000 tonnes en Europe et 150 000 tonnes sur le territoire, la France ne collecte que 40 000 tonnes qui sont principalement valorisées dans les domaines du biodiesel et la production d'acides gras (Rapport Ademe 2012). Il existe cependant des utilisations non alimentaires mais écologiques de ces huiles, notamment dans le domaine des huiles de tronçonneuse, de fluides hydrauliques ou des huiles de démoulage. Ces huiles collectées dans les différentes enseignes de restauration présentent une teneur élevée en composés polaires, une acidité élevée, une grande variabilité dans leur composition en acides gras, relatives aux différentes marques d'huiles végétales utilisées.

Afin de valoriser cette source d'huiles végétales pour des applications non alimentaires, la société Lorrainergies collecte les huiles de friture usagées en France. Ces mélanges d'huiles végétales (colza, tournesol, arachide, palme, coprah...etc.), déjà valorisés dans la filière des biocarburants, présentent des propriétés physicochimiques intéressantes (viscosité, biodégradabilité, composition en acides gras) qui leur permettraient de concurrencer les lubrifiants d'origine minérale ou végétale que l'on trouve sur le marché, notamment dans le secteur forestier.

La forêt est perçue comme un milieu sensible. A ce titre, l'une des préoccupations actuelles est de limiter les impacts des interventions humaines. En France, l'Art 44 de la loi d'orientation agricole du 5 janvier 2006 interdit des lubrifiants à base d'huile minérale dans les zones dites sensibles à compter du 1<sup>er</sup> janvier 2011. Dans le domaine de l'exploitation forestière, les lubrifiants utilisés dans les engins ou les tronçonneuses sont par exemple des sources de pollution. Les huiles de chaîne sont intégralement dispersées dans l'environnement. A un moindre niveau, les circuits hydrauliques sont assez fréquemment l'objet de fuites qui peuvent parfois répandre des quantités d'huile non négligeables. L'une des solutions pour limiter l'impact de ces huiles sur l'environnement repose sur l'utilisation

d'huiles dites biodégradables ou encore appelées huiles bio. Cette dénomination ne doit pas faire oublier que l'on recherche des produits à faible impact sur l'environnement, c'est-à-dire ayant non seulement une forte biodégradabilité mais aussi une faible écotoxicité, voire un fort niveau d'intégration dans les chaînes trophiques. La biodégradabilité seule n'est pas suffisante. Au terme d'huile « bio », on préfère donc le terme « biolubrifiant ».

Le recours à des huiles végétales (notamment de colza) permet de répondre à ces exigences. Ces huiles présentent en outre l'avantage d'être d'origine renouvelable. C'est la voie de formulation qui est aujourd'hui privilégiée pour la fabrication des biolubrifiants.

Après les études techniques et de démonstration déjà réalisées avec les huiles végétales pures dans les projets AFOCEL (Association Forêt Cellulose) en 1996 et 2002, la Bourse des Travaux Forestiers du Centre, avec un financement du Conseil Régional du Centre en 2004, pour les privés avec l'ALEF (Association Limousine des Exploitants forestiers), le CBB (Comptoir des Bois de Brives) et la COFOLOR (Coopérative Forestière de la Lorraine), l'objectif général de ce projet est de franchir le pas vers le développement des biolubrifiants à base d'huiles de friture usagées collectées auprès des différentes enseignes de restauration en France. L'objectif est ici de développer un biolubrifiant pour chaîne de tronçonneuse à base de mélange d'huiles de friture usagées, en s'appuyant sur d'importantes entreprises et associations d'exploitation forestière (ONF, Voies Navigables de France, Forêt et Bois de l'Est, Gipeblor) qui adoptent déjà les biolubrifiants dans le cadre de leur politique environnementale.

La première partie de l'étude consiste à faire le point sur la situation des biolubrifiants au niveau national et international et des huiles de friture usagées en France. Elle est destinée à cerner les contraintes du marché actuel et les potentialités du domaine forestier, ainsi qu'à tirer profit de l'expérience de certains pays qui utilisent déjà couramment les biolubrifiants en exploitation forestière.

La deuxième phase du projet se propose de faire un état des lieux sur la qualité des huiles de friture usagées. Elle va influencer de façon directe les propriétés chimiques des bases lubrifiantes. Dans ce chapitre, le point sera fait sur la composition, les différentes propriétés chimiques qui reposent sur la stabilité thermique, l'oxydation et l'hydrolyse de ces mélanges d'huiles de friture usagées et les comparer aux huiles de friture proposées dans le commerce ainsi qu'aux lubrifiants et biolubrifiants du marché.

La troisième partie de l'étude aborde la filtration de ces mélanges d'huiles de friture usagées afin d'éliminer les composés polaires. Ces composés polaires regroupent les produits d'altération thermooxydante, des composés initialement présents dans la matière grasse avant usage, à savoir des acides gras libres, des glycérides partiels ainsi que les stérols et des produits d'hydrolyse. Ces produits de scission se cristallisent rapidement à basse température et seraient désavantageux pour une utilisation en tant que huile de chaîne pendant les périodes de grand froid.

Nous avons utilisé pour cela un pilote axial d'ultrafiltration équipé de deux modules comportant des membranes céramiques. Afin d'optimiser les paramètres de filtration que sont la température, la pression, et le débit de filtration, la méthodologie des surfaces de réponse a été utilisée à l'échelle pilote (batch de 300 litres d'huiles de friture usagées). L'influence des effets et des interactions entre les paramètres pression, température et porosité de membrane, a été déterminée à l'aide d'un plan d'expériences généré à l'aide de réseaux uniformes de Doehlert permettant l'étude de facteurs jusqu'à 7 niveaux en tenant compte des contraintes expérimentales. Les modèles quadratiques obtenus pour le débit et la teneur en composés polaires au cours de la filtration permettent à l'aide des surfaces de réponse et de l'analyse du chemin optimal, de trouver le réglage optimal des paramètres du module de filtration. Les huiles obtenues peuvent par la suite être formulées pour répondre aux contraintes mécaniques, écologiques et toxicologiques inhérentes à des opérations de coupe en forêt.

La quatrième partie de l'étude consiste à tester les performances du biolubrifiant. Les paramètres, viscosité, point d'écoulement, filance, anti-usure et extrême pression ont été étudiés en fonction des formulations. Un plan de mélanges a été élaboré pour optimiser les formulations des biolubrifiants en fonction des contraintes des marchés et dans le respect des spécifications de la norme ISO 15380. La biodégradabilité et l'écotoxicité (test de biodégradabilité ultime OCDE 301B, tests de toxicité 201, 202 203) ont été mesurées pour caractériser la compatibilité environnementale des biolubrifiants formulées. L'aspect sanitaire a été également mis en avant selon les directives OCDE par les tests de sensibilités (OCDE 404, 405,406) d'une substance chez un animal. Les mesures ont permis de vérifier l'innocuité sur toutes les formulations.

La dernière partie est dédiée aux essais des biolubrifiants formulés sur le terrain. Deux formulations de Grade ISO 100 et ISO 150 ont été testées et comparées à l'huile habituellement utilisée par les opérateurs.

# SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

## 2 SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

### 2.1 Lubrifiants et biolubrifiants

#### 2.1.1 Lubrifiants

##### *2.1.1.1 Historique*

Les lubrifiants sont une composante essentielle de tout équipement mécanique. En effet, la durée de vie d'un équipement est directement liée à la qualité du lubrifiant utilisé. Ce sont des formulations d'huiles auxquelles on ajoute des additifs dont la nature diffère en fonction du type et des conditions d'utilisation du lubrifiant.

Ils sont régulièrement utilisés au niveau professionnel dans les secteurs du bâtiment (huiles de décoffrage), du bois (huile de chaîne de tronçonneuse), des transports (huiles de moteur) et des systèmes hydrauliques (fluides hydrauliques), ainsi qu'au niveau domestique dans toutes les opérations de lubrification. Un lubrifiant peut être défini comme une substance qui a la capacité de réduire le frottement entre deux surfaces solides en mouvement. L'utilisation d'huiles et de graisses naturelles d'origine animale ou végétale remonte à l'antiquité [1]. Pour lubrifier les essieux des chars ou les paliers en bois des mécanismes rudimentaires de l'époque, le choix se portait sur les lubrifiants d'origine animale (suif, lard, etc..) plutôt que l'huile végétale réservée à l'alimentation. Cependant, des traces de graisses, préparées avec des huiles végétales épaissies avec de la chaux, de l'argile ou du bitume ont pu être retrouvées. Dès le moyen âge, l'huile d'olive prisee par les drapiers génois servait de lubrifiant pour l'ensimage des fibres textiles. Le graissage est devenu une science : la tribologie.

Le mot tribologie, construit à partir des racines grecques *tribein*, frotter et *logos*, étude, a été proposé en 1968 par *G. Salomon* pour désigner la science qui étudie les phénomènes susceptibles de se produire lorsque deux corps en contact sont animés de mouvements relatifs.

Il recouvre, entre autres, tous les domaines du frottement, de l'usure et de la lubrification. La tribologie s'intéresse aussi aux diverses méthodes qui permettent d'optimiser ces contacts, sachant que les pièces mécaniques en mouvement sont défaillantes bien plus souvent

aujourd'hui au niveau de leurs surfaces que de leur volume. Son étude s'impose pour de nombreuses raisons :

- assurer le bon fonctionnement et la fiabilité des machines,
- diminuer le coût d'obtention des surfaces frottantes,
- améliorer le rendement et la longévité des machines,
- assurer la sécurité des biens et des personnes, particulièrement dans le domaine des transports,
- contribuer à la santé publique et au confort, par exemple en diminuant les bruits, très nombreux, liés aux contacts mécaniques.

La découverte de la notion de frottement au 17<sup>ème</sup> siècle a permis à la lubrification (ou graissage), restée longtemps empirique, de s'imposer [2].

Les premières utilisations de lubrifiants remontent à l'invention de la roue. Un bas-relief égyptien représente un homme versant de l'huile sur des planches afin de faciliter le glissement d'un traîneau chargé de pierres. Un chariot à roues retrouvé dans une tombe égyptienne, daté de 1400 ans avant J.-C, portait encore des traces de suif utilisé pour graisser les moyeux. A quelques exceptions près, comme l'huile de ricin, les produits de l'époque étaient de médiocre qualité et vite dégradés. C'est probablement le développement des moyens de transport qui posa les premiers véritables problèmes de lubrification. Les huiles minérales n'ont été produites de façon commerciale qu'à la fin du 18<sup>ème</sup> et début du 19<sup>ème</sup> siècle, mais ce nouveau lubrifiant ne s'impose vraiment qu'à la fin du 19<sup>ème</sup> siècle avec l'apparition de l'automobile. Dès le début de la révolution industrielle et plus particulièrement en raison de la généralisation des machines à vapeur, la fabrication des lubrifiants a pris de l'importance et quitta le stade artisanal.

C'est la découverte et l'exploitation des champs pétroliers qui a permis de disposer d'huiles minérales abondantes et bon marché répondant aux besoins courants. Quelques années plus tard, les premiers lubrifiants synthétiques issus du craquage du pétrole ont été commercialisés en 1892 sans succès par manque de demande. Toutefois, le début de la seconde guerre mondiale et la pénurie de pétrole en Allemagne, en France et au Japon font renaître l'intérêt pour les lubrifiants synthétiques. Ceux-ci étaient d'autant plus forts que les huiles minérales présentaient de nombreux inconvénients : elles s'oxydaient à des températures au-delà de 100°C et gelaient souvent en deçà de -20°C. Un effort a été réalisé en Allemagne et a conduit à la première fabrication d'un produit synthétique par polymérisation d'oléfinés [2-3].

L'intérêt pour les lubrifiants à base d'huiles végétales date du congrès sur l'aviation de Zurich en 1937. Par la suite, des esters d'acides gras ont été préparés et évalués en Allemagne entre 1938 et 1944 [3]. Avec l'introduction des moteurs de jet, le problème devient plus complexe lié à la nécessité de lubrifier à très basses températures dans la partie avant du moteur et à très hautes températures l'arrière du moteur.

Dès la fin de la seconde guerre mondiale jusqu'au milieu des années 70, de nombreux lubrifiants synthétiques ont été développés pour répondre aux demandes sans cesse plus exigeantes. L'utilisation des produits synthétiques est toutefois limitée aux applications qui demandent des caractéristiques que ne peuvent fournir les huiles minérales. La crise pétrolière de 1974 et l'augmentation du prix du baril ont mis en évidence l'urgence de créer une alternative aux huiles minérales. L'accent, prenant en compte le rapport qualité-prix, a conduit au développement des produits synthétiques. En effet, ces fluides offrent l'avantage de prolonger l'intervalle entre deux vidanges et ainsi d'augmenter le temps d'utilisation, tout en améliorant l'efficacité des carburants. De plus, le développement de nouvelles générations de moteurs impose des caractéristiques auxquelles les huiles minérales ne peuvent plus répondre. Depuis l'utilisation dans des turbines d'avions, l'emploi des huiles synthétiques, s'est progressivement étendu à d'autres applications : huiles de moteurs, huiles de compresseurs, graisses, etc. D'une façon générale, elles sont utilisées lorsqu'une plus large plage de température et/ou une meilleure stabilité thermique non apportées par les huiles minérales, sont exigées.

Plus récemment, dans les années 1990, la protection de l'environnement dans toutes ses composantes (eau - sol - air), de même que l'aspect sanitaire (contact avec l'homme) deviennent des critères importants dans le choix des lubrifiants de demain. Les lubrifiants devraient voir leur marché investi par des produits issus de l'agriculture, que l'on pourrait qualifier de biolubrifiants qui, en dehors de toute considération économique, bénéficieront auprès du grand public d'une meilleure acceptabilité, s'appuyant sur leur faible impact environnemental pour satisfaire une législation de plus en plus sévère.

### ***2.1.1.2 Les aspects économiques***

La consommation mondiale des huiles lubrifiantes, en léger progrès depuis 2000, a été estimée à 41,8 MT (millions de tonnes) en 2008 [4]. Les acteurs principaux du marché mondial des lubrifiants sont l'Asie pacifique 36,7%, l'Amérique du Nord 28%, l'Europe



Occidentale 12,5% et le reste du monde 22,8%. (Figure 1). 48% sont des huiles de moteur, 15,3% des lubrifiants de process, 10,2% des huiles hydrauliques et 26,5% représentent le reste de la lubrification.

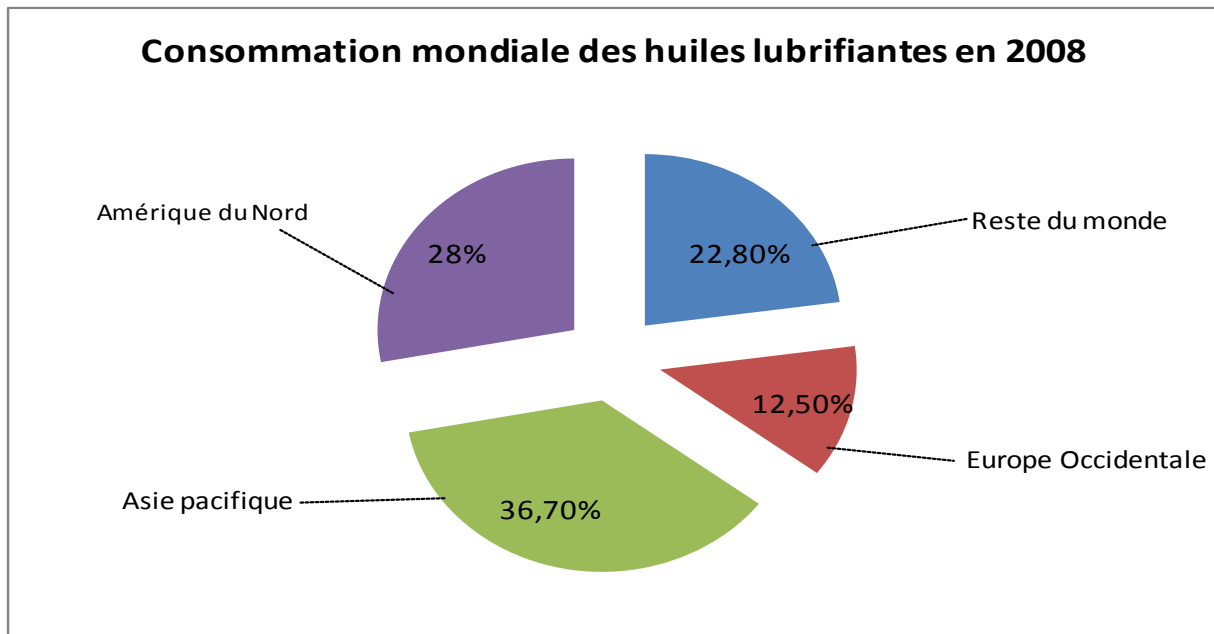


Figure 1: Consommation mondiale des huiles lubrifiantes en 2008 [4]

Le marché européen des huiles lubrifiantes a représenté en 2008 une consommation totale de 4,5 MT (millions de tonnes) légèrement en baisse par rapport à 2001[4-5]. Le contexte économique pourrait expliquer cette baisse. En 2012, le marché français est estimé à 1,91 MT de lubrifiants au second rang des pays européens derrière l'Allemagne qui représente à elle seule 50 % du marché européen. 52,68 % du marché français sont détenus par le secteur automobile, 35,90 % pour le secteur industriel et 11,42 % pour les huiles de procédé [5]. Les tableaux 1 et 3 montrent la répartition en tonnes des différentes applications que constituent les secteurs automobiles et industriels en France en 2012.

Sont considérées comme huiles perdues : les huiles de chaînes de tronçonneuse, les huiles de décoffrage et de démoulage, les huiles de moteur à deux temps, les graisses et comme huiles à risque, les huiles des systèmes hydrauliques, les huiles pour le travail des métaux, les huiles de moteur à quatre temps et les huiles de boîte de vitesse (Tableau 2).

Tableau 1: Applications des huiles lubrifiantes dans le secteur automobile en 2012 [5]

<b>Secteur automobile</b>	<b>Volume (T)</b>
Moteurs voitures de tourisme	158 041
Moto, motoculteur et nautisme	122 608
Diesel tourisme	3 380
Moteurs diesel utilitaires	32 053
Essence et mixtes	77 090
Multifonctionnelles	11 975
Moteurs deux-temps	4 769
Transmissions automatiques	7 420
Engrenages auto	39 301
Amortisseurs	3 029
Graisses pour auto	6 667

Tableau 2: Classification par type d'application : huiles perdues et huiles à risques

<b>Huiles perdues</b>	<b>Huiles à risques</b>
Chaînes de tronçonneuse	Systeme hydraulique
Agents de démoulage	Huile pour le travail des métaux
Moteur deux temps	Huiles de boîtes à vitesse
Graisses	Moteurs quatre temps
Lubrification générale de types Mouvements (systèmes pneumatiques, glissières)	

Tableau 3: Applications des huiles lubrifiantes dans le secteur industriel en 2012 [5]

<b>Secteur automobile</b>	<b>Volume (T)</b>
<b>Autres huiles moteurs</b>	<b>4 896</b>
-Moteurs et turbines d'avions	963
-Moteurs autres	3 933
Engrenages industriel	9 038
<b>Transmissions hydrauliques</b>	<b>81 170</b>
-Hydrauliques à V.I standard	34 993
-Hydrauliques à haut V.I	42 963
-Fluides ininflammables	3 214
Graissages industrielles	14 130
Traitement thermique	3 344
Non solubles travail métaux	24 577
Solubles travail métaux	21 944
Protection	2 977
Turbines	4 171
Huiles isolantes	15 178
<b>Compresseurs</b>	<b>3 658</b>
-Compresseurs frigorifiques	1 398
-Autres compresseurs	2 260
<b>Lubrification générale</b>	<b>23 861</b>
-Mouvements	5 407
-Graissage perdu	18 454
<b>Usage non-lubrifiant</b>	<b>7 179</b>
-Démoulage	3 247
-Ensimage	290
-Fluides caloporteurs	1 984
-Autres lubrifiants finis	1 658

V.I : Indice de viscosité

### **2.1.1.3 Les applications**

Ces fluides fonctionnels sont régulièrement utilisés au niveau professionnel comme :

#### **➤ huiles de chaîne de tronçonneuse**

Le graissage est indispensable au bon fonctionnement et à l'entretien de cet outil. Emportée par la force centrifuge, l'huile n'est pas récupérable et se répand sur le sol en forêt. Dans ce cas, l'utilisation d'huiles végétales respectueuses de l'environnement est recommandée. Sur le plan des performances, les essais effectués avec les professionnels montrent que les huiles végétales ne présentent aucun problème technique. Les bûcherons la considèrent comme comparable à leur huile habituelle en termes de performance et d'impact environnemental [6].

#### **➤ fluides hydrauliques**

Ces fluides sont utilisés afin de permettre le fonctionnement optimal des systèmes (liquide de frein ou fluides transmettant des forces), des engins de chantier (abatteuses, grues, ébrancheuses...), des tracteurs et des porteurs en forêt par exemple. Les huiles hydrauliques sur base d'esters végétaux contribuent, grâce à leur biodégradabilité rapide, à ne pas aggraver la pollution des eaux en cas de rupture de flexibles, qui arrive fréquemment.

#### **➤ graisses**

Elles permettent d'assurer la lubrification de pièces de grandes dimensions et/ou de pièces qui ne peuvent être couvertes d'huile en continu (installations des canaux, portes d'écluses, câbles et autres systèmes mécaniques en mouvement,...). Les graisses à base d'huile végétale présentent une meilleure adhésivité sur les surfaces métalliques. Par conséquent, la fréquence de graissage peut être réduite de 2 à 5 fois.

#### **➤ huiles de décoffrage**

Facilitant le démoulage, la pulvérisation d'huiles de décoffrage permet au béton de rester intact lorsque l'on retire le coffrage dans lequel il a été coulé. Les huiles de décoffrage actuellement utilisées sont principalement d'origine pétrolière. Elles ne sont pas récupérées après utilisation et sont donc entraînées dans ou sur le sol. L'utilisation des huiles de décoffrage d'origine végétale permet de réduire considérablement l'impact sur le milieu environnant, tout en améliorant les conditions de travail des utilisateurs.

### ➤ **lubrifiants moteur**

En raison de températures élevées auxquelles le lubrifiant est soumis, des huiles synthétiques pour moteur contenant des huiles d'origine végétale, ont été développées. Les huiles végétales brutes sont très sensibles à la température. La présence de ces dérivés, par leur pouvoir antifriction permet de réduire l'usure du moteur et la consommation d'énergie.

Les fonctions des lubrifiants sont synthétisées dans le tableau 4. Ils doivent répondre à des caractéristiques techniques précises liées à leur utilisation.

Tableau 4 : Fonction de base pour chaque fluide fonctionnel [7].

<b>Fluides fonctionnels</b>	<b>Fonction de base</b>
Lubrifiants	Réduction des frottements et de l'usure
Fluides hydrauliques	transmission de puissance
Fluides thermiques Huiles de coupe huiles de meulage	transfert de chaleur
Fluides pour transformateur et appareils électriques	Isolation électrique
Huiles de travail de métaux	Distribution des contraintes
Huiles de décoffrage ou de démoulage	Réduction de l'adhésion pièce/moule ou coffrage
Fluides antirouille	Protection de surface

En général, n'importe quel fluide fonctionnel doit présenter un minimum de pouvoir lubrifiant et inversement. La plupart des « lubrifiants » proprement dits doivent présenter des caractéristiques empruntées à d'autres fluides fonctionnels, le plus souvent obtenues par formulation. Il existe entre 5000 et 10 000 formulations différentes afin de satisfaire plus de 90 % des applications lubrifiantes [7].

Les lubrifiants d'origine minérale jouent leur rôle mais ils ont en contrepartie des défauts : ils polluent, ne sont pas sans risque pour la santé des utilisateurs et épuisent les ressources fossiles. Ils existent des substituts de qualité de ces lubrifiants minéraux : les lubrifiants à base d'huile végétale ou leurs dérivés.

### 2.1.2 Biolubrifiants

La valorisation non alimentaire des agro-ressources est une activité qui consiste à utiliser la biomasse à des fins diverses telles que la production de biocarburants (éthanol, biodiesel...), des biomatériaux (bioplastique, matériaux composites...) ou des biomolécules (tensioactifs, solvants, biolubrifiants, catalyseurs...). Parmi les secteurs de valorisation de la biomasse, en évolution continue, on trouve le secteur des biolubrifiants dont le marché représente environ, 3 % du marché des lubrifiants en Europe [4]. Produits à partir des matières végétales, les biolubrifiants sont utilisés dans plusieurs industries et ont des propriétés qui les distinguent des lubrifiants d'origine pétrolière.

La matière première de base d'un biolubrifiant est une ou plusieurs huiles végétales riches en acide oléique, acide gras à chaîne longue (18 carbones) provenant plus fréquemment des ressources végétales oléagineuses. Dans les régions tempérées, les graines oléagineuses proviennent essentiellement du tournesol, du colza, du lin et des fruits oléagineux (noix, noisettes, amandes, olives). Dans les régions tropicales, les principales espèces concernées sont les cocotiers, les palmiers à huile, l'arachide et le coton. D'autres espèces oléagineuses telles que le ricin, le carthame, le sésame, le jojoba, le crambe et le cade peuvent également être utilisées.

L'origine de la matière première permet de distinguer deux types de biolubrifiants :

- Les biolubrifiants d'origine animale,
- Les biolubrifiants d'origine végétale.

Les biolubrifiants d'origine animale sont essentiellement constitués d'esters résultant de la combinaison d'acide gras et de glycérine. Ils sont retrouvés sous trois formes :

- ✓ liquides : les oléines issues de l'huile de lard, poisson, baleine, phoque ;
- ✓ pâteux : les oléostéarines des suifs (qui deviennent très acides par oxydation) et la lanoline ;
- ✓ solides : les stéarines dont l'usage est restreint à la formulation des graisses dures.

Les biolubrifiants d'origine végétale, quant à eux, consistent en une combinaison d'acides gras peu ou pas estérifiés. Ils sont également retrouvés sous trois formes :

- ✓ liquides : les huiles s'épaississant par oxydation telles que l'huile de coton et de colza ou non siccatives telles que l'huile de ricin (intéressante pour sa forte viscosité et la possibilité d'une utilisation dans une large gamme de températures), d'arachide et d'olive ;
- ✓ pâteux : huiles de palme, de coco et de palmiste : ces huiles sont liquides aux températures tropicales mais pâteuses dans les régions tempérées ;
- ✓ solides : résines et colophanes tirés du pin et pouvant résister à l'eau.

### ***2.1.2.1 Les aspects économiques***

Alors qu'elles étaient utilisées depuis longtemps en tant que substances lubrifiantes, les huiles végétales ont peu à peu été reléguées au second plan au 20<sup>e</sup> siècle avec l'avènement des huiles minérales dérivées du pétrole, beaucoup moins coûteuses. Mais avec l'essor actuel de la chimie du végétal et la flambée des cours du pétrole, les biolubrifiants refont surface, notamment pour leurs propriétés de biodégradabilité et leur impact toxicologique moindre. Selon une étude du cabinet Omni Tech International datant de 2008, le marché mondial des lubrifiants est estimé à 41,8 millions de tonnes dont 12,5 % pour l'Europe occidentale.

Malgré leurs bénéfices écologiques indéniables, les biolubrifiants peinent encore à s'imposer vis-à-vis des lubrifiants synthétiques. Mais l'essor de la chimie verte, le contexte réglementaire et les progrès en Recherche et Développement devraient permettre à plus long terme à ce type de lubrifiants de se développer.

La production européenne de lubrifiants s'élève à environ 4,5 millions de tonnes par an, et on estime que les biolubrifiants représentent environ 3 % de cette production soit 0,135 MT, et pourrait atteindre 277 MT avec une politique incitative modérée et voir 420 MT avec une politique incitative forte [4] comme l'indique le tableau 5. Ces chiffres s'appuient également sur une étude de l'association européenne des matériaux et des ressources renouvelables (ERRMA). Ces chiffres confirment la tendance déjà observée en 2002 (0,157 MT) où on prévoyait une augmentation de 5% en 2006 [4] voire 20 % en 2010 [8]. Les huiles bio de chaîne de tronçonneuse représentent 58 % des lubrifiants et 21 % des biolubrifiants produits en Europe en 2008.

Tableau 5 : Production européenne de biolubrifiants en 2008 et prévision pour 2020[4]

<b>Production européenne de Biolubrifiants en 2008 et prévision pour 2020</b>				
	Production 2008 (t/an)		Production de biolubrifiants 2020 (t/an)	
	Production totale de lubrifiants	Production de biolubrifiants	avec politique incitative modérée	avec politique incitative forte
Applications industriels				
Fluides hydrauliques	650 000	68 000	155 000	230 000
Lubrifiants pour chaîne de tronçonneuse	50 000	29 000	37 000	40 000
Huiles de décoffrage	100 000	9 000	15 000	30 000
Autres usages	3 600 000	31 000	70 000	120 000
<b>Total</b>	<b>4 400 000</b>	<b>137 000</b>	<b>277 000</b>	<b>420 000</b>

### 2.1.2.2 Applications

Le tableau 5 recense la consommation en (tonnes/an) et la répartition en Europe (2008) des biolubrifiants en fonction des différentes applications, comparé à la consommation globale des lubrifiants.

Le marché des biolubrifiants se répartit principalement sur les secteurs suivants : les fluides hydrauliques, les huiles pour chaînes de tronçonneuse, les agents de démoulage et de décoffrage, les autres usages que sont l'aviation et les compresseurs représentés par les esters synthétiques, l'industrie textile. Les biolubrifiants sont également dans les domaines des huiles pour le travail des métaux, des huiles pour moteur deux temps [9].

La majorité des fournisseurs du marché sont des indépendants (80%), bien que la plupart des grandes sociétés pétrochimiques soient capables d'en fournir à l'exemple de Total, Shell, Motul, Exxon Mobil.

Quelques exemples de fournisseurs [8, 10] en France et en Europe (Tableau 6) :

- Entreprises qui produisent des biolubrifiants, des bio-additifs ou qui coordonnent les activités de Recherche et Développement,
- Universités, laboratoires gouvernementaux, Instituts de recherche et ONG qui participent au développement des biolubrifiants.



Tableau 6 : Quelques de fournisseurs de biolubrifiants en Europe [8,10]

Entreprises	Huiles de chaîne de tronçonneuse	Huiles hydrauliques	Universités, Instituts de Recherche et ONG
<p>Condat (France)                      Igol (France)                      Fuchs (France, Allemagne)                      Hafa (France)                      Husqvarna (France)                      Kajo (France)                      MinervaOil (France)                      Motul (France)                      Panolin (France)                      Texaco (France)                        Stihl (France)                        Unil Opal (France)                      York (France)                      Total (France)</p>	<p>BioNat lub                      Spéciale chaîne Bio, Spéciale chaîne forest                      Plantotac                      Biochaîne                      Végoil                      KajoBio2000                      Biochaîne                      Motul chainBar 60                        Bio +                        Huile pour chaîne de tronçonneuse                      Biodégradable                      York 750 Bio                        FinaBiochainac, Total chainbio</p>	<p>Hydrolub Bio 46                      Biolube HETG 346, SyntheBio HS46                      Biohydro                      PlantoHyd, Plantosyn32-68 éco                        KajoBioHETG 346, syntheBio HS46                        Motul ST99 Bio, Safco, Rubric Bio                      Panolin HPL synth                        Biostarhydraulic, hydra 46, synstar                      hydraulic HT                        Hydro Bio 46                      York bio 46                      Total BiohydranRS, Elf hydref Bio,                      Total hydrobio 46</p>	<p>ITERTG (France),                      AGRICE (France),                      ONF (France),                      Université de Toulouse,                      Université de Lorraine,                      FNR German agency of                      renewable resources),                      Stanzone Sperimentale olie                      Grassi (Italie),                      Tekniker (Espagne),                      John Innes Centre (Royaume                      Uni)</p>
<p>Novance (France)                      Carl Bechem GmbH (Allemagne)                      Tessol GmbH (Allemagne)                      Rheine Chemie GmbH (Allemagne)                      Klüber lubrication (Allemagne)                      Zeller (Allemagne)                      Gmelin (Allemagne)                      Adinol (Allemagne)                      Koipesol Semillas S.A (Espagne)                      Binol (Suède)</p>			

### 2.1.2.3 La situation française en huile de coupe

La surface forestière en France est estimée à 16 millions d'ha [11], ce qui représente 29 % du territoire national. Les surfaces forestières sont en accroissement selon un rythme régulier estimé à 0,15 % par an [12]. Parmi ces forêts, 75 % appartiennent à des propriétaires privés. Les 25 % restant se répartissent entre forêt des collectivités (15%) et forêts domaniales (10%). Toutes les forêts publiques sont gérées par l'Office National des Forêts (ONF). La récolte commercialisée de bois en France est estimée à 43,4 millions de m<sup>3</sup> [13] ce qui place la France au 4<sup>ème</sup> rang européen derrière la Suède, l'Allemagne et la Finlande. Il faut y ajouter environ 12 millions de m<sup>3</sup> de bois exploités non commercialisés [13]. La récolte totale s'élève donc à environ 55 millions de m<sup>3</sup>.

Le nombre de bûcherons professionnels est donné dans une fourchette de 15 à 20 000 [14]. Le parc de machines des exploitations forestières spécialisées était estimé en 2002 à 3400 engins répartis en abatteuses, porteurs et Skidders (tableau 7). Ce recensement ne tient pas compte des engins d'origine agricole qui peuvent également être utilisés : engins adaptés (installation d'une tête d'abattage sur une grue) ou utilisés ponctuellement (débardage par tracteur). Les tendances pour 2010 dans le tableau 7 sont à une plus grande mécanisation de l'abattage avec une augmentation du nombre d'abatteuses, et à une diminution du nombre de skidders et de porteurs [14].

Tableau 7 : Parc des machines forestières situation 2002 et 2010

<b>Machines</b>	<b>Nombre d'appareils en 2002</b>	<b>Nombre d'appareils en 2010</b>
Abatteuses	500	650
Porteurs	1350	1212
Skidders	1550	1377
<b>Total</b>	<b>3400</b>	<b>3229</b>

La consommation en huile de chaîne pour un bûcheron par production de bois est de 0,2 litre / m<sup>3</sup> et représente une consommation journalière de 3 litres pour une productivité de 3000 m<sup>3</sup>/an. Sa consommation annuelle est de 660 litres par an. Pour une abatteuse, on évalue sa consommation annuelle de 1100 litres par an pour une production de 17 000 m<sup>3</sup> par an. Ce qui représente moins d'un litre de consommation par production de bois soit une consommation journalière de 5 litres (Tableau 8).

Tableau 8 : Consommation en huile de chaîne [15]

Différents types de coupe	Productivité (m <sup>3</sup> /an)	Consommation/production de bois (L/m <sup>3</sup> )	Consommation journalière (L/jour)	Consommation annuelle (L/an)
<b>Bûcheron</b>	3000	0,2	3	660
<b>Abatteuse</b>	17 000	<0,1	5	1100

En multipliant le nombre d'abatteuses et le nombre des bûcherons par les consommations annuelles, la consommation en huile de chaîne est comprise entre 10,4 et 13,8 millions de litres. On obtient un chiffre similaire en se basant sur la récolte annuelle de bois (55 millions de m<sup>3</sup>) multiplié par les consommations d'huiles par m<sup>3</sup> et par jour (avec 0,2 à 0,3 l/m<sup>3</sup> pour la tronçonneuse et 0,1 l/m<sup>3</sup> par abatteuse), sachant que les abatteuses contribuent pour 20 % de cette récolte, on obtient 9,9 millions de litres par an. Ce chiffre corrobore au chiffre de 10 millions de litres cités [15].

#### ***2.1.2.4 La situation allemande en biolubrifiant***

##### **➤ Niveau d'utilisation des biolubrifiants**

Concernant les huiles de chaîne, il est difficile d'avoir des chiffres précis sur la part des huiles « bio ». Certains (NATOIL, FNR) indiquent que le marché est proche de la saturation (80 – 100 %). Les acteurs forestiers (KWF, STIHL) sont plus prudents et proposent des chiffres de l'ordre de 40 à 50 %, ce qui est conforté par les chiffres de production de KAJO.

Le niveau d'utilisation des fluides hydrauliques « bio », pour le secteur forestier uniquement, est également difficile à estimer puisque l'hydraulique n'est pas spécifique du secteur. Il est plus important que les huiles de chaîne et est estimé à 80 %, notamment en raison du fait de la mise en place d'un programme incitatif par le gouvernement. Si les biolubrifiants sont exigés dans les forêts publiques, il existe pourtant des exceptions pour les anciennes machines qui ne peuvent pas fonctionner avec ce type de fluide hydraulique. Ces machines travaillent avec une dérogation. Cette pratique semble tout de même limitée aux anciens Länder de l'Est et le marché exerce une pression de plus en plus forte en faveur du renouvellement des machines. Tous les professionnels s'accordent à dire que le niveau d'utilisation de l'hydraulique « bio » est en progression constante et va s'imposer de lui-même à toutes les machines. Au vu du parc

de machines forestière en Allemagne (environ 1000 abatteuses), toutes fonctionnent en hydraulique « bio » depuis 2005.

### ➤ **Caractéristiques des produits utilisés**

Les huiles de chaîne de grade 100 sont des formulations couramment utilisées en Allemagne. De manière générale, les opérateurs allemands semblent s'accommoder d'une viscosité faible. Parallèlement, les produits utilisés semblent être d'une qualité similaire à celle que l'on trouve sur le marché français. On notera par exemple les huiles Bio+ de STIHL ou Kajo bio 2000 de KAJO lubrifiants que l'on trouve également sur le marché français. Le surcoût par rapport au minéral est du même ordre de grandeur qu'en France. A titre indicatif, Le prix d'achat moyen retenu par le groupement des entreprises d'exploitation forestière AfL de Niderrachsen pour son estimation d'indemnité de fonctionnement pour la tronçonneuse (*Motorsägenentschädigung*; AfL-Info 04/05 p.19) est de 1,85€/l TTC par lot de 20 litres en 2011.

Tous les professionnels utilisent aujourd'hui des fluides hydrauliques de type HEES saturés. Les autres types (HETG ou esters insaturés) sont déconseillés. L'avantage est que ces huiles permettent des renouvellements plus espacés ou même de simples appoints réguliers. Il est alors conseillé d'avoir soit une machine à filtrer mobile, soit un système de filtrage permanent installé sur le circuit de la machine. Tous les professionnels rencontrés possèdent ce dernier système, installé par le fournisseur d'huile (PANOLIN, système "Kleenoil").

### ➤ **Les facteurs de développement des biolubrifiants en Allemagne**

-Une volonté politique : le gouvernement allemand a lancé pour la période 2000-2004 un vaste programme d'incitation géré par la FNR (équivalent allemand d'AGRICE), basé d'une part sur la consommation sur les produits d'origine renouvelable et d'autre part sur la compensation des coûts de substitution des bénéficiaires. Ce programme concerne essentiellement l'hydraulique (90%), l'huile de chaîne n'étant pas éligible. Le principe du programme repose sur le remboursement des coûts liés à l'adoption des fluides « bio ». Le remboursement des coûts est conditionné par l'adoption de produits inscrits sur la « positif list ». Il s'applique à différents secteurs d'activité, le secteur forestier ne représentant que 13% de l'ensemble du programme.

L'impact de ce programme a été analysé par différents auteurs [16]. On retiendra que le programme aura contribué à développer significativement l'adoption des fluides hydrauliques

« bio ». Les principales réserves émises concernent une tendance à favoriser des prix élevés dans la mesure où il y a moins de négociation sur les prix, des dépenses parfois excessives liées au fait que les opérateurs sont parfois tentés de se faire rembourser de simples opérations de maintenance sous couvert de biolubrifiant.

- Un caractère d'obligation dans les forêts publiques : L'utilisation des huiles « bio » s'avère obligatoire dans les forêts d'Etat, ce qui représente 30% de la surface forestière. Elle est fortement recommandée dans le cas des forêts appartenant à des institutions ou collectivités (universités, églises ...) qui représentent 20% des surfaces forestières. Les 50% restant sont des forêts privées pour lesquelles aucune obligation ou recommandation n'est prévue. L'existence de ce caractère obligatoire ou recommandé dans les deux premiers types de forêts conforte l'estimation de 50 % pour la part des huiles de chaîne « bio ». Cependant, la rigueur de l'application de ce principe et la sévérité des contrôles semblent être variables d'un land à l'autre, ce qui pourrait amener à un niveau d'utilisation plus faible. En forêts publiques et grandes forêts privées, le surcoût est pris en charge par l'exploitant qui reçoit 6,24€/h de fonctionnement et l'employé utilisant sa propre machine 4,33€/h. Pour la petite propriété privée, la prise en charge des coûts est négociée pour chaque contrat selon les exigences du propriétaire et de l'exploitant.

Une liste positive et un éco-label : « L'ange Bleu » a été introduit en 1977 sous forme d'un label environnemental pour garantir à l'utilisateur une qualité écologique tout en assurant une performance technique minimum. Il existe une déclinaison du label pour les huiles de chaîne (spécifications RAL 48) et une autre pour les fluides hydrauliques (spécifications RAL 79). La « positiv list » établie par l'institut technique IFAS vient en complément du label « Ange bleu ». Elle recense tous les produits répondant à ses exigences environnementales et techniques. Elle offre ainsi un cadre de recommandation et nous avons vu que la politique de subvention engagée par la FNR repose sur l'emploi de produits inscrits sur cette liste. Notons que si les huiles hydrauliques y figurent, les huiles de chaîne n'y sont pas inventoriées.

### **2.1.2.5 La situation en Suède en biolubrifiant**

#### **➤ Niveau d'utilisation des biolubrifiants**

Le secteur forestier est le principal utilisateur de biolubrifiants. Le niveau d'utilisation des fluides hydrauliques « bio » pour les travaux forestiers est estimé à 80%. Le niveau d'utilisation des huiles de chaîne « bio » est estimé à 40 %. A titre indicatif, pour l'ensemble des pays nordiques (Suède, Norvège, Finlande, Danemark), l'huile de chaîne « bio » représente chez STATOIL, 17% des ventes d'huile de chaîne. Il existe des différences notables entre les pays nordiques, la Suède et la Finlande étant les plus avancées dans ce domaine.

#### **➤ Caractéristiques des produits utilisés**

Les huiles de chaîne utilisées en Suède sont équivalentes à celles proposées en France. Ce sont des produits de faible viscosité (Statoil, viscosité à 40°C de 68 cSt) justifiée par des températures de travail éventuellement très basses et nécessitant que l'huile conserve une certaine fluidité. L'huile Statoil présente une filance très faible. Les fabricants proposent des huiles à base de colza mais aussi à base de résine de pin.

Le prix des huiles de chaîne est de l'ordre de 1,95 euros/l (Statoil : 14 SKR/l, soit 1,56 euros/l source SCA). Dans le domaine hydraulique, les esters coutent environ de 3 à 3,5 euros/l (Nestea : 32 SKR/l, soit 3,6 euros/l, source SCA).

#### **➤ Les facteurs de développement des biolubrifiants en Suède**

- Une conscience environnementale forte : l'utilisation des biolubrifiants en forêt date de la fin des années 1980 à l'initiative du gouvernement suédois. Une campagne de communication a été lancée pour souligner l'impact négatif de l'exploitation forestière sur l'environnement et le gouvernement suédois a alors soutenu des projets de recherche et développement orientés vers la création de nouveaux produits. Les biolubrifiants ont été adoptés très largement par les entreprises forestières dès le début des années 1990 [18].

- L'organisation de la filière bois : 50 % du volume exploité en Suède provient de quelques grosses sociétés forestières, également propriétaires des forêts (notamment Stora Enso, SCA, SveaSkog, Holmen ou Körsnas). L'adoption des biolubrifiants dans le cahier des charges de l'une de ces entreprises permet immédiatement de toucher une part significative du marché.

Ces sociétés laissent maintenant une place importante à la sous-traitance pour la réalisation des travaux forestiers mais elles imposent à leurs sous-traitants par le biais d'un cahier des charges le respect de certains points d'ordre environnemental et notamment l'utilisation de biolubrifiants.

- Pas de label mais une liste de produits agréés : En 1997 a été créée la « SP list ». Celle-ci comporte la liste des fluides hydrauliques répondant aux critères techniques du standard suédois SS 15 54 34 auxquels sont ajoutés des critères d'ordre environnemental vérifiés par l'institut technique SP. Tous les cahiers des charges préconisant l'utilisation de biolubrifiants y font référence. Notons qu'une telle liste n'existe pas pour les huiles de chaîne.

- ISO 14001 et la certification de la gestion durable des forêts : la majorité des entreprises d'exploitation forestières est certifiée ISO 14001. La certification de la gestion durable (plus de 50% des surfaces, essentiellement FSC (Forest stewardship Council) s'est également largement imposée. Les cahiers des charges comprenant des clauses liées à l'environnement qui préexistaient, ont été intégrés dans les référentiels ISO ou FSC. ISO et FSC n'ont pas été des moteurs de l'utilisation des biolubrifiants mais ont permis de conforter leur utilisation par le biais d'engagements signés et de contrôles de terrain.

- Un taux de mécanisation élevé : L'abattage est presque exclusivement mécanisé (abatteuses), ce qui est facilité par la prépondérance des forêts de conifères qui se prêtent bien à l'intervention d'engins. Il existe donc peu de bûcherons, ce qui facilite la mise en œuvre de tels produits (pas de contact direct avec le produit et pas d'achat direct donc moins d'a priori ou de réticences).

#### ***2.1.2.6 La situation en Finlande en biolubrifiants***

Jusqu'en 2000, la Finlande était à un niveau d'utilisation des biolubrifiants similaire à celui de la Suède. En 2001, cependant, la tendance s'est inversée brutalement, le niveau d'utilisation de l'hydraulique « bio » passant de 70 % à 30 %. Ce retour en arrière est lié à une polémique lancée semble-t-il par des exploitants forestiers dénonçant des problèmes techniques sur les engins, le surcoût des huiles et des problèmes d'allergie. Si les arguments avancés (hormis le surcoût des huiles) ont pu être démentis, cette opération a induit une crise de confiance chez les utilisateurs et une relâche générale de la demande des grands groupes forestiers, ces

derniers n'exigeant plus l'utilisation des biolubrifiants dans leur cahier des charges mais se contentant de les recommander.

## **En conclusion**

- En Allemagne, comme en Suède, les fluides hydrauliques « bio » sont les plus utilisés. Les huiles de chaîne « bio » sont utilisées dans une bien moindre mesure.

Les produits utilisés (hydraulique ou huile de chaîne) sont de même nature que ceux disponibles en France. Les caractéristiques techniques sont comparables et le surcoût par rapport aux produits minéraux est identique.

- Le facteur de développement est différent dans ces deux pays. L'Allemagne se caractérise par un cadre stricte : existence d'un éco-label et d'une liste positive, caractère d'obligation dans les forêts publiques et des collectivités, doublé d'aides du gouvernement pour l'hydraulique. La Suède se caractérise par une structuration forestière forte (grosses entreprises intégrées) et une intégration de longue date de la problématique environnementale.

En France, on a misé sur l'effet d'entraînement de quelques grosses sociétés d'exploitation forestière. L'ONF joue un rôle moteur, ce qui conduit vers une situation « à l'Allemande » avec une utilisation des biolubrifiants en forêt domaniale et des collectivités, et une utilisation plus sporadique et anecdotique en forêt privée.

Les biolubrifiants utilisés en Suède sont similaires à ceux utilisés en France. L'adoption de ces produits ne pose a priori aucune difficulté technique particulière. Malgré l'avance de ce pays, les prix restent semblables à ceux pratiqués en France. Les normes ISO14001, PEFC ou FSC interviennent non comme moteur mais comme soutien et la formalisation d'une démarche préexistante.



### 2.1.3 Les Ecolabels

La biodégradabilité, l'écotoxicité et la bioaccumulation sont en mesure de caractériser la compatibilité environnementale d'un lubrifiant.

#### 2.1.3.1 La biodégradabilité

La biodégradabilité est la faculté que présente une substance à se dégrader par décomposition biologique sous l'action de micro-organismes. En Europe, les deux méthodes les plus utilisées pour mesurer la biodégradabilité d'une huile sont la méthode issue du Conseil Européen de Coordination (CEC) qui permet de mesurer la biodégradabilité primaire, et la méthode OCDE (Organisation de Coopération et de Développement Economique) qui mesure la biodégradabilité ultime. La biodégradabilité primaire est la mesure la plus pratiquée, car moins coûteuse à mettre en œuvre. Cependant, la méthode CEC ne prend en compte ni les fractions hydrosolubles du lubrifiant, ni le niveau de biodégradabilité des métabolites (substances résultant du processus de dégradation). Cependant, la corrélation entre les résultats de ces deux méthodes est bonne, la méthode OCDE livrant des résultats légèrement inférieurs [19-20-21]. La biodégradabilité dépend notamment des molécules à dégrader, des conditions ambiantes (température, oxygène dissous, composition de l'eau, etc..) et des microorganismes.

Différents méthodes permettent d'évaluer la biodégradabilité :

- OCDE (Organisation de Coopération et de Développement Economique),
- CEC (Conseil Européen de Coordination),
- ISO (Organisation Internationale de Normalisation),
- Des normes nationales telles AFNOR (Association Française de Normalisation) et sa marque NF.

La biodégradation primaire, déterminée selon les protocoles normalisés issus du Conseil Européen de Coordination (CEC), permet d'évaluer la disparition d'une substance qui subit une modification de sa structure. Ce test est réalisé en 21 jours en présence de boues activées à 25°C dans l'obscurité [21].

La biodégradation ultime ou totale, mesurée selon les normes de l'Organisation de coopération et de Développement Economique (OCDE), détermine le stade auquel la ou les molécules(s) sont totalement transformées soit en CO<sub>2</sub> (conditions aérobies), soit en CH<sub>4</sub> en condition anaérobie, soit en constituant de la biomasse, soit en éléments minéraux à l'exemple de la minéralisation de l'azote organique en nitrate, en ammonium. Elle est réalisée en 28 jours en présence de boues activées ou du sol, à la température ambiante, et mesure de la production de CO<sub>2</sub> piégé dans une solution de Ba(OH)<sub>2</sub> [21].

La bioaccumulation est liée aux additifs employés et difficilement biodégradables.

Le tableau 9 présente les conditions utilisées pour les différents tests selon l'organisation de Coopération et de Développement Economique (OCDE). Ces tests se retrouvent dans les réglementations, les classifications ou les éco-labels. L'éco-label européen NF Environnement se base sur les méthodes de l'OCDE pour la détermination de la biodégradabilité d'un produit. Il exige deux essais sur la biodégradabilité immédiate (essai OCDE 301 A à F) et la biodégradabilité intrinsèque (OCDE 302).

La biodégradabilité immédiate (essai OCDE 301 A à F) est considérée positive si le seuil de biodégradabilité atteint 60 % (OCDE B à D, F) ou 70% (OCDE A, E) [21].

La biodégradabilité intrinsèque (OCDE 302) est considérée positive si le seuil de biodégradabilité est supérieur à 65%. Elle permet une exposition prolongée du composé étudié aux micro-organismes.

Tableau 9 : Les conditions des différents tests de biodégradabilité [1]

	301A ISO 7827	301B ISO 9439	301C ISO	(pas ISO)	301D ISO 10707	301E ISO 7827	301F ISO 7827	CEC L 33-A-93 (2)*	302A ISO 9887	302B ISO 9888	302C (pas d'ISO)	NF X 31-222
Méthode analytique	Diminution COD	Production CO <sub>2</sub>	Consommation O <sub>2</sub>		O <sub>2</sub> dissous	Diminution COD	Consommation O <sub>2</sub>	Dosage HC par IR	Diminution COD	Diminution COD DCO	Consommation O	Production CO <sub>2</sub>
Durée d'essai (jour)	28	28	14		28	28	28	21	Plusieurs mois	28	14-28	28
Concentration (mg/l)	40 (C)	10-20 (C)	100 (S)		02-8 (S)	5-40 (S)	100 (S)	30 (S)	20 (C)	50-400 (C)	30 (S)	200-300 (C)
Substance de référence	Benzoate de Na Aniline Acétate Na	Benzoate de Na Aniline Acétate Na	Benzoate de Na Aniline Acétate Na		Benzoate de Na Aniline Acétate Na	Benzoate de Na Aniline Acétate Na	Benzoate de Na Aniline Acétate Na	DITA	Sulfonate 4 Ac. Benzène Aniline	-	Benzoate de Na Aniline Acétate Na	Glucose
Contrôle (jour)	0/317/14/28	Tous les 3 jours	En continu		0/5/15/28	0/7/1421/27/28	En continu	0/7/21	Tous les jours	3h intervalles réguliers	En continu	Intervalles réguliers
Biodégradabilité	≥ 70%	≥ 60%	≥ 60%		≥ 60%	≥ 70%	≥ 60%	≥ 70%	≥ 70%	≥ 70%	≥ 65%	≥ 60%
Inoculum	<i>Pseudomonas fluorescens</i>	Boues activées	Boues de +sieurs stat. (min10)		mél. Ou seul suspension . Aqu. terre	mél. Ou seul Suspension aqu.t. eau surf	boues activée	Boues activées filtrées	Boues activées	boues activées	Boues de +sieurs stat. (min10)	Biomasse du sol
T° essai (°C)	22	Ambiante	25		20	20-25	Ambiante constante	20-25	-	20-25	25	20-24
Agitation	Oui	Oui/non	Oui		Non	Oui	Oui	Oui	Aération	Oui	Oui	Non
Exposition	Obscurité	Obscurité	Obscurité		Obscurité	Obscurité	-	Obscurité	-	Obscurité	Obscurité	Obscurité

### *2.1.3.2 L'écotoxicité*

Les lubrifiants dérivant de la pétrochimie présentent des risques pour les écosystèmes, la qualité de l'eau potable, la qualité des aliments et la santé des personnes travaillant régulièrement en présence de ces produits. Cela est dû à la présence d'hydrocarbures ramifiées et/ou cycliques, les dérivées aromatiques difficilement attaquables par les microorganismes et souvent toxiques, lorsqu'ils sont accompagnés de métaux lourds, de dérivés chlorés ou nitrés.

Le déversement d'hydrocarbures est une grave menace pour les eaux douces et pour l'environnement marin. Un grand nombre d'organismes vivants, liés par une chaîne alimentaire complexe sont endommagés. Beaucoup d'animaux et de plantes peuvent être détruits ou atteints après le contact avec le déversement d'hydrocarbures, d'autres effets sont pernicieux et persistent souvent longtemps. Les modifications, moins visibles, de la tension superficielle de l'eau et la formation de films en surface limitant les échanges avec l'atmosphère sont aussi dommageables.

Lorsqu'un réseau d'assainissement pourvu d'une station d'épuration reçoit un rejet d'hydrocarbures, celui-ci non seulement ne sera pas épuré par la station, mais l'huile minérale ou le mazout risque de perturber le fonctionnement des processus biologiques de la station. A moyen terme, celle-ci verra sa performance diminuée et la conséquence en sera une pollution organique supplémentaire. En l'absence d'accident, les rejets de produits chimiques et d'hydrocarbures contribuent à la pollution diffuse des eaux lorsqu'ils se produisent à bas bruit.

L'évaluation toxicologique d'une substance se réalise en testant le comportement d'espèces standards en présence d'une concentration donnée de substance. Les espèces généralement utilisées pour évaluer les lubrifiants sont les bactéries, les poissons, les algues et les daphnies [18-21]. Dans la proposition du label européen, des essais sur plantes sont préconisés. Les analyses les plus couramment effectuées respectent les normes OCDE et ISO.

Comme pour la biodégradabilité, ces méthodes d'évaluation des risques écotoxicologiques sont employées par les réglementations ou encore les éco-labels. L'éco-label européen utilise les essais OCDE 201, 202, et 203 sur des produits formulés et les tests OCDE 201, 202 sur les bases lubrifiantes.

Ces tests mesurent la dose létale pour les poissons, (test OCDE 203), ainsi que la concentration qui immobilise les phanies (test OCDE 202), ou inhibe la croissance des algues de 50 % des organismes mis en expérimentation (test OCDE 201) [21].

Le tableau 10 présente différents tests qui évaluent la toxicité des produits dans le milieu aquatique, dans le sol, sur les bactéries ou les animaux.

Tableau 10: Normes des différents tests de toxicité [21]

<b>Tests d'écotoxicité</b>			
<b>Normes associées</b>	<b>OCDE</b>	<b>ISO</b>	<b>NF</b>
<b>Toxicité aquatique</b>			
Algues: <i>Selenastrum capricornutum</i>	201	8692	T90-304
Poissons: <i>Brachyodario rerio</i>	202	7346-1	T90-301-1
Daphnies: <i>Daphnia magna</i> ou <i>pulex</i>	203	6341	202T90-301
<b>Toxicité dans le sol</b>			
Toxicité aiguë sur vers de terre	207	11268-1	X31-251
<i>Oplant lactuta sativa</i>	208	11269-2	X31-201
<b>Toxicité sur les bactéries</b>			
<i>Pseudomonas putida</i>		10712	T90-342
<b>Toxicité</b>			
Toxicité sur les rats	401		
Toxicité de la peau	402		
Sensibilité de la peau	403		
Irritation des yeux	404		

La classification allemande WGK (Wassergefährdungsklasse) évalue les risques sur l'environnement en déterminant la dangerosité des substances pour l'eau. Les points sont attribués en fonction des phases de risque du produit et des tests effectués sur ce produit. La somme des points détermine si le produit est non dangereux pour l'eau (note 0). De classes WGK1 de 1 à 4 points, la classe WGK2 de 5 à 8 points, et la classe WGK3 plus de 8 points.

## 2.2 Mode d'obtention et domaines d'utilisation

En fonction de son degré de transformation chaque famille de bases lubrifiantes peut être :

- ✓ une base lubrifiante brute d'huile minérale ou végétale, sans aucune modification chimique,

- ✓ ou bien une base lubrifiante modifiée, obtenue par la modification chimique de la base brute.

Il existe différentes classifications avec des degrés de technicité assez divers pour la synthèse des bases lubrifiantes :

- Selon leurs applications : lubrifiants à usages industriels ou lubrifiants pour automobiles.
- Selon l'état d'agrégation : lubrifiants liquides, lubrifiants solides, lubrifiants pâteux.
- Selon la fonctionnalité de la structure : lubrifiants d'origine minérale, lubrifiants d'origine végétale, lubrifiants synthétiques.

Selon leur origine, les principales bases lubrifiantes peuvent être classées en deux grandes familles :

- ✓ bases lubrifiantes d'origine fossile
- ✓ bases lubrifiantes d'origine renouvelable.

### **2.2.1 Les huiles minérales**

Les huiles minérales représentent 90 % des bases lubrifiantes et sont essentiellement des composés hautement raffinés. Ils sont produits par des grands industriels tels que Shell, Total, et les huiles minérales sont des mélanges d'une multitude de composants, tous n'étant pas bénéfiques à la lubrification [22-23]. Les composés majoritaires sont des hydrocarbures (alcane linéaires, ramifiés ou alicycliques, alcènes, ou encore des composés aromatiques), mais on trouve aussi de nombreux composés oxygénés, azotés et soufrés [24- 25]

Deux types d'huiles minérales sont principalement produits suivant la composition du pétrole brut :

- Les huiles paraffiniques : majoritairement composées d'alcane avec un nombre de carbones entre C15 et C45, elles sont caractérisées par un bon indice de viscosité et une bonne stabilité à l'oxydation. Elles représentent 18 % à 65 % de la fraction légère du pétrole brut [25]. Elles sont disponibles dans une large gamme de viscosité et sont les plus produites au monde.
- Les huiles naphthéniques (figure 2) :

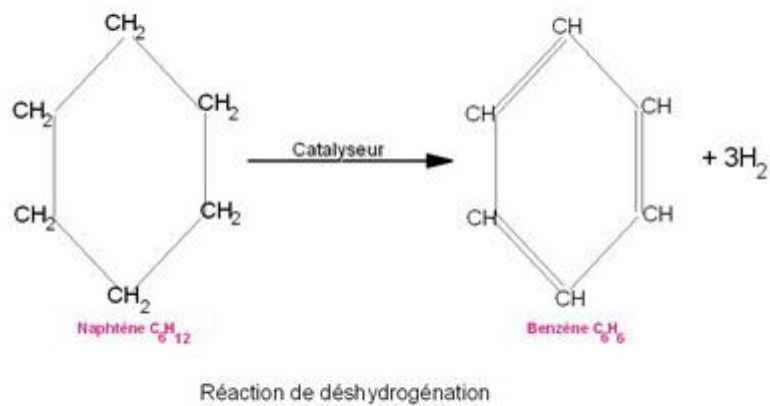


Figure 2 : Réaction de déshydrogénation

Elles représentent près de 90% de la fraction légère du pétrole après cracking [25]. En proportion significative d'hydrocarbures aromatiques et de cycloparaffines, elles possèdent un bas indice de viscosité entre 50 et 60 et de bonnes caractéristiques à basse température.

### 2.2.2 Les huiles minérales modifiées

On trouve également dans le domaine de la lubrification, des dérivés du pétrole ou des corps gras. Ces nouvelles formes de bases lubrifiantes se sont développées grâce à l'évolution rapide des techniques aéronautiques et militaires pour lesquels les spécifications sont assez strictes. On les retrouve également dans les secteurs tels que les moteurs diesels marins de transmission ou industriel, l'automobile [24]. Ils ne représentent qu'une faible proportion du marché total des lubrifiants, mais en croissance continue [26].

On distingue trois types de bases lubrifiantes synthétiques, à savoir les polyalphaoléfinés, les polyalkylènes glycol et les esters [27-28].

## Les hydrocarbures synthétiques

Les polyalphaoléfinés ou PAO sont des dérivés synthétiques du pétrole [29], en général des oligomères hydrogénés d'une  $\alpha$ -oléfine, le 1-décène. Ils présentent une gamme de viscosité cinématique de 2 à 100 mm<sup>2</sup>/s à 100°C. On leur ajoute généralement les esters synthétiques de type esters de néopentylpolyols pour palier certaines insuffisantes de propriétés pour répondre aux spécifications de certaines applications. On les retrouve dans les secteurs de l'automobile et industriel et sont 4 voir 5 fois plus chères que les huiles minérales.

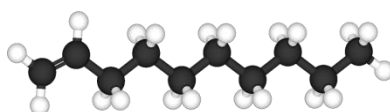


Figure 3: structure chimique 1-décène

Les polybutènes : Seuls 25 à 30 % sont utilisés comme huiles ou lubrifiants. Ils sont majoritairement obtenus par isomérisation de l'isobutène (Figure 4). Ils sont limités par leur indice de viscosité, point éclair, point d'écoulement et volatilité.

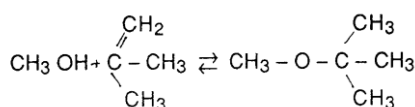


Figure 4: isomérisation des oléfines

Les composés aromatiques alkylés : Leurs propriétés sont inférieures aux PAO. Ils conviennent bien pour une utilisation dans les conditions extrêmes de température (climat arctique) grâce aux bonnes propriétés à basse température [24]. Ils ont été synthétisés pour élargir la gamme de viscosité [29]. Cependant leur prix sur le marché reste encore très élevés et ne sont pas des produits écologiques respectueux de l'environnement et de la santé des utilisateurs.



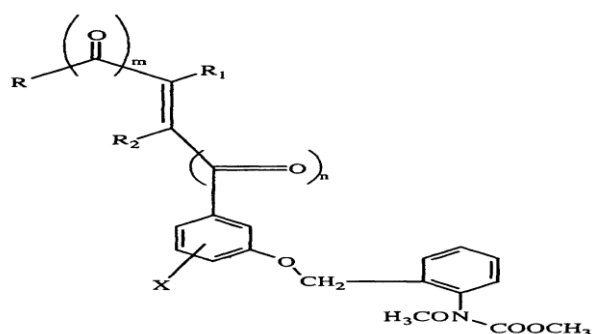


Figure 5: Composé aromatique portant un groupe benzyloxy

Les hydrocarbures halogénés

Les hydrocarbures chlorés sont des huiles isolantes ou des fluides hydrauliques. Ils sont très stables et non combustibles. En raison des contraintes environnementales actuelles, ces huiles ne sont plus ou rarement utilisés comme fluides hydrauliques.

Les chlorofluorocarbures sont utilisés en tant que base lubrifiante pour les fluides hydrauliques inflammables [31]. On les retrouve dans les halogènes, dans les pompes à acides minéraux, dans les compresseurs d'oxygène, dans les moulins, dans les mélangeurs à oxydants forts et dans les pompes de turbine pour moteur de fusée. Ils sont issus d'une oligomérisation du chlorotrifluoroéthylène et présentent une stabilité chimique intéressante.

Les esters synthétiques :

Les esters synthétiques ont une longue expérience en tant que base lubrifiante modifiée [32-33]. Ils sont subdivisés en cinq catégories.

Les monoesters sont fabriqués par la réaction entre un acide et un alcool. Les monoesters sont caractérisés par un bon pouvoir lubrifiant, une faible viscosité et une fluidité à basse température. On y trouve sur le marché des oléates de méthyle, 2-éthylhexyle ou isobutyle. Le tableau 11 présente les propriétés physiques de quelques monoesters.

Tableau 11: Propriétés physiques de différents types de monoesters [34,35].

Types de monoesters	Viscosité (mm <sup>2</sup> /s) 40°	Viscosité (mm <sup>2</sup> /s) 100°C	Indice de viscosité	Point d'écoulement (°C)	Point éclair (°C)
Oléate de méthyle	4,4	1,7	-	-12	-
Oléate d'isobutyle	6	2,2	219	-50	-
Oléate de 2-éthylhexyle	8	2,8	238	-35	-
Oléate d'isooctyle	9,1	2,9	192	-	-
Oléate de décyle	10,2	3,4	246	-3	-
Stéarate de butyle	6,7	2,4	203	22,7 (point de fusion)	193
Palmitate de 2-éthylhexyle	8,1	2,7	188	0	204
Ester de suif de 2-éthylhexyle	10,6	3,1	166	7 (point trouble)	-
Isostéarate d'isostéaryle	157,2	3,8	-	-17,5	215

Les esters d'acides carboxyliques ou encore appelés diesters [36-37] sont les produits de la réaction entre un monoalcool et un diacide de type adipique (C6), acide azélaïque (C9), acide sébacique (C10), acide dodécanedioïque (C12), acide le plus recherché dans le domaine de la lubrification. Ils présentent des indices de viscosité élevés, entre 130 et 190 [34]. Plus l'indice de viscosité est élevé, plus l'huile ou le lubrifiant formulé est stable à haute température. Par leur structuration en chaînes ramifiées, les diesters ont un point d'écoulement bas, un haut point éclair, une faible volatilité et possèdent une excellente résistance à l'oxydation. Ils sont généralement considérés comme des solvants par la combinaison entre leurs faibles poids moléculaires et leur importante polarité [34]. Sur le plan écologique, certains diesters sont utilisés en agro-alimentaire du fait de leur biodégradabilité élevée et leur écotoxicité réduite. Par contre, les diesters présentent une faible stabilité chimique et à l'hydrolyse comparé aux autres bases synthétiques. Sur le plan économique, leur prix est variable. Les sébaçates, qui sont les bases les plus prisées, sont plus chères que les adipates et les azélates. Quelques familles de diesters sont présentées dans le tableau 12.

Tableau 12: Familles de diesters [38].

Type d'acide	Nombre de carbones	Famille de diesters	Alcools disponibles
Adipique	6	Adipates	n-octanol
Phthalique	8	Phthalates	Isodécanol
Azaléique	9	Azélates	Isooctanol
Sébacique	10	Sébacates	2-éthylhexanol
Dodécanedioïque	12	Dodécanedioïque	Isononanol
Dimère	36	Dimérates	Tridécanol

Les esters aromatiques sont des bases lubrifiantes synthétiques issues de la réaction entre des monoalcools et des acides polycarboxyliques. Ils sont utilisés pour des applications à haute température.

- les phthalates font partis des esters présentant des coûts les plus attractifs. Ils sont souvent utilisés dans les compresseurs en remplacement des huiles minérales. Ces esters ont d'excellents points d'écoulement, en revanche, ils présentent des faibles indices de viscosité.

- les trimélliates sont souvent utilisés pour leurs performances de stabilité thermique. Ce sont des molécules peu biodégradables. Elles présentent des hauts poids moléculaires, des points éclair importants ainsi qu'une faible volatilité.

Le tableau 13 rassemble les différentes propriétés des esters carboxyliques utilisés comme bases lubrifiantes.

Tableau 13 : les propriétés des esters carboxyliques

Caractéristiques	Diesters	Esters de polyols	Phtalates	Triméllitates
Viscosité à 40°C (cSt)	6 à 46	14 à 35	29 à 94	47 à 366
Viscosité à 100°C (cSt)	2 à 8	3 à 6	4 à 9	7 à 22
Indice de viscosité	90 à 170	120 à 130	40 à 90	60 à 120
Point d'écoulement (°C)	-70 à -40	-60 à -9	-50 à -30	-55 à -25
Point d'éclair (°C)	200 à 260	250 à 310	200 à 270	270 à 300
Stabilité thermique	Bonne	Excellent	Très bonne	Très bonne
% Biodégradabilité	75 à 100	90 à 100	46 à 88	0 à 69
Prix (PAO=1)	0,9 à 2	2 à 2,5	0,5 à 1	1,5 à 2

Les esters de polyols ou de néopentylpolyols :

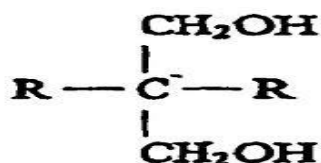


Figure 6: Néopentylpolyol

Ces composés sont formés à partir de la réaction entre un acide monofonctionnel et un alcool multifonctionnel de type néopentylglycol, triméthylolpropane, pentaérythritol (Figure 6). Ils possèdent d'excellentes propriétés physico-chimiques en lubrification telles que : la viscosité, le point éclair, le point d'écoulement, la volatilité...etc.

Les polyalkylènes glycols :

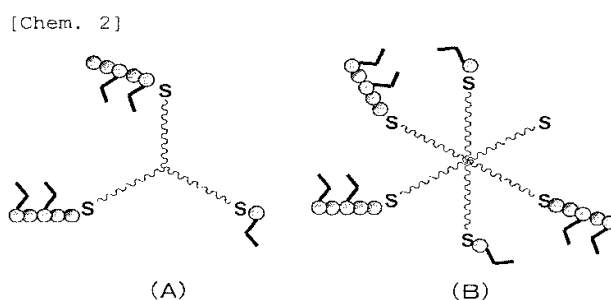


Figure 7: Polyalkylène glycol

Les polyalkylènes glycols ou éthers de polyglycol possèdent une large gamme de viscosité. Ces composés possèdent un bon pouvoir lubrifiant [24-27]. Ils sont obtenus par polymérisation des époxydes en présence d'un alcool comme initiateur en milieu basique (Figure 7). Selon la teneur relative en oxyde d'éthylène et oxyde de propylène, ils peuvent être solubles ou insolubles. Les polyalkylènes glycols solubles rentrent dans la formulation des huiles de coupes, des fluides hydrauliques résistants au feu. Les polyalkylènes glycols insolubles, sont utilisés comme huiles pour les engrenages, les huiles pour compresseurs à gaz, les huiles pour moteurs et comme liquides de frein [39].

### **2.2.3 Les bases lubrifiantes d'origine végétale**

Devant la nécessité d'avoir des produits respectueux de l'environnement, l'usage aux huiles végétales et leurs dérivés comme bases lubrifiantes redevient d'actualité. Ils forment la nouvelle génération de bases lubrifiantes biodégradables respectueuses de l'environnement. Les bases lubrifiantes d'origine renouvelable sont présentes sur le marché français depuis 1990. Depuis plus de 20 ans ces produits sont utilisés par les pays comme l'Allemagne, le Pays-Bas, très tôt sensibilisés, sur le développement durable. Elles sont appelées biolubrifiants.

Les huiles composées de 99 % de triacylglycérols, d'esters de glycérol et d'acides gras sont, par leur structure, biodégradables. Les biolubrifiants issus de ces bases (colza, tournesol, soja..) présentent par leurs structures chimiques, des propriétés naturelles intéressantes d'indice de viscosité, d'anti-usure, d'extrême pression et de biodégradabilité (Tableau 14). Ces bases lubrifiantes présentent l'avantage de posséder des enchaînements pairs de carbone, non ramifiés et non cycliques et d'avoir un groupe fonctionnel ester, qui leur permet une biodégradabilité rapide, une toxicité faible et des propriétés naturelles d'anti-usure et d'extrême pression. Leur polarité permet des applications où la charge est élevée et la vitesse de glissement faible. Ces propriétés leur permettent de travailler avec de faible viscosité sur une large gamme de température, réduisant ainsi la consommation d'énergie.

Cet avantage très important pourra compenser la question de coûts souvent évoquée par les utilisateurs, estimé à 2 à 5 fois plus élevé que celui défini sur base minérale [40].

Ces bases lubrifiantes présentent une instabilité à l'oxydation. En effet la présence de doubles liaisons éthyléniques sur la chaîne hydrocarbonée des acides gras et l'hydrogène en  $\beta$  de la fonction ester conduit à cette instabilité oxydative, thermique et à l'hydrolyse [41]. Ces réactions conduisent à la formation de composés polaires responsables des phénomènes de rancissement.

On retrouve ces bases lubrifiantes en tant qu'huiles de fluides hydrauliques [42-43-44], non transformées auxquelles on ajoute une quantité d'additifs et d'antioxydants [45]. Elles conviennent pour des applications nécessitant une lubrification en huiles perdues telles les huiles pour chaîne de tronçonneuse, les moteurs deux temps, où les températures de fonctionnement peuvent varier entre 70 à 80°C [29-44-46], ainsi que certaines applications comme les huiles pour métaux [47].

Toutefois ces bases lubrifiantes sont sensibles à l'oxydation et se dégradent à la température. Pour pallier ces insuffisances, on utilise de nouvelles variétés d'huiles végétales comme le colza oléique, qui présente d'excellentes caractéristiques (indice de viscosité élevé) permettant d'être utilisé comme base lubrifiante pour fluides hydrauliques et moteurs deux temps [48]. Le tournesol oléique, riche en acide oléique, permet d'améliorer la stabilité thermique et la résistance à l'oxydation des produits finis [49-50]. De nouvelles variétés telles que l'huile de Crambe Abyssinica peut être utilisée en tant que lubrifiant pour les métaux [8]. En Europe, les huiles de tournesol oléique et de colza érucique sont les plus intéressantes pour l'industrie [51].

Tableau 14: Les propriétés physiques des huiles végétales utilisées en tant que bases biolubrifiantes [43-52-53].

Plante	Viscosité (mm <sup>2</sup> /S)		Indice de viscosité	Point d'écoulement (°C)	Indice d'iode (gI <sub>2</sub> /100g)
	40°C	100°C			
Colza peu érucique	33,9	8	222	-15	108 à 120
Colza érucique	46,7	10,2	214	-12	95 à 105
Tournesol	41,3	8,8	200	-6	120 à 136
Tournesol oléique	41,6	8,8	198	-12	80 à 90
Soja	32,4	7,8	225	-9	125 à 140
Ricin	256,9	19,8	88	-10	81 à 90
Olive	38,5	8,4	202	0	79 à 88
Crambe Abyssinica	51,5	10,5	199	-9	85 à 92

#### 2.2.4 Les bases végétales modifiées

Les principes 1 et 4 de la conférence de Rio sur l'environnement basée sur le développement durable ont conduit bon nombre d'industriels au développement des lubrifiants respectueux de l'environnement. Dans le but de remplacer les bases d'origine fossile, les esters d'acides gras issus de la modification chimique des huiles ont été testés. Ils peuvent être avantageusement comparés aux autres bases modifiées et huiles minérales. Ils sont connus pour leur éco-compatibilité, leur stabilité thermique et hydrolytique, leurs propriétés naturelles d'anti-usure.

Les esters obtenus par réaction entre des alcools en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> et des acides en C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub> sont utilisés dans l'usinage des métaux en tant que bases lubrifiantes [54-55]. Les esters de néopentylpolyols ou polyoesters sont les esters les plus utilisés en lubrification. Ils possèdent de nombreuses propriétés physiques et chimiques : un bon pouvoir lubrifiant, un bas point

d'écoulement, un bon comportement viscosité / température, une stabilité à la thermooxydation élevée et une faible volatilité. Le lubrifiant doit être constamment à l'interface outil-métal, d'où l'importance de ses propriétés physico-chimiques.

Les esters de polyoesters sont utilisés en tant que bases lubrifiantes dans les domaines : moteurs 2 ou 4 temps, lubrifiants pour métaux à chaud et compresseurs [56]. Ils sont également utilisés comme fluides de forage et comme lubrifiants lors du démoulage des pièces [57,58]. Ces bases lubrifiantes présentent également une biodégradabilité rapide et une écotoxicité faible [7].

Le tableau 15 présente les différentes fonctions d'une base biolubrifiante.

Tableau 15: Propriétés physico-chimiques des bases biolubrifiantes [59-60]

<b>Propriétés</b>	<b>Résultats</b>	<b>Avantages</b>
Anti-usure	Réduction de l'usure	Durée de vie du matériel et faible consommation
Eco-compatibilité	Biodégradabilité	Respect de l'environnement des utilisateurs
Onctuosité	Bonne adhérence au support, film persistant	Maintenance réduite, anti-corrosif
Pouvoir dispersant	Propreté du moteur	Maintenance réduite, faible additivité
Solubilité des additifs	Bonne absence de dépôt	Compatible avec les additifs moins toxiques
Stabilité thermique	Propreté du moteur	Augmentation des intervalles de vidange

### 2.3 Formulation des lubrifiants

La formulation des bases lubrifiantes est une étape importante dans la mise au point des lubrifiants qui va conditionner les performances de ces derniers. Elle consiste à incorporer une concentration en additifs bien définie, différente selon le type d'application. Les biolubrifiants utilisés dans le secteur d'huile de coupe sont formulés en présence de 1 à 3% d'additifs dont



les familles sont représentées dans le tableau 16. D'un point de vue économique, la formulation représente un tiers du prix de revient d'un lubrifiant.

Tableau 16: Familles d'additifs utilisées dans le secteur d'huile de coupe [61-62-63].

Additifs	Concentration (%)
Antioxydants	0,1 à 1
Améliorateurs du point d'écoulement	0,05 à 1
Anti-usures et extrême pression	0,2 à 2
Inhibiteurs de corrosion	<1
Anti-mousses	<0,1
Biocides	0,1

Les additifs constituent une famille de produits extrêmement diversifiée destinés soit à renforcer certaines propriétés intrinsèques de bases lubrifiantes comme le point d'écoulement, l'indice de viscosité, la résistance à l'oxydation, les propriétés anti-usure et antifriction, ou le pouvoir de protection antirouille. D'autres propriétés sont aussi recherchées comme la détergence, le pouvoir dispersif, l'alcalinité en vue de neutraliser les composés acides, le pouvoir de protection contre la corrosion des métaux non ferreux, et les propriétés extrême-pression. Dans certains cas, ils peuvent aussi combattre des défauts apportés par d'autres additifs. Ainsi, les additifs anti-mousses évitent la formation de mousses liées à la présence dans le lubrifiant d'additifs tensioactifs comme les détergents, les dispersants, les agents émulsifiants des fluides aqueux ou même les additifs d'onctuosité et les antirouilles. L'action d'un additif dépend de quatre facteurs :

- ✓ **la nature chimique de l'additif**, son degré de pureté et sa concentration dans la base lubrifiante.
- ✓ **les interactions avec les autres additifs** présents dans la formule. Dans certains cas, il peut y avoir antagonisme entre deux additifs. Dans d'autres cas, au contraire, il y a synergie.
- ✓ **la nature chimique de la base lubrifiante** : la pureté, le degré de raffinage, le grade de viscosité, etc. Ainsi, plus une base lubrifiante présente un pouvoir solvant élevé,

moins les additifs qui agissent en surface comme les anti-usures et les extrême-pressions se montrent efficaces. Le pouvoir solvant dépend de la composition de la base lubrifiante (aromatiques, naphénique, paraffinique).

- ✓ **les conditions tribologiques** de fonctionnement du mécanisme à lubrifier conditionnent le régime de lubrification [64] : température et pression de contact, vitesses de glissement et éventuellement, de roulement, rhéologie du film d'huile, type d'ambiance (atmosphère neutre, oxydante, corrosive, humide, poussiéreuse...), présence de vibrations, état de la mécanique (usure, jeu, rugosité et état de surface, accumulation de dépôts sur les surfaces...) et naturellement, nature des matériaux et des surfaces.

Les additifs sont souvent classés selon leurs actions.

### **2.3.1 Les additifs agissant dans la masse du lubrifiant**

- Les antioxydants [65, 66]

Les additifs antioxydants permettent de limiter les effets de l'oxydation de l'huile. Ils provoquent la formation de deux types de produits : des dérivés acides de faibles poids moléculaires très corrosifs et des composés oxygénés de masses molaires comprises entre 500 et 3000 g/mol. Les composés oxygénés favorisent l'augmentation de la viscosité avant de polymériser, de précipiter et de former des dépôts sur les parois. On peut citer les inhibiteurs radicalaires, généralement des composés aromatiques (phénols et amines aromatiques), les destructeurs d'hydroperoxydes, composés sulfurés thioazotés, phosphorés..., et les désactivateurs et passivateurs métalliques. Des bioadditifs sont également utilisés dans ce domaine tel que des dérivés phénoliques (les tertibutylphénols).

- Les additifs de basicité

Leur objectif est de neutraliser les résidus acides de combustion des carburants, principalement sur moteur diesel. Les phénols, les sulphonates et les salicylates sont naturellement basiques et neutralisants. Cependant on peut renforcer ce pouvoir neutralisant en leur adjoignant des sels basiques (carbonates ou hydroxydes) lors de leur fabrication.

Leur degré de basicité est donné par un indice, (Base Number (BN en anglais)), exprimé en milligrammes de potasse par gramme d'huile (mg KOH/g) ayant le même pouvoir de neutralisation vis-à-vis des acides que l'additif considéré.

### 2.3.2 Les additifs agissant physiquement dans la masse du lubrifiant

- Les additifs anti-congélation [67, 68].

Le refroidissement d'un lubrifiant provoque la cristallisation des paraffines (hydrocarbures saturés linéaires ou ramifiés présents dans l'huile) vers -10°C pour les huiles minérales ou des chaînes grasses saturées pour les bases lubrifiantes d'origine naturelle (-10°C pour le tournesol). La diminution de la température entraîne la croissance des cristaux et la formation d'une phase continue qui emprisonne les autres constituants d'huile, gênant alors l'écoulement. Le point d'écoulement est donc caractérisé par la température en dessous de laquelle le lubrifiant ne s'écoule plus. Pour limiter la formation de ces réseaux, les formulateurs introduisent des produits dits « anti-congélants », représentés par des oligomères possédant des chaînes alkyles qui s'adsorbent sur une face du cristal en croissance et perturbent l'organisation du réseau. Les additifs abaisseurs de point d'écoulement, désignés encore additifs anticongélants, en anglais : *Pour Point Depressant (PPD)*, perturbent le processus de cristallisation des paraffines en limitant la croissance des cristaux soit en s'adsorbant sur les chaînes alkyles, soit, plus généralement, en empêchant la formation de réseaux intercrystallins en cocristallisant avec les paraffines, ce qui favorise la croissance d'une multiplicité de petits cristaux en épaisseur plutôt qu'en surface. Ils empêchent donc la formation de réseaux structurés de paraffines.

Les produits les plus utilisés sont de plusieurs types : polyméthacrylate, des copolymères maléate-styrène, des paraffines naphthalènes, des polyesters de type acétate de vinyle-fumarate.

- Les additifs améliorant l'indice de viscosité [69, 70]

Les huiles ont des variations de viscosité dès lors qu'elles subissent des écarts de température. L'indice de viscosité traduit l'importance de la variation de viscosité en fonction de la température.

Les *Viscosity Index Improver (VII)* (produits améliorant l'indice de viscosité), sont des polymères qui, en solution dans la base lubrifiante, l'épaississent à haute température (forte interaction huile-polymère) pour éviter le contact des pièces en mouvement tout en n'ayant qu'une très faible influence sur la viscosité à basse température (faible interaction). Ceci

facilite le démarrage à froid des mécanismes en réduisant en même temps les pertes énergétiques par frottement. À froid, les macromolécules de polymères, peu solubles dans la base lubrifiante, se trouvent sous forme de pelotes. Leur encombrement stérique est faible, ce qui limite les frottements visqueux entre macromolécules. À chaud, en revanche, la solubilité des macromolécules dans la base lubrifiante augmente notablement, les chaînes polymériques se déploient, les macromolécules « gonflent » et l'écoulement visqueux est ainsi gêné par le frottement entre elles, ce qui se traduit par une augmentation sensible de la viscosité.

Les composés les plus courants proviennent des familles chimiques suivantes [69,70] :

- polyméthacrylate (PMA)
- copolymères d'oléfines (OCP en anglais)
- copolymères mixtes PMA-OCP
- dérivés d'isoprène, d'isoprène-styrène hydrogéné
- dérivés de styrène-butadiène hydrogéné.

### **2.3.3 Les additifs agissant aux interfaces liquide-solide**

- Les additifs anti-usures, extrême pression (EP) [71-72-73].

Les additifs anti-usures et extrême pression forment avec les surfaces métalliques un film protecteur autolubrifiant, en général par réaction chimique. Ce sont des composés phosphatés, thiophosphatés, aminophosphatés, du bisulfite de molybdène. Pour les huiles de transmissions automobiles, les lubrifiants industriels et les graisses à capacité de charge améliorée, les additifs anti-usures sont sélectionnés en fonction des contraintes d'utilisation. Leur objectif est de renforcer l'action anti-usure qu'exerce un lubrifiant vis-à-vis des organes qu'il lubrifie. Les additifs EP sont plus réactifs chimiquement vis-à-vis des surfaces métalliques que les additifs anti-usures. Sous l'effet des fortes températures locales dues à un frottement métal-métal sévère, ils sont décomposés et libèrent du soufre et du chlore à l'état natif. Ces éléments réagissent avec les métaux, le fer en particulier, pour donner des films de sulfures et de chlorures métalliques à faible résistance au cisaillement.

- Les additifs inhibiteurs de corrosion de type passivateur [73].

Les inhibiteurs de corrosion empêchent la corrosion par les acides en s'adsorbant sur les surfaces sensibles pour former un film protecteur.

En général, les additifs destinés à lutter contre la corrosion sont désignés «*additifs antirouille*» lorsqu'ils combattent la corrosion humide des métaux ferreux et «*additifs anticorrosifs*» ou inhibiteurs de corrosion, lorsqu'ils sont destinés à combattre la corrosion acide ou la corrosion par le soufre des métaux non ferreux et notamment des alliages cuivreux.

Ces additifs agissent en formant un film protecteur sur les surfaces par la formation de complexes métalliques de coordination, c'est l'effet « passivateur ». Les dérivés du benzotriazole (ou tolyltriazoles), du mercaptobenzimidazole, les alkyldithiophosphates et du mercaptobenzothiazole sont aptes à passiver les métaux cuivreux. Des alkylsuccinhydrazides sont aussi des additifs anticorrosions pour les huiles de graissage.

#### **2.3.4 Les additifs agissant physiquement aux interfaces liquide-solide**

➤ Les additifs détergents organométalliques

Les additifs détergents évitent la formation de vernis ou de dépôts sur les parties les plus chaudes du moteur : paliers de turbine de turbocompresseurs, pistons, segments, en empêchant les dépôts d'adhérer aux surfaces.

Ces composés sont des sels métalliques de magnésium ou de calcium appartenant aux principales familles suivantes: alkylaryl-sulfonate, alkylphénate, alkylsalicylate.

➤ Les additifs dispersants

En général, ce sont des composés polaires de la famille des alkénylsuccinimides, des esters succiniques ou de leurs dérivés et des bases de Mannich. Constituées d'une partie lipophile et d'une partie polaire ; cette dernière étant souvent un groupement azoté, qui présente une affinité particulière pour les matières en suspension. Ils sont utilisés dans les moteurs à essence et diesel, dans les formulations des huiles de transmission de tracteurs, des fluides de transmission automatique pour assurer la protection et la propreté des organes et des circuits des fluides [49-62].

On rencontre également des additifs agissant physiquement aux interfaces liquide – liquide ou liquide – gaz.

Pour limiter le phénomène de moussage des lubrifiants, des additifs anti-mousses (polymères de silicone ou polysiloxanes) sont utilisés en très faibles quantités. Les additifs anti-mousses ont pour but de limiter la dispersion d'un grand volume d'air dans l'huile.

Les additifs antiseptiques ou biocides permettent d’agir sur les micro-organismes en les détruisant. Ils sont surtout employés pour les huiles de coupe et autres émulsions qui ont une tendance à fermenter et à devenir nauséabondes, voire dangereuses en cas de blessures des opérateurs souillées par ces lubrifiants. Les nombreux biocides utilisables dans les lubrifiants sont, par exemple, de type : dérivés du phénol, sels d’ammonium quaternaire, hétérocycles divers substitués.

Le tableau 17 présente quelques additifs biodégradables pouvant être utilisés pour la formulation des biolubrifiants. Des sociétés telles que Lubrizol, Rhein Chimie, PCAS, IMCD France, Total Chimie, Novance, travaillent pour le développement de ces bioadditifs.

Tableau 17: Bioadditifs utilisés en formulation [49, 62].

Types d'additifs	Classes de substances
Anti-oxydants	Dérivés phénoliques (les tertio butyl phénols)
Extrême pression	Esters gras sulfurisés, sulfonates d'esters Esters partiels d'acide succinique
Inhibiteurs de corrosion	Amines et amides à chaîne longue sulfonate de sodium, de calcium, d'amines dans une matrice dissolvante à base végétale
Viscosifiants	Xanthanes et autres polysaccharides

Le document US5888947 divulgue un lubrifiant biodégradable à base de mono-, di-, et triglycérol, avec addition d’une huile végétale et d’une graisse végétale.

Le document FR2907790 propose également un lubrifiant biodégradable à base de glycérine, mélangé avec du mono propylène glycol.

Le document US5736493 divulgue un lubrifiant biodégradable à base de triglycérides, mélangé avec une solution huile plus cuivre comme antioxydant.

Néanmoins ces lubrifiants sont assez onéreux, et de plus leurs prix fluctuent fortement rendant leur disponibilité peu fiable.

## 2.4 Les corps gras

Les corps gras, qui correspondent à la partie « graisses neutres » de la fraction lipidique totale sous forme de microgouttelettes dans certains tissus animaux et végétaux, ont surtout un rôle nutritionnel sur les plans énergétique et métabolique. La partie grasse des aliments est également appelée lipides (du grec lipos, « gras »). Les corps gras alimentaires comprennent les huiles et les graisses d'origine végétale ou animale, les beurres et les margarines. Les lipides, comme les glucides, sont des composés ternaires formés de carbone, d'oxygène et d'hydrogène. C'est à la longueur de la chaîne hydrocarbonée et de la nature des acides gras constitutifs que les triacylglycérols doivent leurs propriétés principales de composés apolaires et hydrophobes.

Les huiles végétales sont essentiellement constituées de triacylglycérols (99%), eux-mêmes composés d'acides gras et de glycérol ; le 1% restant se compose de phospholipides, de lipides complexes, de constituants non triglycéridiques comme la vitamine E (tocophérol) et les phénols...

Conformément à la réglementation, la teneur en acide érucique des huiles alimentaires ne doit pas dépasser 5 p. 100 de leur teneur en acide gras totaux.

Pour une même espèce de plante oléagineuse, la composition de l'huile varie beaucoup avec l'origine géographique, la variété, l'année de la récolte. Les chiffres figurant dans le tableau 18 dessous reflètent cette variabilité naturelle.

Tableau 18: Composition en acides gras (%) des corps gras d'usage courant et teneur en vitamine E [74].

Nature de l'huile	Répartition des différents acides gras (% des acides gras totaux)					Vitamine E (mg/100g)
	Σacides saturés	Σacides mono-insaturés	Σ acides poly-insaturés	dont acide linoléique ω 6	dont acide linoléique ω 3	
Amande	7 - 10	65 - 83		8 - 28	< 0,3	23-50
Arachide	12 - 27	35 - 68	14 - 42		< 0,3	15-20
Colza	6 - 8	57 - 65	26 - 32	18 - 22	8 - 10	25-35
Germe de blé	15 - 22	13 - 21	60 - 70	55 - 60	4 - 10	130-160
Maïs (germe de)	10 - 18	25 - 33	57 - 64	55 - 62	< 2	20-30
Noisette	6 - 13	66 - 83	9 - 26	8 - 25	< 0,6	25-40
Noix	7 - 11	14 - 21	63 - 80	54 - 65	9 - 15	5 - 9
Olive	8,9 - 19,5	63,3 - 85,8	4,9-22,0	4,5 - 21	0,4 - 1,0	10 - 20
Pépins de raisin	11 - 17	15 - 23	65 - 73	65 - 73	< 0,5	9 - 20
Sésame	13 - 19	36 - 43	40 - 48	39 - 47	< 0,6	5 - 7
Soja	11 - 21	17 - 27	54 - 72	50 - 62	4 - 10	10 - 25
Tournesol	10 - 16	15 - 26	62 - 70	62 - 70	< 0,3	55-80
Tournesol oléique	6,0 - 10	75 - 83	10 - 21	7 - 17	< 0,3	45-90

Les huiles et graisses alimentaires sont habituellement subdivisées en ces principales classes alimentaires :

- huiles végétales fluides : huiles d'arachides, de colza, de germe de maïs, de tournesol, de soja, d'olive, de noix, de pépins de raisin ;
- huiles végétales concrètes (ou graisses) : coprah (provenant de la noix de coco), huiles de palme et de palmiste ;
- huiles et graisses d'origine animale terrestre : saindoux (graisse de porc), suif (graisse de bœuf et de mouton), huile de cheval, graisse d'oie ;
- huiles et graisses marines : baleine, cachalot, poissons (sardine, hareng, morue...) ;
- corps gras élaborés : beurres, margarines.



Les huiles sont différenciées des graisses par leur point de fusion. Les huiles sont des corps gras liquides à la température de 15°C, tandis que les graisses sont « concrètes » à cette température

Composition des lipides (Karleskind, 1992).

- Les triacylglycérols :

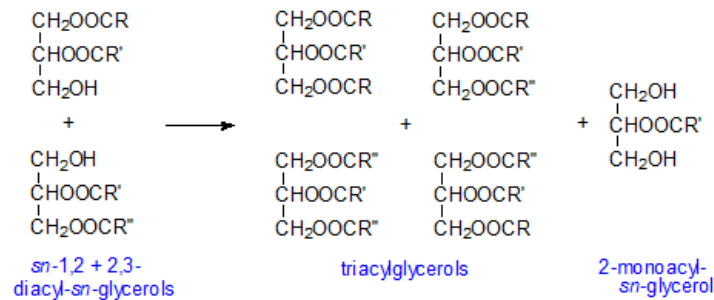


Figure 8: Synthèse des triacylglycerols

Les corps gras sont constitués par des mélanges d'esters appelés mono-, di- ou triglycérides (ces derniers étant prépondérants) selon le nombre de fonctions alcools du glycérol estérifiées par les acides gras. Le nombre élevé des acides gras présents dans un lipide, ainsi que les multiples possibilités de leur combinaison avec le glycérol font des corps gras des mélanges très complexes dont les structures et les propriétés varient de façon significative.

Chaque huile est caractérisée par la composition en acides gras de l'espèce végétale dont elle est extraite. Les triacylglycérols, qui représentent 98 à 99 % de l'huile végétale raffinée, résultent de l'union de trois acides gras au glycérol suivant la réaction d'estérification présentée (Figure 8).

Lorsqu'une molécule de glycérol est lié à 3 molécules d'un même acide gras ( $R = R' = R''$ ), le triacylglycérol formé est dit homogène. Dans le cas contraire, le triacylglycérol est dit mixte.

- Les acides gras

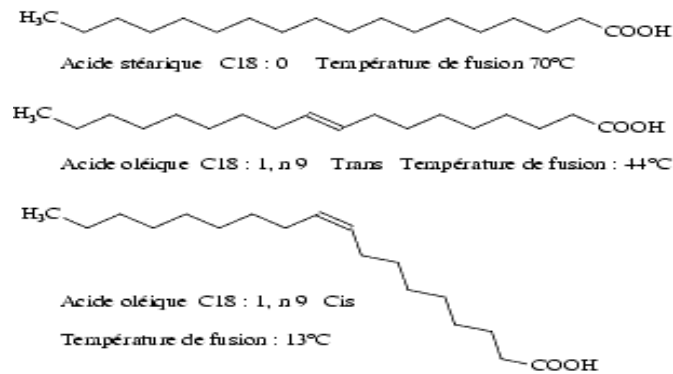


Figure 9: Exemples d'acides gras

Ce sont des acides organiques faibles. Ils ne possèdent qu'une seule fonction acide organique (carboxyle) par molécule, et sont formés d'oxygène, d'hydrogène et de carbone à nombre presque toujours pair (en raison du mode de synthèse des acides gras qui se forment par combinaison de radicaux acétiques en C<sub>2</sub>), généralement compris entre 4 et 30. L'autre extrémité de la chaîne se termine par un groupe méthyle CH<sub>3</sub> (Figure 9). Ils représentent 90 à 96 % de la masse molaire des triacylglycérols. Plusieurs acides gras différents sont présents dans un même corps gras, et un acide gras (acide oléique par exemple) peut se retrouver dans de nombreux corps gras différents. La composition en acides gras est souvent caractéristique de leurs sources, en particulier végétales. Cependant, on observe des variations d'origine climatique ou bien encore liées aux saisons, à l'état physiologique, à l'alimentation, etc.

Trois catégories d'acide gras peuvent être définies selon leur importance :

- les acides gras « majeurs », peu nombreux, mais représentant à eux seuls 95% des acides gras présents dans les huiles et graisses alimentaires ou industrielles ;
- les acides gras « mineurs », homologues ou isologues des précédents, rencontrés comme constituants secondaires dans les corps gras alimentaires ou industriels ;
- les acides gras « inhabituels », à doubles liaisons conjuguées ou non, ou acétyléniques ou à fonction secondaire.

La structure de la chaîne carbonée, qui peut comporter des liaisons simples, soit des liaisons éthyléniques (doubles liaisons), permet de les classer en séries isologues reliées entre elles par des caractéristiques communes, séries auxquelles appartiennent les acides gras majeurs et mineurs :

- acides gras saturés ;
- acides gras insaturés, à chaîne monoéthylénique (une seule double liaison) ou polyéthylénique (deux doubles liaisons ou plus).

- Les constituants mineurs :

Ils représentent 0,5 à 2 % de la masse d'huile. Ils renferment principalement des phospholipides, des stérols, des alcools gras et triterpéniques, des tocophérols, des pigments et des hydrocarbures. Ces insaponifiables ou leurs constituants peuvent être responsables de la couleur, de l'odeur de l'huile, avoir une activité vitaminique ou intervenir dans la conservation des corps gras ; ils peuvent aussi être de précieux critères pour le contrôle de la pureté de l'huile. Ils trouvent des applications en cosmétique, en pharmacie et dans les industries alimentaires.

#### **2.4.1 Economie des huiles alimentaires**

Les exigences réglementaires mondiales pour la protection de l'environnement obligent les Etats à s'orienter vers la production des produits respectueux dits écologiques. Cette nouvelle donne a fait renaître l'utilisation des huiles végétales et leurs dérivés dans les domaines des carburants écologiques (biocarburants) et de la lubrification. Différents facteurs ont donc permis le retour de ces matières premières renouvelables : la conférence de Rio en 1992, la réforme de la politique commune agricole (PAC), et l'évolution sans cesse croissante du baril du pétrole depuis 2004.

La production d'huiles végétales en évolution constante atteint en 2011, 154,3 millions de tonnes avec une production de l'Union Européenne de 17,1 millions de tonnes (source Proléa). La répartition mondiale des différentes huiles végétales est présentée sur la figure 10 ci-dessous :

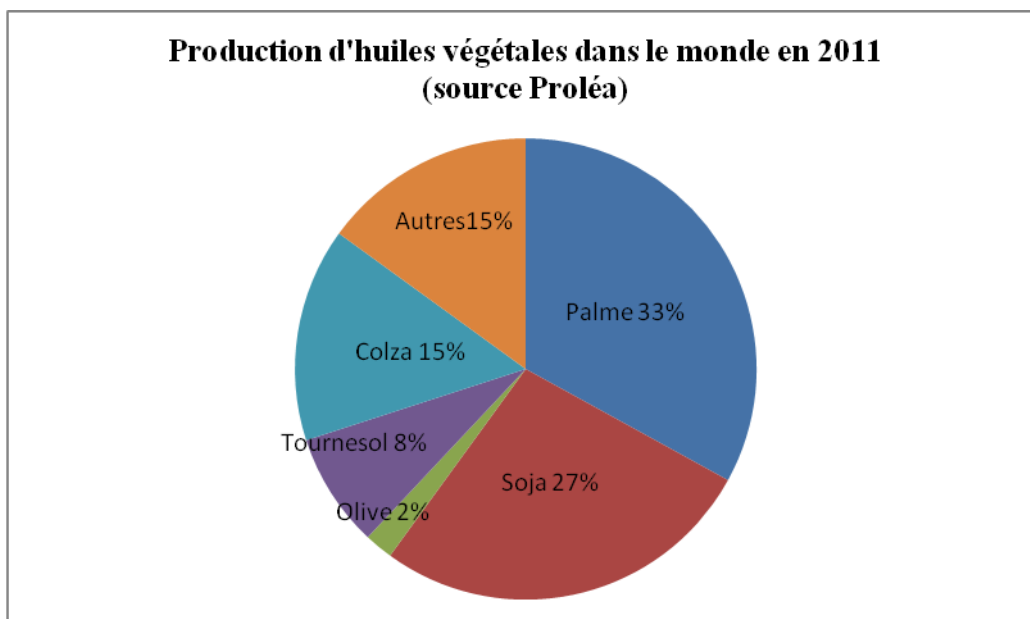


Figure 10: Production d'huiles végétales dans le monde

Les huiles de palme occupent la première place avec une production annuelle en 2011 de 50,9 millions de tonnes soit 33% de la production mondiale contre 28 millions de tonnes en 2003. La production d'huiles de soja est en baisse par rapport à 2003 de 4 millions de tonnes. Elle représente 27% soit 41,6 millions de tonnes. Le colza occupe la troisième place avec 23,1 millions de tonnes (15%) suivi par le tournesol 12,3 millions de tonnes soit 8%. Le reste de la production mondiale est estimée à 26,4 millions de tonnes soit 17% dont 2% pour la production d'huile d'olive et 15% pour les autres huiles végétales.

La consommation mondiale quant à elle est estimée à 153,2 millions de tonnes avec une consommation européenne de 24,6 millions de tonnes. La variété la plus consommée, comme pour la production est l'huile de palme avec près de 32% de la consommation mondiale. Elle est suivie par l'huile de soja 28 %, de colza 16%, tournesol 8 %, de l'huile olive 2%. 14 % représentent le reste des autres variétés d'huiles consommées dans le monde.

En Europe, l'Allemagne est le leader en matière de production d'huiles végétales et premier consommateur d'huile végétale. Avec 3,9 millions de tonnes produites, elle est suivie par la France avec 2,3 millions de tonnes, des Pays-Bas avec 1,1 millions de tonnes et de l'Espagne avec 1 million de tonnes (Source Proléa).

Les tableaux 19 et 20 présentent la production et la consommation des huiles végétales de 2001 à 2011.

Tableau 19: Production d'huiles végétales brutes et raffinées en France (Source Proléa)

Variétés végétales	d'huiles	2001 (en 1000 t)	2006 (en 1000 t)	2009 (en 1000 t)	2010 (en 1000 t)	2011 (en 1000 t)
Soja		111	48	99	88	119
Colza		498	945	1562	1646	1564
Tournesol		569	391	598	553	671
<b>Total</b>		<b>1178</b>	<b>1384</b>	<b>2259</b>	<b>2287</b>	<b>2354</b>

Tableau 20: Consommation d'huiles végétales en France (Source Proléa)

Variétés végétales	d'huiles	2001 (en 1000 t)	2006 (en 1000 t)	2009 (en 1000 t)	2010 (en 1000 t)	2011 (en 1000 t)
Soja		172	181	342	406	434
Colza		551	686	1616	1573	1532
Tournesol		425	459	471	342	354
<b>Total</b>		<b>1148</b>	<b>1326</b>	<b>2429</b>	<b>2321</b>	<b>2320</b>

Les tableaux 19 et 20 montrent une production croissante des huiles végétales de 2001 à 2011 de l'ordre respectivement de 1,1 millions de tonnes en 2001 contre 2,3 millions de tonnes en 2011. La consommation suit la même tendance avec 1,1 millions de tonnes en 2001 contre 2,3 millions de tonnes en 2011. La variété, tant produite que consommée, est l'huile de colza. Elle représente à elle seule une consommation de près de 66 % de la consommation française. Elle est talonnée par l'huile de soja avec 18,7 %.

On note également dans les années 2001, 2006, 2009 et 2010 que la France a été obligée d'importer. En 2010 la production était de 2,2 millions de tonnes contre une consommation dans la même année de 2,3 millions de tonnes soit une demande de plus de 0,02%.

Le prix des graines de colza par tonne stable depuis juillet 2012 est estimé à 500 € la tonne. Celui du tournesol autour du même prix a connu une hausse spectaculaire en juillet 2012 atteignant 600 € la tonne de graine. L'évolution croissante du baril pendant cette période (102€ le Brent) a été probablement à l'origine de cette hausse. Dans la même période celui du soja a connu la même tendance passant de 350 € à 550 € la tonne de graine (Source Proléa).

## **2.4.2 Les huiles alimentaires usagées**

On entend par huiles alimentaires usagées, les résidus de matières grasses, majoritairement d'origine végétale, utilisées lors des opérations de friture destinées à l'alimentation humaine, en industries agroalimentaires ou en restauration commerciale mais également par les particuliers.

Aujourd'hui le procédé de friture, l'un des plus anciens procédés d'élaboration d'aliments, absorbe la majorité des huiles alimentaires produites et consommées dans le monde. Notre société actuelle est une grande consommatrice d'huiles alimentaires et produit par conséquent des huiles alimentaires usagées que sont les huiles de friture. L'évolution de nos modes de vie, la restauration hors foyer, l'éloignement du travail ont contribué à la diversification des produits frits dans l'industrie agro-alimentaire et dans la restauration.

La friture permet de cuire, de texturer, déshydrater et formuler les aliments. L'application la plus répandue est la déshydratation-cuisson.

### ***2.4.2.1 Le procédé de friture profonde***

Lors de la cuisson d'un aliment en friture profonde, le corps gras est exposé à un chauffage prolongé et intense aux alentours de 180°C en présence de vapeur d'eau issue des aliments. Les acides gras sont alors soumis à des réactions d'oxydation pouvant altérer la qualité de l'huile.

Ces altérations sont limitées étant donné la durée relativement brève du chauffage dans le cas de la friture plate où les corps gras ne sont pas réutilisés.

Lors de la friture profonde, les utilisations répétées des bains de friture entraînent une accumulation des produits d'altérations. Le niveau de dégradation d'un bain de friture est d'autant plus important que la température est élevée. Cette dégradation est facteur du nombre de cycles de friture ainsi que de la durée d'utilisation du bain.

A des températures élevées, entre 160°C et 180°C, en présence d'eau et d'oxygène, les triacylglycérols subissent un grand nombre de réactions complexes qui peuvent être subdivisées en trois grandes familles : oxydation, polymérisation et hydrolyse [75-76].

### 2.4.2.2 *Les réactions d'oxydation*

Au contact de l'oxygène de l'air, les réactions d'oxydation provoquent l'apparition d'arômes et des changements de couleur, souvent indésirables, dans les huiles de friture ou dans les produits frits.

Les réactions d'altération oxydantes, initiées lors de l'aération du bain de friture provoquent dans un premier temps la formation de composés d'oxydation instables, les hydroperoxydes qui se décomposent en radicaux alcoyles et peroxy. Ces radicaux vont ensuite se transformer en produits secondaires plus instables par scission pour conduire à la formation des composés volatils et non volatils.

Les produits volatils peu importants proviennent de la rupture homolytique du radical alcoyle en  $\alpha$  et  $\beta$  de la double liaison conduisant à la formation de multiples composés tels que les alcools, les cétones, les aldéhydes, les hydrocarbures [75-76-77]. Ces composés de scission sont souvent sensibles au goût et à l'odorat. Ils sont à l'origine des phénomènes de rancissement.

Les produits non volatils résultent du réarrangement intramoléculaire ou intermoléculaire des radicaux alcoyles en composés plus stables. Diverses réactions sont possibles et conduisent à la formation des composés polaires.

Cette polymérisation oxydante génère souvent des trimères, des hauts polymères ainsi que des dimères et polymères à pontage éthers ayant des chaînes oxydées (dimères et polymères de triglycérides).

Les composés polaires regroupent les composés initialement présents dans la matière grasse avant usage, les acides gras libres, des triacylglycérols partiels, des stérols et des composés issus des réactions d'hydrolyse.

En France, le décret n°86-857 du 18 juillet 1986 indique que les huiles et les graisses dont la teneur en composés polaires dépasse 25 % sont impropres à la consommation humaine. Certains pays européens ont aussi adopté ce taux limite.

Par contre, en Allemagne une simple recommandation est fixée à 27 % alors qu'en Hongrie les huiles et les graisses dont la teneur en composés polaires est supérieure à 30 % sont alors considérées comme impropres à la consommation humaine.

### 2.4.2.3 Les altérations hydrolytiques

Dans les conditions de friture normale, les réactions hydrolytiques sont considérées comme étant les plus nombreuses. Elles conduisent au contact de la vapeur l'eau, à la formation des acides libres, de monoglycérides, de diglycérides, de glycérol. Ce phénomène est particulièrement marqué dans les bains de pré-cuisson de pommes frites où l'apport en eau est important. Ces composés sont très sensibles aux réactions de polymérisation et d'oxydation et sont responsables des défauts de goût et d'odeur.

### 2.4.2.4 Les altérations thermiques

Les réactions thermiques des corps gras, en absence d'oxygène sont à l'origine de la formation de nombreuses substances [76] :

- des dimères et polymères de triacylglycérols à pontage carbone – carbone provenant de la duplication radicalaire de deux molécules d'acides gras insaturés,
- des dimères cycliques peuvent apparaître, résultant de la condensation de deux molécules d'acides polyéniques [77],
- des monomères cycliques en faible proportion,
- le traitement thermique donne lieu souvent à des réactions d'isomérisation générant des acides gras *trans*.

Le tableau 21 présente les principaux produits d'altération des corps gras lors de la friture profonde.

Tableau 21: Les voies de formation d'espèces chimiques nouvelles lors de la friture profonde [75-76-77].

Types d'altération	Origine	Composés formés
Oxydation	oxygène	monomères oxydés dimères, trimères aldéhydes, cétones, alcools, hydrocarbures
Thermique	température du bain	monomères cycliques dimères non polaires
Hydrolyse	eau des aliments	acides gras libres diacylglycérols



#### 2.4.2.5 *Valorisation des huiles alimentaires usagées*

Comment faire face à la pénurie du pétrole tout en respectant l'environnement et en réduisant les émissions des polluants et des gaz à effet de serre ?

La commission européenne a promulgué le 8 mai 2003 une directive, retranscrite en loi au niveau des Nations de l'Union, visant à développer les biocarburants et à planifier la substitution de carburants d'origine fossile par des carburants issus de la biomasse dans le secteur des transports.

En France, depuis la crise de la dioxine en 1999, la valorisation la plus développée des huiles alimentaires usagées concerne les applications oléochimiques, en particulier la fabrication du biodiesel et la production d'acides gras. Le biocarburant le plus utilisé dans le monde est l'éthanol. Il est mélangé à l'essence à hauteur de 10 à 25 %. Cet alcool est issu de la fermentation de l'amidon de blé, de maïs ou de la fermentation des sucres tels que la betterave ou la canne à sucre.

Pour les moteurs diesels, les esters méthyliques d'huiles végétales (EMHV) représentent la seule filière développée à l'échelle industrielle. Le diester est produit par transestérification d'huiles végétales en utilisant du méthanol d'origine pétrochimique. En France, à partir de 2011, il est ajouté au gazole à hauteur de 7 % et pourrait atteindre 10 % en 2015.

Les huiles alimentaires usagées doivent être recyclées tout comme le sont les huiles minérales usagées. En effet, depuis 1979, la collecte et le traitement des **huiles minérales usagées** sont encadrés par un dispositif réglementaire (décret du 21 novembre 1979 (79-981) et les arrêtés du 28 janvier 1999). Ce dispositif est soutenu par la contribution financière des fabricants d'huiles. La collecte est organisée à l'échelon départemental. Tout détenteur d'huiles minérales usagées a pour obligation de les remettre à un ramasseur agréé par la préfecture ou d'assurer lui-même le transport vers un centre d'élimination agréé. La prestation d'enlèvement est gratuite uniquement pour les huiles usagées qui ne sont pas mélangées à d'autres déchets liquides (eau, solvants, hydrocarbures, huiles solubles, **huiles de friture**, pyralène et autres produits contenant des PCB...). D'où l'importance de ne pas collecter les différentes huiles en mélange.

Le gisement national des huiles des industries agroalimentaires et des huiles de restauration, est estimé à 150 000 tonnes/an dont seulement 30 % seraient collectés chaque année, le reste allant dans les réseaux d'assainissement (sources : ADEME 2012).

Le gisement national des *huiles de friture usagées* est estimé à 40 000 tonnes par an et 400 000 tonnes par an en Europe.

La France impose un document de traçabilité pour la collecte de ces déchets. Ce système de traçabilité est basé sur la méthode d'analyse des risques et des points critiques (HACCP) utilisée en agro-alimentaire.

Pour l'ensemble des collecteurs, le même mode opératoire est requis pour le traitement. Les fûts collectés auprès des restaurateurs sont chauffés pour permettre la fonte des huiles et optimiser le rendement en huile traitée. L'élimination des déchets solides par dégrillage est effectuée avant toute filtration. Les huiles sont ensuite filtrées, ou centrifugées puis pompées vers des cuves de 1000 litres à 30 000 litres pour le stockage. Le coût de traitement depuis 2003 est de 0,3 €/kg.

Certaines analyses sont effectuées (teneur en eau, teneur en acides gras libres, impuretés analyses de PCB, dioxines, teneur en polymères de triglycérides, indice d'iode) avant que ces huiles traitées soient revendues aux industries des biocarburants entre 0,5 et 0,8 €/kg selon le cours du baril du pétrole.

## **2.5 Les techniques membranaires dans le domaine des huiles et corps gras**

La filtration membranaire est de plus en plus utilisée comme procédé de séparation dans de nombreux domaines : potabilisation de l'eau, traitement des effluents, réutilisation de l'eau, adoucissement, dessalement, raffinage des huiles végétales, épuration bactérienne du lait, fractionnement de la matière grasse laitière. La filtration membranaire est basée sur l'application d'une différence de pression qui permet le transfert du solvant à travers une membrane dont la taille des pores assure la rétention de solutés. Ces opérations, classées selon une taille des pores décroissantes, sont : la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration, l'électrodialyse, la dialyse, la pervaporation et l'osmose inverse. Les techniques membranaires sont très variées du point de vue des forces motrices dans leur mise en œuvre mais aussi dans le principe de base qui régit la séparation (Tableau 22).

Tableau 22: Les différents procédés membranaires [78-79-80]

Procédés	Force motrice	Base de séparation	Membranes	Substances séparées
Microfiltration	Gradient de pression	Effet tamis	Poreuses	Bactéries, particules, solvant, colloïdes, macromolécules
Ultrafiltration	Gradient de filtration	Effet tamis	Poreuses	Colloïdes, protéines, polysaccharides, sel, solvant et petites molécules
Nanofiltration	Gradient de pression	Effet tamis diffusion	Poreuses	Petites molécules de 10 à 100 daltons
Osmose inverse	Gradient de pression	Dissolution et diffusion	Dense	Sel, acides aminés et eau
Electrodialyse	Gradient de potentiel chimique	Exclusion ionique	Dense	Sel, acides aminés et eau
Dialyse	Gradient de concentration	Diffusion exclusion	Poreuses	Eau, sel
Pervaporation	Gradient de pression	Absorption, diffusion, évaporation, désorption	Dense	Solvant, espèces volatiles

### 2.5.1 Les différents types de membrane

Par définition, la membrane est une barrière sélective qui va réduire le transfert d'un soluté par rapport à un autre (le plus souvent d'un ou des solutés par rapport à l'eau). Dans le cas de la filtration membranaire, la membrane est une structure poreuse avec des pores de l'ordre de 0,1 à 10 µm pour la microfiltration, 10 nm à 1 µm pour l'ultrafiltration, quelques nm pour la nanofiltration et une structure dense pour l'osmose inverse. Le seuil de coupure est défini par la masse molaire du soluté le plus petit retenu à 90 %.

Les membranes se différencient entre elles par le matériau de fabrication, et la structure interne en général la présence de pores, la symétrie, l'épaisseur etc... Elles sont classées en trois groupes principaux [78-79-80] :

- les membranes de première génération dites membranes organiques,
- les membranes de deuxième génération ou membranes synthétiques,
- et les membranes minérales ou de troisième génération.

Les membranes organiques : elles sont issues des produits naturels modifiés tels que l'acétate, l'acétylbutyrate et le nitrate de cellulose [78]. Leur principal défaut est leur sensibilité aux pH extrêmes pour une plage d'utilisation entre 3 et 8, aux températures élevées avec une température maximale d'utilisation de 50°C et aux agents oxydants et aux attaques bactériennes.

Les membranes synthétiques : ce sont des polymères de synthèse organique tels que le polyamide, le polybenzimidazole, polysulfone etc...[78-81]. Les membranes synthétiques présentent une meilleure résistance à la chaleur (75 à 80°C) et une plus large plage d'utilisation pour le pH de 2 à 12. Cependant, elles ont un inconvénient non négligeable en industrie alimentaire à savoir leur faible résistance aux agents désinfectants chlorés.

Les membranes minérales sont à base de polyélectrolytes complexes, de silice, de carbone, d'oxyde de graphite, de zirconium et de métaux frittés [81, 82]. Ces membranes présentent une meilleure résistance thermique, physico-chimique et mécanique. Leur durée de vie est sensiblement plus grande.

### **2.5.2 Structure des membranes**

Les matériaux synthétiques à la base des membranes sont des polymères organiques (acétate de cellulose, polysulfone ...) ou de matériaux inorganiques ( $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ , alumine). Leur structure asymétrique est constituée d'un support macroporeux (pour la tenue mécanique) et d'une couche superficielle (pour la sélectivité). Le but est d'assurer une bonne sélectivité avec une faible résistance au transfert tout en ayant une bonne tenue mécanique.

Les structures sont classées en trois groupes [78] :

- Membranes asymétriques ou anisotropes : elles ont une paroi filtrante composée de plusieurs couches superposées. Ces membranes possèdent une couche ultrafine responsable des caractéristiques d'exclusion de la membrane, qui repose sur une sous-couche de 100 à 200  $\mu m$  d'épaisseur qui est responsable de l'élévation du flux transmembranaire.

- Les membranes homogènes ou symétriques : elles sont isotropes et toute l'épaisseur constitue la partie filtrante. Elles ont une distribution homogène de taille des pores.
- Les membranes composites : elles sont obtenues par une technique d'inversion de phase de la membrane, et sont formées d'un nombre variable de couches superposées. La couche active est réalisée à partir des différents matériaux sélectionnés pour leur fonction optimale [78].

Le choix d'une membrane se fait tout d'abord par rapport à la séparation à réaliser : de façon générale la taille des pores est généralement deux fois plus petite que l'espèce la plus petite à retenir (pour assurer une bonne rétention tout en limitant le colmatage en profondeur de la membrane). Le matériau doit être choisi afin de limiter les affinités avec les espèces du fluide à traiter (pour limiter les phénomènes d'adsorption). Il faut enfin satisfaire les contraintes du fluide (pH, température) et du domaine d'utilisation (stérilisation, agrément ...) et que le coût soit compatible avec la valeur ajoutée du produit (Tableau 23).

Tableau 23: Principales caractéristiques des matériaux membranaires [81-82]

Caractéristiques	Membranes céramiques			Membranes organiques			
	Alumine titane	Zircone	Oxyde	Acétate	PAN	PS	PVDF
pH	0-14	0 -14	0-14	3-8,5	3-9	1-13	1-12
Température	Pas de limite – stérilisable			<35°C	<35°C	80°C	
Solvant	Très bonne résistance			Faible résistance			
Prix en 2012 (membrane +système)	2900 <7800 / m <sup>2</sup>			450 <750 / m <sup>2</sup>			

PAN : Polyacrylonitrile                      PS : Polysulfone                      PVD : Fluorure de polyvinylidène

### 2.5.3 Différents modules membranaires

Il existe différentes façons d'agencer les membranes pour en faire un procédé de séparation : membrane plane, spiralée, tubulaire, fibres creuses. Dans la plupart des cas, le module

membranaire est constitué au final d'une entrée (l'alimentation) et deux sorties, la partie du fluide étant passé à travers la membrane (le perméat) et la partie ayant été retenue (le rétentat).

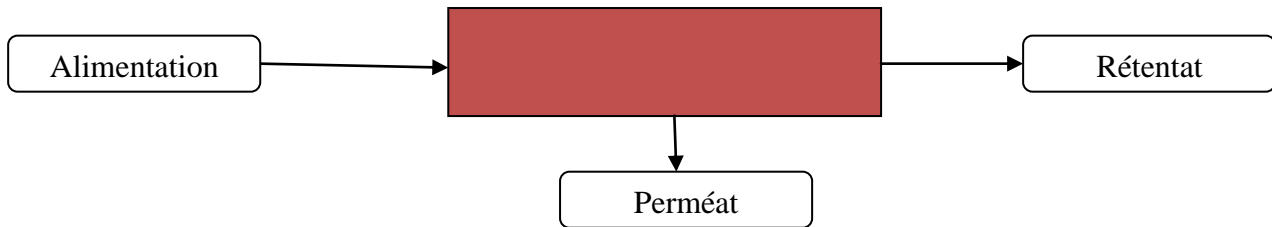


Figure 11: Représentation schématique d'un procédé de séparation membranaire

Le choix d'un module doit se faire selon les contraintes qui sont les plus importantes par rapport à l'application industrielle envisagée. Plusieurs critères (compacité, coût, ...) sont donc utilisables pour choisir le type de module optimal (Tableau 24). Chacun des types de modules a ses avantages lui permettant de trouver des applications industrielles.

Tableau 24: Avantages et inconvénients des modules membranaires [83-84]

Choix selon	Critère	Plan	Spirale	Tubulaire	Fibre	Disque rotatif
Surface disponible	Compacité	+	++	-	+++	-
Caractère colmatant	Rétrolavage	-	-	-/+++	++	-
Valeur du produit	Coût	+	+++	-	+++	-
Viscosité	Perte de charge	-	++	+++	++	+++
Turbidité	Prétraitement nécessaire	+	-	+++	+	+++

-Désavantage    +++Avantage important

Les modules membranaires sont classés en cinq types de support de membranes : les modules à membranes planes, tubulaires, capillaires, creuses et en spirale. Chacun de ces types de modules a ses avantages et ses inconvénients du point de vue technologique et économique.

Les systèmes les plus fréquemment rencontrés dans l'industrie alimentaires sont les modules plans et tubulaires.

Les supports tubulaires sont utilisés dans les domaines de l'ultrafiltration et de la microfiltration. Ils possèdent un meilleur contrôle du colmatage grâce à une inversion possible, simple et rapide du sens de filtration. Ils nécessitent un coût d'investissement relativement élevé.

Les supports plans sont utilisés dans les domaines de l'ultrafiltration, de l'osmose inverse, de la microfiltration et de la pervaporation, ce système est reconnu pour son entretien très simplifié grâce à la facilité et à la rapidité de démontage et remontage. En revanche, ils présentent un coût d'investissement élevé, pour des débits compatibles avec une production industrielle.

Les modules en spirale : ils sont utilisés dans la pervaporation, l'osmose inverse, et la séparation des gaz. Ils ont une surface membranaire par unité de volume très élevée et un coût très faible. Ils ont cependant l'inconvénient d'avoir une polarisation sévère, surtout pour des solutions très concentrées. Ceci expliquerait le colmatage rapide de ce type de membrane.

Les modules capillaires : utilisés dans les domaines de la pervaporation et de l'ultrafiltration, ils ont une grande surface membranaire par unité de volume du module, mais ont l'inconvénient d'avoir une faible résistance mécanique.

#### **2.5.4 Les phénomènes d'adsorption des molécules sur la membrane**

Les molécules peuvent s'adsorber sur la membrane en établissant des liaisons de type ionique, hydrogène, dipolaire, hydrophobe, électrique ou de Van der Waals [80-85-86]. L'adsorption des molécules est un phénomène complexe, notamment pour les protéines. La quantité de matière absorbée dépend du matériau membranaire, du type de soluté, de la concentration et dans le cas des protéines, de la force ionique et du pH. L'adsorption est favorisée si la membrane et les protéines ont des charges électriquement opposées.

Lors de la filtration sur différents types de membrane, on a constaté que le mécanisme d'adsorption est différent selon la membrane [80-85-86]. Sur une membrane cellulose, l'adsorption maximale est atteinte en dix minutes, alors qu'une membrane en polysulfone demande plus d'une heure.

L'adsorption entraîne une association des protéines à l'intérieur même de la membrane [86-87-88]. Ces protéines ainsi associées sont à l'origine du phénomène de polarisation membranaire et de l'effet du colmatage [86-87-88-89-90].

### **2.5.5 Le phénomène de polarisation de concentration**

Le phénomène de polarisation a été étudié sur l'ultrafiltration et sur la microfiltration. C'est un phénomène commun aux procédés à membranes lorsque la rétention concerne des molécules diffusantes [89-90-91-92-93-94].

La polarisation de concentration est un phénomène très rapide. Elle consiste en l'établissement d'un profil de concentration en particules retenues dans une couche limite située sur le bord interne de la membrane. Les travaux effectués par Christophe Largueze en 1997 pour le raffinage des huiles végétales par microfiltration évoquent l'hypothèse du phénomène d'adsorption entre les agents amphiphiles contenus dans les huiles et l'alumine constituant la couche membrane. L'adsorption peut entraîner la formation de couches de lipides superposées à l'intérieur des pores et réduisant ainsi leur diamètre libre. Le cas de filtration de vin sur membrane ceraflo de 0,2  $\mu\text{m}$  montre que le flux de filtration avec back pulse évolue de 2000 l/h/m<sup>2</sup> en début de filtration et se stabilise à 1000 l/h/m<sup>2</sup> à la 50<sup>ème</sup> minute de filtration jusqu'à la fin de filtration. Par contre sans back pulse ce même flux de filtration passe de 2000 l/h/m<sup>2</sup> à moins 500 l/h/m<sup>2</sup> après 100 minutes de filtration [95-96]. L'une des particularités de la polarisation de concentration vient du fait qu'elle disparaît quand la filtration cesse. Il s'agit d'un phénomène réversible [95-96]. L'impact de la polarisation de concentration sur la filtration est très différent selon le processus de filtration. L'influence de ce phénomène est très remarquable dans le cas de la microfiltration et l'ultrafiltration [78]. En observant l'évolution du flux de perméat en fonction de la pression, trois zones se distinguent : le domaine hydrodynamique, le domaine de polarisation primaire et le domaine de polarisation secondaire (Figure 12).



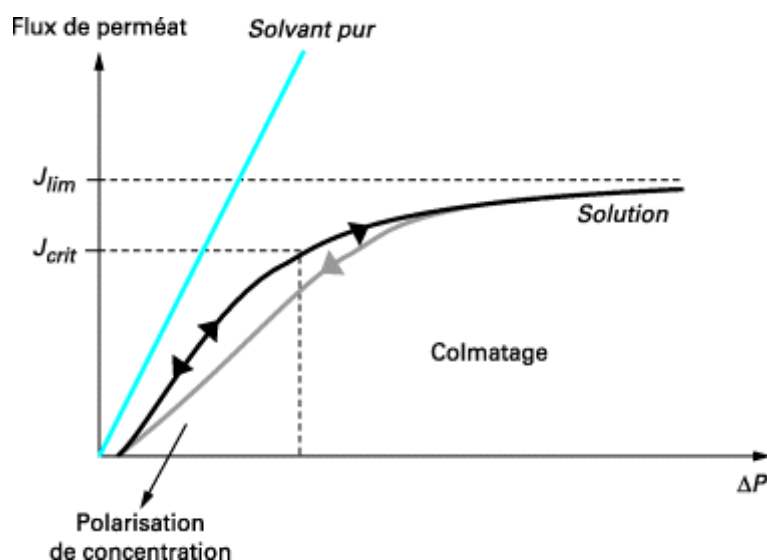


Figure 12: Effets de colmatage et de polarisation sur le flux de perméat [97].

Une zone hydrodynamique dans laquelle peut s'expliquer la loi de DARCY. Dans cette fourchette le flux est proportionnel à la pression.

Une zone de polarisation qui se divise en deux parties :

- Une zone de polarisation primaire, où le flux est dépendant mais proportionnel à la pression.
- Une zone de polarisation secondaire qui se caractérise par la formation d'un gel au-dessus de la membrane. La pression n'a aucune influence sur le flux de perméat. Le gel ainsi formé constitue une seconde membrane, dont la résistance hydraulique est souvent plusieurs fois supérieure à celle de la membrane elle-même [97-98].

Ce phénomène est réversible, il disparaît lorsque la filtration cesse [95-97]. Cependant, il n'apparaît pas toujours pour la polarisation secondaire.

### 2.5.6 Le phénomène de colmatage

La définition du colmatage (fouling en anglais) est assez diversifiée dans la littérature. C'est la conséquence néfaste des interactions constituants/membrane. Le fonctionnement d'un procédé de filtration membranaire est conditionné par le colmatage qui est le phénomène qui s'oppose à la filtration. En effet, au cours de l'utilisation, la matière retenue par la membrane s'accumule (phénomène de polarisation expliqué par l'étude du transfert de la matière vers la membrane) réduisant ainsi le flux de perméation et donc la productivité du procédé [88-95-

90]. Le colmatage est un phénomène irréversible qui ne peut être éliminé que par un lavage chimique de la membrane. Il s'établit progressivement au cours du temps en mettant en jeu une interaction de la membrane avec les solutés [99].

## **2.5.7 Influence des paramètres hydrodynamiques**

### ***2.5.7.1 Influence du choix de la membrane***

Le choix de la membrane se fait en fonction des propriétés physico-chimiques du produit [100-101-102]. Ce choix se fait tout d'abord par rapport à la séparation à réaliser : de façon générale la taille des pores est généralement 2 fois plus petite que l'espèce la plus petite à retenir (pour assurer une bonne rétention tout en limitant le colmatage en profondeur de la membrane). Le matériau doit être choisi afin de limiter les affinités avec les espèces du fluide à traiter (pour limiter les phénomènes d'adsorption). Il faut enfin satisfaire les contraintes du fluide (pH, température), du domaine d'utilisation (stérilisation, agrément ...) et que le coût soit compatible avec la valeur ajoutée du produit.

### ***2.5.7.2 Influence du diamètre des pores de la membrane***

Une membrane ne peut être définie par un rayon de pores unique, mais plutôt par une distribution de tailles des pores [88]. Pour un produit donné, le choix du diamètre des pores peut être prédéterminé uniquement dans le cas où l'on connaît la dimension des particules, sinon des essais expérimentaux sont nécessaires. Selon la suspension, il existe un diamètre de pore optimal qui permet d'optimiser la vitesse de filtration [99, 103]. Des particules les plus petites peuvent être retenues sur des membranes à pores capillaires [97]. Celles-ci ont des rétentions plus conformes à leurs diamètres de pores. Cette rétention est fonction de la déformabilité de la particule.

### ***2.5.7.3 Influence de la pression transmembranaire [103-104]***

Bon nombre de travaux font état de l'évolution du flux de perméat en fonction de la pression. Pour des solutions pures, le flux de perméat est proportionnel à la pression comme le prédit la loi de Darcy, tandis que pour la filtration de suspensions, ce flux dépend également d'autres paramètres tels que la vitesse tangentielle, la température etc...

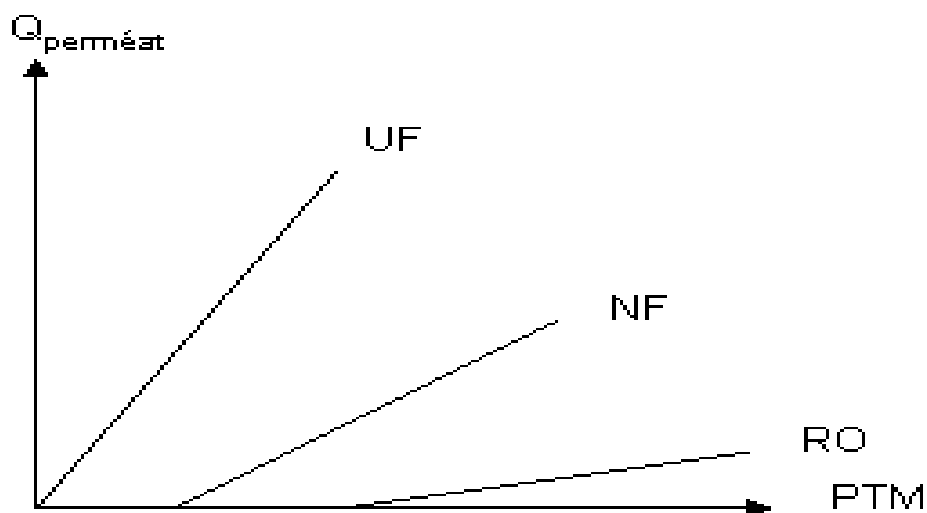


Figure 13: variation du flux de perméat en fonction de la pression (UF : ultrafiltration, NF : nanofiltration, RO : osmose inverse,  $Q_{\text{perméat}}$  : débit de perméat, PTM : pression transmembranaire) [97].

#### 2.5.7.4 Influence de la vitesse d'écoulement

Le flux de perméation augmente avec la vitesse d'écoulement [95-103]. Cette augmentation s'explique par la diminution de la couche de polarisation et du dépôt ou gel formé sur la membrane, ainsi que par l'amélioration des conditions de transfert de matière au voisinage de la membrane [105-106]. En régime turbulent, la vitesse a peu d'influence sur le flux de perméat après deux heures de fonctionnement indiquant ainsi que ce flux est limité par le colmatage et non par la polarisation de concentration [92-95].

#### 2.5.7.5 Influence de la concentration

Sur différents systèmes, plusieurs études ont montré que le flux de perméat diminue avec la concentration [78- 102-103]. La variation du débit en fonction de la concentration suit une loi linéaire ou semi-logarithmique. La diminution plus au moins rapide de ce débit est liée à une augmentation de la concentration en particules à l'interface solution-membrane [88-99]. Ce phénomène est attribué à l'augmentation de la viscosité et de la pression osmotique au niveau de la membrane [106].

### **2.5.7.6 Influence de la température**

Une augmentation de la température entraîne une meilleure perméabilité de la membrane par le biais de la diminution du taux de rétention du soluté et de l'augmentation de sa diffusivité [106]. L'influence de la diffusivité est généralement observée dans la zone où le flux est indépendant de la pression transmembranaire [104]. Pour d'autres auteurs, l'augmentation du débit de filtrat avec la température est uniquement liée à une variation de la viscosité [99, 106]. Le raffinage des huiles végétales doit se faire à la température de 35°C [107]. Le choix de la température de filtration est souvent dicté par des limitations technologiques : résistance thermique de la membrane, altération du produit [103].

### **2.5.8 La séparation membranaire appliquée à l'industrie des corps gras**

L'utilisation de la technique membranaire dans l'industrie alimentaire est récente, et a d'abord concerné l'industrie des boissons et l'industrie laitière. Cette technique offre l'avantage de permettre des séparations moléculaires, sans engendrer des changements d'état, des réactions chimiques ou des chauffages à des températures qui peuvent être à l'origine de dégradations nutritionnelles et ou organoleptiques des produits finis.

La technologie des membranes sera la prochaine décennie, un substitut intéressant pour un grand nombre de processus conventionnels dans plusieurs domaines où les avantages économiques et techniques seront mis en évidence [108]. Elle peut générer des diminutions de coût très importantes, ce qui explique la richesse de la littérature en termes de brevets dans ce domaine.

Ce pourrait être le cas des huiles et graisses qui ont toujours utilisé des technologies conventionnelles que ce soit au niveau du raffinage ou du fractionnement.

Aujourd'hui, les techniques les plus utilisées en biotechnologie sont l'ultrafiltration et la microfiltration tangentielle ou frontale. La force motrice dans les deux cas est la pression transmembranaire, qui est perpendiculaire à la membrane. Ces deux techniques se distinguent par la taille des particules à séparer [89-90-109].

La technique tangentielle a été développée dans le but de pallier le phénomène de polarisation rapide que connaît le système frontal en augmentant les forces de cisaillement à la surface de la membrane. Le fluide à traiter circule parallèlement à la surface du matériel filtrant. Il en résulte, à l'état d'équilibre un profil de concentration et une vitesse de filtration presque

constante dans le temps, lié à l'élimination du gâteau de filtration par les cisaillements provoqués par la composante tangentielle vitesse.

Les premiers travaux concernant cette technique dans le domaine de la lipotechnie datent de 1978 [111]. Ils concernent le dégommeage directement sur miscella. Les phospholipides forment dans le solvant (l'hexane) des agrégats de taille comprise entre 180 D et 2000 D supposés être des micelles inverses, lesquelles ne peuvent franchir la membrane. Le raffinage des huiles par séparation a fait l'objet de plusieurs brevets [107, 108, 109], mais seulement après dissolution de l'huile dans un solvant (hexane).

L'étude du procédé de raffinage des huiles végétales ou animales décrit dans le brevet français N°93-02999 [107] et poursuivi par la thèse de Christophe Largueze en 1997 a révélé qu'un tel procédé pourrait se substituer à plusieurs étapes de filtration classique et ce pour une vaste gamme d'huiles. L'utilisation de la filtration tangentielle sur membranes céramiques permettrait de limiter les phénomènes de colmatage. L'influence des paramètres hydrodynamiques de la filtration (pression, température, diamètre des pores) a été abordée afin d'optimiser les flux.

Les brevets européens (Van de Sande R.L.K *et al.*) n°89201635.3 (1989), et n°5516924(1996) appliqués non plus au miscella mais à une huile à faible teneur en phosphore telle que l'huile dégommée ou super dégommée montrent que la microfiltration abaisse les teneurs en phosphores de 20 à 0,2 ppm [112-113]. Or cet abaissement de la teneur en phosphore jusqu'à un taux très bas posait des problèmes et compliquait l'application du raffinage physique qui permet de réaliser une économie d'énergie et de réduire le volume de rejets.

Les brevets européens (Mutoh Y. *et al.*, 1985) n°4545940, (Esbeck *et al.*, 1994) n°0397233B1 divulguent l'opération de décirage des huiles lors du raffinage. Après une étape de séchage et de refroidissement de l'huile, jusqu'à une teneur en eau inférieure à 0,5 % et à une température comprise entre 2 et 10°C, les cristaux de cire formés sont enlevés par microfiltration.

Le brevet 0397233B1 (1994) décrit les débits de filtration observés. Ils sont compris entre 10,4 et 14,1 l/h/m<sup>2</sup> pour des teneurs en eau allant de 0,5 à 0,07% (p/p).

Cette opération de décirage présente l'avantage d'éliminer les traces de phospholipides, pouvant gêner le bon déroulement des étapes ultérieures du raffinage [115].

Une autre application de la filtration dans le domaine des corps gras se situe dans le domaine du fractionnement des triglycérides. La teneur en fraction solide d'un corps gras à température

donnée, dépend de la composition des triglycérides, en différenciant les régio-isomères. C'est elle qui fixe les propriétés rhéologiques, la tartinabilité dans le cas des beurres et des substituts.

Le brevet français (Parmentier M. *et al.*, 1993) n°93-15023 et les travaux de thèse de Bornaz S. en 1994 décrivent un procédé de microfiltration capable de réaliser une partition des triglycérides sur une membrane hydrophobe [116-117]. Une différenciation de la proportion de matière grasse est observée entre le rétentat et le perméat, conduisant à des beurres dotés de propriétés rhéologiques différentes.

Les phospholipides ont été séparés des triglycérides par filtration à travers une membrane en silicone, brevet Américain n°4062882 [118]. La fraction polaire a pu être séparée de la fraction apolaire des huiles dissoutes dans de l'hexane et on a constaté que cette méthode était très sélective [119] mais le seul inconvénient est la persistance de l'odeur de l'hexane dans les produits finis.

Les études portées sur le projet Programme aliment demain de la convention n°94 G 0187 réalisé en 1994 par Michel Parmentier, suivi de l'étude sur le raffinage des huiles végétales par microfiltration par Christophe Lagueze (1997) décrivent clairement l'influence des paramètres hydrodynamiques sur les techniques de séparation membranaires, spécifiquement pour la microfiltration et l'ultrafiltration.

En ce qui concerne la séparation des matières concrètes par un pilote axial, l'utilisation de l'indice SFC (Solid Fat Content) a permis de caractériser la séparation. Cet indice permet d'amplifier l'effet de la composition et de prédire les propriétés de fermeté d'une graisse concrète comme le beurre. Ceci permet de mettre au point une séparation basée sur des différences d'affinité entre molécules triglycériques et membrane, plutôt que d'utiliser un phénomène classique d'exclusion stérique comme c'est le cas en microfiltration hydrophile [90-120]. La séparation dépend de l'état d'organisation des triglycérides dans le liquide. Cette organisation est fonction de la température et de la viscosité de la matière grasse. Les expérimentations ont montré que la nature préférentielle de la membrane pour ce type de filtration est de disposer d'une membrane hydrophobe [90-120].

Ce projet fait suite à l'étude de raffinage des huiles végétales par microfiltration réalisée par Ajana HAMID en filtration frontale en 1993.

En somme, nous pouvons dire que ces travaux ont permis de confirmer l'efficacité de séparation dans le cas de l'huile de tournesol. Les résultats montrent que le degré d'hydratation des agrégats eau-tension actifs formés par les principaux contaminant doit être

supérieur à 9 molécules d'eau d'agents amphiphiles à caractère hydrophile (phospholipides et savons) pour augmenter la taille de ces macrostructures et faciliter la rétention sur le filtre. Pour la neutralisation des acides gras libres, l'utilisation de la solution d'hydroxyde de sodium est un paramètre capital pour ce type de procédé. Pour la filtration des huiles de colza, soja et certaines huiles de tournesol renfermant une forte proportion de phospholipides non hydratables (PLNH) liés aux ions divalents, la teneur résiduelle en phosphore des huiles neutralisées filtrées doit être supérieure à 5 ppm. Le raffinage par filtration de ces huiles serait donc dépendant d'une transformation chimique des différents contaminants à retirer (PL et AGL). Des essais de filtration frontale sur filtre de diamètre de pore de 25 $\mu$ m ont été concluants. Ces résultats ne peuvent s'expliquer que par la polarisation de concentration, formation d'une couche de filtration d'une épaisseur minimale estimée à une trentaine de micromètres à la surface de la membrane susceptible d'améliorer la séparation.

Cependant ces résultats ont permis de constater ce que la littérature laissait entrevoir : les débits de filtration sans agitation à la surface du filtre sont trop faibles pour envisager une application industrielle.

Deux problèmes se posaient à ce type de filtration : la première relative à la taille des particules à retenir lors de la séparation, la deuxième d'ordre pratique à mettre en œuvre pour réduire ou retarder les phénomènes de polarisation et les effets du phénomène de colmatage.

Pour résoudre ces problèmes, une étude de débit de perméat a été réalisée par filtration tangentielle sur membranes axiales en céramique. Les nombreuses études réalisées dans ce domaine en plus du projet Aliment Demain et de la thèse de Christophe Largueze montrent que les flux de perméat dépendent des paramètres hydrodynamiques et de la nature des huiles à filtrer. Les résultats de ces études montrent qu'une augmentation du diamètre des pores, la pression transmembranaire, la vitesse de circulation ou la température entraîne une augmentation du flux du perméat. Pour un diamètre de pores supérieur à 0,8  $\mu$ m ou encore lorsque la température dépasse 35°C, la filtration perd de son efficacité, et parallèlement le phénomène de colmatage est important. De même, la vitesse tangentielle de circulation doit être proche de 3,5 m/s et la pression ne doit pas dépasser 4 bars.

Dans le cas de la filtration de l'huile de tournesol dégomagée sur une membrane de taille de pores de 0,2  $\mu$ m et pour une vitesse de circulation de 3,5 m/s, avec la température variant entre 25 et 35°C ou la pression de 2 à 4 bars, les flux de perméat sont multipliés par trois, atteignant les valeurs de 20 à 60 l/h/m<sup>2</sup>.

M. Parmentier et ses collaborateurs en 1994, C. Larguez en 1997 estiment que dans le cas de filtration d'une huile concrète comme l'huile de palme, huile présentant une forte acidité, une faible concentration en phospholipides, et une plage de fusion élevée, elle doit être chauffée à 50°C.

Dans les graisses aussi bien animales que végétales, des impuretés solubles persistent : protéines, phospholipides, cétones et aldéhydes...etc. alors que certains composants tels que les vitamines liposolubles et les stérols sont retenus autant que possible dans les huiles destinées à la consommation humaine. Certains de ces composants sensibilisent particulièrement les graisses à l'oxydation au cours du stockage ou dans des processus comme la friture pour laquelle l'huile doit être stable thermiquement afin de limiter les phénomènes d'hydrolyse, d'oxydation et de polymérisation.

Une nouvelle voie de valorisation des huiles de friture usagées en dehors de la lipochimie serait une utilisation de ce déchet en tant que huile de chaîne de tronçonneuse. Cette voie ne serait possible que si cette huile oxydée et acidifiée est préalablement filtrée afin de réduire le taux de composés polaires.



# MATERIELS ET METHODES

## 3 MATERIELS ET METHODES

### 3.1 Les matières premières

#### 3.1.1 Les huiles de friture usagées

Les échantillons d'huiles de friture usagées ont été fournis par la société Lorrainergies porteur du projet et collecteur agréé pour ce type de déchets. Les informations fournies porte essentiellement sur les points suivants :

- des informations sur l'activité de collecte, notamment les types de clients, la démarche qualité par les collecteurs, la collecte, les traitements ainsi que les valorisations actuelles des huiles de friture usagées,
- des informations sur la filière et sur le procédé employé par les fournisseurs.

La société Lorrainergies a fourni plusieurs échantillons d'huiles stockées dans des multibox de 1000 litres, représentatifs des différents fûts collectés auprès des restaurateurs de la région. Les échantillons ont été prélevés à la partie supérieure des multibox après une décantation statique de quinze jours.

Afin de garantir une bonne traçabilité, les échantillons ont été codifiés par le fournisseur et enregistrés sous un numéro de référence. Arrivée au laboratoire, chaque échantillon a été conservé à 4°C sous azote afin de limiter leur oxydation. Quarante-deux (42) échantillons de 5 litres nous ont été fournis dont 26 en hiver et 16 en été. Un échantillon de 300 litres a été livré afin de permettre la filtration membranaire dans la halle de technologique du laboratoire.

Trois types d'informations ont été fournis :

- la nature des huiles ou graisses collectées par la société Lorrainergies est essentiellement composée de 80% de colza/tournesol, 10% de palme et 10% de suif.
- la nature des aliments frits : pommes de terre, viande (poulet), beignets sucrés, poisson, chips.
- la température de friture profonde des aliments généralement proche de 180°C.

### **3.1.2 Les huiles de friture du commerce**

Nous avons étudiés les caractéristiques physicochimiques des huiles de friture utilisées en restauration. Ces huiles nous ont permis de déterminer la variabilité de composition entre les huiles vierges du commerce et les huiles de friture usagées. Les huiles végétales pures de marque Borges Excellence, Borges traditionnelle, Risso Chef, Lesieur, Lesieur Coeur de Tournesol ont été fournies par le magasin Métro de Jarville en France.

### **3.1.3 Les lubrifiants**

Nous avons étudié la performance du biolubrifiant pour chaîne de tronçonneuse à base d'huiles de friture usagées que nous avons formulé au sein du laboratoire d'Ingénierie des Biomolécules (LIBio). Nous avons comparé sa filance, sa viscosité, son point d'écoulement, sa biodégradabilité et son écotoxicité par rapport aux différents lubrifiants et biolubrifiants du commerce. Les lubrifiants pour chaîne de tronçonneuse Igol, Total, Stihl, Motul, Castrol, Castorama, Auchan ont été achetés dans différents enceintes Cora (France), Castorama (France), Auchan (France).

Plusieurs industriels en l'occurrence lubrizol, IMCD France, Univar, spécialisés dans la fabrication des additifs nous ont fourni des échantillons d'additifs de filance, d'adhésivité, d'antigel, d'anti-usure et d'extrême pression qui entrent dans la composition des formulations d'huiles de chaîne que nous avons développées au LIBio.

### **3.1.4 Les produits chimiques**

La majorité des produits chimiques utilisés pour caractériser les huiles de fritures usagées procurées par la société Lorrainergies, ont été fournis par Aldrich (France), Brenntag (France), et Fisher (France): éther de pétrole, éther diéthylique, soude, méthanol, phénolphtaléine, thiosulfate de sodium, iodure de potassium, cyclohexane, acide acétique, chloroforme, réactif de Wijs, empois d'amidon. De même, le mélange  $\text{BF}_3$  (trifluorure de bore)/méthanol de pureté 99% et l'hexane de pureté 97%, utilisé pour les analyses chromatographiques en phase gazeuse (GC), ont été fournis par Sigma Aldrich (France) et Fisher (France).

### 3.1.5 Inoculum et milieu minéral pour les tests de biodégradabilité et d'écotoxicité

Pour la méthode de consommation de CO<sub>2</sub> (test OCDE 301B) que nous avons utilisée pour évaluer la biodégradabilité ultime, nous nous sommes procurés de la boue activée, effluent de la station d'épuration de Vandoeuvre-lès-Nancy (France) et de la terre synthétique composée de tourbe à sphaignes séchés, d'argile, de sable de fontainebleau, de carbonate pulvérisé du Laboratoire d'Analyses, d'Etudes et de Conseil en Environnement (LCDI) de Marange-Silvange (France).

Les produits suivants : dihydrogénophosphate de potassium (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>), hydrogénophosphate de potassium (K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>), hydrogénophosphate de sodium dihydraté (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O), chlorure d'ammonium (NH<sub>4</sub>Cl), chlorure de calcium anhydre (CaCl<sub>2</sub>), sulfate de magnésium heptahydraté (MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O), chlorure de fer (III) hexahydraté (FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O) ont été fournis par Sigma Aldrich pour les solutions-mères pour le milieu minéral.

Les essais d'écotoxicité par les tests OCDE 201, 202, 203 ont été réalisés au laboratoire d'Analyses, d'Etudes et de Conseil en Environnement LCDI avec les algues (*selenastrum capricornutum*), les daphnies (*daphia magna*) et les poissons (*brachydanio rerio*) fournis par le laboratoire lui-même.

## 3.2 Matériels

### 3.2.1 Le Mastersizer S

La mesure de la distribution de taille a été réalisée par diffraction de la lumière. Un granulomètre laser He-Ne (granulométrie Malvern Mastersizer S) équipé d'un système d'échantillonnage par voie humide (Hydro 2000 S) qui permet de réaliser les mesures pour les suspensions avec un faisceau de lumière de 360 nm, a été utilisé. La longueur focale sélectionnée a permis la mesure de la taille des agglomérats entre 0,05 µm et 900µm. la mesure s'appuie sur la théorie de diffraction de Fraunhofer selon laquelle l'angle de diffraction est inversement proportionnel à la taille des agrégats. La diffraction de la lumière par la présence des agrégats dans une solution donne la répartition granulométrique des agrégats. La mesure nécessite que les agglomérats soient éloignés les uns des autres. Pour ce faire l'échantillon doit être dilué dans une phase liquide (Eau) transparente au faisceau laser

jusqu'à être dans l'intervalle d'obscurisation optimale de l'appareil (entre 10 et 20%). La solution circule à vitesse constante, dix mesures répétées sont effectuées.

### **3.2.2 Module d'ultrafiltration plan à l'échelle de la paillasse**

Les essais sont réalisés avec une unité d'ultrafiltration tangentielle équipée d'un module porte-membrane tubulaire de type Membralox en acier inoxydable (25 cm de longueur) permettant de mettre en œuvre un volume unitaire de 10 à 100 ml d'huile. La circulation du milieu à filtrer est assurée par une pompe doseuse de type Magdos LT en fonctionnement externe avec entrée de fréquence de pulsation et en fréquence interne à vitesse pré-réglée de 25%, 50%, 100%. Cette pompe permet de délivrer une pression maximale de 8 bars et un débit maximum de 7,9 L/h.

Le rétentat est recyclé en permanence pour nous permettre d'étudier l'évolution du colmatage de la membrane en fonction du temps et de la diminution de la teneur en composés polaires dans le perméat. Le module porte-membrane est plongé dans un bain marie de marque Lauda Ecosilver modèle Eco E20 pour maintenir en température, l'huile à filtrer.

Les membranes céramiques utilisées sont fournies par la Société Pall Exékia et se présentent sous la forme d'un tube cylindrique d'une longueur de 25 cm, d'un diamètre extérieur de 10 mm et d'un diamètre intérieur de 6 mm. Il s'agit de membranes asymétriques, constituées d'un support en carbone entouré d'une fine couche en zircon qui constitue le tube cylindrique. Les seuils de coupure utilisés sont : 0,1  $\mu\text{m}$ , 0,5  $\mu\text{m}$  et 0,8  $\mu\text{m}$  avec une surface filtrante de 0,005 m<sup>2</sup>.



Photo 1: Dispositif de filtration tangentielle (100 ml)

### 3.2.3 Module d'ultrafiltration plan axial (2 litres)

Les essais ont été réalisés avec un module permettant de mettre en œuvre un volume unitaire de 0,6 à 2 litres de mélange d'huiles de friture usagées. Le pilote est utilisé en configuration « recyclage » Le rétentat est recyclé en permanence pour l'étude de l'évolution du colmatage de la membrane en fonction du temps.

L'unité de filtration tangentielle est équipée d'un module porte-membrane de type carbosep 20 en acier inoxydable (Techsep, Rhône Poulenc).

La circulation du milieu à filtrer est assurée par une pompe à membrane wanner de type hydra-cell couplée à un moteur Leroy-Somer (débit maximum de 550 l/h/m<sup>2</sup> ; pression maximale 60 bars).

Le dispositif est équipé d'une cuve chauffante muni d'un fluide caloporteur dans la double enveloppe du réservoir d'huile. La température de l'huile est régulée à l'aide d'un bain marie de marque Pharmacia Biotech.

La conception permet de faire varier indépendamment les paramètres hydrodynamiques suivants : température, pression trans-membranaire, vitesse de circulation de l'huile.

Le module de filtration est de structure monocanal. Il se présente sous forme d'un tube de 1,2 m de long, de 6 mm de diamètre, de 9 mm de diamètre extérieur et d'une surface filtrante de 0,2 m<sup>2</sup>. Les membranes en graphite ont été gracieusement fournies au LIBio en 1997 par la société Le Carbone Lorraine (France). Pour le nettoyage de la membrane, les modules sont montés sur le pilote où le nettoyage se fait à l'aide d'une solution 2,5 (v/v) de détergent P3 ULTRASIL 91F à la température de 65°C. De plus, à l'issue de chaque campagne d'essais, l'appareil est nettoyé en respectant la séquence hexane, éthanol, soude (65°C), rinçage à l'eau déminéralisée.



Photo 2: Module Millipore process

### 3.2.4 Pilote d'ultrafiltration

Les essais ont été réalisés avec un pilote permettant de mettre en œuvre un volume unitaire de 50 litres de mélange d'huiles de friture usagées. Le pilote semi-industriel est utilisé en configuration « recyclage » où le perméat et le rétentat sont réintroduits en permanence dans le bac d'alimentation afin de travailler à concentration constante, soit en configuration « production » pour laquelle le perméat est prélevé alors que le rétentat retourne vers le bac d'alimentation. La circulation du milieu est assurée par deux pompes de type Hygiana Super, une pompe d'alimentation (4 m<sup>3</sup>/h 20 mCE) et une pompe de recirculation de (300L/h ; 5 bars).

- Le pilote est équipé d'un régulateur de pression Tescom série 44-2300 muni d'un diaphragme en métal assurant le contrôle de la pression,
- d'une vanne de recyclage du rétentat,
- d'une vanne de récupération du filtrat.
- d'un échangeur de chaleur raccordé à un bain marie de type Pharmacia Biotech permet de maintenir en température l'huile à filtrer.

L'unité de filtration tangentielle est équipée de deux modules porte-membranes tubulaires de type Orelis en acier inoxydable. La membrane céramique de marque Orelis fournie contient 19 canaux. Le support de la membrane est composé de ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>. Elle mesure respectivement 25 mm de diamètre, 1178 mm de longueur et 0,25 m<sup>2</sup> de surface membranaire. Sa pression de service est de 10 bars et peut résister à la pression de 80 bars. Le diamètre des canaux est de 3,5 mm.

Les tailles des pores des membranes testées sont : 0,1µm, 0,45µm et 0.8 µm.

Le protocole expérimental d'ultrafiltration est identique à celui utilisé à l'échelle laboratoire. Pour le nettoyage de la membrane, les modules de membranes sont montés sur le pilote où le nettoyage se fait à l'aide d'une solution de détergent P3 ULTRASIL 91F (v/v) à la température de 65°C. De plus, à l'issue de chaque campagne d'essais, l'appareil est nettoyé en respectant la séquence hexane, éthanol, soude (65°C), suivi d'un rinçage à l'eau déminéralisée.



Photo 3: Pilote d'ultrafiltration tangentielle



Photo 4: Membrane céramique à multicanaux



Tableau 25: Caractéristiques de la membrane Orelis

Caractéristiques de la membrane Orelis	
Support	ZrO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>
Diamètre/longueur	25mm/1178mm
Diamètre des canaux	3,5mm
Nombre des canaux	19
Surface membranaire	0,25 m <sup>2</sup>
Résistance à la pression	80 bars
Pression de service	10 bars
Gamme de pH	0 – 14
Limite de température	Jusqu'à 150°C

### 3.3 Méthodes

#### 3.3.1 Méthodes analytiques des lipides

Ces analyses physicochimiques sont nécessaires afin de caractériser la qualité de l'huile filtrée et l'efficacité de la filtration membranaire tangentielle. Elles permettent notamment de vérifier la teneur en composés polaires de l'huile filtrée, son acidité mais aussi les composés d'oxydation.

##### 3.3.1.1 Indice de peroxyde (AOAC Méthode Officielle 965.33, 1997)

L'indice de peroxyde correspond à la quantité d'oxygène actif du peroxyde contenu dans 1 kg de matière grasse, capable d'être libérée dans les conditions de l'expérience. A 5 g ( $\pm$  0,05 g)

de l'échantillon pesé dans un erlenmeyer, est ajouté 30 ml d'un mélange acide acétique-chloroforme (3 - 2, v/v) permettant de dissoudre la matière grasse. 0,5 ml d'une solution de KI saturée (5g / 5 ml d'eau) est additionné sous agitation pendant 1 min avant de laisser reposer la solution à l'abri de la lumière. Après addition d'eau distillée (30 ml) et quelques gouttes d'empois d'amidon (indicateur de fin de réaction) l'iode libéré est titré sous agitation avec une solution de thiosulfate 0,02 N.

Un essai à blanc est effectué sans matière grasse. Le résultat est exprimé comme suit :

$$IP = \frac{(V - V_0) \times N \times 1000}{\text{masse en gramme de la prise d'essai}}$$

Où

V: volume en ml de la solution de thiosulfate

V0: volume en ml de la solution de thiosulfate pour le témoin

N: normalité exacte de la solution de thiosulfate

Un résultat nul sera exprimé par  $IP < 0,25 \text{ méq. / Kg d'O}_2 \text{ actif}$

### 3.3.1.2 *Indice d'iode (NF EN ISO 3961, 1999)*

L'indice d'iode représente le nombre de grammes d'iode fixés par 100 g de corps gras. Il permet de connaître le degré d'insaturation global des huiles et corps gras. Le dosage consiste à faire agir une solution halogénée, le réactif de Wijs (25 ml) sur l'échantillon (0,2 - 0,3 g) préalablement dissous dans 20 ml de solvant cyclohexane - acide acétique (1 / 1 ; v/v). 20 ml de solution d'iodure de potassium à 10 % et 150 ml d'eau sont additionnés afin d'extraire l'iode en excès dans la phase aqueuse avant un dosage en retour par le thiosulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, 5\text{H}_2\text{O}$  0,1 N. Quelques gouttes d'empois d'amidon (1 - 2 ml) sont ajoutées pendant la titration jusqu'à décoloration totale.

$$II = \frac{(B - S) \times 0,1 \times 12,69}{\text{Masse de matière grasse}}$$

Où

B : volume de thiosulfate de sodium (ml) nécessaire pour titrer le blanc

S : volume de thiosulfate de sodium (ml) nécessaire pour titrer l'essai

0,1 : molarité de la solution de thiosulfate de sodium

### 3.3.1.3 Acides gras libres et indice d'acide (NF EN ISO 660 1999)

L'altération hydrolytique des échantillons a été suivi par la méthode volumétrique NF EN ISO 660 permettant le dosage de l'ensemble des acides gras sous forme R-COOH. L'acidité a été exprimée en acide oléique (C18 :1), acide gras majoritaire que l'on retrouve dans les huiles de friture usagées.

Dans un erlenmeyer de 150 ml propre et sec, 50 ml d'alcool et quelques gouttes de phénolphaléine sont ajoutés puis neutralisés à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium à 60-65°C. De l'huile (56,4 g) est dissoute dans de l'alcool neutralisé puis titrée à l'aide de la solution basique jusqu'à apparition d'une coloration rose persistante.

$$\diamond \text{ Taux d'acides gras libres (\% acide oléique)} = \frac{V \times c \times M}{10 \times m} = V \times 0,05$$

V : volume (ml) de NaOH 0,1 N

c : concentration du NaOH 0,1 N

M : masse molaire de l'acide oléique (M = 282)

m : masse de la prise d'essai

Indice d'acide = % d'acide gras libres  $\times$  1,99

### 3.3.1.4 Dosage des composés polaires (NF EN ISO 8420 Juin 1995)

La norme NF EN ISO 8420 permet de séparer et de doser les composés polaires par adsorption sur colonne de silice hydratée, des espèces chimiques plus polaires que les triglycérides. Les composés polaires sont caractérisés par les produits de thermooxydation formés lors du procédé de friture ainsi que les glycérides partiels (monoglycérides, diglycérides) et les acides gras libres, éventuellement présents, issus de l'altération hydrolytique.

#### **3.3.1.4.1 Dosage des composés polaires par la méthode chimique**

La séparation est réalisée par chromatographie sur colonne (3 cm de diamètre) remplie de gel de silice (25 g ; 70 à 230 mesh de marque Panréac). Les composés non polaires sont séparés par élution avec un système de solvant éther de pétrole (point d'ébullition 40 - 60 °C) - éther diéthylique (87/13, v/v). Environ 2,5 g d'huile sont dissous dans 50 ml du solvant d'élution. Un aliquote de 20 ml est déposé au-dessus de la colonne de silice. Les composés neutres sont élués avec 150 ml du solvant d'élution en 60 - 70 min, récupérés dans un ballon préalablement taré. Le solvant est ensuite éliminé à l'aide d'un évaporateur sous vide partiel de marque Heidolph-Rotovac modèle laborato 4000. La quantité de composés polaires est déterminée selon la formule suivante :

$$\frac{m - m_1}{m} \times 100$$

Où

m : masse d'huile contenue dans les 20 ml de solution introduite dans la colonne,

m<sub>1</sub> : masse de composés non polaires.

#### **3.3.1.4.2 Analyse des classes de lipides par chromatographie sur couche mince couplée à un détecteur à ionisation de flamme**

L'analyse des classes de lipides des huiles a été réalisée par chromatographie sur couche mince couplée à un détecteur à ionisation de flamme Iatroscan (chromarods-SIII, Iatroscan® MKV Laboratory Inc, Tokyo, Japan). Cette technique combine la chromatographie sur couche mince (CCM) à la détection par ionisation de flamme. Les échantillons d'huile (10 mg de lipide par mL d'un mélange de chloroforme/méthanol 2 : 1) sont déposés sur les chromarods à l'aide d'un capillaire de 1 µL. Un mélange hexane / diétyl éther/ acide formique (80 : 20 : 0,2 ; v/v) permet de séparer les lipides polaires des lipides neutres. La détection s'effectue à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme (flux d'air (2 L/min) et d'hydrogène (160 mL/min) avec une vitesse de brûlage de 30 s/rod).

#### **3.3.1.4.3 Dosage des composés polaires à l'aide des capteurs électroniques**

La teneur en composés polaires des huiles de friture usagées est effectuée à l'aide de testeur d'huile de friture de marque Ebro modèle FOM 310, selon le protocole de l'appareil.

#### **3.3.1.4.4 Dosage des composés polaires PCT 120**

Le PCT 120 utilisé a été mis au point par la société 3 M. Ce test permet de donner une estimation semi-quantitative du taux de composés polaires. Il est basé sur le principe de la chromatographie sur couche mince. Une languette recouverte de silice et présentant un spot coloré est introduite dans un appareil chauffant (170°C) accompagnée de l'huile à analyser durant 40 minutes ; la distance de migration de ce point coloré est directement proportionnelle à la quantité de composés polaires.

#### **3.3.1.5 Analyse des acides gras par chromatographie en phase gazeuse**

La teneur et la composition en acide gras des huiles de friture usagées ont été déterminées par chromatographie en phase gazeuse selon la méthode générale au BF<sub>3</sub> permettant de séparer les esters méthyliques correspondants (NF EN ISO 5508/5509). Les différents acides gras présents dans l'huile ont pu être identifiés ainsi que les isomères géométriques *trans*.

L'analyse des esters méthyliques est réalisée sur un chromatographe Péri 2000 (Périchrom, Saulx-les-Chartreux, France) équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et d'une colonne capillaire de 50m. Les températures du détecteur et de l'injecteur sont fixées à 260°C. L'identification des pics est réalisée à l'aide de deux standards d'acides gras fournis par la société Supelco (Bellefonte, USA) : standard végétal. Le logiciel Winlab 3 (Périchrom, Saulx-les-Chartreux, France) permet l'intégration des chromatogrammes.

### 3.3.2 Performance du biolubrifiant

En collaboration avec le laboratoire d’Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée LEMTA de l’Université de Lorraine, nous avons effectué certains tests de performance, tests de stabilité thermooxydante, des tests anti-usures et d’extrême pression des huiles formulées en huile comme lubrifiant de chaîne de tronçonneuse.

#### 3.3.2.1 Analyses rhéologiques

Les mesures de viscosité sont réalisées à l’aide du rhéomètre Malvern Kinesus Pro. L’échantillon est placé sur une plaque CP2/50 SC0029SS. Deux séquences de mesure de viscosité ont été effectuées à la température de 40°C et de 100°C pour le fonctionnement normal d’une chaîne de tronçonneuse. Pour cela les conditions opératoires ont été les suivantes : la fréquence de rotation est fixée à  $0,1s^{-1}$ , temps d’analyse 10 min, multiplicateur de points 40. Une séquence de rampe de température a été également étudiée dans les conditions suivantes : montée en température 50°C (vitesse 5°C/min) et une descente en température jusqu’à -30°C avec une vitesse de 5°C/min.

#### 3.3.2.2 Analyse thermique différentielle

Le point d’écoulement est également une caractéristique importante pour des applications extérieures qui donne une indication sur l’utilisation à basse température d’un lubrifiant. Cette analyse est réalisée selon la norme DIN 51579. Après un chauffage préliminaire, l’échantillon est refroidit. La fluidité de l’huile est observée tous les 5°C. La température la plus basse à laquelle est observé le mouvement, est considérée comme étant le point d’écoulement. Ce paramètre est déterminé sur les bases formulées avec 1% d’un additif améliorateur d’écoulement de type polymétacrylate.

La référence commerciale Biolub IGOL présente un point d’écoulement de -22,3°C.

Cette analyse permet d’obtenir des informations sur les propriétés thermiques des huiles. La rampe de température -30°C et + 50°C, conditions extrêmes d’utilisation d’une huile de chaîne de tronçonneuse, a été utilisée. Le profil thermique ainsi obtenu reflète les changements d’état du produit analysé montrant les températures de fusion des molécules composant les huiles et les variations d’énergie associées à ces changements. Nous avons

utilisé un calorimètre à balayage différentiel Netzsch pour l'analyse thermique des échantillons d'huiles. Des échantillons de 10 à 12 mg ont été pesés dans des capsules en aluminium et hermétiquement scellées. Une capsule vide est utilisée comme référence. Une montée rapide en température à 50°C à la vitesse de 5°C / min puis une stabilisation pendant 5 min permet d'éliminer les germes cristallins. Un refroidissement rapide à 5°C / min jusqu'à -30°C est effectué.

#### Programme de température :

Montée en température : 20°C à 50°C à une vitesse de 5°C/min

A l'isotherme de 50°C, temps de latence de 5 min

Descente en température : 50°C à -30 à une vitesse de 5°C/min

### **3.3.2.3 Test de stabilité thermooxydante**

#### **3.3.2.3.1 Test RBOT (Test d'oxydation de pression rotative d'un récipient).**

Ce test permet de mettre en évidence la dégradation par oxydation d'un échantillon. Il a été réalisé suivant la méthode normalisée ASTM D 2272. Cette méthode permet d'évaluer la stabilité à l'oxygène d'un échantillon en présence d'eau et de copeaux de cuivre (pro-oxydant) à 150°C sous pression d'oxygène. L'ensemble est placé dans un récipient fermé équipé d'un manomètre. Le récipient est placé sous pression à 620 kPa dans un bain maintenu à une température constante de 150°C et agité axialement par rotation circulaire à 100 tours/min avec un angle de 30° par rapport à l'horizontale. Cette méthode détermine la chute de la pression correspondant à la dégradation par oxydation d'un échantillon.

La spécification de la référence commerciale Biolub IGOL est de 19 min.

Ce lubrifiant est considéré de qualité standard. Il présente une dégradation par oxydation au bout de 19 min. A titre de comparaison, une huile végétale formulée de type colza ne dépasse pas les 10 min ; une huile de tournesol oléique (>85% en C18:1) s'oxyde entre 80 et 100 min. Cette différence provient essentiellement de la composition en acide gras insaturés et plus particulièrement les acides linoléique (C18:2 n-6) et linoléique (C18:3 n-3). En effet, l'huile de colza est composée de 18 à 22% de C18:2 et 8 à 10% de C18:3, tandis qu'une huile de tournesol oléique contient 5,9% de C18:2 et 0,1 C18:3. Certaines huiles hydrauliques de type HEES (ester synthétique) d'origine végétales peuvent atteindre les 400 min.

### **3.3.2.3.2 Le test BADDER**

Le test BADDER, test spécifique des biolubrifiants, a été réalisé selon la méthode normalisée DIN 51554. Celle-ci consiste à évaluer la stabilité thermooxydante d'un fluide enfermé dans un récipient à 95°C pendant 72 h au contact de cuivre (344 cm<sup>2</sup>/kg de fluide) et d'air. Il permet de mesurer l'augmentation de la viscosité et de l'acidité.

Les spécifications de la référence commerciale BIOLUB IGOL sont :

- Augmentation de la viscosité 20%
- Augmentation de l'acidité 1 mg KOH/g.

Les spécifications de la norme internationale ISO 15380 admettent une augmentation de la viscosité maximale de 20% et une augmentation de l'acidité de 2 mg KOH/g.

### **3.3.2.4 Tests anti-usure et extrême pression**

Les propriétés anti-usures sont essentiellement liées à l'aptitude à protéger les surfaces contre les détériorations. Les propriétés extrême pression sont encore appelées capacité de charge du lubrifiant et sont liées à l'aptitude à protéger les surfaces contre l'usure sévère (grippage) dans des conditions de fonctionnement de grandes sollicitations d'un point de vue tribologique (fortes températures de contact engendrées par le frottement des surfaces sous fortes charges). Deux tests ont été mis en œuvre : le test des 4 billes et le test BRUGGER.

#### **3.3.2.4.1 Test des quatre billes**

Le test des quatre billes (ASTM D-4172) permet de déterminer les qualités anti-usures d'un fluide étudié. Pour cela, une bille supérieure normalisée repose sur trois autres billes inférieures de même type. Les billes sont soumises à une charge fixée par l'opérateur, puis la bille supérieure est mise en rotation sur les trois billes inférieures. La vitesse de rotation est fixée par l'opérateur. Ces trois billes sont retenues par une bague de serrage et maintenue dans la position voulue par une coupe remplie de lubrifiant à tester. La bille en rotation va frotter sur les trois billes statiques, occasionnant une usure dont le diamètre sera mesuré. Les contacts entre les billes sont ponctuels, ce qui permet de créer localement de fortes charges.



Les résultats sont exprimés par la courbe de charge qui représente le diamètre moyen d'usure (en mm) en fonction de la charge appliquée.

Les mesures sont faites au microscope pour les plus petits diamètres et au banc optique pour les gros diamètres.

Les régimes de lubrification peuvent être classés en quatre catégories : hydrodynamique, hydrostatique, élastrohydrodynamique, limite et mixte ou semi-fluide. Ce test des quatre billes reproduit un régime de lubrification limite. Les conditions de la norme ASTM D 4172 sont les suivantes : la vitesse de rotation est comprise entre 1140 et 1260 tr/min et la température entre 71 et 79°C. Une charge de 15 ou 40 daN est appliquée pendant 1h. Une charge de 40 daN a été utilisée dans le cadre de ces tests.

Les spécifications de la référence commerciale Biolub IGOL sont de 0,39 mm de diamètre de l'usure.

#### **3.3.2.4.2 *Le test BRUGGER***

Le test BRUGGER, conduit selon la norme DIN 51347, a été développé par les industriels de la profession des biolubrifiants. Il permet de déterminer les propriétés « extrême pression » d'un lubrifiant. Cette méthode est réalisée à partir d'une roue à friction contenant le lubrifiant à tester. Un cylindre spécifique est pressé de façon constante sur la roue à friction. Le test est démarré quand la roue a débuté sa rotation et dure 30 secondes. La mesure réalisée avec ce test BRUGGER, en N/mm<sup>2</sup>, est le rapport entre la pression exercée par le cylindre sur la roue et l'épaisseur de friction sur le cylindre, déterminé à partir de tables fournies avec l'appareil. Les spécifications du test BRUGGER pour une application en tant que huile de coupe sont généralement de 30 N/mm<sup>2</sup>.

#### **3.3.2.5 *Méthode d'analyse de la filance***

Il n'existe pas de test normalisé permettant de mesurer le pouvoir filant ou la filance. Toutefois, nous avons voulu caractériser ce critère. Pour cela, nous avons utilisé une méthode proposée par le laboratoire IGOL. Un agitateur en verre est plongé dans 3 cm d'huile à tester puis retiré. La mesure de la longueur du fil formé est réalisée sur la 3<sup>ème</sup> ou la 4<sup>ème</sup> goutte. La

mesure de la filance doit être réalisée à température ambiante et à 40°C. La méthode établie trois groupes de filance :

- huiles très peu filantes : résultat entre 0 et 50 cm
- huiles filantes : résultat entre 50 et 100 cm
- huiles très filantes : résultat supérieur à 100 cm.

### 3.3.2.6 Détermination de la couleur

La couleur est déterminée par le LOVIBOND TINTOMETER PFX 195. Ce colorimètre visuel permet la mesure de pratiquement de tous les produits selon les unités Lovibond et la méthode IP 17 A. La couleur est déterminée en comparant la lumière transmise à travers l'échantillon et celle transmise à travers les standards de couleur Lovibond, une série de verres colorés calibrés dans lequel chacune des couleurs de base rouge, jaune, bleu en partant de teintes très pales jusqu'à des teintes très sombres.

- Les standards de couleur Lovibond utilisés sont les suivants :

Rouge : 0,1 - 0,9 ; 1,0 - 9,0 ; 10,0 - 70

Jaune : 0,1 - 0,9 ; 1,0 - 9,0 ; 10,0 - 70

Bleu : 0,1 - 0,9 ; 1,0 - 9,0 ; 10,0 - 40

Neutre : 0,1 - 0,9 ; 1,0 - 3,0

- Une chambre d'échantillonnage avec une référence blanche PTFE
- Une référence blanche de remplacement
- Des cellules en verre rectangulaires en quartz

Le principe consiste à se placer sur le menu de l'appareil et de se mettre sur les références L, A, B. Une fois la tare (le zéro) fait, l'échantillon préalablement placé dans une cuve en quartz dans la chambre d'échantillon est lu en unité Gardner. L'échantillon est changé pour déterminer chaque valeur ainsi que les répétitions selon l'équation :

$$\Delta E^* = \sqrt{(L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2}$$

Le delta E, dE ou encore  $\Delta E$  est défini comme une mesure de différence entre deux couleurs.

$L_1, a_1, b_1$  sont les coordonnées dans l'espace colorimétrique CIE Lab de la première couleur à comparer et  $L_2, a_2, b_2$  celles de la seconde.

L'espace CIE  $L^* a^* b^*$  étant presque perceptuellement uniforme, des couleurs à égale distance dans l'espace Lab (donc ayant un même delta E) devraient être perçues par l'œil humain comme ayant la même différence de couleur.

### 3.3.2.7 Biodégradabilité selon le test OCDE 301 B

Un volume mesuré de milieu minéralensemencé, contenant une concentration connue de substance à tester (10 à 20 mg/l de COD (carbone organique dissout ou de COT carbone organique total) comme unique source nominale de carbone organique, est aéré dans l'obscurité ou sous lumière diffuse, par passage d'air exempt de dioxyde de carbone sous débit contrôlé. La dégradation est suivie par l'analyse du dioxyde de carbone produit pendant une période de 28 jours. Le  $CO_2$  est piégé par de l'hydroxyde de baryum ou de sodium, puis il est dosé par titration de l'hydroxyde en excès ou en tant que carbone inorganique. La quantité de dioxyde de carbone produit par la substance d'essai (corrigée de la valeur obtenue pour le témoin contenant l'inoculum) est exprimée sous forme de pourcentage du  $CO_2Th$  (théorique). Le taux de biodégradation peut également être calculé à partir d'une analyse supplémentaire du COD au début et à la fin de l'incubation.

On calcule la quantité de  $CO_2$  produite à partir de la quantité d'hydroxyde restant dans le flacon absorbeur. Quand on utilise comme absorbant du  $Ba(OH)_2$  0,0125 M, on détermine la quantité restante par titration avec de l'HCl 0,05 M (ainsi pour titrer 100 ml de  $Ba(OH)_2$ , on utilisera 50 ml de HCl). Puisque 1 mmole de  $CO_2$  est produite pour chaque mmole de  $Ba(OH)_2$  utilisée, et que 2 mmoles d'HCl sont nécessaires pour titrer 2 mmole de  $Ba(OH)_2$  restante, entraînant la formation de  $BaCl_2$ , et sachant que le poids moléculaire du  $CO_2$  est de 44 g, on en déduit le poids de  $CO_2$  dégagé (en mg) d'après la formule :

$$1,1 \times (50 - ml \text{ HCL titré})$$

Le taux de biodégradabilité est calculé à partir de la formule :

$$\% \text{ dégradation} = \frac{mg \text{ de } CO_2 \text{ produit}}{CO_2th \times mg \text{ de substance d'essai ajoutée}} \times 100$$

Ou 
$$\% \text{ dégradation} = \frac{\text{mg de CO}_2 \text{ produit}}{\text{mg de COT ajoutée dans l'essai} \times 3,67} \times 100$$

où 3,67 est le facteur de conversion (44/12) du carbone en dioxyde de carbone. On obtient le pourcentage de dégradation à un instant donné, en effectuant la somme des pourcentages de CO<sub>2</sub>Th calculés pour chaque jour où des mesures ont été réalisées, pendant la période considérée.

Quand on utilise du NaOH comme absorbant, on calcule la quantité de CO<sub>2</sub> produite après un intervalle de temps déterminé à partir de la concentration en carbone inorganique et du volume d'absorbant employé.

On calcule le pourcentage de dégradation à partir de la formule :

$$\% \text{ CO}_2 \text{ Th} = \frac{\text{mg de CI du récipient d'essai} - \text{mg de CI du témoin}}{\text{mg de COT ajoutée comme substance d'essai}} \times 100$$

CI : carbone inorganique

### 3.3.2.8 Méthode d'évaluation de la toxicité

L'évaluation de la toxicité d'un produit a été effectué par des tests normalisés OCDE. 201, 202, 203. La norme impose les populations suivantes pour le test : le *selenastrum* pour le test OCDE 201, le *daphnia magna* pour le test OCDE 202, et le *dania rerio* pour le test OCDE 203.

L'évaluation de la toxicité potentielle d'une substance sur le milieu consiste à mesurer les effets sur une population d'organismes tels que bactéries, algues, daphnies ou poissons en condition standardisées au laboratoire. On détermine la dose létale (DL50) ou la concentration létale (CL50).

#### ✓ Test OCDE 201

Le test consiste à déterminer l'inhibition de croissance des algues (ici le *selenastrum*). On détermine la concentration qui provoque une diminution de 50% du taux de croissance par rapport aux cultures témoins dans les conditions identiques pendant 72h à 23°C. Les mesures

de la concentration cellulaire se font par microscopie, ou par colorimétrie, ou par compte-particules, ou par turbidimétrie. La validité de la concentration cellulaire témoin est multipliée par 16 en 72h et la variation du pH maximale doit être de 1,5.

✓ **Test OCDE 202**

On détermine la concentration qui provoque en 48h à 20°C 50% d'immobilisation des daphnies (*daphnia magna*) mises en expérimentation. On mesure le nombre de daphnies immobilisés. Pour la validité du test on utilise 2 mg O<sub>2</sub>/L min. Le nombre maximal de daphnies (témoin) immobilisés ne doit pas dépasser 10%. La référence (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) doit être comprise entre 0,6 et 1,7 mg/l.

✓ **Test OCDE 203**

On détermine la concentration qui provoque en 96h à 23°C 50% de mortalité des poissons (*dania rerio*) mis en expérimentation. On mesure le nombre de poissons morts. La validation du test se fait avec une concentration en O<sub>2</sub> dissous qui doit être minimale de 60% de la valeur de saturation de l'air. Le nombre maximal de poissons morts du témoin ne doit pas dépasser 10%.

Le seuil de toxicité est évalué selon le tableau 26.

Tableau 26 : seuil de toxicité [18-110].

Niveau de toxicité	CE 50 en mg/l
Hautement toxique	< 1
Modérément toxique	< 10
Légèrement toxique	< 100
Pratiquement non toxique	< 1000
Inoffensif	> 1000

### 3.3.3 Protocole de test de coupe

Les tests ont été effectués en Lorraine dans le massif Vosgien. La forêt Lorraine est caractérisée par l'importance de peuplements feuillus de chêne, de hêtre et de charme à hauteur de 75%, de peuplements résineux (25%) dominés par le sapin, l'épicéa, le pin sylvestre, le pin noir et le Douglas.

Les organismes suivants ont contribué à ces essais de terrain : à savoir deux organismes d'utilité publique l'ONF Nancy-Metz et les voies navigables de France (VNF) de Nancy (France), ainsi qu'un organisme privé Forêt et Bois de l'Est Lorraine (France). Les tests se sont déroulés uniquement dans le massif Vosgien dans les forêts domaniales et privées. Un questionnaire recensant 15 questions a été remis aux opérateurs. Quatre types d'échantillons de produits ont été mis en tests et comparés au produit utilisé par les bûcherons.

- Le produit Total testé est un produit de marque Total MTC 150 qui est un produit de base minérale beaucoup utilisé par les bûcherons.

- Le produit IGOL de marque Chaîne Bio a été également testé lors du projet AGRICE. Il a été élaboré à partir de colza. Il est aujourd'hui la référence du marché pour les biolubrifiants de chaîne de tronçonneuse.

- Les produits Biolub X100, Biolub X150 sont les produits formulés au LIBio dans le cadre de cette étude. Les deux produits sont déclinés en deux viscosité grade ISO 100 et ISO 150.

Les produits sont testés de manière anonyme. Ils sont présentés aux opérateurs dans des bidons désignés simplement par un code. Les opérateurs savent qu'ils testent deux modalités d'un même produit mais ils ne savent pas explicitement qu'ils testent en réalité deux viscosités différentes.

Pour Forêt et Bois de l'Est, 4 bûcherons et une abatteuse ont participé à l'étude.

L'ONF a mis à contribution 4 bûcherons et VNF 4 bûcherons ainsi qu'une abatteuse.

Le test a été axé sur la performance de l'huile basée sur la comparaison des paramètres tels que la viscosité, la filance, la consommation et le comportement de l'huile en hiver (période froide) à celle utilisée habituellement par les bûcherons. Les utilisateurs donnent leur impression qualitative sur plusieurs paramètres en indiquant si l'huile est meilleure, moins bonne ou équivalente à l'huile qu'ils utilisent habituellement. Ils attribuent une note sur 5 (5 étant la meilleure note), sur la viscosité qu'ils ont préférée. Pour chacun des critères, une note

de -1, 0 ou 1 a été attribuée selon que l'opérateur avait rempli la case « moins bonne », « identique » ou « meilleure ». La somme totale des notes des différents critères est ajoutée à la note sur l'évaluation de la viscosité. Pour apprécier au mieux les performances des huiles, l'expérimentation est prévue sur deux périodes, en hiver (période froide) et l'autre en été (période chaude).

Au cours d'une semaine, les opérateurs testent deux produits, une formulation pendant deux jours puis ils reviennent à l'huile habituelle pendant 1 jour. Une fois achevé ce ré-étalonnage « témoin », ils enchaînent avec un autre produit.

La méthode statistique utilisée est la comparaison de deux moyennes : échantillons indépendants et variance égale (t de Student et intervalle de confiance de la différence de moyennes) appelé encore test d'égalité de deux variances.

Tableau 27 : Caractéristiques des différents produits à tester

Formulateurs	Désignation du produit	Grade ISO	Viscosité (cSt)	Point bas (°C)	Code du produit
<b>Total</b>	LubC01	ISO 150	152	-14,5	HC1
<b>IGOL</b>	LubC02	ISO 150	159,8	-22,3	HC2
<b>BIOLUB X100</b>	Lublab1	ISO 100	108	-17	HFF1
<b>BIOLUB X150</b>	Lublab2	ISO 150	163	-21	HFF2

Au début des tests, l'objectif des essais est présenté par le doctorant. La démarche, est détaillée puis un protocole et un questionnaire sont distribués aux bucherons. Une visite de routine est ensuite effectuée à mi-parcours puis à la fin de l'expérimentation pour faire le bilan avec chaque opérateur. Une réunion de synthèse des résultats est organisée avec l'ensemble des organismes ayant participé à ces essais.

### 3.3.4 Protocole de nettoyage du pilote d'ultrafiltration

A l'échelle de la paillasse, après filtration, la membrane est démontée puis nettoyée selon le protocole suivant :

La membrane est immergée successivement dans les milieux suivants :

- hexane technique pour éliminer la matière grasse pendant 30 min,
- éthanol à 95% pour rendre la membrane « mouillable » à l'eau pendant 30 min,
- solution aqueuse de soude à 2% (p/p) pour transformer les traces d'acides gras libres et de lipides neutres en savons pendant 45 min,
- solution aqueuse d'acide nitrique à 2% (p/p) pendant 30 min,
- eau déminéralisée.

L'éthanol à 95%, la soude à 2% ont été fournis par Sigma Aldrich.

Avant de passer à l'étape suivante, les solutions sont renouvelées toutes les 15 minutes jusqu'à ce que le solvant ou la solution de lavage reste limpide. La membrane est ensuite séchée à l'étuve à 105°C de marque WTB Binder pendant deux heures. Pour vérifier l'efficacité du nettoyage et la perméabilité des membranes, après chaque opération de nettoyage, les débits d'eau déminéralisée ou d'huile propre sont mesurés dans les conditions de pression, de température et de vitesse de circulation contrôlée.

A l'échelle pilote le cycle de nettoyage suivant est recommandé :

- solution aqueuse de soude à 2% (p/p) pour transformer les traces d'acides gras libres et de lipides neutres en savons,
- éthanol 95%,
- solution aqueuse d'acide nitrique à 2% (p/p),
- eau déminéralisée.

### **3.3.5 Méthodes statistiques : Plans d'expériences et de mélanges**

#### **3.3.5.1 Plans d'expériences**

L'optimisation des paramètres hydrodynamiques a été réalisée en utilisant un plan d'expériences élaboré à partir de la Méthodologie de la Recherche Expérimentale (Feneuille *et al.*, 1983). Cette démarche permet de réduire le coût de l'expérimentation, tout en



organisant de façon optimale les essais pour conserver une bonne fiabilité des résultats. La nécessité de maîtriser les phénomènes mis en jeu au cours de la filtration nous a conduit à développer un modèle descriptif prévisionnel en utilisant un modèle empirique basé sur l'expérimentation. La connaissance, nécessaire, des interactions entre les différents facteurs, amène à utiliser un modèle quadratique pour décrire le procédé sur un espace déterminé au préalable.

Parmi les nombreuses matrices utilisées, les réseaux uniformes de Doehlert (1970), générés à partir d'un simplexe, présentant la particularité d'avoir une distribution uniforme des points expérimentaux dans le domaine. Le nombre d'expériences (N) est fonction du nombre de facteur pris en compte (k) et du nombre d'expérimentations (n) effectuées pour connaître l'erreur expérimentale :

$$N \geq k^2 + k + 1 + n.$$

Pour la définition du domaine expérimentale, l'étude des paramètres hydrodynamiques, réalisée à partir d'une méthode d'investigation classique, nous a conduit à retenir 3 variables, compte tenu des contraintes techniques du pilote plan et de la nature de la membrane utilisée.

Tableau 28 : Domaine expérimental et niveaux des facteurs pour l'optimisation des facteurs hydrodynamiques.

Variabiles	Unités	Domaine expérimental	Niveaux
Pression	bar	2 3 4 5 6	5
Température	°C	40 45 50 55 60 65 70	7
Porosité	µm	0,1 0,45 0,8	3

Quinze (15) analyses ont été réalisées

Tableau 29: Plan d'expérimentations

N°Exp	Rand	Pressure	Temperature	size
		bars	°C	µm
1	12	6.0	55	0.45
2	10	2.0	55	0.45
3	3	5.0	70	0.45
4	4	3.0	40	0.45
5	7	5.0	40	0.45
6	2	3.0	70	0.45
7	15	5.0	60	0.80
8	11	3.0	50	0.10
9	14	5.0	50	0.10
10	5	4.0	65	0.10
11	8	3.0	60	0.80
12	1	4.0	45	0.80
13	9	4.0	55	0.45
14	6	4.0	55	0.45
15	13	4.0	55	0.45

Différentes réponses expérimentales ( $\eta$ ) ont été retenues et peuvent être exprimées sous la forme d'un modèle quadratique :

- $\eta_1$  : débit ou flux du perméat

- $\eta_2$  : teneur en composés polaires

- $\eta_3$  : la viscosité de l'huile

- $\eta_4$  : le point de cristallisation de l'huile

### 3.3.5.2 Plans de mélanges

Après l'étude de la caractérisation physicochimique de mélange d'huiles de friture usagées et l'étude comparative des paramètres de viscosité, adhésivité, de filance et de point de cristallisation par rapport aux lubrifiants et biolubrifiants du commerce, nous avons développé un plan de mélanges avec la matrice de Scheffé en postulant un modèle cubique centré réduit.

Pour la définition du domaine expérimentale, l'étude des paramètres de performance, réalisée à partir d'une méthode d'investigation classique, nous a amené à retenir 4 variables, compte tenu des contraintes techniques de mélange et de la nature des additifs utilisés.

Le mélange est composé de 92% d'huile et 8% d'additifs. Le tableau 30 représente la proportion de chaque additif sur 8% d'additifs ajouté au 92% d'huile pour un mélange de 1kg.

Tableau 30: Domaine et niveaux expérimentaux pour le plan de mélanges

Variables	Domaine expérimental	Nombre d'analyses
Filance	55% à 65%	21
Antigel	2,5% à 5%	5
Extrême Pression (EP)	20% à 25%	5
Adhésivité	10% à 15%	5

Le tableau 31 présente les 36 analyses effectuées. Sont indiqués dans ce tableau les proportions de chaque additif (filance, antigel, anti-usure et extrême pression, adhésivité) et les réponses attendues : viscosité, point de cristallisation et coût.

Tableau 31: Proportions des différents constituants du plan de mélanges élaboré pour les formulations d'huile de chaîne de chaîne de tronçonneuse

Filance (%)	Antigel (%)	Extrême Pression (%)	Adhésivité(%)	Filance (g)	Antigel (g)	extrême Pression (g)	Adhésivité (g)
0,635	0,025	0,22	0,12	5,08	0,2	1,76	0,96
0,61	0,05	0,22	0,12	4,88	0,4	1,76	0,96
0,605	0,025	0,25	0,12	4,84	0,2	2	0,96
0,58	0,05	0,25	0,12	4,64	0,4	2	0,96
0,605	0,025	0,22	0,15	4,84	0,2	1,76	1,2
0,58	0,05	0,22	0,15	4,64	0,4	1,76	1,2
0,575	0,025	0,25	0,15	4,6	0,2	2	1,2
0,55	0,05	0,25	0,15	4,4	0,4	2	1,2
0,6225	0,0375	0,22	0,12	4,98	0,3	1,76	0,96
0,62	0,025	0,235	0,12	4,96	0,2	1,88	0,96
0,62	0,025	0,22	0,135	4,96	0,2	1,76	1,08
0,595	0,05	0,235	0,12	4,76	0,4	1,88	0,96
0,595	0,05	0,22	0,135	4,76	0,4	1,76	1,08
0,5925	0,0375	0,25	0,12	4,74	0,3	2	0,96
0,59	0,025	0,25	0,135	4,72	0,2	2	1,08
0,565	0,05	0,25	0,135	4,52	0,4	2	1,08
0,5925	0,0375	0,22	0,15	4,74	0,3	1,76	1,2
0,59	0,025	0,235	0,15	4,72	0,2	1,88	1,2
0,565	0,05	0,235	0,15	4,52	0,4	1,88	1,2
0,5625	0,0375	0,25	0,15	4,5	0,3	2	1,2
0,605	0,025	0,235	0,135	4,84	0,2	1,88	1,08
0,6075	0,0375	0,22	0,135	4,86	0,3	1,76	1,08
0,6075	0,0375	0,235	0,12	4,86	0,3	1,88	0,96
0,58	0,05	0,235	0,135	4,64	0,4	1,88	1,08
0,5775	0,0375	0,25	0,135	4,62	0,3	2	1,08
0,5775	0,0375	0,235	0,15	4,62	0,3	1,88	1,2
0,5925	0,0375	0,235	0,135	4,74	0,3	1,88	1,08
0,6138	0,0313	0,2275	0,1275	4,9104	0,2504	1,82	1,02
0,6012	0,0438	0,2275	0,1275	4,8096	0,3504	1,82	1,02
0,5988	0,0313	0,2425	0,1275	4,7904	0,2504	1,94	1,02
0,5863	0,0438	0,2425	0,1275	4,6904	0,3504	1,94	1,02
0,5988	0,0313	0,2275	0,1425	4,7904	0,2504	1,82	1,14
0,5863	0,0438	0,2275	0,1425	4,6904	0,3504	1,82	1,14
0,5837	0,0313	0,2425	0,1425	4,6696	0,2504	1,94	1,14
0,5713	0,0438	0,2425	0,1425	4,5704	0,3504	1,94	1,14

Différentes réponses expérimentales ( $\eta$ ) ont été retenues et peuvent être exprimées sous la forme d'un modèle quadratique :

- $\eta_1$  : la viscosité de l'huile

- $\eta_2$  : le point de cristallisation de l'huile

- $\eta_3$  : le coût des additifs pour 1 kg de biolubrifiant formulé

### 3.3.5.3 Méthodes statistiques

Toutes les données ont été analysées en utilisant un logiciel de statistiques SPSS. Une analyse de la variance a été utilisée pour déterminer la différence significative entre les traitements de données (F-test au niveau de signification de 0,05), Little et Hills (1978).

Pour la prise de décision sur les essais des biolubrifiants en forêt, la méthode statistique utilisée est la comparaison de deux moyennes : échantillons indépendants et variance égale (t de Student et intervalle de confiance de la différence de moyennes) encore appelé test d'égalité de deux variances.

L'utilisation de la méthodologie des surfaces de réponse a permis d'optimiser le procédé d'ultrafiltration membranaire à partir d'expérimentations conduites à l'échelle pilote (batch de 300 litres d'huiles de friture usagées). L'influence des effets et des interactions entre les paramètres de pression, température et porosité de membrane, a été déterminée à l'aide d'un plan d'expériences généré à l'aide de réseaux uniformes de Doehlert permettant l'étude de facteurs jusqu'à 7 niveaux en tenant compte des contraintes expérimentales. La même méthodologie a permis de développer un plan de mélanges avec une matrice de Scheffé pour les huiles de chaîne de tronçonneuse à base d'huiles de friture usagées ultrafiltrées à partir de quatre (4) variables : la filance, l'adhésivité, l'antigel, et l'anti-usure et extrême pression.

Les huiles obtenues peuvent par la suite être formulées pour répondre aux contraintes mécaniques, écologiques et toxicologiques inhérentes par exemple à l'opération de coupe en forêt.

# RESULTATS ET DISCUSSION

## 4 RESULTATS ET DISCUSSION

### 4.1 Caractérisation des huiles de friture usagées

Après une étude préliminaire sur l'état des lieux de la collecte des huiles de friture usagées en France, cette première partie des travaux a pour objectif d'étudier la qualité des huiles de friture collectées permettant de garantir la stabilité de la composition de ces différentes huiles et leur traçabilité. Une caractérisation complète de ces huiles de friture usagées a été réalisée ainsi qu'une étude sur la variabilité de la composition des collectes en fonction des saisons.

La composition de l'huile est un paramètre important pour la filtration de cette matière et la formulation de ce déchet en tant qu'huile pour chaîne de tronçonneuse.

Cette étude sur la caractérisation des huiles de friture usagées est composée de quatre parties à savoir : l'échantillonnage, la composition de mélange d'huiles de friture usagées avant filtration, l'analyse physicochimique des huiles de friture du commerce, les analyses physico-chimiques des huiles de friture usagées avant filtration.

#### 4.1.1 Echantillonnage

La société Lorrainergies, porteur de ce projet et collecteur agréé pour ce type de déchet nous a fourni deux types d'échantillons représentatifs de leur collecte pour les périodes hiver et été. Quarante-deux (42) échantillons de 5 litres nous ont été fournis dont 26 en hiver et 16 en été. Un échantillon de 300 litres a été livré pour la filtration membranaire dans la halle de technologique du laboratoire.

Les échantillons ont été prélevés sur la partie supérieure des multibox de 1000 litres après une décantation statique de quinze (15) jours. Les stéarines qui précipitent ne sont pas échantillonnés.

Les mélanges d'huiles de friture usagées stockées en multibox de 1000 litres dans le dépôt de la société Lorrainergies sont collectés en fûts de 60, 120, et 200 litres auprès des restaurateurs, des cantines scolaires, des déchetteries, des fast food, et des avaries de process des

producteurs d'huiles alimentaires. Les huiles collectées sont transvasées par pompage vers les multibox de 1000 litres pour stockage avant expédition. Ces huiles sont considérées comme impropres à la consommation humaine et déclassées en déchet d'huiles alimentaires usagées non autorisées à la filière agroalimentaire.

La société Lorrainergies collecte 300 tonnes par mois de ce déchet et valorise cette matière dans l'industrie des biocarburants hors de la France. Le but de cette société est donc de substituer les huiles de chaîne de tronçonneuse à base d'huiles minérales par les biolubrifiants à base d'huiles de friture usagées.

Trois types d'informations ont été fournis :

- la nature des huiles ou graisses collectées par la société Lorrainergies est essentiellement composée de 80% de colza/tournesol, 10% de palme, et 10% de suif.
- la nature des aliments frits : pommes de terre, viande (poulet), beignets sucrés, poisson, chips.
- la température de friture profonde des aliments généralement proche de 180°C.

#### **4.1.2 Composition du mélange d'huiles de friture usagées et des huiles de friture du commerce**

La composition des huiles de friture usagées et des huiles de friture du commerce ont été déterminées par chromatographie en phase gazeuse selon la méthode générale au  $\text{BF}_3$  permettant de préparer les esters méthyliques correspondants. Les différents acides gras ont pu être identifiés ainsi que les isomères caractéristiques d'une altération thermique ou de la présence de graisses animales.

L'analyse des différents types d'huiles de friture usagées reçues a été effectuée sur un même lot d'échantillon de manière à définir parfaitement leur composition chimique.

##### ***4.1.2.1 Composition des huiles de friture du commerce***

Le tableau 32 présente la teneur et la composition en acides gras des différentes huiles de friture de commerce utilisées dans la restauration.

Tableau 32: teneur et composition des différentes huiles du marché (Chaque analyse a été répétée 3 fois).

Acide gras	Huile Borges Excellence	Huile Borges Traditionnel	Huile Lesieur	Huile Risso Chef	Soja [6-121-122]	Tournesol [6-121-122]	Colza [6-121-122]	Palme [6-121-122]
C14 :0	-	-	-	-	-	-	0,10	1,10-1,50
C16:0	-	-	-	-	0,10	3,27-7,19	3,90-5,10	37,9-43,8
C16 :1	5,41±0,7	17,21±0,8	15,35±0,4	4,52±0,2	9,82-11,10	-	0,20	0,20
C18:0	3,60±0,2	-	0,89±0,1	2,26±0,4	3,90-4,50	2,86-4,20	1,70-2,14	4,40-5,00
C18:1	53,21±0,5	71,58±0,5	52,10±0,9	71,60±0,7	23,00-26,00	17,00-89,11	60,10-63,4	39,10-44,20
C18:2	37,77±0,7	11,2±1,0	32,54±0,3	14,98±0,4	51,10-53,60	4,00-74,00	20,40-21,5	10,00-11,90
C18:3	-	-	-	-	6,29-7,80	-	9,52-9,90	0,30
C20:0	-	-	-	0,89±0,10	0,30	-	0,40-0,60	0,30
C20:1	-	-	-	-	0,10	-	0,18-1,40	0,10
C22 :0	-	-	-	-	0,10	-	0,30	0,10-0,50
C22:1	-	-	-	-	-	-	-	-



Ces résultats montrent une composition en acides gras variable. La teneur en acide oléique (C18:1) est majoritaire dans la composition de toutes ces huiles de friture utilisées en restauration pour le réseau de collecte de la société Lorrainergies. Elle a été mesurée respectivement à  $53,20 \pm 0,50$  % pour l'huile Borges Excellence,  $71,58 \pm 0,50$  % pour l'huile Borges traditionnelle,  $52,10 \pm 0,90$  % pour l'huile Lesieur et  $71,60 \pm 0,70$  % pour l'huile Risso Chef. Cette tendance est traduite également dans les huiles végétales à savoir : l'huile de colza (60,10 à 63,40 %), l'huile de palme (39,10 à 44,20 %), tournesol (17,00 à 89,11 %) [6-121-122-12-124]. On note également la présence de l'acide gras arachidique dans l'huile de marque Risso Chef (0,9 %) et dans les huiles végétales pures colza (9,2 %) et palme avec une teneur de 0,5 %. La fraction C18:2 est prépondérante dans l'huile végétale pure de soja [6-122-123-124].

Ces résultats montrent une grande variabilité en termes de composition, c'est un paramètre qui pourrait influencer le mélange d'huiles de friture usagées issue de ces huiles en tant que base pour lubrifiants.

Ces compositions de matière grasse non lauriques, non *trans*, ont une cristallisation rapide sous une forme stable. La présence de doubles liaisons éthyléniques sur la chaîne hydrocarbonée des acides gras et l'hydrogène en position  $\beta$  de la fonction ester conduit à une instabilité à l'oxydation, thermique et à l'hydrolyse [33-122].

La présence de colza qui présente des caractéristiques intéressantes (indice de viscosité élevé, propriétés lubrifiantes) [48] serait donc un atout pour la valorisation de ces huiles de restauration en tant que biolubrifiants.

Après cette étude de composition pour les huiles de friture utilisées en restaurant pour le réseau de collecte de la société Lorrainergies, nous avons cherché à vérifier la composition des huiles de friture usagées collectées sur le même réseau de collecte afin de confirmer les informations fournies par le collecteur et ainsi garantir la qualité et la stabilité de la composition de ces différentes huiles.

#### **4.1.2.2 Compositions du mélange d'huiles de friture usagées avant filtration et du biolubrifiant IGOL**

Les analyses de la composition des mélanges d'huiles de friture usagées avant filtration pour les collectes hiver et été et du biolubrifiant IGOL, lubrifiant à base de colza considéré comme la référence du marché en matière de biolubrifiant, ont été effectuées par chromatographie en phase gazeuse selon la méthode générale au BF<sub>3</sub>. Le tableau 33 présente les résultats de ces analyses.

Ces résultats montrent des teneurs en acides gras variables pour tous les échantillons d'huiles analysés. L'acide oléique (C18:1) est majoritaire dans chaque composition de ces différentes huiles. La même tendance a été déjà observée pour les huiles de fritures utilisées en restauration (chapitre 4.1.2.1). Les analyses des huiles de friture usagées MixHFU hiver et MixHFU été montrent que l'acide gras prépondérante est l'acide oléique C18:1 avec  $46,93 \pm 0,4\%$  pour le MixHFU hiver et  $43,18 \pm 0,06\%$  pour le MixHFU été. Ces résultats confirment bien que ces mélanges d'huiles proviennent effectivement des huiles végétales [6-33-74-121-122-123-124].

La collecte d'hiver et celle d'été présentent dans leur composition chimique une variabilité en teneur en acide gras. Ceci peut s'expliquer par les conditions de stockage et le mode de cuisson utilisés pendant ces périodes.

La composition du biolubrifiant IGOL considéré comme la référence du commerce pour des lubrifiants à base d'huile végétale présente la même variabilité en termes de composition. La teneur en acide oléique (C18:1) est plus élevée  $58,24 \pm 1,20\%$  par rapport aux autres acides gras.

Le rapport acide gras saturés/ acides gras insaturés de ces huiles peut entraîner potentiellement des différences quant à la stabilité thermooxydante des bases biolubrifiantes mais également affecter leurs performances.

Tableau 33: Teneur et composition des différentes huiles du marché, et des huiles de friture usagées et biolubrifiant IGOL (Chaque analyse a été répétée 3 fois).

Acide gras	MixHFU Hiver	MixHFU Eté	Biolubrifiant IGOL référence	Huile Borges Excellence	Huile Borges Traditionnel	Huile Lesieur	Huile Risso Chef	Soja [6-121-122]	Tournesol [6-121-122]	Colza [6-121-122]	Palme [6-121-122]
C14:0	0,23±0,1	0,21±0,0	0,06±0,0	-	-	-	-	-	-	0,10	1,50
C16:0	11,19±0,5	10,22±0,11	5,37±0,3	-	-	-	-	0,10	3,27-7,19	3,90-5,1	43,00
C16:1	-	0,23±0,01	0,22±0,1	5,41±0,7	17,21±0,8	15,35±0,4	4,52±0,2	9,82-11,10	-	0,20	-
C18:0	4,78±0,3	3,85±0,03	1,86±0,7	3,60±0,2	-	0,89±0,1	2,26±0,4	3,90-4,50	2,86-4,20	1,70-2,14	5,00
C18:1	46,93±0,4	43,18±0,06	58,24±1,2	53,21±1,5	71,58±0,5	52,10±0,9	71,60±0,7	23,00-26,00	17,00-89,11	60,10-63,40	40,00
C18:2	32,84±1,0	20,52±1,0	22,92±0,9	37,77±0,7	11,20±1,0	32,54±0,3	14,98±0,4	51,10-53,6	4,00-74	20,40-21,50	10,00
C18:3	0,04±0,0	20,63±1,4	9,80±0,3	-	-	-	-	6,29-7,80	-	9,52-9,90	-
C20:0	0,31±0,0	0,24±0,04	0,30±0,1	-	-	-	0,89±0,1	0,30	-	0,4-0,60	0,50
C20:1	0,81±0,1	0,31±0,2	0,50±0,0	-	-	-	-	0,10	-	0,18-1,40	-
C22:0	0,57±0,1	0,60±0,06	0,55±0,1	-	-	-	-	0,01	-	0,33	-

### 4.1.3 Analyses physico-chimiques des huiles de friture usagées avant filtration

#### 4.1.3.1 L'indice d'iode avant ultrafiltration membranaire

L'indice d'iode a été également déterminé pour les deux échantillons d'huiles de friture usagées MixHFU Hiver et MixHFU Eté avant ultrafiltration. Nous avons analysé 26 échantillons en hiver et 16 en été. Chaque analyse a été répétée 3 fois. Les résultats de ces analyses sont consignés dans le tableau 34

Tableau 34: Mesure de l'indice d'iode de MixHFU hiver et MixHFU été

Mesure	MixHFU hiver	MixHFU été	Soja [6-122-123 ]	Tournesol [6-122-123 ]	Colza [6-122-123 ]	Palme [6-122-123 ]
Indice d'iode (gI <sub>2</sub> /100 g d'huile)	77,69±0,24	78,50±0,60	125,93±1,87	126,59±0,50	118,8±0,02	54,40±0,04

Les valeurs obtenues à savoir : 77,69±1,40 g I<sub>2</sub>/100 g d'huile pour MixHFU hiver, 78,50±1,62 g I<sub>2</sub>/ 100 g d'huile pour le MixHFU été, confirment la même variabilité déjà observée dans la composition en acide gras. Ces résultats mettent également en évidence un taux d'insaturations correspondant à un mélange partiel des différentes huiles utilisées en restauration collective. La friture profonde a considérablement altéré les propriétés chimiques de ces huiles. L'indice d'iode MixHFU hiver ou été est nettement inférieur aux huiles végétales dont elles sont issues (voir tableau 34). Elles seraient donc sensibles à l'oxydation et aux réactions thermiques [75-76-77].

Cet indice qui rend compte directement des performances à froid d'un lubrifiant, a permis de conforter les résultats obtenus sur la composition en acide gras.

Ces caractéristiques sont à prendre en compte puisqu'elles vont conditionner la nature et la quantité d'additifs (anti-usure, anti-corrosion et anti-oxydants) à introduire lors de la formulation en tant que biolubrifiant pour chaîne de tronçonneuse.

#### 4.1.3.2 L'indice de peroxyde avant ultrafiltration membranaire

L'indice de peroxyde a été déterminé par la méthode (AOAC Méthode officielle 965.33, 1997). Il permet d'évaluer la dégradation thermooxydante de l'huile. Cet indice s'intéresse au milliéquivalent d'oxygènes actif présent dans 1 kg de corps gras. Il permet de déterminer le degré d'oxydation des acides gras insaturés de la matière grasse. L'indice de peroxyde mesure le début d'oxydation d'un corps gras. Lorsque de l'oxygène interagit avec une molécule de lipide, des peroxydes se forment. Nous avons analysé 26 échantillons en hiver et 16 en été. Chaque analyse a été répétée 3 fois. Le tableau 35 présente les valeurs de cet indice.

Tableau 35 : Mesure de l'indice de peroxyde de MixHFU hiver et été

Mesure	MixHFU hiver	MixHFU été	Soja [6-121-122]	Tournesol [6-121-122]	Colza [6-121-122]	Palme [6-121-122]
Indice de peroxyde (méq./kg d'O <sub>2</sub> actif)	15,10±0,09	18,76±0,03	0,61- 3,98±0,01	3,99±0,01	1,4	1,4

Les résultats obtenus 15,10±0,09 meq/kg d'O<sub>2</sub> actif pour les huiles MixHFU hiver, et 18,76±0,03 meq/kg d'O<sub>2</sub> actif traduisent des huiles bien oxydées. La température de stockage, l'apport en oxygène par l'air ambiant et la lumière particulièrement les UV au niveau de la société Lorrainegies expliqueraient cette dégradation. Les produits issus de cette altération sont le plus souvent des composés volatils : aldéhydes, des cétones et des alcools. Ces produits de scission sont en général très agressifs pour le goût et l'odorat. Leur présence est responsable des phénomènes de rancissement [75-76-77].

Ces résultats traduisent le caractère odorant des échantillons MixHFU Hiver et MixHFU Eté. Ceci serait donc un paramètre important à traiter pour la valorisation de ces déchets en biolubrifiants.

#### 4.1.3.3 Acides gras libres et indice d'acide

L'acidité oléique a été déterminée afin d'évaluer l'état de dégradation hydrolytique des échantillons fournis par la société Lorrainegies. Les acides se forment au cours du vieillissement de l'huile. Nous avons analysé 26 échantillons en hiver et 16 en été. Chaque analyse a été répétée 3 fois. Le tableau 36 présente les valeurs de cet indice.

Tableau 36 : Mesure de l'indice acide MixHFU hiver et été.

Mesure	MixHFU hiver	MixHFU été	Soja [6-121-122]	Tournesol [6-121-122]	Colza [6-121-122]	Palme [6-121-122]
Indice acide (%)	5,2±0,03	4,56±0,02	0,11±0,01- 0,22±0,02	0,09±0,00	0,04±0,00	0,15±0,02- 0,19±0,02

Les résultats obtenus sont de 5,2±0,03 % pour le mélange MixHFU Hiver et 4,56±0,02 % pour l'échantillon MixHFU Eté. Ces valeurs sont supérieures à celles observées pour les huiles raffinées type tournesol, colza, soja, palme (Tableau 36). Les valeurs d'indice d'acide mesurées montrent qu'il y a formation de peroxydes. Ces valeurs confirment les différences de teneur en acide gras et l'état d'altération avancé de ces échantillons. Ceci pourrait être expliqué par le fait qu'une partie de l'eau dissoute qui apparaît peu à peu dans l'huile réagit avec les produits d'oxydation donc en particulier avec les acides en formant des liaisons hydrogènes [75-76-77].

#### **4.1.3.4 Dosage des composés polaires avant ultrafiltration membranaire.**

Le procédé de friture profonde favorise la formation des composés polaires, paramètre essentiel qui différencie les huiles végétales raffinées des huiles de friture usagées. Ils sont caractérisés par l'apparition de glycérides partiels (monoglycérides, diglycérides), des produits d'altération thermooxydante et les acides gras formés lors de l'altération hydrolytique [75-76-77].

Le taux de composés polaires a été déterminé conjointement par les testeurs électroniques commerciaux couramment employés dans la restauration au cours de la friture profonde ou de la cuisson. Parallèlement, les analyses des classes lipidiques par chromatographie sur couche mince ont été réalisées en utilisant le Iatroscan, et par la méthode officielle de dosage (NF EN ISO 8420 juin 1995). 26 échantillons ont été analysés en hiver et 16 en été. Chaque analyse a été répétée 3 fois.

Le tableau 35 ci-dessous présente les résultats obtenus par ces différentes méthodes d'analyse de ces produits.

Tableau 35 : Valeurs des composés polaires des échantillons prélevés en hiver et en été avant filtration.

Composés polaires avant filtration	Méthode Officielle NF en ISO 8420 (%)	Iatroscan (%)	Testeur EBRO (%)	PCT 120 (%)
MixHFU Eté	17,25 ±1,10	18,32 ±0,05	18,11±2,8	19,4±2,3
MixHFU Hiver	19,86 ±1,62	19,56±0,52	21,4±2,3	22,61±1,6

Les prélèvements ont été orientés sur les huiles qui semblaient être surutilisées, sur la base d'une appréciation visuelle et olfactive. La qualité de l'huile a été également appréciée sur la base de sa viscosité, sa couleur et son odeur. La présence de particules calcinées, la formation de mousse ont été d'autres critères pris en compte.

La teneur en composés polaires, dont le seuil limite doit être inférieur à 25 % selon la législation française, est respectée pour les deux lots d'échantillons prélevés en hiver et en été.

Les résultats des analyses montrent clairement l'ambiguïté d'une appréciation basée uniquement sur des observations visuelles et olfactives pour caractériser le degré de dégradation des huiles de friture. Les restaurateurs se satisferaient qu'une huile de couleur foncée n'est pas obligatoirement signe d'une mauvaise dégradation de l'huile.

Ces analyses ont permis d'observer un profil d'huiles de friture usagées variable durant les collectes d'hiver et d'été. Les faibles valeurs observées par rapport au taux imposé par la réglementation seraient dûes à la décantation statique de 15 jours que nous nous sommes imposés avant prélèvement pour la filtration. Seule la partie oléine est prélevée et doit subir un traitement physique pour servir en tant base pour biolubrifiant.

Cependant on observe une légère augmentation des composés polaires pour l'échantillon MixHFU hiver. Ces variations sont probablement dues à la température élevée et à la présence d'eau dans les aliments lors du procédé de friture et à une dégradation hydrolytique durant le stockage. L'échantillon MixHFU hiver présente donc une accentuation de l'altération hydrolytique (température et présence des déchets) des huiles de friture usagées du fait d'un temps de chauffe plus long, nécessaire à la fonte des matières première pendant l'hiver. Les produits de scission générés (composés polaires) sont en général très agressifs pour le goût et l'odorat [75-76-77-122].

Ces résultats sont à prendre en considération, car ce paramètre a une influence significative sur la formulation des bases lubrifiantes.

#### ***4.1.3.5 Viscosité du mélange d'huiles de friture usagées avant ultrafiltration***

La viscosité conditionne le frottement, le transfert de chaleur de chaleur et la fluidité de l'huile. La viscosité est l'un paramètre essentiel d'une base lubrifiante. La viscosité augmente lorsque la masse moléculaire croît ; conséquence d'une modification de la chaîne acide, celle de l'alcool, du degré de polymérisation ainsi que du nombre et de la taille des ramifications. Les interactions dipolaires et la flexibilité de la molécule peuvent aussi avoir une influence sur la viscosité ; celles-ci vont respectivement augmenter et décroître avec la masse moléculaire [30-128-129-130].

Les lubrifiants sont souvent utilisés dans des conditions critiques et une large gamme de température et de pression. L'influence de la température sur la viscosité est évaluée par un indice : l'indice de viscosité. Plus celui-ci est élevé et moins les lubrifiants sont sensibles aux changements de température [44-129]. Les publications spécialisées fournissent en général ces deux valeurs de la viscosité des huiles à 40°C et à 100°C. En ce qui concerne les huiles de chaîne de tronçonneuse, les caractères « filant » et « l'adhésivité » de l'huile dépendent de la viscosité et de la température à laquelle l'huile est utilisée et seront par la suite des facteurs discriminants.

Le tableau 37 présente les valeurs des viscosités cinématiques des deux échantillons : MixHFU Hiver et MixHFU Eté.



Tableau 37: Viscosités cinématiques des échantillons MixHFU hiver et MixHFU été.

Propriétés	MixHFU été	MixHFU hiver	Tournesol [43-52-122]	Palme [43-52-122]	Colza [43-52-122]	Soja [43-52-122]	Castor <sup>a</sup> [43-52-122]
Viscosité cinématique à 40°C (cSt)	38±10 <sup>-3</sup>	40±10 <sup>-3</sup>	33-38	40-43	38-43	31-37	252
Viscosité cinématique à 100°C (cSt)	10±2x10 <sup>-3</sup>	10±10 <sup>-3</sup>	8-8,3	7,9-8,3	8,1-8,5	7,4-7,6	20-25
Indice de viscosité	219	219	238-242	190-196	193-203	218	82-90

<sup>a</sup> L'huile Castor contient 80-90 % de l'acide ricin oléique C18:1 12-OH

Les mesures de viscosité dynamique sont réalisées à l'aide du rhéomètre Malvern Kinesus Pro. Les résultats obtenus ont été convertis en viscosité cinématique. La viscosité cinématique étant le rapport de la viscosité dynamique par la densité du fluide. Elle s'exprime en cSt. Deux séquences de mesure de viscosité ont été effectuées à la température de 40°C et de 100°C.

Les valeurs de viscosités MixHFU hiver et été sont différentes. Ces valeurs sont en accord avec les viscosités des huiles végétales pures type colza, tournesol (Tableau 37)[43-52-53-122-128]. Les valeurs obtenues sont très faibles par rapport aux valeurs de spécification pour une huile de chaîne de tronçonneuse. En général, le grade ISO 100 correspond à des valeurs de viscosité cinématique comprises entre 90 et 110 cSt ; ISO 150 correspond à des valeurs de viscosité cinématique comprises entre 135 et 165 cSt ; ISO 220 correspond à des valeurs de viscosité cinématique comprises entre 198 et 242 cSt.

Ce paramètre est à prendre en considération. Il va influencer la formulation des bases lubrifiantes choisies pour la production des biolubrifiants.

#### 4.1.3.6 Analyses thermiques différentielles du mélange d'huiles de friture usagées

Le point d'écoulement encore appelé point de cristallisation détermine les propriétés à basse température d'un fluide. Il indique la température à partir de laquelle l'huile n'est plus fluide. Les composés polaires issus des altérations thermiques, hydrolytiques et thermooxydantes de l'huile conditionnent le point d'écoulement. Il peut être amélioré par la présence de ramifications et par la diminution de la longueur de la chaîne de l'acide gras [128-129-130].

Une analyse thermique différentielle à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel Netzsch sur une plage de température allant de  $-30^{\circ}\text{C}$  à  $+50^{\circ}\text{C}$  a permis de mesurer les points de fusion et de cristallisation de ces fractions et donc leurs plages d'utilisation. En effet, ce point représente un paramètre important car l'utilisation de ce type de biolubrifiant doit pouvoir se faire quelques soient les conditions climatiques. Chaque analyse a été répétée 3 fois. Le tableau 38 présente les résultats obtenus.

Tableau 38 : Points d'écoulement des échantillons MixHFU Hiver et MixHFU Été.

Propriétés	MixHFU été	MixHFU hiver	Soja	Tournesol	Colza	Castor
Point d'écoulement ( $^{\circ}\text{C}$ )	$-9,1 \pm 3 \times 10^3$	$-9,38 \pm 2 \times 10$	-9	-15	-12	-27
Point éclair ( $^{\circ}\text{C}$ )	>200	>200	240	252	240	250

Les valeurs obtenues pour les deux échantillons sont différentes :  $-9,1^{\circ}\text{C}$  pour le MixHFU été et  $-9,38^{\circ}\text{C}$  pour le MixHFU Hiver. Ces points d'écoulement indiqueraient que l'huile de friture usagée cristallise très rapidement à basse température. En général, les huiles végétales ont d'excellentes propriétés physicochimiques, tels que l'indice de viscosité élevé, une faible volatilité, un taux de biodégradabilité élevé et une faible écotoxicité [20-131]. La présence de doubles liaisons éthyléniques sur la chaîne hydrocarbonée des acides gras et l'hydrogène en position  $\beta$  de la fonction ester conduit à une instabilité à l'oxydation, thermique et chimique (hydrolyse). Les échantillons MixHFU hiver et été contiennent une proportion plus élevée d'acide gras saturés. Ceci favoriserait la cristallisation de ces triglycérides [75-76-77].

Le point éclair est la température minimale pour laquelle la concentration des vapeurs émises est suffisante pour produire une déflagration au contact d'une flamme ou d'un point chaud.

On observe que la température à laquelle ces huiles peuvent être inflammable est supérieur à 200°C tout comme les huiles végétales raffinées.

Le point d'écoulement est à prendre en considération. Il va influencer la formulation des bases lubrifiantes choisies en tant que biolubrifiants.

#### **4.1.4 L'ultrafiltration du mélange d'huiles de friture usagées**

##### **Introduction : Objectifs et moyens**

La synthèse bibliographique sur l'état des connaissances et des techniques relatives au problème du raffinage des huiles végétales soulève des interrogations quant au choix des techniques de filtration à utiliser [89-90-91-107- 113-133-134-135-136-137]. Dans le cas d'une filtration frontale, deux paramètres sont à prendre en considération à savoir la taille des particules à retenir lors de la séparation et les effets du phénomène de colmatage.

Pour résoudre ces problèmes, des études de débit ou de flux de perméat ont été réalisées par le raffinage des huiles végétales en utilisant la technique de microfiltration ou d'ultrafiltration tangentielle avec des membranes céramiques hydrophobes [114, 115]. On a pu observer que les flux de perméat dépendent des paramètres hydrodynamiques et de la nature des huiles à filtrer. Les résultats de ces études montrent qu'une augmentation du diamètre des pores, la pression transmembranaire, la vitesse de circulation ou de la température entraîne un gain du flux de perméat.

- Le débit de perméat serait satisfaisant pour un diamètre de pores inférieur à 0,8  $\mu\text{m}$  ou encore lorsque la température ne dépasse pas 35°C.
- La filtration perd de son efficacité et parallèlement, le phénomène de colmatage est important lorsque la température est supérieure à 50°C (Parmentier M., et al. 1994).
- De même, la vitesse tangentielle de circulation doit être proche de 3,5 m/s et la pression ne doit pas dépasser 4 bars.
- Le raffinage des huiles végétales par microfiltration ou ultrafiltration se fait avec un solvant habituellement l'hexane. On trouverait également des procédés avec l'éthanol comme solvant [135-136].

- Les phénomènes de polarisation et de colmatage sont réduits par l'utilisation des back flush, système de contre pression qui permet de décoller le film polaire qui se forme sur la membrane limitant la filtration [89-91-107].

L'objectif de ce travail consiste :

- 1- A appliquer un procédé de filtration sur des huiles de friture usagées sans utilisation de solvant organique.
2. Obtenir, sur une configuration industrialisable permettant d'avoir un débit de perméat avec une production de 30 à 200 litres par jour.
3. Produire en quantité suffisante sur un pilote semi-industriel permettant une production en biolubrifiant pour chaîne de tronçonneuse de l'ordre de 3000 litres par mois au niveau du laboratoire et multiplier ce débit par 10 industriellement.

Pour atteindre ces objectifs, le laboratoire et la société Lorrainergies ont élaboré un programme séquentiel permettant d'étudier le procédé de filtration à différentes échelles.

Suite à l'étude bibliographique, des contacts avec des fournisseurs et constructeurs de matériels de filtration (Orelis) ont permis de dresser les grandes lignes des travaux à réaliser et le choix de la configuration la plus adaptée pour permettre la filtration de cette matière.

Les premiers essais de filtration d'huiles de friture usagées ont été réalisés sur un module tubulaire monocanal (à l'échelle de la paillasse) équipé d'une membrane céramique hydrophobe de marque Pall Exékia (voir chapitre 3.2.1). L'objectif était ici de définir le domaine de porosité des membranes de filtration pouvant être utilisées à l'échelle industrielle. Mais aussi quantifier le débit optimal de perméat et réduire l'odeur de friture par la diminution de la teneur en composés polaires dans le perméat.

Après plusieurs visites de l'industriel Orelis France dans les locaux du laboratoire, des essais ont été réalisés ensuite sur le pilote axial Millipore process du laboratoire (voir chapitre 3.2.2). L'objectif était de tester les membranes Carbone Lorraine du laboratoire qui disposent d'une plus grande surface d'échange par rapport à la membrane utilisée à l'échelle de la paillasse en vue d'obtenir un débit conséquent. Ces essais, réalisés dans la halle technologique du laboratoire d'Ingénierie des Biomolécules (LIBio) de l'ENSAIA ont permis d'obtenir par ultrafiltration un batch de 300 litres avec le pilote semi-industriel équipé de deux modules membranaires fournis par Orelis France. Les paramètres hydrodynamiques de filtration ont été optimisés afin d'avoir un débit conséquent et réduire les phénomènes de polarisation et de

colmatage observés avec les deux premiers modules. La composition des membranes étaient différentes.

#### **4.1.4.1 Essais sur un module d'ultrafiltration à l'échelle paillasse**

Les essais sont réalisés avec une unité d'ultrafiltration tangentielle équipée d'un module porte-membrane tubulaire de type Membralox en acier inoxydable (25 cm de longueur, 10 mm de diamètre extérieur, 6 mm de diamètre intérieur et 0,005 m<sup>2</sup> de surface) permettant de mettre en œuvre des faibles volumes d'huile. Il s'agit de membranes asymétriques, constituées d'un support en carbone entouré d'une fine couche en zircon qui constitue le tube cylindrique. L'intervalle de pression choisi est comprise entre 1 et 8 bars, la vitesse de circulation est maintenue constante et à la température variable de 35°C à 55°C. Le nombre de Reynolds a une valeur de 428,57, ce qui nous situe en régime turbulent. Il caractérise un écoulement, en particulier la nature de son régime (laminaire, transitoire, turbulent). Il est sans dimension et se mesure selon l'équation :

$$Re = \frac{VL}{\nu}$$

V : Vitesse caractéristique du fluide (m/s) avec V= 3m/s

L : dimension caractéristique (m) avec L= 6.10<sup>-3</sup>m

ν : Viscosité cinématique du fluide (St ou m<sup>2</sup>/s) avec ν= 4,2.10<sup>-5</sup>

Le rétentat est recyclé en permanence pour nous permettre d'observer dans cette phase l'évolution du colmatage de la membrane en fonction du temps et de la teneur en composés polaires dans le perméat. Le module porte-membrane est plongé dans un bain-marie de marque Lauda Ecosilver modèle Eco E20 pour maintenir en température l'huile à filtrer.

Comme dans chaque procédé membranaire, le choix du seuil de coupure des membranes utilisés se fait de deux façons :

- d'une manière théorique, en se basant sur la connaissance la plus exhaustive du milieu à filtrer par les études physico-chimiques (composition, hydrophobicité ou hydrophilie des différentes composantes, taille des particules).

- d'une manière empirique à partir d'un ensemble des résultats expérimentaux de la bibliographie sur des membranes différentes (constituant, hydrophobicité) et à partir de caractéristiques physiques (dimensions et structure des pores) afin de déterminer celles qui offrent les meilleurs résultats en terme de séparation et de débit de perméat.

Des analyses granulométriques des échantillons MixHFU Hiver et MixHFU Eté ont été réalisées à l'aide du Mastersizer. Il n'y a pas de différence significative entre les deux échantillons. Les résultats de ces analyses (Figure 14) montrent une huile composée de près de 24,5% de particules et 76,5% d'huile. Ces particules se décomposent comme suit :

- ✓ des particules de tailles inférieures à 10  $\mu\text{m}$  représentant environ 0,5% du volume d'huile à traiter,
- ✓ des particules de taille située entre 10  $\mu\text{m}$  et 100  $\mu\text{m}$  représentant environ 4% du volume total de l'échantillon.
- ✓ des particules de taille entre 100  $\mu\text{m}$  et 500  $\mu\text{m}$  représentant environ 8% du volume de l'échantillon.
- ✓ Enfin des particules comprises entre 500  $\mu\text{m}$  et 1000  $\mu\text{m}$ , représentent 12% du volume de l'échantillon concerné.

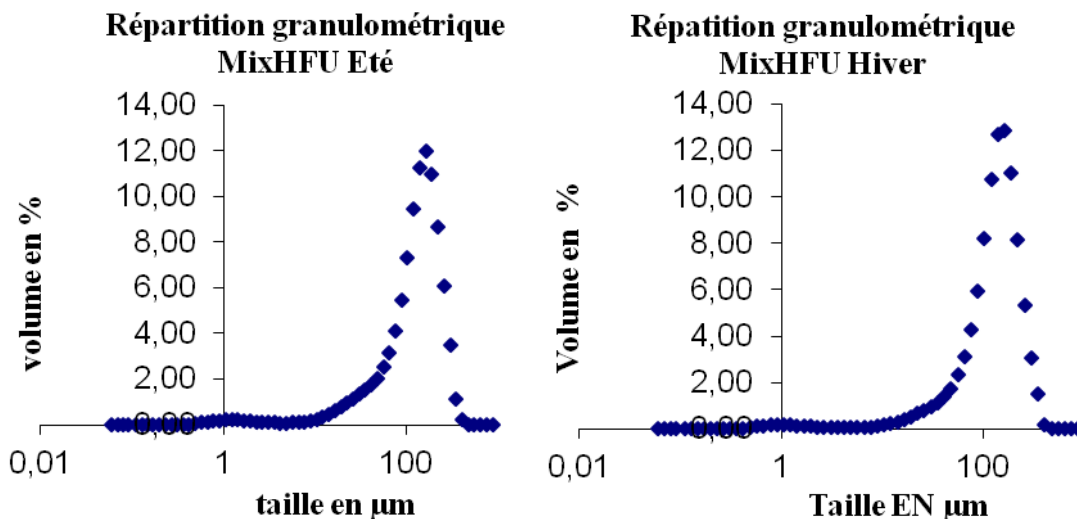


Figure 14 : Répartition granulométrique de l'échantillon MixHFU Eté

D'autre part, l'étude bibliographique nous a permis de sélectionner pour les essais en paillasse deux seuils de coupure : 0,5  $\mu\text{m}$  et 0,8  $\mu\text{m}$ .

La membrane Pall Exékia qui a été utilisée, peut supporter une température de 80°C. Elle est chimiquement et biologiquement inerte, compatible avec les détergents utilisés dans le nettoyage des membranes d'ultrafiltration. Elle offre une bonne résistance aux solvants corrosifs, aux acides et aux bases.

Pour toutes les expérimentations, les essais ont été réalisés avec l'échantillon MixHFU (mélange de MixHFU hiver et MixHFU été). Les huiles ont été prélevées au-dessus des multibox des huiles de friture de collecte de la société Lorrainegies après une décantation statique de 15 jours.

#### ✓ Etude de la viscosité de MixHFU

L'étude de la viscosité de MixHFU pour ces essais a été réalisée en fonction de la température sur une échelle allant de 25 à 55°C. Cette étude permettra de choisir le domaine de température qui sera utilisé pour l'ultrafiltration. Les mesures de viscosité de MixHFU en fonction de la température sont représentées sur la figure 15.

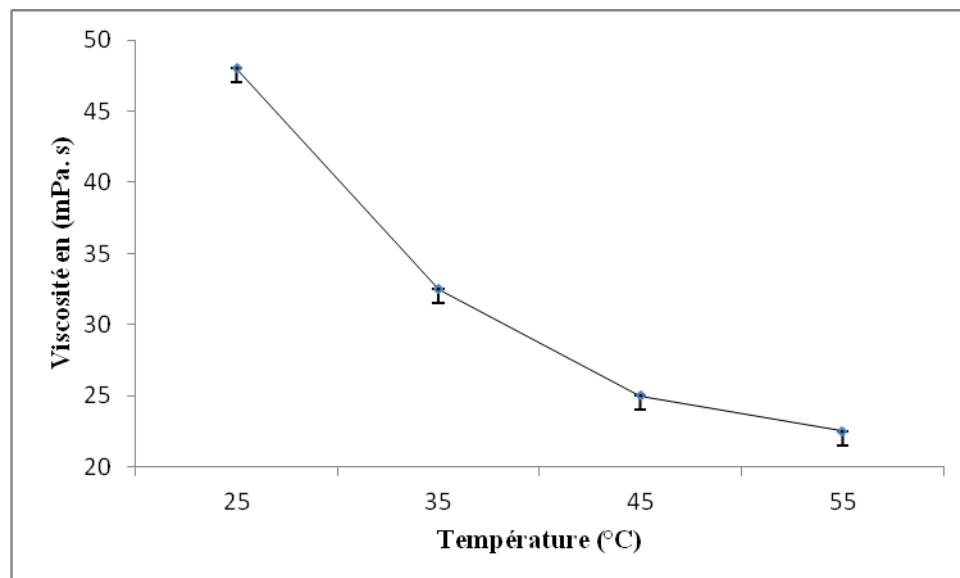


Figure 15: Evolution de la viscosité en fonction de MixHFU.

La courbe d'écoulement obtenue donnant la variation de la contrainte imposée en fonction de la vitesse de cisaillement montre qu'il existe une relation linéaire entre la température et la viscosité. Cette huile a donc un comportement rhéologique de type Newtonien. Cette courbe montre que la viscosité est abaissée de moitié lorsque la température passe de 25°C à 55°C. Pour améliorer les débits de filtration, il serait avantageux de rajeunir le mélange d'huiles de friture usagées par ultrafiltration par membrane céramique à température supérieure à la température ambiante. L'effet de la température sur la viscosité s'exerce peu au-dessus de 50°C. Le domaine étudié serait donc compris entre 35°C et 60°C.

### ✓ Etude du flux de perméat

La durée de l'opération de filtration, se situe entre 3 et 7 heures. Elle dépend de l'évolution du débit au cours du temps et du volume à filtrer. En tenant compte des données de la littérature la pression est fixée à 3 bars et l'effet de la température a été étudié entre 35°C et 60°C. La vitesse de circulation est constante sur ce module (2,5 m/s). Au cours de l'expérience le débit massique est mesuré à l'aide d'une balance et d'un chronomètre toutes les heures.

#### - Evolution du flux en fonction du temps (membrane 0,5 µm et 0,8 µm)

L'évolution du flux de perméat en fonction du temps est représentée sur les figures 16 et 17 pour les membranes de taille de porosité 0,5 µm et 0,8 µm.

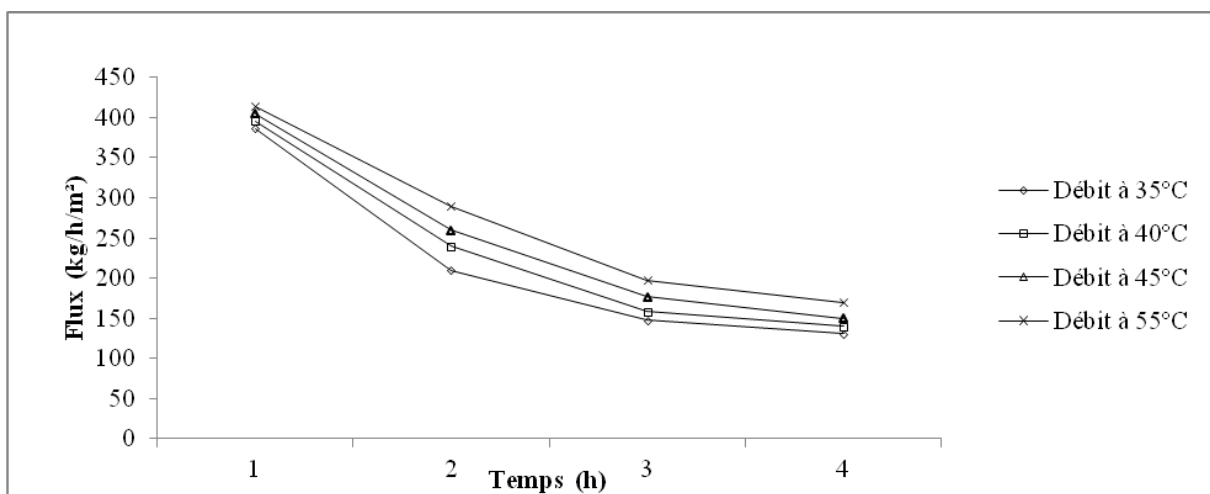


Figure 16: Evolution du flux de filtration en fonction du temps de filtration du MixHFU (membrane 0,5 µm)



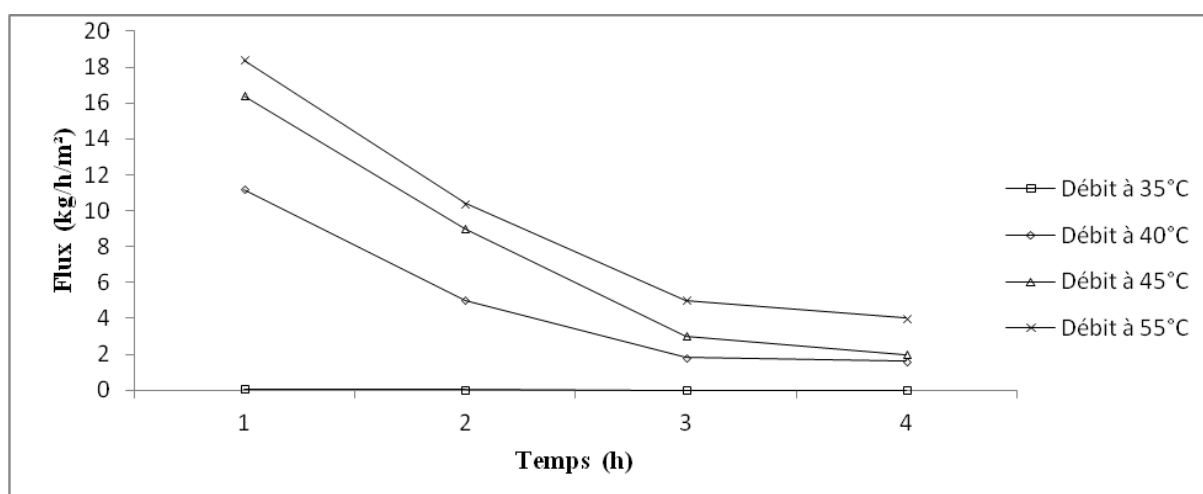


Figure 17: Evolution du flux de filtration en fonction du temps de filtration du MixHFU (membrane 0,8 µm)

Après la première heure de filtration, l'évolution du flux de perméat suit la même tendance pour les membranes de 0,5 µm et 0,8 µm. Les flux de perméat mesurés autour de la troisième et la quatrième heure sont quasiment identiques quelque soit la température de filtration. Ce résultat peut paraître surprenant puisqu'une élévation de température doit normalement entraîner une diminution de la viscosité de l'huile, donc accroître le flux au cours du temps. Le profil observé traduit un important phénomène de colmatage [93-96-106]. La conséquence de ce phénomène est une inhibition du gain attendu en ce qui concerne les valeurs de flux de filtration (Figures 16 et 17).

Pour la membrane 0,5 µm, à 55°C, le flux de perméat se stabilise en 1 heure à 20 kg/h/m<sup>2</sup>, et décroît à 11,8 kg/h/m<sup>2</sup> à la 2<sup>ème</sup> heure, puis d'environ 3 % par heure jusqu'à la fin de l'essai. Le même profil est observé à la température de 45°C où on passe de 16 kg/h/m<sup>2</sup> à la 1<sup>ère</sup> heure, à une stabilité à la troisième heure de 3 kg/h/m<sup>2</sup>. Les filtrations aux températures de 40 et 35°C traduisent le même parcours. On mesure à 40°C un flux maximum à la 1<sup>ère</sup> heure de 11,2 kg/h/m<sup>2</sup>, qui décroît brutalement à la 2<sup>ème</sup> heure pour atteindre une valeur de 5 kg/h/m<sup>2</sup> et stabilise à la 3<sup>ème</sup> et 4<sup>ème</sup> avec une valeur de l'ordre de 1,6 kg/h/m<sup>2</sup>. A 35°C, on mesure un flux maximum de 10,4 kg/h/m<sup>2</sup> à la 1<sup>ère</sup> heure contre 1,8 kg/h/m<sup>2</sup> à la 3<sup>ème</sup> et 4<sup>ème</sup> heure de filtration.

Par contre, avec la membrane de diamètre de pore de 0,8 µm, le flux de perméat est presque 20 fois le flux de la membrane 0,5 µm. Il se stabilise en 1 heure à 414 kg/h/m<sup>2</sup> pour une

filtration effectuée à 55°C. A la 2<sup>ème</sup> heure de traitement, le flux décroît et atteint une valeur de 290 kg/h/m<sup>2</sup> et se stabilise après la 3<sup>ème</sup> heure à la valeur de 170 kg/h/m<sup>2</sup>. Les flux mesurés à la température de 35, 40, 45°C sont quasiment identiques à celui mesuré à la température de 55°C (380 kg/h/m<sup>2</sup> à 35°C, 394 à 40°C et 410 à 45°C) et se stabilisent après la 3<sup>ème</sup> heure de filtration autour de 16 kg/h/m<sup>2</sup>.

- **Evolution du flux en fonction de la température (membrane 0,5 µm et 0,8 µm)**

Les flux de perméat en fonction de la température pour des membranes céramiques de diamètres de pores (0,5 µm et 0,8 µm) sont rassemblés sur la figure 18.

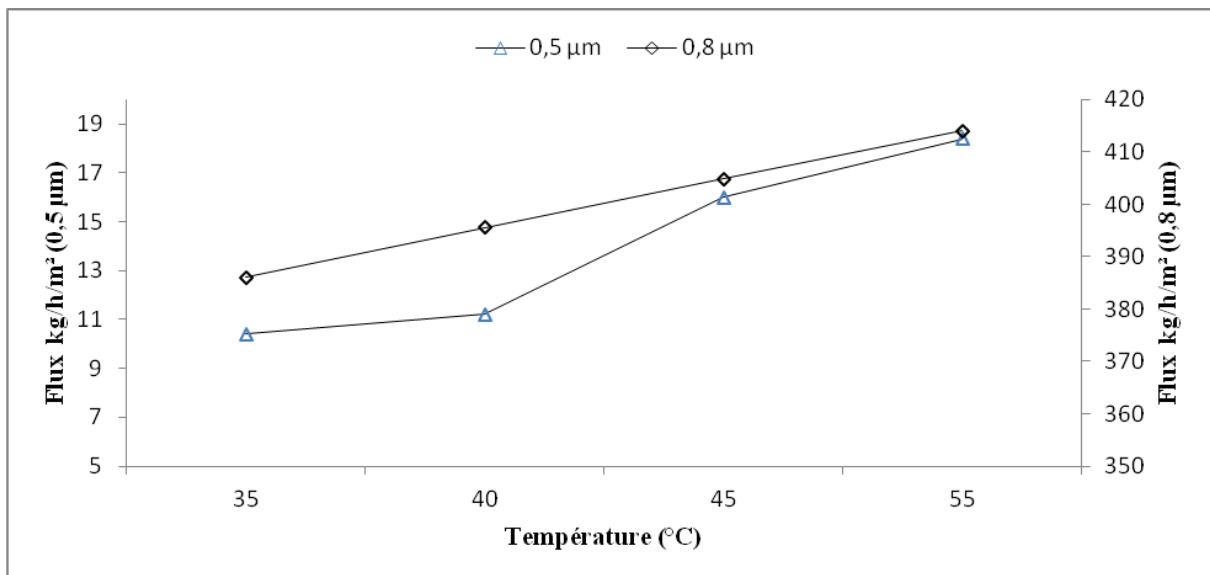


Figure 18 : Courbes de flux de perméat en fonction de la température pour les membranes de 0,5 µm et de 0,8 µm

Les flux de perméat sont très faibles pour la membrane à 0,5 µm, avec un maximum mesuré à 20 kg/h/m<sup>2</sup>. On observe une augmentation du flux en fonction de l'élévation de la température. A 35°C le débit est de l'ordre de 10 kg/h/m<sup>2</sup> et double lorsqu'on atteint 55°C.

Quant à la membrane de 0,8 µm, les débits à 35°C et 40°C sont presque identiques : 394 à 400 kg/h/m<sup>2</sup>. Mais il faut noter que la stabilité du système n'est toujours pas atteinte après 4 heures de filtration. L'influence de la température est moins significative. On passe de 380

kg/h/m<sup>2</sup> de flux à 35°C à 410 kg/h/m<sup>2</sup> de flux à 55°C. Par contre, l'augmentation de la taille de pores de la membrane laisserait passer plus de perméat que l'on soit à 35°C ou à 55°C. L'effet combiné de la réduction de la viscosité et l'augmentation de la taille de la membrane engendre un flux acceptable [101].

En conclusion, il faut retenir de cette série d'expériences que l'ultrafiltration tangentielle de mélange d'huiles de friture usagées avec des membranes céramiques permet d'obtenir des débits acceptables pour leur valorisation. Le diamètre des pores doit être inférieur ou égal à 0,8 µm avec une température se situant entre 35°C et 55°C ; la vitesse tangentielle étant de l'ordre de 2,5 m/s [96].

Comme cela était prévisible, les débits de perméats sont plus faibles dans le cas d'ultrafiltration pour le diamètre de pore de 0,5 µm que dans le cas de la filtration avec un diamètre de pore de 0,8 µm. L'ultrafiltration présente des avantages indéniables sur la qualité de l'huile filtrée. Elle présente également des avantages sur la stabilité des débits de perméat dans le temps, ce qui traduit un phénomène de colmatage moins important [91-101-107]. De plus, en jouant sur les paramètres hydrodynamiques, les valeurs de débits peuvent être modifiées. En augmentant la pression de 2 à 4 bars, et la température de 35 à 60°C, les débits mesurés sont doublés pour les membranes de diamètre de pore de 0,8 µm. La qualité de l'huile est acceptable. L'ultrafiltration effectuée en mode recyclage de perméat du rétentat permet d'obtenir près de 35 % de taux de filtrat après 6 heures de filtration.

#### ***4.1.4.2 Essais d'ultrafiltration avec un module axial (5 litres)***

Les essais ont été réalisés avec un module permettant de mettre en œuvre un volume unitaire de 2 à 5 litres de mélange d'huiles de friture usagées. Le pilote, utilisé en configuration « recyclage », permet de mesurer l'évolution du colmatage de la membrane en fonction du temps.

L'unité de filtration tangentielle de marque Millipore process est équipé d'un module porte-membrane en acier inoxydable (Techsep, Rhône Poulenc). La circulation du milieu à filtrer est assurée par une pompe à membrane wanner de type hydra-cell couplée à un moteur Leroy-Somer (flux maximum de 550 l/h/m<sup>2</sup> ; pression maximale 60 bars).

Le dispositif est équipé d'une cuve chauffante muni d'un fluide caloporteur dans la double enveloppe du réservoir d'huile. La température de l'huile est régulée à l'aide d'un bain marie de marque Pharmacia Biotech.

La conception permet de faire varier indépendamment les paramètres hydrodynamiques suivants : température, pression transmembranaire, vitesse de circulation de l'huile.

La membrane Carbone Lorraine en graphite utilisée se présente sous forme d'un tube de 1,2 m de long, de 6 mm de diamètre, de 9 mm de diamètre extérieur et de 0,2 m<sup>2</sup> de surface filtrante.

Pour le nettoyage de la membrane, le module est monté sur le pilote où le nettoyage se fait à l'aide d'une solution 2,5 (v/v) de détergent P3 ULTRASIL 91F à la température de 65°C. De plus, à l'issue de chaque campagne d'essais, l'appareil est nettoyé en respectant la séquence hexane, éthanol, soude (65°C), suivi d'un rinçage à l'eau déminéralisée.

L'objectif de la phase 2 consiste à tester un pilote présentant une surface membranaire de l'ordre de 0,2 m<sup>2</sup> (Module Millipore process) supérieur à la surface d'échange du module plan de la 1<sup>ère</sup> phase, afin d'obtenir un débit et un taux de filtration acceptable et de vérifier les paramètres hydrodynamiques de filtration utilisés récemment par le module Pall Exékia à la paille avant la mise en œuvre du module semi-industriel négocié avec l'industriel Orelis France.

Les paramètres hydrodynamiques suivants ont été utilisés :

- température de 55°C,
- pression de 4 bars,
- vitesse constante de 3,5 m/s,
- taille de pore des membranes 0,5 µm et 0,8 µm.

Le même échantillon d'huiles de friture usagées (MixHFU) a été utilisé pour ces essais. Les essais ont été répétés 3 fois. 105 kg d'huiles de friture usagées de l'échantillon MixHFU ont été utilisés : 30 kg pour la membrane 0,5 µm et 75 kg pour la membrane 0,8 µm.

Les courbes de la figure 19 rassemblent les résultats de débit de filtration au cours du temps obtenus pour les membranes de diamètre de pore de 0,5 µm et de 0,8 µm.

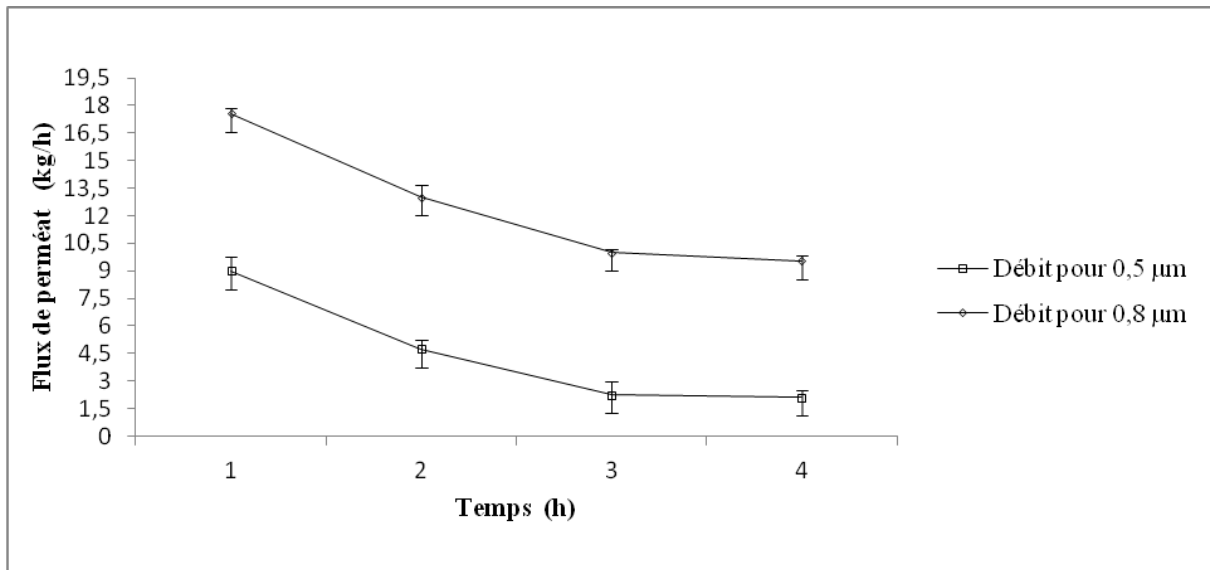


Figure 19 : Evolution du flux de filtration en fonction du temps de filtration du MixHU (3 essais ; Module Millipore process ; pression 4 bars ; température 55 °C)

Le profil des courbes pour les deux membranes montre l'évolution du flux de filtration au cours du temps. Le flux accumulé en une heure de filtration chute brutale et se stabilise après 3 heures de filtration. Ces résultats corroborent ceux déjà obtenus pour les essais à la paille au chapitre 4.1.4.2.

Pour la membrane de 0,5 µm, on mesure un débit de filtration moyen de 9 kg/h/m<sup>2</sup> après 4 heures de filtration. La 1<sup>ère</sup> heure de filtration donne un flux de 18 kg/h/m<sup>2</sup>, s'en suit une baisse brutale de flux à la 2<sup>ème</sup> heure de filtration de l'ordre de 9,5 kg/h/m<sup>2</sup> et une stabilisation après 3 heures de filtration, où l'on mesure un flux de perméat de 4,25 kg/h/m<sup>2</sup>.

La courbe de flux de filtration de la membrane 0,8 µm présente un flux de perméat satisfaisant malgré sa chute progressive. Le flux moyen après plus de 4 heures de filtration a été mesuré à 25 kg/h/m<sup>2</sup>. En une heure de filtration, on mesure 35 kg/h/m<sup>2</sup> de flux de perméat, le flux décroît brusquement à la 2<sup>ème</sup> heure (26 kg/h/m<sup>2</sup>) et se stabilise après 4 heures de filtration pour une mesure de 19,1 kg/h/m<sup>2</sup>.

L'évolution du flux de filtration en fonction du temps pour les membranes 0,5 µm et 0,8 µm témoigne de la résistance à l'écoulement du fluide. Cette résistance est probablement provoquée par des interactions importantes entre les molécules de lipides et la surface membranaire. Deux hypothèses peuvent être émises pour expliquer ces résultats. Soit nous sommes en présence d'un phénomène de colmatage des pores par des clusters ou des petits

agrégats, soit il s'agit de phénomènes d'adsorption entre les composants lipidiques et le matériau membranaire [91-101-107].

La première hypothèse semble la plus plausible et la plus formulée dans les différents travaux déjà effectués pour la filtration des huiles usées. On a pu observer que la turbulence au voisinage de la membrane ne doit pas exercer un effet important sur les phénomènes d'adsorption qui sévissent au cœur de la membrane et pas uniquement à la surface de celle-ci. Par contre, la formation d'une couche de dépôt à la surface serait minimisée par une augmentation de la vitesse de circulation. Ces hypothèses seront discutées au chapitre 4.1.4.3 de ce mémoire.

#### ***4.1.4.3 Optimisation des paramètres hydrodynamiques d'ultrafiltration sur un pilote axial (50 litres)***

Ces manipulations préliminaires ont permis d'abord de confirmer le phénomène de filtration sur des charges de 30 à 75 kg d'huiles de friture usagées avec des débits de perméation de l'ordre de 1 à 5 kg/h en moyenne (phase 2) soit un flux de perméat de 5 à 25 kg/h/m<sup>2</sup>. Les paramètres hydrodynamiques influents de filtration ont été déterminés, ce qui a permis également de préciser les limites du domaine expérimental dans lequel il a été décidé de réaliser un plan d'expériences (phase 3). Au vu de l'étendu des paramètres hydrodynamiques et du nombre d'expériences qu'il aurait fallu effectuer pour optimiser le système de filtration, la méthodologie empirique des plans d'expériences basée sur les résultats expérimentaux a été utilisée afin de déterminer les conditions optimales. Les objectifs étant d'obtenir une meilleure filtration ainsi qu'un plus fort débit de perméat, tout en préservant les propriétés physico-chimiques recherchées de l'huile.

Pour cette partie de notre étude, nous avons choisi de travailler avec un batch de 300 litres d'huiles de friture usagées fournie par la société Lorrainergies. Les membranes de marque Orelis de taille 0,1 µm, 0,45 µm et 0,8 µm ont été fournies par la Société Orelis France. Les essais ont été réalisés avec un pilote semi-industriel permettant de mettre en œuvre un volume unitaire de 50 litres de mélange d'huiles de friture usagées. Le pilote semi-industriel est utilisé, soit en configuration « recyclage » où le perméat et le rétentat sont réintroduits en permanence dans le bac d'alimentation afin de travailler à concentration constante, soit en configuration « production » pour laquelle le perméat est prélevé alors que le rétentat retourne

vers le bac d'alimentation. Les essais sont réalisés sans utilisation du système de décolmatage pour prendre en compte ce paramètre. Le tableau 39 rassemble les résultats de toutes les expériences.

➤ Optimisation par la méthode des plans d'expériences

Les plans d'expériences sont des outils mathématiques et statistiques d'analyse et de traitement de données permettant d'analyser simultanément l'effet de plusieurs facteurs avec une bonne connaissance des avantages attendus et risques encourus. Ils ne constituent en aucun cas un carcan, mais un outil efficace et souple réduisant le coût expérimental tout en organisant de façon optimale les essais.

Les plans d'expériences permettent de varier plus d'un paramètre à la fois dans une expérimentation. Contrairement aux notions traditionnelles admises, la meilleure précision sur les résultats est obtenue lorsqu'on varie plusieurs facteurs à la fois dans chaque expérience.

Trois (3) réponses expérimentales ont été mesurées à partir du plan d'expérimentations défini à partir de la matrice de Doehlert, pour les trois variables : pression transmembranaire, la température et la taille des pores.

- $\eta_1$  : débit ou flux du perméat

- $\eta_2$  : teneur en composés polaires

- $\eta_3$  : le point de cristallisation de l'huile

Les trois réponses peuvent être représentées par un modèle quadratique, représentant la variation de chacune des réponses dans le domaine expérimental.

$$\eta_j = \beta_{j0} + \sum_{i=1}^3 \beta_{ji}X_i + \sum_{i=1}^3 \beta_{jii}X_i^2 + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 \beta_{jij}X_iX_j$$

où  $\eta_j$  représente les variables dépendantes,  $X_i$  les variables indépendantes,  $\beta_{j0}$  le terme constant,  $\beta_{ji}$  les coefficients linéaires du premier ordre,  $\beta_{jii}$  les termes d'interactions.

L'équation du modèle présente dix coefficients qui traduisent l'effet de chaque facteur et de leurs interactions sur les réponses obtenues.

N°Exp	Rang	Pression	Temperature	Taille	Débit à 1h filtration	Débit À 2h de filtration	Débit à 3h de filtration	Débit à 4h filtration	Débit final de perméat	Composés polaires (M.O)	Composés polaires Tester EB	Composés polaires Iatrosan	DSC
		bars	°C							µm	Kg/h	Kg/h	Kg/h
1	12	6.0	55	0.45	0.63	0.58	0.58	0.57	0.59	3.60	4.52	4.20	-13,9
2	10	2.0	55	0.45	17.12	4.00	1.82	0.19	5.78	3.72	4.36	3.82	-13,76
3	3	5.0	70	0.45	0.69	0.65	0.52	0.43	0.57	4.43	4.32	4.08	-13,83
4	4	3.0	40	0.45	3.35	1.79	0.80	0.97	1.72	3.99	3.99	3.86	-13,7
5	7	5.0	40	0.45	2.06	2.06	2.018	1.81	1.98	4.02	4.07	3.81	-13,8
6	2	3.0	70	0.45	0.41	0.39	0.311	0.25	0.34	3.89	4.12	4.23	-13,84
7	15	5.0	60	0.80	14.25	10.51	4.88	3.48	8.28	3.76	3.97	4.30	-13,5
8	11	3.0	50	0.10	0.35	0.303	0.28	0.28	0.30	3.28	4.25	3.25	-14
9	14	5.0	50	0.10	10.24	8.28	6.68	6.73	7.98	2.97	4.37	3.02	-14,2
10	5	4.0	65	0.10	2.05	1.88	1.82	0.57	1.58	3.42	3.98	3.18	-14,09
11	8	3.0	60	0.80	66.68	27.38	18.00	7.23	29.82	3.71	3.65	3.62	-13,57
12	1	4.0	45	0.80	15.94	12.01	9.01	7.23	11.04	4.12	4.06	4.33	-13,5
13	9	4.0	55	0.45	0.84	0.67	0.64	0.60	0.68	3.98	4.15	4.26	-13,89
14	6	4.0	55	0.45	0.55	0.53	0.51	0.44	0.50	3.78	4.36	4.25	-13,9
15	13	4.0	55	0.45	0.55	0.48	0.42	0.22	0.41	4.55	4.85	4.30	-13,87



L'analyse de la variance sur les différentes réponses est donnée dans le tableau 39 ci-dessous. Les 3 répétitions effectuées au centre du domaine permettent d'intégrer le calcul de l'erreur expérimentale.

Tableau 39: Analyse de la variance concernant débit de filtration ( $\eta_1$ ),

*Analyse de la variance : réponse Y1 : débit*

Source de variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	Rapport	Signif
Régression	3.73578E+00 03	9	4.15086E+00 02	14851.5581	< 0.01 ***
Résidus	3.59745E+00 02	5	7.19490E+00 01		
Validité	3.59689E+00 02	3	1.19896E+00 02	4289.8240	0.0233 ***
Erreur	5.58980E- 0002	2	2.79490E- 0002		
Total	4.09552E+00 03	14			

Les estimateurs de coefficients permettent d'apprécier l'influence de chaque facteur et de leur interaction sur les réponses attendues (voir Tableau 40).

La validation des différents modèles quadratiques est effectuée en effectuant des expérimentations dans le domaine expérimental en des points où aucun essai n'a été imposé par le plan d'expériences.

Tableau 40: Effets des facteurs et des interactions pour la réponse ( $\eta_1$  : débit)

		Débit 1 h	Débit 2 h	Débit 3 h	Débit 4 h
		Coefficient			
Moyenne	b0	0.65 *	0.567 **	0.532 *	0.424
Pression	b1	-9.565 ***	-1.902 ***	-0.972 **	0.559 *
Température	b2	2.137 **	0.044	-0.318 *	-1.149 **
Taille	b3	17.195 ***	8.05 ***	4.717 ***	2.112 **
	b1-1	8.229 ***	1.73 **	0.673 *	-0.042
	b2-2	-1.433 *	0.301	0.285	0.611
	b3-3	24.71 ***	13.736 ***	9.139 ***	5.605 ***
interaction	b1-2	0.906 *	-0.002	-0.58 *	-0.382
interaction	b1-3	-38.48 ***	-15.217 ***	-11.749 ***	-6.11 **
interaction	b2-3	16.223 ***	6.103 ***	2.758 **	0.978
	Ecart Type	0.167	0.097	0.111	0.191
	R2	0.92	0.97	0.97	0.96

(\* $p < 0.05$ , \*\* $p < 0.01$ , \*\*\* $p < 0.001$ )

La méthodologie des surfaces de réponses permet de trouver les relations existant entre les 3 facteurs et les réponses  $\eta_1$ ,  $\eta_2$  et  $\eta_3$ . Les courbes d'isoreponses générées par le logiciel NEMROD<sup>®</sup> permettent de déterminer les conditions optimales de la variation de la teneur en composés polaires dans le perméat, du débit de perméat et du point d'écoulement de l'huile filtrée, en n'importe quel point du domaine expérimental. Il est possible de visualiser l'évolution de chacune des réponses en fixant un facteur, la plupart du temps au centre du domaine expérimental.

L'analyse des estimateurs des coefficients des modèles quadratiques, dans le domaine étudié, montre un effet positif significatif de la taille des pores (effet de +17,195) deux fois supérieur à l'effet de la pression transmembranaire (-9,565). Ces résultats sont observés en fonction de la diminution du débit de perméat au cours du temps avec une modification de l'influence de la taille des pores de la membrane qui chute drastiquement en fonction de la durée de filtration. Ceci peut s'expliquer par le colmatage progressif de la membrane au cours de la filtration. Il apparaît que la température a très peu d'effet sur le procédé, avec un léger effet positif, le débit de perméat augmentant sensiblement à des températures de filtration plus élevées. On observe une forte interaction entre la pression et la taille des pores de la membrane.

#### 4.1.4.3.1 Influences des paramètres hydrodynamiques

##### *4.1.4.3.1.1 Influence de la température sur le débit de filtration*

Le chemin optimal concernant l'optimisation du débit de perméat après 4 heures de filtration est représenté sur les figures 20, 21, 22, 23. La température est fixée au centre du domaine.

1 : Courbe de débit de perméat

2 : Température

3 : Pression

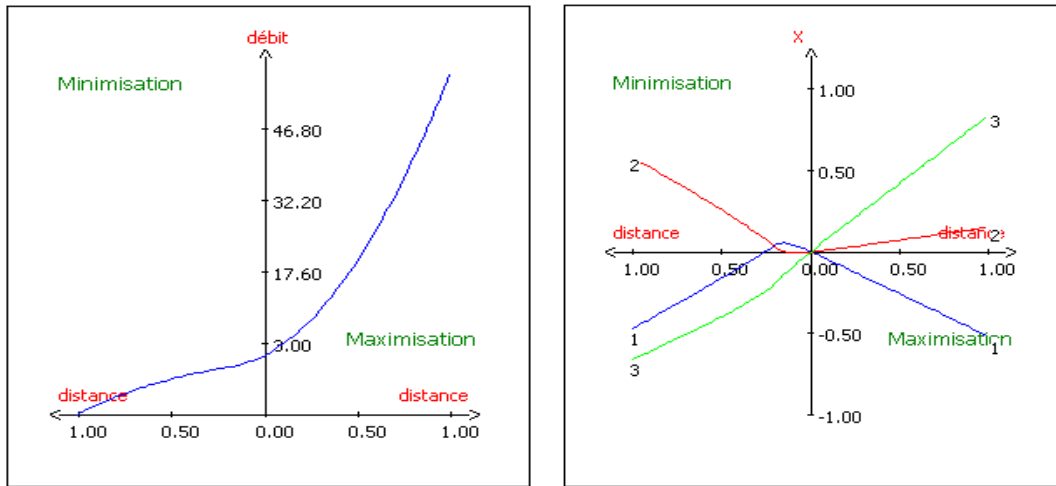


Figure 20: Evolution des paramètres de filtration (1 : pression ; 2 : température ; 3 : taille) pour une maximisation du débit (1<sup>ère</sup> heure) de filtration selon le chemin optimal.

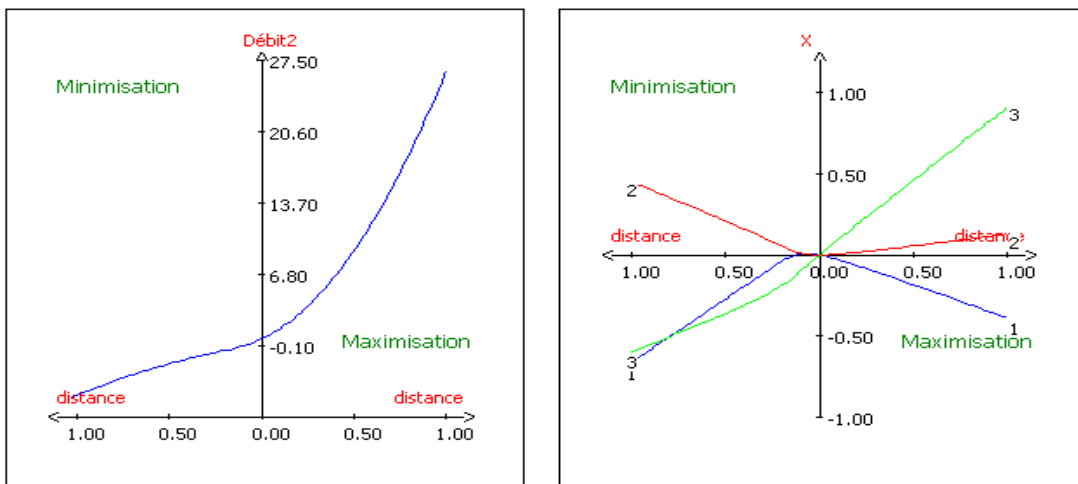


Figure 21: Evolution des paramètres de filtration (1 : pression ; 2 : température ; 3 : taille) pour une maximisation du débit (2<sup>ième</sup> heure) de filtration selon le chemin optimal.

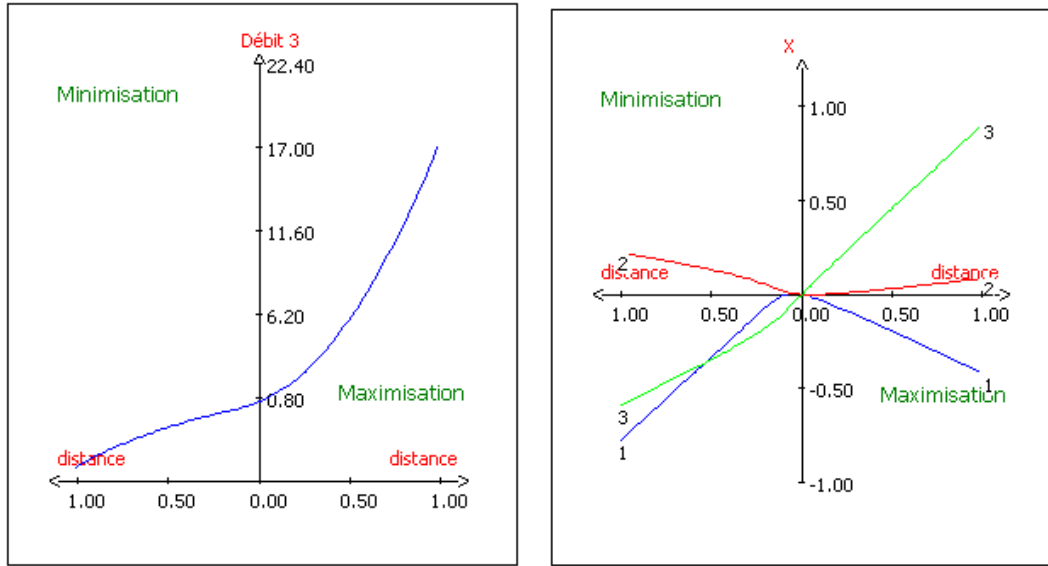


Figure 22: Evolution des paramètres de filtration (1 : pression ; 2 : température ; 3 : taille) pour une maximisation du débit (3<sup>ième</sup> heure) de filtration selon le chemin optimal.

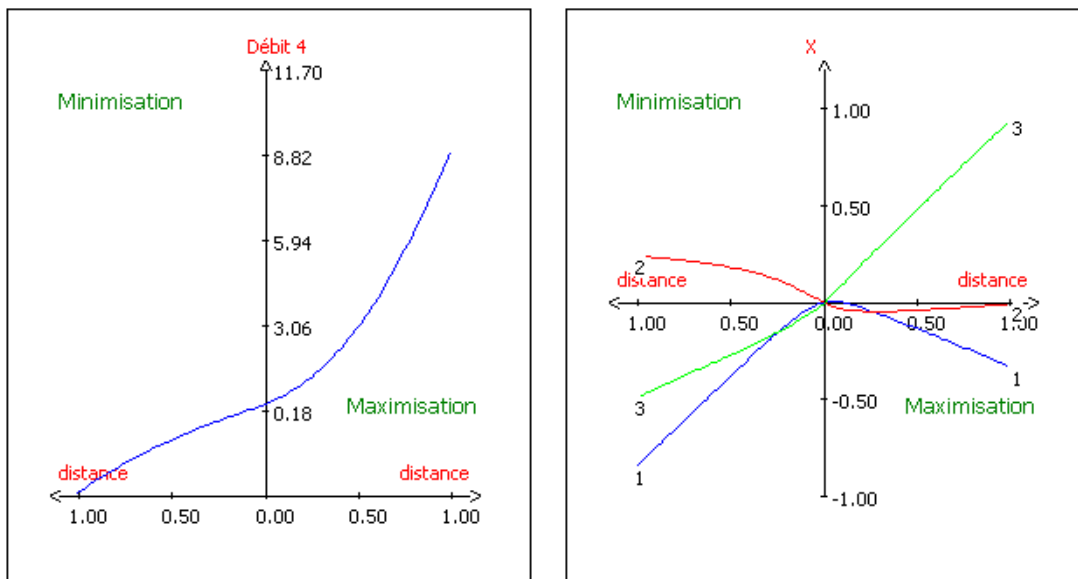


Figure 23: Evolution des paramètres de filtration (1 : pression ; 2 : température ; 3 : taille) pour une maximisation du débit (4<sup>ième</sup> heure) de filtration selon le chemin optimal.

Le chemin optimal permet de définir les conditions optimales en tenant compte des interactions entre les différents paramètres.

Si l'objectif est de maximiser le débit, il apparaît que la pression doit être diminuée (paramètre 1), alors que la taille de la membrane (paramètre 3) et la température (paramètre 2) doivent être légèrement augmentées. Le logiciel Nemrod permet alors de générer les courbes d'isoréponses en fixant la température au centre du domaine expérimental. Les courbes d'isoréponses (Figure 24) montrent la maximisation du débit de perméat avec les différentes interactions.

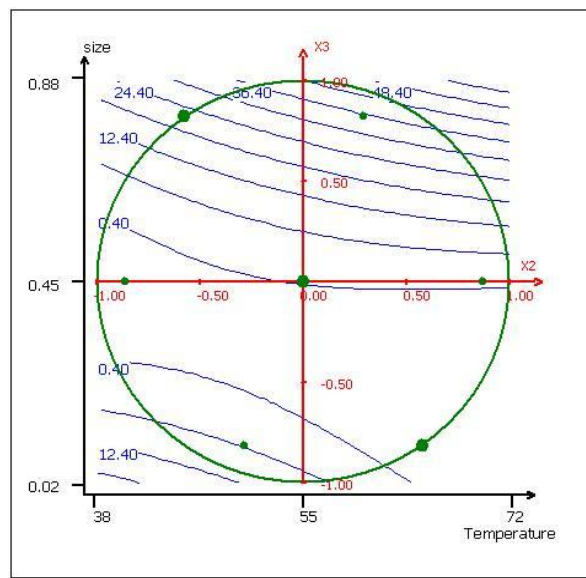


Figure 24: Courbes de réponses de débit 1<sup>ère</sup> heure de filtration on fonction de la température /taille de la membrane (la pression est fixée au centre du domaine).

Les courbes de réponses (Figure 24) du débit de la 1<sup>ère</sup> heure de filtration montrent qu'il faudrait minimiser la température. Elle devra être inférieure ou égale à 55°C. Le débit maximal serait de 30,4 kg/h.

#### 4.1.4.3.1.2 Influence de la pression sur le débit de filtration

On s'intéresse maintenant à l'influence de la pression transmembranaire sur le débit. Dans le cadre de la campagne d'essais mentionnée (Tableau 39), des expérimentations ont été réalisées à diverses températures, pressions et tailles de porosité de membranes.

Sur une durée de plus de 4 heures les résultats montrent une baisse de débit quelle que soit la taille de porosité de la membrane.

Dans le cadre de l'étude de la filtration avec une membrane de 0,1  $\mu\text{m}$ , les résultats expérimentaux montrent que :

Pour une pression de 3 bars à la température de 50°C, la membrane 0,1µm a un débit maximum de 0,35 kg/h, débit atteint à la première heure de filtration ; ce débit décroît à 0,28 kg/h à la 4<sup>ième</sup> heure de filtration. Pour une pression de 5 bars à 50°C, elle a un débit maximum de 10,24 kg/h, débit atteint à la première heure de filtration ; ce débit décroît à 6,73 kg/h à la 4<sup>ième</sup> heure de filtration.

La série d'expérimentations avec une membrane de 0,45 µm (tableau 37) montre qu'un débit maximum de 3,35 kg/h (1<sup>ère</sup> heure de filtration) peut être atteint pour une pression de 3 bars à 40°C. Ce débit chute à 0,80 kg/h (4<sup>ième</sup> heure de filtration). Pour une pression de 5 bars à 40°C, la membrane de 0,45 µm voit son débit plafonner à 2,06 kg/h (1<sup>ère</sup> heure de filtration) puis chuter à 1,82 kg/h (4<sup>ième</sup> heure de filtration).

Quant à la membrane 0,8 µm (tableau 38), avec une pression de 3 bars à 60°C, on mesure un débit maximum de 66,68 kg/h à la première heure de filtration (14,25 seulement pour 5 bars à 60°C). Ce débit chute à la 4<sup>ème</sup> heure à la valeur de 7,23 kg/h (7 kg/h pour 5 bars à 60°C).

La chute rapide du débit observée sur chaque seuil de coupure de la membrane après la première heure de filtration est probablement due à un colmatage superficiel de la membrane. Une forte réduction de la pente est observée, avant d'atteindre un plateau. Pour les pressions de 2 et 6 bars, on observe que le palier est atteint après une heure de filtration. A 55°C, les débits enregistrés pour la membrane de seuil de coupure 0,45 µm sont de l'ordre de 11,57 kg/h pour 2 bars et de 0,29 kg/h pour 6 bars. Dans le cas d'une faible pression (1 ou 2 bars), la force motrice imposée n'est pas suffisante pour obtenir un débit important. Par contre une pression trop élevée (6 bars) accentue le phénomène de colmatage. Dans ce cas précis, les particules colloïdales, les acides gras insaturés, pénètrent plus facilement dans la membrane [91- 95]. Le débit décroît alors rapidement pour atteindre 0,58 kg/h pour la membrane de 0,45 µm. La même situation est observée pour toutes les autres membranes 0,1 µm et 0,8 µm. Cependant, dans le cas des pressions intermédiaires (3 et 4 bars), le colmatage des pores est moins rapide. Après 3 heures d'expérimentation, les valeurs de débits sont voisines de celles enregistrées pour une pression de 6 bars.

Les courbes d'isoreponses des figures 25, 26, 27 montrent l'influence de la pression lors de la filtration en tenant compte des différentes interactions entre les paramètres.

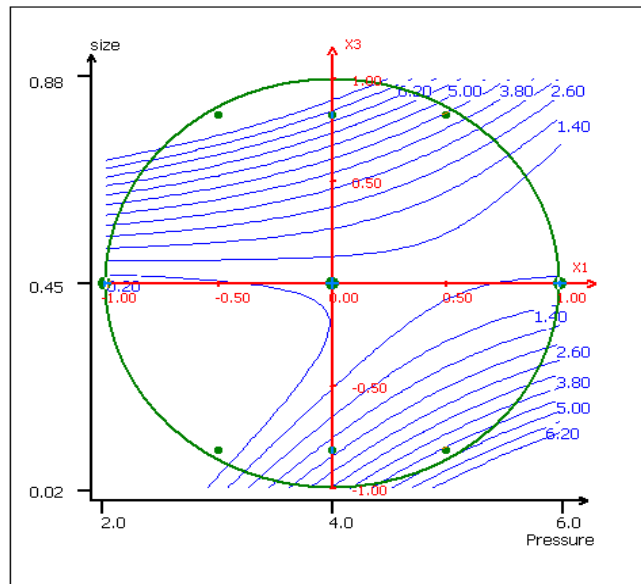


Figure 25: Courbes d'isoréponses pour le débit de perméat (4<sup>ème</sup> heure de filtration) en fonction de la pression/taille de pore de membrane (température fixée au centre du domaine)

La figure 25 montre qu'il faudrait minimiser la pression pour avoir un excellent débit. Une pression inférieure à 4 bars serait idéale. Le débit maximal pouvant être atteint à la 4<sup>ème</sup> heure de filtration serait de 6,2 kg/h.

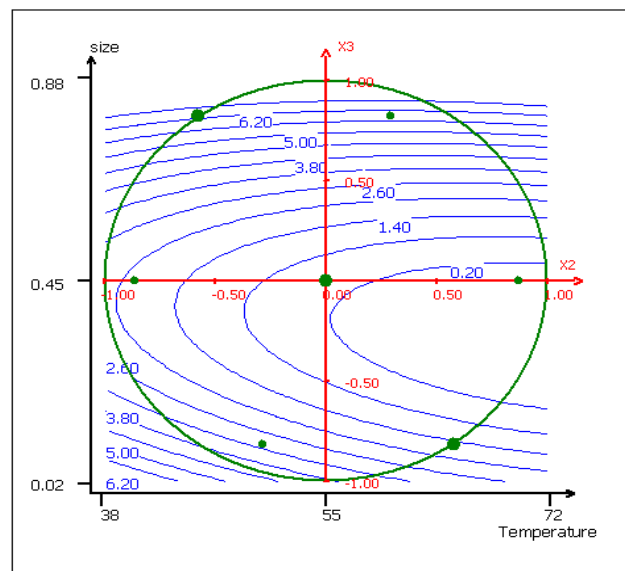


Figure 26: Courbes d'isoréponses pour le débit de perméat (4<sup>ème</sup> heure de filtration) en fonction de la pression/ température (taille de pore de membrane fixée au centre du domaine).

Les courbes d'isoréponses à la 4<sup>ème</sup> heure de filtration figures 26 montrent qu'il faut minimiser la température pour obtenir un excellent débit. Par contre elles montrent également une chute considérable de débit par rapport à la première heure. Le débit maximal pouvant

être atteint avec les mêmes paramètres est de 30,4 kg/h. Il chute à la 4<sup>ème</sup> heure à 6,2 kg/h, débit maximal potentiel.

#### *4.1.4.3.1.3 Influence de la taille des pores sur le débit de filtration*

Pour le paramètre taille de pore de la membrane (b3), les courbes isoréponses (Figures 24, 25 26) montrent que pour le chemin optimal de débit est obtenu en utilisant une membrane de 0,8 µm. De la première à la quatrième de filtration, les mesures satisfaisantes de débits sont enregistrées avec la membrane de taille de porosité de 0,8 µm. Les résultats du tableau 39 illustrent bien cette hypothèse.

#### *4.1.4.3.1.4 Influence de la filtration sur les composés polaires*

Le procédé de friture favorise la formation des particules. Le suivi de la variation de ces composés durant les collectes d'hiver et d'été a été analysé en utilisant d'une part la méthode officielle, méthode chimique NF EN ISO 8420, et d'autre part, des capteurs à l'aide de testeurs de marque EBRO, par le test PCT 120, de la société 3M, et par analyse de classes de lipidiques par chromatographie sur couche mince couplée à une détection par ionisation de flamme (Iatroscan).

Ces tests ont permis d'observer une variabilité durant les deux collectes hiver et été. La majorité des échantillons se situent entre 20 et 25% de composés polaires (Figure 27). On observe également une dispersion dans le temps. 42 échantillons ont été analysés.

Pour la filtration, les composés polaires ont été également mesurés dans les 300 litres utilisés. Chaque analyse a été répétée 3 fois. Le tableau 41 donne les valeurs obtenues de ces composés polaires.



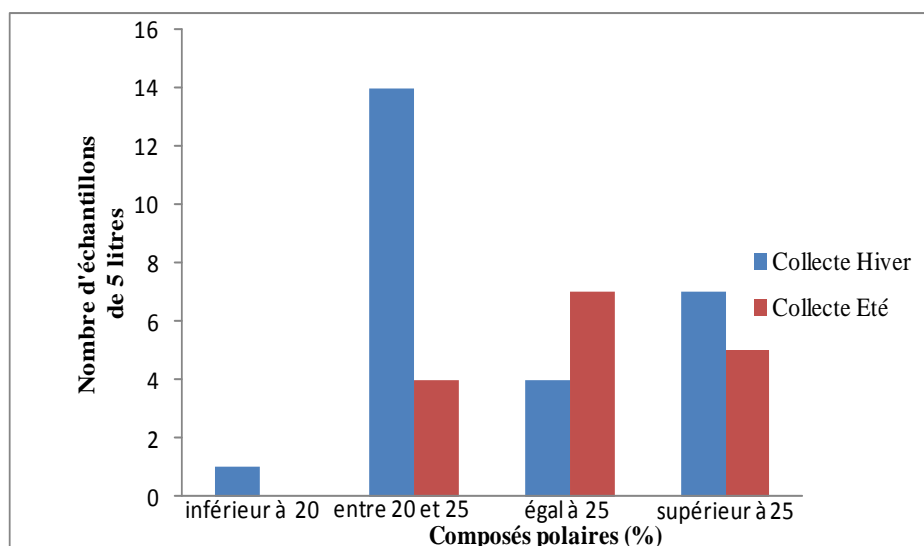


Figure 27: Variation des composés polaires des différents lots d'huiles de friture usagées de Lorraine

Tableau 41: Variation du taux de composés polaires des huiles de friture usagées avant et après filtration.

Composés polaires	Méthode Officielle NF en ISO 8420 (%)	Iatrosan (%)	Tester EBRO (%)	PCT 120 (%)
MixHFU avant filtration	17,3 ±1,1	18,3 ±0,1	18,1±2,8	19,4±2,3
MixHFU après filtration	4,3 ±0,9	3,6±0,2	3,4±1,3	3,9±1,8

Afin de les réduire tout en ayant un excellent débit de filtration, l'optimisation par la matrice de Doehlert a donné les résultats ci-dessous :

Tableau 42: Analyse de la variance : réponse  $\eta^2$  : Composés polaires

Source de variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	Rapport	Signif
Régression	2.6132	9	0.2904	592.1644	< 0.01 ***
Résidus	0.1798	5	0.0360		
Validité	0.1789	3	0.0596	121.5945	0.817 **
Erreur	0.0010	2	0.0005		
Total	2.7931	14			

Tableau 43 : Estimations et statistiques des coefficients de la réponse composés polaires

Ecart Type de la réponse		0.022
R2		0.936
R2A		0.820
R2 pred		N.D.
PRESS		2.864
Nombre de degrés de liberté		2

Nom	Coefficient	Ecart-Type	Signif. %
b0	4.275	0.013	< 0.01 ***
b1	0.123	0.011	0.801 **
b2	0.091	0.011	1.46 *
b3	0.570	0.011	0.0377 ***
b1-1	-0.259	0.020	0.603 **
b2-2	-0.282	0.020	0.510 **
b3-3	-0.846	0.019	0.0514 ***
b1-2	-0.059	0.026	14.8
b1-3	0.578	0.029	0.244 **
b2-3	-0.299	0.029	0.900 **

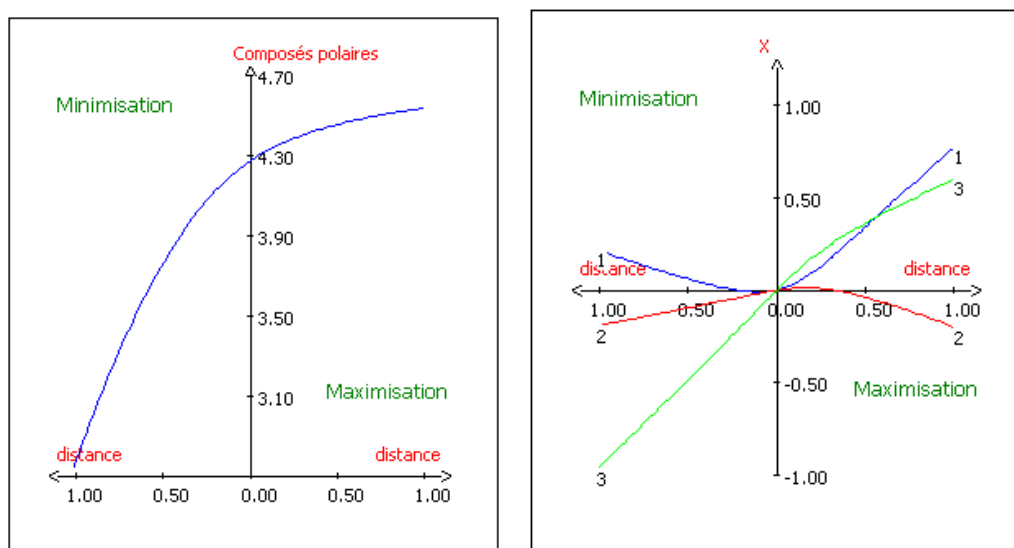


Figure 28: Evolution des paramètres de filtration (1 : pression ; 2 : température ; 3 : taille) pour une minimisation des composés polaires dans le perméat selon le chemin optimal.

Les résultats montrent que la taille des pores de la membrane est le paramètre essentiel pour limiter la teneur en composés polaires dans le perméat.

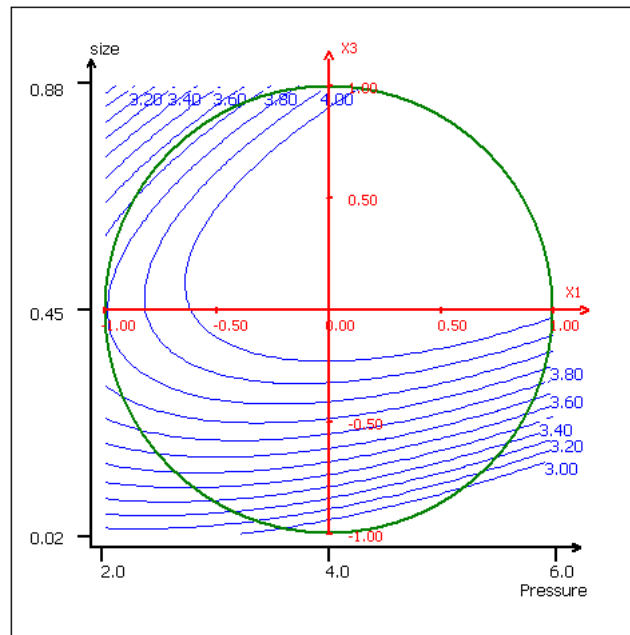


Figure 28 : Courbes d'isoresponses pour la teneur en composés polaires présents dans le perméat en fonction de la pression/taille de pore de membrane (température fixée au centre du domaine).

Les courbes d'isoresponses de la figure 28 montrent qu'il faudrait minimiser la pression pour réduire la teneur en composés polaires dans le perméat avec une membrane de 0,8  $\mu\text{m}$ . Il faudrait filtrer avec une pression de moins de 4 bars.

Pour réduire la teneur des composés dans le perméat en fonction de la température et la taille de pore de membrane, les courbes d'isoresponses de la Figure 29 montrent qu'il faudrait filtrer avec une température inférieure à 55°C.

L'ultrafiltration par membrane céramique a permis de standardiser le taux de composés polaires. On note une baisse considérable du taux de composés polaires de l'ordre de 76% environ. L'échantillon MixHFU avant filtration présentait une teneur en composés polaires de l'ordre de 18% contre environ 4% après filtration.

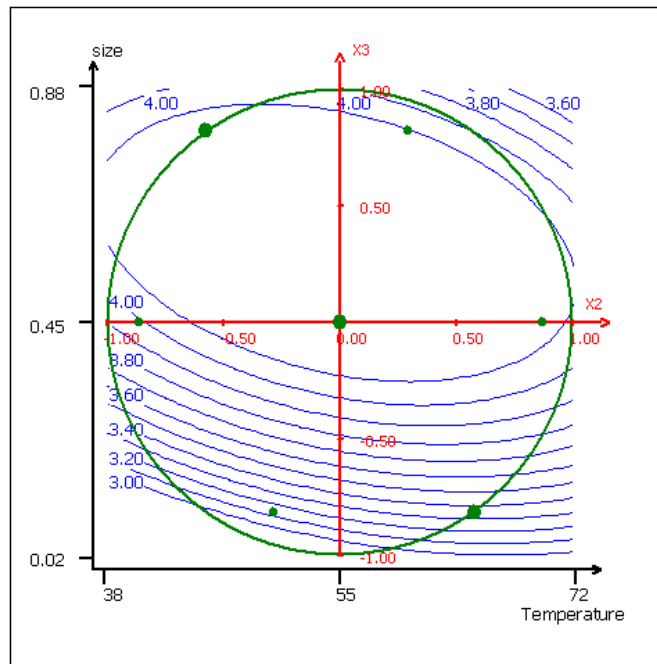


Figure 29 : Courbes d'isoréponses pour la teneur en composés polaires présents dans le perméat en fonction de la température/taille de pore de membrane (pression fixée au centre du domaine).

Cette standardisation par ultrafiltration a un double avantage. Elle améliore la qualité de l'huile par une stabilité aux réactions d'altération, et le taux d'acidité chute considérablement et passe de 5,31 % à 2,46 %. Grâce à cette standardisation, ces huiles de friture peuvent être utilisées comme base biolubrifiante, dans des conditions climatiques hivernales. Le point de cristallisation avant filtration était de  $-9^{\circ}\text{C}$ , il atteint  $-14^{\circ}\text{C}$  après filtration.

Le pilote semi-industriel est utilisé, soit en configuration « recyclage » où le perméat et le rétentat sont réintroduits en permanence dans le bac d'alimentation afin de travailler à concentration constante, soit en configuration « production » pour laquelle le perméat est prélevé alors que le rétentat retourne vers le bac d'alimentation. La figure 30 montre une variation du point de cristallisation au cours du temps. Il est de  $-14,6^{\circ}\text{C}$  à la première heure de filtration et  $-14^{\circ}\text{C}$  à la 4<sup>ème</sup> heure de filtration. Le colmatage de la membrane par les composés polaires serait probablement à l'origine de cette légère chute du point d'écoulement. Lorsque le colmatage se produit, il se forme une couche secondaire à la surface de la membrane. Les acides gras insaturés peuvent alors passer en très faible quantité dans le perméat. Ces composés d'altération (composés polaires et acides gras) cristallisent très facilement à basse température, ce qui expliquerait cette baisse du point de cristallisation [93].

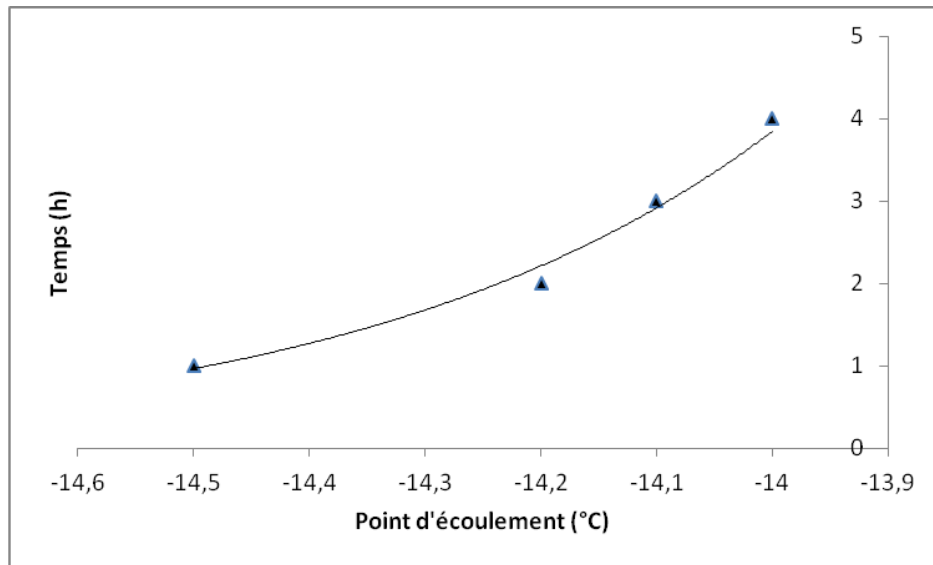


Figure 30: Variation du point d'écoulement en fonction du temps

#### 4.1.4.3.1.5 Validation de l'expérimentation avec le back flush

Pour maximiser le débit de l'ordre de 30,4 kg/h (flux correspondant 125 kg/h/m<sup>2</sup>) il faudrait conserver les mêmes paramètres hydrodynamiques de la première heure de filtration. Il faut minimiser la pression tout en conservant la température entre 50 et 55°C avec une taille de pore de la membrane à 0,8 µm. On constate par contre une chute considérable de débit, malgré le fait que les huiles aient un comportement de type Newtonien et se fluidifient lors d'une augmentation de température. Ces mêmes résultats montrent également qu'une forte élévation de la température n'améliore pas forcément les flux de perméat et donc les performances du pilote.

La réponse attendue pour un débit de perméat optimal de 30,4 kg/h (flux de 121,6 kg/h/m<sup>2</sup>) après traitement des données avec la matrice de Doehlert est de travailler à 3 bars à la température de 55°C avec une taille de porosité membranaire de 0,8 µm. Le colmatage observé est à l'origine de conséquences majeures qui vont affecter les performances du procédé. Les expériences effectuées ont été faites sans utilisation du back flush (décolmateur). Les débits issus de ces expériences montrent une diminution progressive du débit au cours du temps dû au colmatage de la membrane. Pour la validation de l'expérience, le back flush est effectué toutes les 30 minutes après mesure du débit de perméat. Il produit un flux en sens

inverse pour décolmater la membrane. L'évolution du débit de filtrat montre un colmatage atténué (voir Figure 31). Le flux moyen mesuré est d'environ 60 kg/h/m<sup>2</sup> soit un débit de 30 kg/h. L'expérience a été répétée 3 fois.

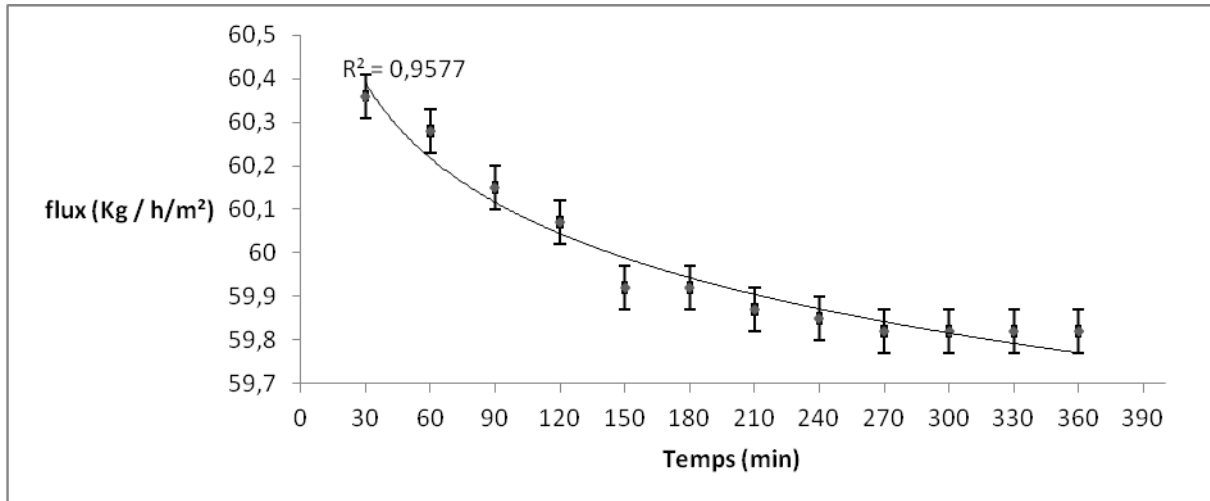


Figure 31 : Evolution du flux de filtration en fonction du temps avec utilisation du back flush (55°C ; 3 bars ; porosité de 0,8 µm)

#### 4.1.4.1 Analyses physico-chimiques du mélange d'huiles de friture usagées ultrafiltrées

Nous avons vu dans l'étude des paramètres physico-chimiques des huiles de friture usagées que ceux-ci vont influencer la base biolubrifiante des huiles de chaîne de tronçonneuse que nous souhaitons développer. Ces huiles présentent un stade d'oxydation avancée, une acidité élevée et une teneur en composés polaires proches du seuil légal autorisé en France. En revanche, ces mélanges d'huiles de friture (colza, tournesol, arachide, palme, ...etc.), déjà valorisés dans la filière des biocarburants, présentent d'autres propriétés physico-chimiques intéressantes (indice de viscosité, composition en acides gras) qui leur permettraient de concurrencer les lubrifiants d'origine minérale ou végétale que l'on trouve sur le marché, notamment dans le secteur forestier.

L'ultrafiltration de ce déchet avait donc permis de réduire le taux de composés polaires afin d'améliorer le point d'écoulement, de diminuer l'odeur, et d'abaisser l'acidité de cette base biolubrifiante.

Le tableau 44 présente les analyses physico-chimiques du mélange d'huiles de friture usagées avant et après filtration ainsi que les lubrifiants du commerce.

Tableau 44: Propriétés physico-chimiques des huiles de friture usagées, des lubrifiants et biolubrifiants du commerce

Propriétés	MixHFU	MixHFU	Biolubrifiant						
	avant filtration	filtrées (0.8µm)	IGOL	Total	Stihl	Motul	Castrol	Auchan	Castorama
Viscosité cinématique à 40°C (cSt)	42,00	38,00	159,00	150,00	83,00	100,00	87,00	93,00	130,00
Viscosité cinématique à 100°C (cSt)	10,00	10,00	10,00	9,00	10,00	13,00	7,00	9,00	15,00
Indice de viscosité	219,00	219,00	216,00	-	-	-	-	-	-
Acidité oléique (%)	5,31±0,29	2,46±0,63	0,18±0,04	-	-	-	-	-	-
Indice de peroxyde (méq.d'O <sub>2</sub> actif/kg de matière grasse)	18,73±0,19	9,22±0,12	4,51±0,02	-	-	-	-	-	-
Indice d'iode (mg I <sub>2</sub> /100g)	98,28±1,23	101,54±1,70	104,78±0,64	-	-	-	-	-	-
Pour point (°C)	-9,10	-14,20	-22,30	-14,50	-26,90	-14,60	-17,00	-14,90	-19,40
Flash point (°C)	252,00	252,00	240,00	>200,00	>200,00	>200,00	>200,00	>200,00	>200,00



#### 4.1.4.1.1.1 Composition du mélange d'huiles de friture usagées ultrafiltrées

La détermination de la composition en acides gras du mélange ultrafiltré d'huiles de friture usagées (MixHFU) a été réalisée dans les mêmes conditions qu'avant filtration. Les résultats des analyses de MixHFU avant et après ultrafiltration ainsi que des huiles vierges et des marques d'huiles utilisés en restauration sont consignés dans le tableau 45.

L'échantillon MixHFU ne présente pas une variabilité en teneur en acides gras pour les échantillons avant et après filtration. On retrouve les mêmes acides gras dans l'huile filtrée et non filtrée. Les principaux résultats des analyses de la composition en acide gras ont montré la présence majoritairement de l'acide oléique proche des 45% pour l'échantillon MixHFU avant et après filtration. Cette valeur de la teneur en acide oléique est similaire dans les marques d'huiles de friture utilisées en restauration à savoir huile Borges Excellence (53,21%), huile Borges traditionnelle (71,58 %), huile Lesieur (52,10 %) et huile Risso Chef (71,60%). Cette tendance est confirmée dans les huiles vierges colza, tournesol, soja et huile de palme [6-122]. Ces valeurs montrent que l'huile de colza est majoritaire dans leur composition et confirment l'un des critères fournis par le collecteur (Lorrainergies). Le rapport entre les acides gras saturés et insaturés dans les huiles non filtrées et dans les huiles filtrées est similaires. On retrouve plus d'acides gras insaturés dans les deux cas. La proportion en acides gras insaturés est légèrement plus élevée dans les huiles filtrées. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que le pilote est configuré dans son fonctionnement en mode de recyclage. Le phénomène de polarisation de concentration et de colmatage favoriserait plus facilement le passage des acides gras insaturés par leur structure. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par Leung et Guo (2006) et Montefrio *et al.* (2010) sur la filtration d'huile usée. Cette base utilisée comme telle en tant qu'huile de chaîne de tronçonneuse va se solidifier rapidement à basse température. D'où la nécessité d'améliorer son point d'écoulement par ajout d'un additif antigel.

Tableau 45 : teneur et composition de MixHFU, des huiles du marché, et du biolubrifiant IGOL

Acide gras	MixHFU Lorrainergies	MixHFU Lorrainergies filtrées (0.8µm)	Biolubrifiant IGOL référence	Huile Borges Excellence	Huile Borges Traditionnel	Huile Lesieur	Huile Risso Chef	Soja [6-122- 123]	Tournesol [6-122-123]	Colza [6-122-123]	Palme [6-122- 123]
C:14	0,21±0,0	0,21±0,0	0,06±0,0	-	-	-	-	-	-	0,10	1,5
C16:0	10,22±0,11	9,97±0,5	5,37±0,3	-	-	-	-	0,10	3,27-7,19	3,90-5,1	43,00
C16:1	0,23±0,01	0,28±0,0	0,22±0,1	5,41±0,7	17,21±0,8	15,35±0,4	4,52±0,2	9,82-11,10	-	0,20	-
C18:0	3,85±0,03	3,76±0,4	1,86±0,7	3,6±0,2	-	0,89±0,1	2,26±0,4	3,90-4,50 23,00-	2,86-4,20	1,70-2,14	5,00
C18:1n-9c	43,18±0,06	42,76±0,3	58,24±1,2	53,21±1,5	71,58±0,5	52,1±0,9	71,6±0,7	26,00	17,00-89,11	60,10-63,40	40,00
C18:2n-6c	20,52±1,0	41,26±0,9	22,92±0,9	37,77±0,7	11,2±1,0	32,54±0,3	14,98±0,4	51,10-53,6	4,00-74,00	20,4-21,5	10,00
C18:3n-6	20,49±1,4	0,03±0,0	9,80±0,3	-	-	-	-	6,29-7,80	-	9,52-9,90	-
C18:3n-3	0,14±0,00	0,14±0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C20:0	0,24±0,04	0,28±0,0	0,30±0,1	-	-	-	0,89±0,1	0,30	-	0,4-0,60	0,5
C20:1	0,31±0,2	0,64±0,2	0,50±0,0	-	-	-	-	0,10	-	0,18-1,4	-
C20:3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C21:0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C22:0	0,60±0,06	0,67±0,1	0,55±0,1	-	-	-	-	0,01	-	0,33	-
C22:1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C24:1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

#### *4.1.4.1.1.2 L'indice de peroxyde du mélange d'huiles de friture usagées ultrafiltrées*

L'indice de peroxyde qui permet d'évaluer la dégradation thermooxydante de l'huile a été déterminé après ultrafiltration. Les résultats obtenus pour le mélange MixHFU est de  $18,73 \pm 0,19$  meq/kg d'O<sub>2</sub> actif avant ultrafiltration et de  $9,22 \pm 0,12$  meq/kg d'O<sub>2</sub> actif (tableau 44) après ultrafiltration. Cette différence traduit des huiles relativement moins oxydées. L'huile est moins agressive et moins odorante. Le caractère odorant est gênant pour les forestiers lorsque cette base est formulée en tant que biolubrifiant pour chaîne de tronçonneuse. L'odeur et la solidification des mélanges d'huiles de friture usagées à basse température constituent un frein à l'industrie de ce type de lubrifiant. Ces produits présentent cependant une biodégradabilité rapide et leur confèrent des propriétés d'anti-usure et d'extrême pression intéressantes [38, 139]. Les produits de scission issus de la dégradation thermooxydante seraient moins présents dans le perméat après l'ultrafiltration de ce co-produit.

Ce paramètre important devrait être traité pour la formulation de cette base en tant que biolubrifiant pour chaîne de tronçonneuse.

#### *4.1.4.1.1.3 L'indice d'iode du mélange d'huiles de friture usagées ultrafiltrées*

L'indice d'iode a été déterminé pour le mélange MixHFU après ultrafiltration. Les valeurs obtenues à savoir :  $98,28 \pm 1,2$  g I<sub>2</sub>/ 100 g d'huile pour MixHFU avant filtration contre  $101,52 \pm 1,7$  g I<sub>2</sub>/ 100 g d'huile (tableau 44) après ultrafiltration montrent une baisse relative du taux d'insaturations. Cet indice est plus faible que celui mesuré sur le biolubrifiant IGOL ( $104,78$  g I<sub>2</sub>/100 g d'huile) développé en tant que biolubrifiant pour les chaînes de tronçonneuse à partir de l'huile végétale pure le colza. Ceci expliquerait la différence de valeur mesurée au point d'écoulement bien que le biolubrifiant soit renforcé en additif antigel. Cet indice qui rend compte directement des performances à froid d'un lubrifiant, a permis de conforter les résultats obtenus sur la composition en acide gras et devra être pris en compte lors de la formulation de la base biolubrifiante pour chaîne de tronçonneuse.

#### *4.1.4.1.4 Dosage des acides gras libres et indice d'acide après ultrafiltration*

L'acidité oléique a été déterminée après ultrafiltration pour MixHFU afin de d'évaluer l'état de dégradation hydrolytique de ces huiles. Les résultats obtenus montrent un taux d'acidité réduit presque de moitié 5,31 % avant ultrafiltration contre 2,46 % après ultrafiltration. Les utilisations répétées des bains de friture entraînent une accumulation des produits d'altérations qui affectent la saveur, l'odeur, la couleur de l'huile. Certains composants de dégradation de ces huiles solidifient cette matière à basse température. Ce qui expliquerait le caractère moins odorant des huiles ultrafiltrées. Les produits de scission issus de la dégradation hydrolytique sont moins présents dans le perméat.

#### ***4.1.4.2 Analyses des propriétés physico-chimiques des lubrifiants et biolubrifiants du marché***

##### **4.1.4.2.1 Viscosité de la base MixHFU ultrafiltrée, des lubrifiants et biolubrifiants du marché**

La viscosité est l'une des propriétés essentielles d'un lubrifiant. Le caractère filant et l'adhésivité du lubrifiant dépendent de la viscosité. Pour une huile de chaîne de tronçonneuse, les spécifications normatives de la norme iso 15380 imposent deux types de viscosité : une viscosité de grade ISO 100 et une viscosité de grade ISO 150. Les additifs essentiellement les polymères ajoutés à faible concentration dans une base lubrifiante entraînent une augmentation relative de la viscosité plus importante à haute qu'à basse température et qui par conséquent fait augmenter l'indice de viscosité sans modifier défavorablement les autres propriétés essentielles de la base lubrifiante.

Les mesures de viscosité du MixHFU à 40°C avant et après ultrafiltration sont différentes à savoir : 42 cSt avant filtration et 38 cSt après filtration (voir tableau 40). Cette mesure de viscosité à 40°C correspond à celle habituellement mesurée pour la plupart des huiles végétales [42-128-129-130]. On observe une différence significative de cette mesure entre le MixHFU filtré et le biolubrifiant IGOL développé à base de colza pur : 38 cSt pour MixHFU contre 159 cSt pour le biolubrifiant IGOL. La viscosité du biolubrifiant IGOL a été donc augmentée pour se conformer à la spécification du grade ISO 150 pour une huile de chaîne de tronçonneuse. Les mesures de viscosité des lubrifiants du commerce (Total : 62 cSt, Stihl : 83 cSt, Motul : 100 cSt, Castrol : 87 cSt, Castorama : 130 cSt) du tableau 45 montrent bien une

formulation de la viscosité pour répondre aux spécifications normatives pour que l'huile ait une filance et une adhésivité acceptables par rapport à la chaîne et au guide chaîne de la tronçonneuse.

Ces résultats confirment qu'il faudrait bien augmenter la viscosité de la base biolubrifiante du MixHFU filtré en ce qui concerne ce paramètre pour en faire une huile de chaîne de tronçonneuse. La base biolubrifiante (MixHFU filtré) est encore très fluide. Les caractères de filance et d'adhésivité sont primordiaux pour ce type d'utilisation de ce co-produit.

#### 4.1.4.2.2 Analyses thermiques différentielles des lubrifiants et biolubrifiants du marché

La figure 32 rassemble les mesures des points d'écoulement des différents lubrifiants et biolubrifiants pour chaîne de tronçonneuse du commerce.

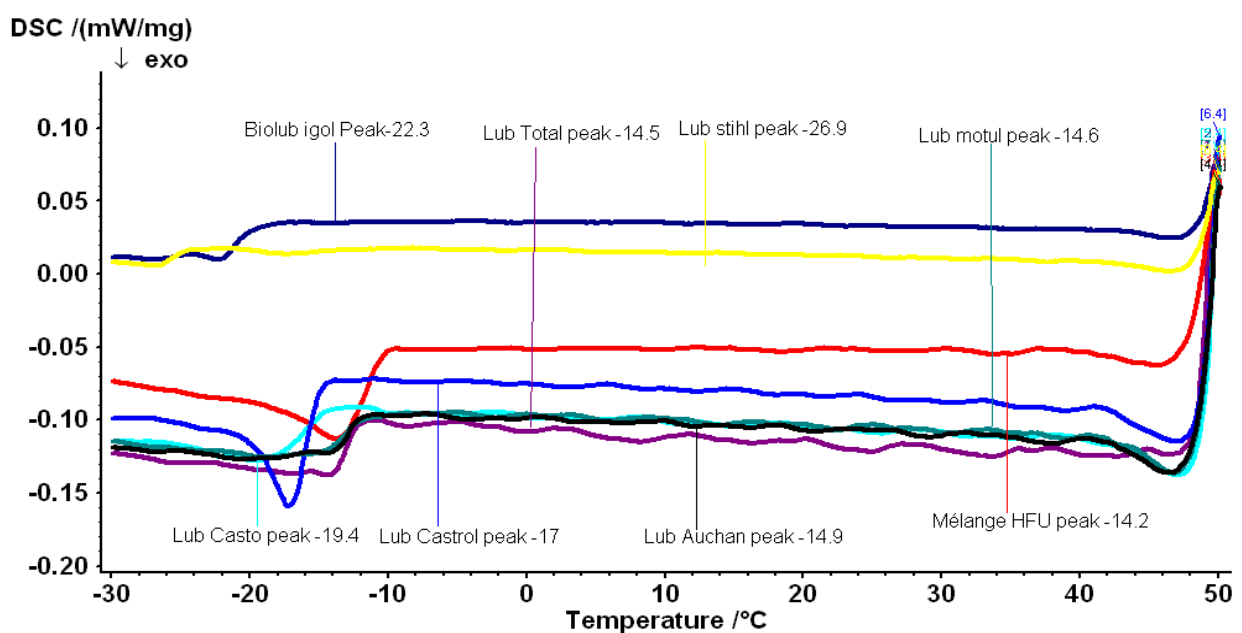


Figure 32 : Analyses thermiques des différents lubrifiants et biolubrifiants du marché.

Les résultats montrent des variabilités de point de cristallisation. Le lubrifiant STIHL et le biolubrifiant IGOL résisteraient mieux aux basses températures. Leurs valeurs de point d'écoulement de ces huiles illustrent un ajout d'additif antigel. Le mélange d'huiles de friture usagées MixHFU a un point d'écoulement (-14,2°C) plus bas que les lubrifiants du

commerce. Avant l'ultrafiltration, il était de  $-9,1^{\circ}\text{C}$  et passe après ultrafiltration à  $-14,1^{\circ}\text{C}$ . Cette base peut être utilisée telle qu'elle pour une utilisation en tant qu'huile de chaîne de tronçonneuse. Elle montre des similitudes avec les lubrifiants AUCHAN ( $-14,9^{\circ}\text{C}$ ), TOTAL ( $-14,5^{\circ}\text{C}$ ). Sur le plan économique, l'ultrafiltration a permis d'atténuer le coût de la formulation. Pour le respect du cahier de charge, il est nécessaire de prendre en compte ce paramètre lors de la formulation de cette base en tant que biolubrifiant pour chaîne de tronçonneuse.

## **4.2 Mise en œuvre du biolubrifiant pour chaîne de tronçonneuse**

Le cahier des charges porte naturellement sur la formulation d'une huile de chaîne dite «Biodégradable », mais plus généralement, respectueuse de l'environnement.

La viscosité est considérée comme le facteur essentiel de la qualité du produit. Les huiles, doivent être de grade ISO 150. Il a été convenu que, compte tenu du fort indice de viscosité, des huiles végétales, les formulations devraient avoir une viscosité à  $40^{\circ}\text{C}$  supérieure à 150 cSt, de sorte que la viscosité à température ambiante soit encore plus proche de celle des huiles minérales.

La filance apparaît comme un facteur complémentaire. Les exigences ont été fixées sur une filance minimum de 50 cm selon le protocole IGOL à température ambiante. Cette filance doit être la plus stable possible en fonction de la température. Une des contraintes de formulation de ce type de biolubrifiant est que l'huile ne doit pas se solidifier à basse température lors de l'utilisation des tronçonneuses en hiver.

La contrainte du prix vient modérer ces exigences. Pour un exploitant forestier, le prix de l'huile devrait être idéalement le même que celui des huiles minérales. Dans les faits, les huiles végétales ont un prix de revient supérieur aux huiles minérales. De plus, l'amélioration de la viscosité et de la filance induit des surcoûts par rapport au prix de base. De manière à rester compétitif par rapport au marché, un plafond a été fixé à 2,5 euros HT/l. Priorité était donnée aux paramètres viscosité, filance et point d'écoulement qui devraient être optimisés en fonction de cette contrainte de coût.

Aucune exigence n'a été fixée au laboratoire sur l'obtention d'un écolabel et plus particulièrement du label AFNOR « NF environnement » compte tenu du surcoût que l'obtention de ce label aurait entraîné sur le prix de l'huile. Cependant la demande d'une huile respectueuse de l'environnement sous-entend le respect des clauses environnementales du label AFNOR, c'est à dire de respecter une biodégradabilité des composants supérieure à 70 % selon le test OCDE 301B et la non toxicité aquatique des produits selon les tests OCDE 201, 202 et 203 (dose létale > 100 mg/l). Les tests d'innocuités seront effectués afin de déterminer l'absence d'allergénicité de ce biolubrifiant.

La question de la couleur est laissée au libre choix tout en sachant qu'une couleur plus claire du produit apparaît aux utilisateurs comme étant une huile trop fluide.

Un plan de mélanges a été élaboré pour formuler différents types d'huiles pour chaîne de tronçonneuse selon les spécifications pour ce type d'huile à savoir les grades ISO 100 et 150. Quatre types d'additifs ont été utilisés pour les différentes formulations.

- L'additif pour la filance : lubrizol 7785. Il permet d'augmenter la viscosité du fluide.
- L'additif pour le point bas (point d'écoulement) : Lubrizol 7671A. Il permet d'améliorer la température de cristallisation de l'huile.
- L'additif pour l'adhésivité : lubrizol 7612. Il favorise l'excellente adhérence de l'huile avec la chaîne de scie.
- L'additif pour l'anti-usure et l'extrême pression : lubrizol 5060. Les additifs anti-usures et extrême pression ont pour but de réduire les couples de frottement et économiser l'énergie et protéger les surfaces des fortes charges. Ils apportent au lubrifiant des propriétés de glissement spécifiques.

Les réponses attendues sont la viscosité, le point d'écoulement et le coût de la formulation. Le tableau 45 rassemble les réponses des différentes expérimentations.

## 4.2.1 Formulations pour chaîne de tronçonneuse

### 4.2.1.1 Plan de mélanges

Le mélange est composé de 99,2% d'huile et 0,08% d'additifs pour 1 kg du produit. Un plan de mélanges a été élaboré à l'aide d'une matrice de Scheffé. Le modèle mathématique postulé est un modèle cubique centré réduit permettant de connaître l'influence des constituants et des interactions sur les différentes réponses étudiées.

- $\eta_1$  : la viscosité de l'huile

- $\eta_2$  : le point de cristallisation de l'huile

- $\eta_3$  : le coût des additifs pour 1000 kg de biolubrifiant formulé.

Le tableau 45 regroupe le plan de mélanges et les résultats issus des différentes expérimentations.

Les courbes d'isoreponses générées par le logiciel NEMROD<sup>®</sup> permettent de déterminer les conditions optimales de variation de la viscosité, du point de cristallisation de l'huile et du coût des additifs ajoutés à l'huile. Cette modélisation permettra de formuler l'huile en fonction des contraintes. Il est possible de visualiser l'évolution de chacune des réponses en fixant un facteur, la plupart du temps au centre du domaine expérimental.

### 4.2.1.2 Optimisation des formulations

Le tableau 46 regroupe le plan de mélanges et les résultats issus des différents mélanges.



Tableau 46 : Plan de mélanges et réponses des expérimentations

Filance (%)	Antigel (%)	Extrême Pression (%)	Adhésivité (%)	Filance (g)	Antigel (g)	extrême Pression (g)	Adhésivité (g)	Viscosité (mPa.s)	Point bas (°C)	Coût (€) pour 1kg	Coût (€) pour 1000 kg
0,635	0,025	0,22	0,12	5,08	0,2	1,76	0,96	162	-21	0,060203992	60,203992
0,61	0,05	0,22	0,12	4,88	0,4	1,76	0,96	164	-23	0,059844032	59,844032
0,605	0,025	0,25	0,12	4,84	0,2	2	0,96	160	-21	0,060327952	60,327952
0,58	0,05	0,25	0,12	4,64	0,4	2	0,96	157	-23	0,059967992	59,967992
0,605	0,025	0,22	0,15	4,84	0,2	1,76	1,2	160	-21	0,06103972	61,03972
0,58	0,05	0,22	0,15	4,64	0,4	1,76	1,2	159	-23	0,06067976	60,67976
0,575	0,025	0,25	0,15	4,6	0,2	2	1,2	155	-21	0,06116368	61,16368
0,55	0,05	0,25	0,15	4,4	0,4	2	1,2	149	-23	0,06080372	60,80372
0,6225	0,0375	0,22	0,12	4,98	0,3	1,76	0,96	162	-22,5	0,060024012	60,024012
0,62	0,025	0,235	0,12	4,96	0,2	1,88	0,96	162	-20	0,060265972	60,265972
0,62	0,025	0,22	0,135	4,96	0,2	1,76	1,08	160	-20	0,060621856	60,621856
0,595	0,05	0,235	0,12	4,76	0,4	1,88	0,96	159	-22,5	0,059906012	59,906012
0,595	0,05	0,22	0,135	4,76	0,4	1,76	1,08	157	-23	0,060261896	60,261896
0,5925	0,0375	0,25	0,12	4,74	0,3	2	0,96	145	-22	0,060147972	60,147972
0,59	0,025	0,25	0,135	4,72	0,2	2	1,08	155	-21	0,060745816	60,745816
0,565	0,05	0,25	0,135	4,52	0,4	2	1,08	150	-22	0,060385856	60,385856
0,5925	0,0375	0,22	0,15	4,74	0,3	1,76	1,2	156	-22	0,06085974	60,85974
0,59	0,025	0,235	0,15	4,72	0,2	1,88	1,2	156	-20,8	0,0611017	61,1017
0,565	0,05	0,235	0,15	4,52	0,4	1,88	1,2	140	-23	0,06074174	60,74174
0,5625	0,0375	0,25	0,15	4,5	0,3	2	1,2	149	-21,9	0,0609837	60,9837
0,605	0,025	0,235	0,135	4,84	0,2	1,88	1,08	160	-20,6	0,060683836	60,683836
0,6075	0,0375	0,22	0,135	4,86	0,3	1,76	1,08	160	-21,92	0,060441876	60,441876
0,6075	0,0375	0,235	0,12	4,86	0,3	1,88	0,96	160	-22	0,060085992	60,085992
0,58	0,05	0,235	0,135	4,64	0,4	1,88	1,08	159	-22,87	0,060323876	60,323876
0,5775	0,0375	0,25	0,135	4,62	0,3	2	1,08	156	-21,92	0,060565836	60,565836
0,5775	0,0375	0,235	0,15	4,62	0,3	1,88	1,2	154	-22	0,06092172	60,92172
0,5925	0,0375	0,235	0,135	4,74	0,3	1,88	1,08	146	-21,89	0,060503856	60,503856
0,6138	0,0313	0,2275	0,1275	4,9104	0,2504	1,82	1,02	159	-21,3	0,060358835	60,35883528
0,6012	0,0438	0,2275	0,1275	4,8096	0,3504	1,82	1,02	160	-22	0,060173224	60,17322408
0,5988	0,0313	0,2425	0,1275	4,7904	0,2504	1,94	1,02	157	-21	0,060420815	60,42081528
0,5863	0,0438	0,2425	0,1275	4,6904	0,3504	1,94	1,02	159	-22,1	0,060240835	60,24083528
0,5988	0,0313	0,2275	0,1425	4,7904	0,2504	1,82	1,14	159	-20,98	0,060776699	60,77669928
0,5863	0,0438	0,2275	0,1425	4,6904	0,3504	1,82	1,14	157	-22,26	0,060596719	60,59671928
0,5837	0,0313	0,2425	0,1425	4,6696	0,2504	1,94	1,14	159	-20,89	0,060833048	60,83304808
0,5713	0,0438	0,2425	0,1425	4,5704	0,3504	1,94	1,14	151	-22,74	0,060658699	60,65869928

Les 35 formulations ont été étudiées afin de déterminer les effets et les interactions entre les différents additifs. Les courbes d'isoréponses générées par le logiciel NEMROD® permettent de déterminer les conditions optimales de variation de la viscosité, du point de cristallisation de l'huile et du coût des additifs ajoutés à l'huile. Cette modélisation permettra de formuler l'huile en fonction des contraintes opérationnelles. Il est possible de visualiser l'évolution de chacune des réponses en fixant un facteur, la plupart du temps au centre du domaine expérimental.

Les analyses des différentes réponses expérimentales sont présentées dans le tableau 48 ci-dessous

Tableau 47 : Analyse de la variance des différentes réponses

	Source de variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	Rapport	Signif
Viscosité	Regression	374.6590	13	28.8199	8.2061	< 0.01 ***
	Résidus	63.2160	18	3.5120		
	Total	437.8750	31			
Point de cristallisation	Regression	23.0770	13	1.7752	15.0158	< 0.01 ***
	Résidus	2.1279	18	0.1182		
	Total	25.2049	31			
Coût pour 1000kg de biolubrifiant	Regression	4.03538E+0000	13	3.10413E-0001	27087742.2309	< 0.01 ***
	Résidus	2.06272E-0007	18	1.14595E-0008		
	Total	4.03538E+0000	31			

L'estimation statistique des coefficients du modèle cubique centré réduit permet d'optimiser les formulations en fonction des contraintes physico-chimiques et des contraintes de coût du biolubrifiant.

Tableau 48 : Estimations et statistiques des coefficients

	Viscosité	Point de cristallisation	Coût / 1000kg
Ecart Type de la réponse	1.874	0.344	0.000
R2	0.856	0.916	1.000
R2A	0.751	0.855	1.000
R2 pred	0.453	0.545	1.000
PRESS	239.667	11.469	0.000
Nombre de degrés de liberté	18	18	18

viscosité			Point de cristallisation		Coût / 1000kg	
Nom	Coefficient	Signif. %		Signif. %		Signif. %
b1	1775.153	44.1	-555.10978	19.6	56.170	< 0.01 ***
b2	11024.503	82.0	943.42281	91.5	39.834	< 0.01 ***
b3	11297.921	40.8	-3515.6453	16.8	59.629	< 0.01 ***
b4	12018.945	62.1	-4852.1358	28.3	82.760	< 0.01 ***
b1-2	-17064.491	79.8	-1228.2029	92.0	2.639	49.1
b1-3	-22568.622	41.5	6938.0894	17.9	1.652	29.9
b2-3	-141696.356	47.5	17500.754	62.9	8.847	43.6
b1-4	-23272.793	60.0	8750.4106	28.8	2.549	31.9
b2-4	154272.180	50.0	-18983.972	65.0	8.350	52.3
b3-4	-84177.946	48.2	25549.739	25.1	6.914	31.6
b1-2-3	222488.340	41.8	-24324.335	62.7	-9.287	55.2
b1-2-4	-288918.413	30.3	40359.929	43.0	-4.043	79.8
b1-3-4	138199.909	47.2	-38399.5	28.0	-10.469	34.3
b2-3-4	36408.457	93.4	-22329.38	78.3	-25.935	31.2

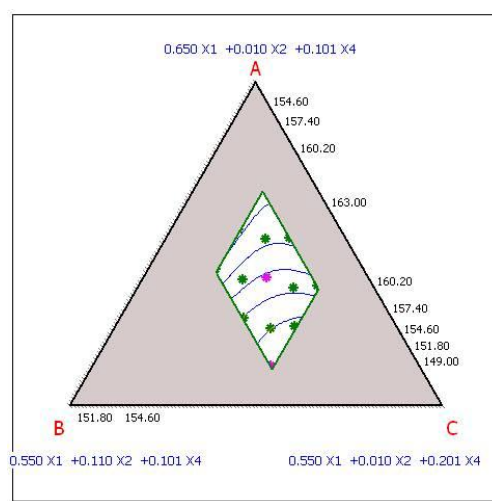
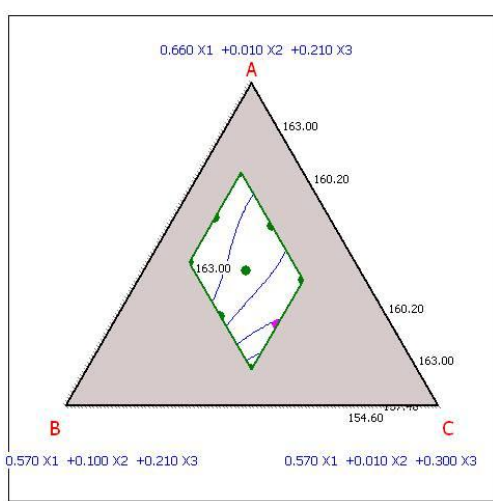
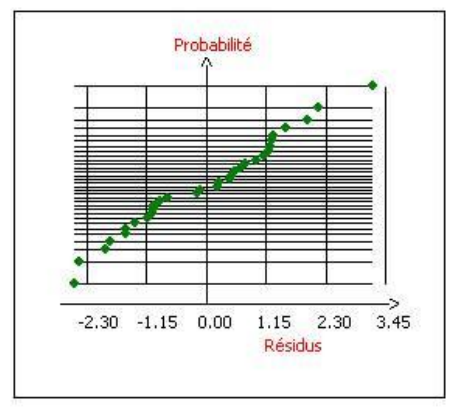
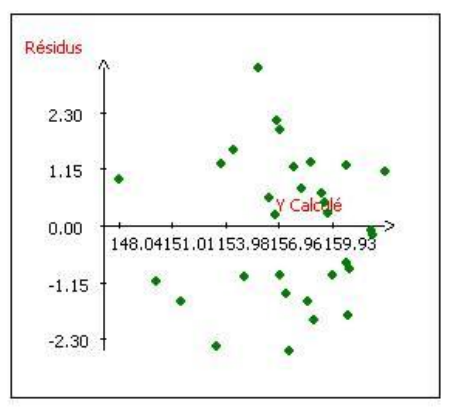


Figure 33: Variation de la réponse - viscosité dans le plan : Filance, Antigél, Extrême  
Pression COMPOSANTS FIXES : Adhésivité = 0.1200

Figure 34: Variation de la réponse - viscosité dans le plan : Filance, Antigél, Adhésivité  
COMPOSANTS FIXES : Extrême Pression = 0.2389

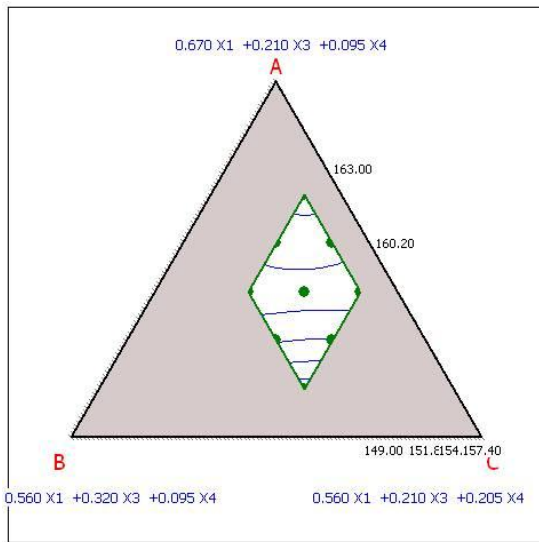


Figure 35: Variation de la réponse - viscosité dans le plan: Filance, Extrême Pression, Adhésivité COMPOSANTS FIXES : Antigel = 0.0250

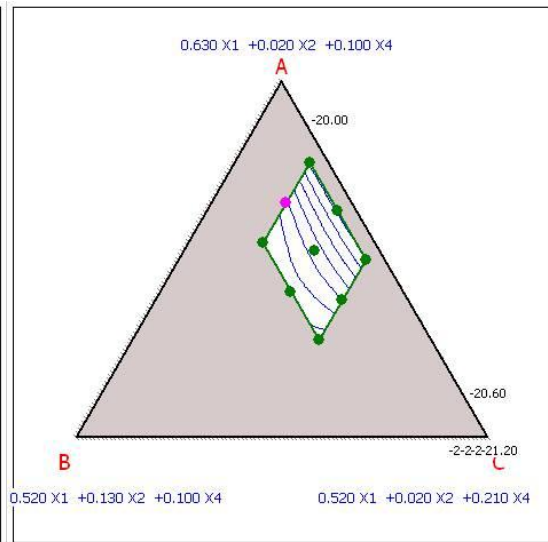


Figure 36: Variation de la réponse - DSC dans le plan : Filance, Antigel, Extrême Pression COMPOSANTS FIXES : Adhésivité = 0.1200

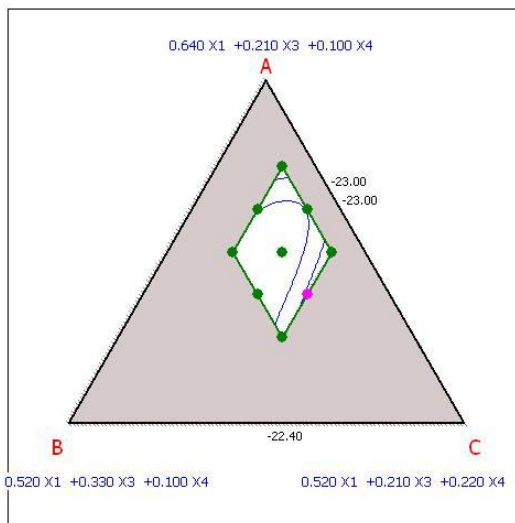


Figure 37: Variation de la réponse - DSC dans le plan : Filance, Extreme Pression, Adhésivité COMPOSANTS FIXES : Antigel = 0.0500

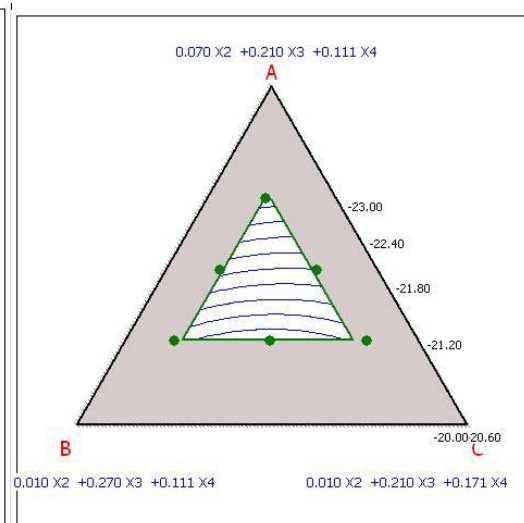


Figure 38: Variation de la réponse - DSC dans le plan : Antigel, Extreme Pression, Adhésivité COMPOSANTS FIXES : Filance = 0.6087

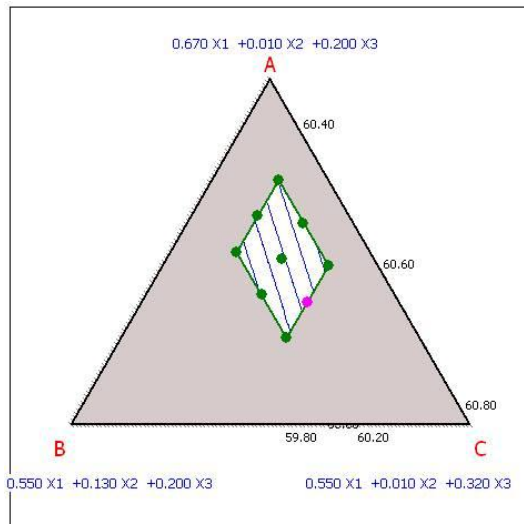


Figure 39: Variation de la réponse - Coût dans le plan : Filance, Antigel, Extreme Pression  
COMPOSANTS FIXES : Adhésivité = 0.1200

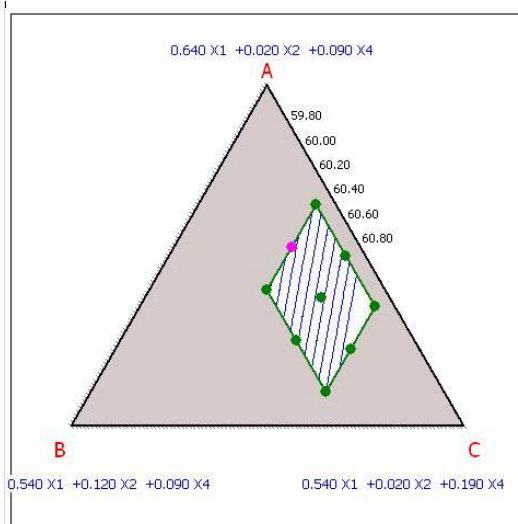


Figure 40: Variation de la réponse - Coût dans le plan : Filance, Antigel, Adhésivité  
COMPOSANTS FIXES : Extreme Pression = 0.2500

L'optimisation du système formulé doit tenir compte de l'ensemble des additifs et des réponses mesurées dans un domaine réduit en fonction des contraintes inférieures et supérieures de chacun des constituants. Les figures 41 et 42 ci-dessous permettent d'analyser et de déterminer la formulation optimale en tenant compte de l'ensemble des réponses et de l'effet de chacun des additifs et de leurs interactions. La formulation du biolubrifiant Biolub X150 permet de répondre aux exigences de viscosité (162 mPa.s), de condition d'utilisation (-21°C), et de coût (0,060 €/ kg) si les proportions des différents additifs sont ainsi établies :

1-Filance: 0,0635 % 2-Antigel: 0,025% 3-Extrême Pression: 0,22% 4-Adhésivité: 0,12 %

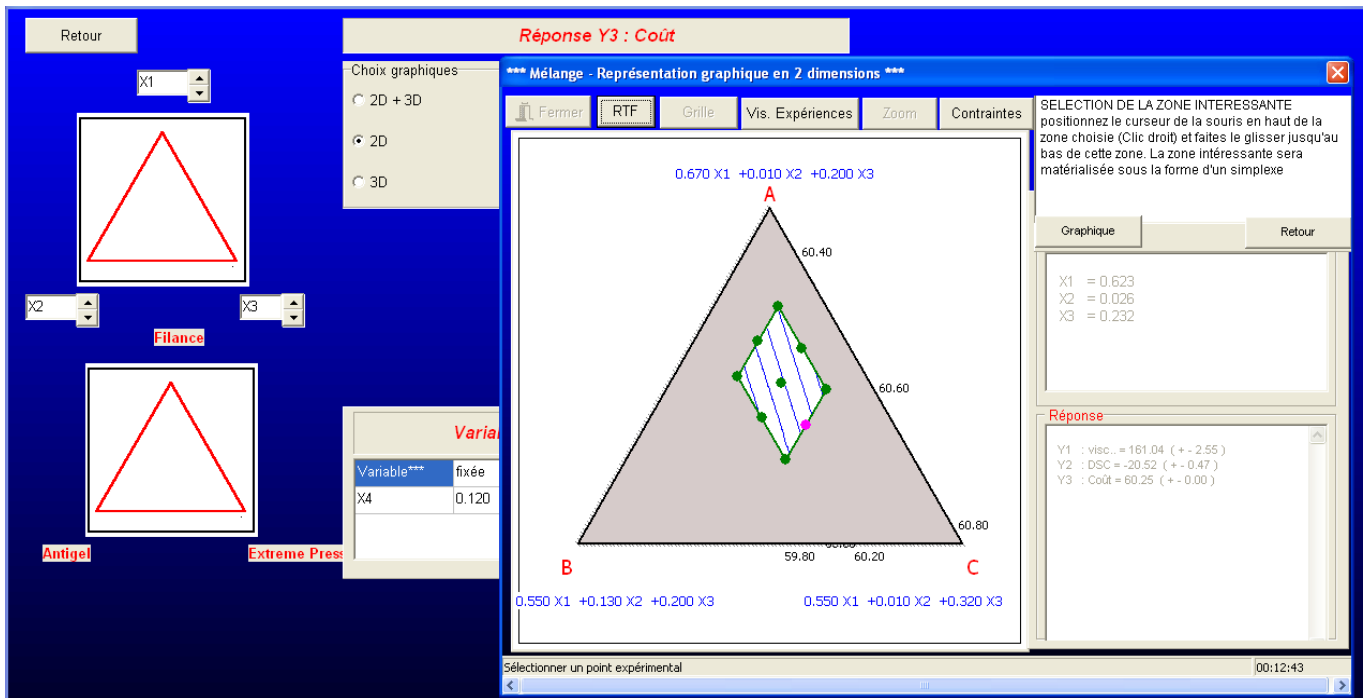


Figure 41 : Formulation optimale du biolubrifiant-Biolub X150 en fonction la filance, l'antigel et l'extrême pression.

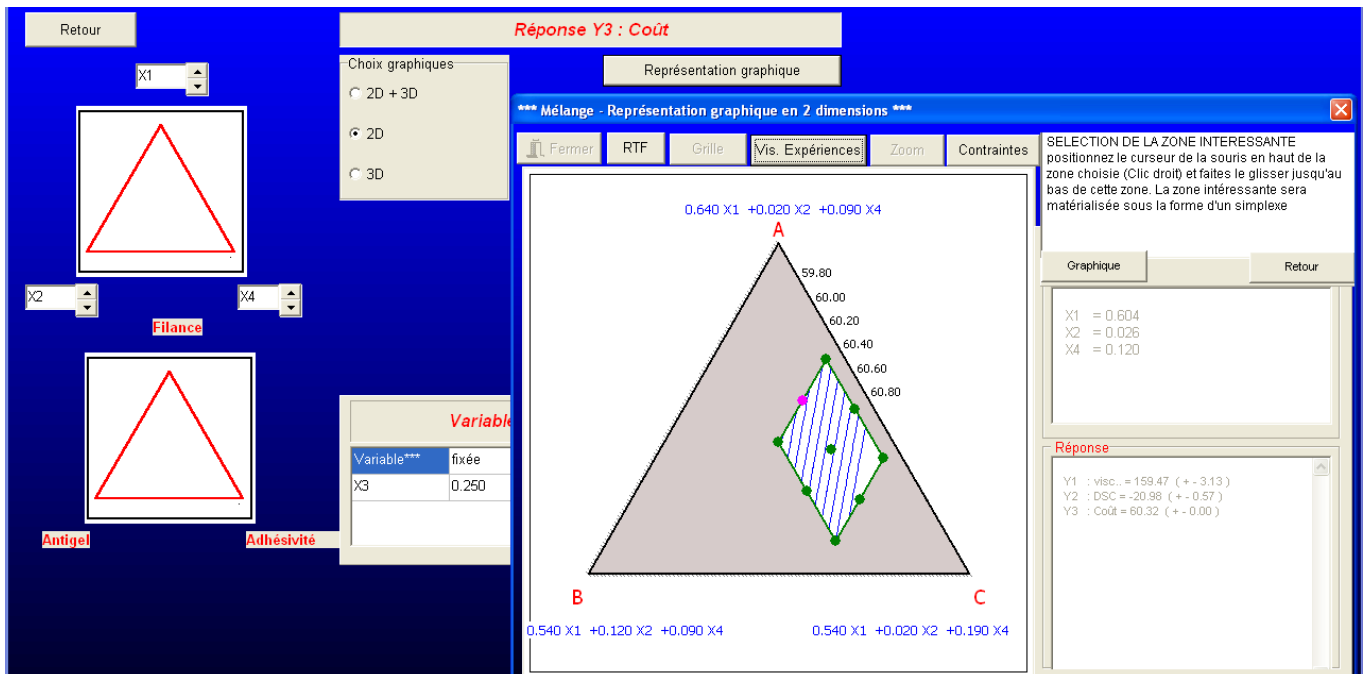


Figure 42 : Formulation optimale du biolubrifiant-Biolub X150 en fonction la filance, l'antigel et l'adhésivité.

### **4.3 Performances des huiles formulées en tant huile pour chaîne de tronçonneuse**

#### **4.3.1 La viscosité des huiles formulées**

Les additifs vont beaucoup jouer sur le coût économique de l'huile formulée et ses propriétés physico-chimiques. La formulation Biolub X150 répond au cahier de charge. Elle est de grade ISO 150. Une deuxième formulation a été développée pour répondre au grade ISO 100. Pour ces deux produits, les paramètres de viscosité, filance, adhésivité et la résistance au froid sont excellentes.

Le tableau 49 montre le positionnement des huiles formulées par rapport aux lubrifiants et biolubrifiant du marché. Les propriétés comparatives sont la viscosité à 40°C, température de fonctionnement d'une huile de chaîne de tronçonneuse et le point de cristallisation de l'huile.

La viscosité cinématique est le quotient de la viscosité dynamique par la densité du fluide. Les valeurs de viscosité cinématique à 40°C montrent que la formulation Biolub X150 respecte les spécifications générales de la norme 15380 pour une huile de chaîne de tronçonneuse après formulation. L'ajout de l'additif viscosifiant a donc permis d'augmenter la viscosité de l'huile qui était de 38 cSt, qui après formulation s'élève à  $162 \pm 0,009$  cSt.

La valeur de la viscosité cinématique à 40°C pour la deuxième formulation identifiée Biolub X100 est également acceptable. Elle est mesurée à  $108 \pm 0,003$  cSt. Ce qui correspond au grade ISO 100 des spécifications générales de la norme ISO 15380 pour les huiles de chaînes de tronçonneuse.

Le tableau 49 montre que les valeurs des viscosités à 40°C, température du réservoir de la tronçonneuse pendant son fonctionnement, des lubrifiants et biolubrifiants du marché à savoir : IGOL  $142 \pm 0,002$  cSt, Total  $62 \pm 0,01$  cSt, Motul  $100 \pm 0,07$  cSt sont inférieures à celle de l'huile formulée Biolub X150. Cette propriété permettra à l'huile de pouvoir maintenir sa filance à 40°C. Cette valeur satisfait aux exigences du cahier de charge.

La viscosité à 100°C permet de calculer l'indice de viscosité. L'indice de viscosité est une caractéristique qui permet de chiffrer la variation de la viscosité en fonction de la température. La valeur 100 a été assignée arbitrairement à une série d'huiles paraffiniques étalons dont la viscosité varie peu avec la température et à la valeur de 0, à une série d'huiles naphéniques ayant une grande variation. Ces valeurs joueront un rôle important aux indices de viscosités correspondants à chacun de ces lubrifiants.

Les valeurs des différentes mesures de viscosité à 100°C varient entre 7 cst et 10 cSt. Elles jouent un rôle important pour caractériser les indices de viscosité correspondants aux lubrifiants.



Tableau 49: Caractéristiques physiques des huiles formulées et des lubrifiants du marché (Chaque expérience a été répétée 3 fois)

Propriétés	Biolubrifiant								
	Biolub X100	Biolub X150	IGOL	Total	Stihl	Motul	Castrol	Auchan	Casto
Viscosité à 40°C (cSt)	108±0,003	162±0,009	159±0,002	150±0,01	83±0,005	100±0,07	87±0,012	93±0,015	130±0,003
Viscosité à 100°C (cSt)	10±0,007	10±0,000	10±0,001	9±0,000	10±0,002	13±0,000	7±0,001	9±0,000	15±0,001
Point d'écoulement (°C)	-17±0,012	-21±0,007	-22,3±0,009	-14,5±0,008	-26,9±0,010	-14,6±0,009	-17±0,011	-14,9±0,008	-19,4±0,005

### 4.3.2 La filance

La filance est une caractéristique qui est fonction de la viscosité. Il n'existe pas de test normalisé permettant de mesurer la filance, ou pouvoir filant. Toutefois, nous avons voulu caractériser ce critère. Pour cela, nous avons utilisé une méthode proposée par le laboratoire IGOL. Un agitateur en verre est plongé dans 3 cm d'huile à tester puis retiré. La mesure de la longueur du fil formé est réalisée sur la 3<sup>ème</sup> ou la 4<sup>ème</sup> goutte. Cette mesure de filance a été réalisée aux températures de 20°C et 40°C. Les résultats sont présentés sur les figures 43 et 44.

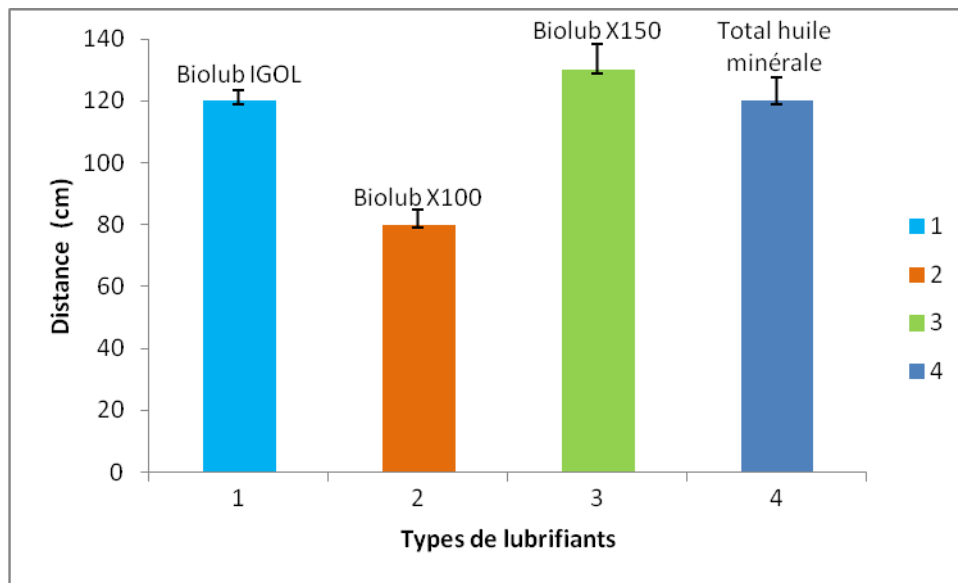


Figure 43 : Filance des formulations à la température de 20°C (Chaque mesure a été répétée 3 fois).

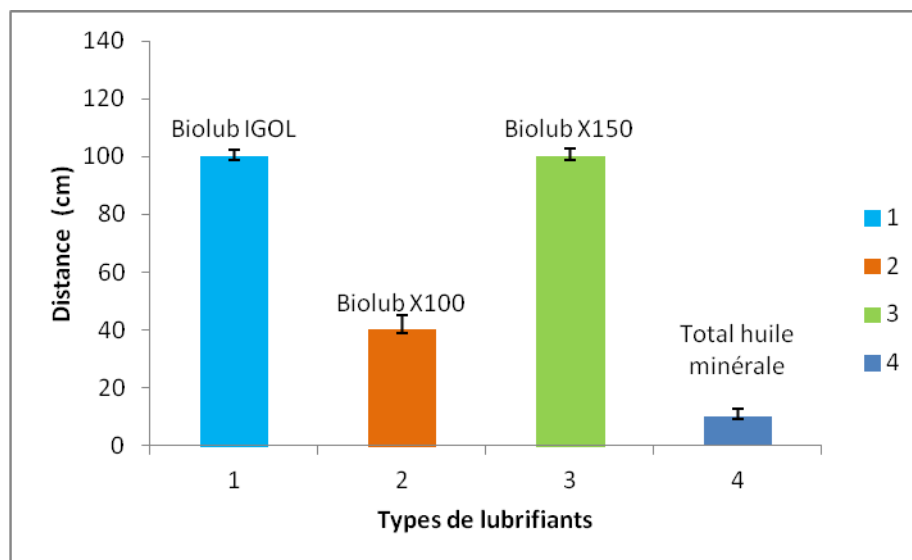


Figure 44 : Pouvoir filant des formulations à 40°C (Chaque mesure a été répétée 3 fois).

On peut établir trois groupes de filance :

- huiles très peu filantes : résultat entre 0 et 50 cm
- huiles filantes : résultat entre 50 et 100 cm
- huiles très filantes : résultat supérieur à 100 cm

Ces mesures mettent en évidence les grandes différences que l'on peut trouver entre les différentes formulations (voir Figure 35 et 36). On peut observer que toutes les huiles perdent du pouvoir filant avec une augmentation de la température, ce qui suggère une faible stabilité des additifs utilisés.

L'huile minérale témoin TOTAL MTC 150 perd par exemple presque complètement sa filance à 40°C.

On constate que l'élévation de température induit sur la plupart des produits une chute du caractère filant. La formulation témoin elle-même passe de 120 cm à température ambiante à 10 cm à 40°C. Seules les formulations 1 et 3 ont une chute de filance équivalente. Ces formulations 1 et 3 en l'occurrence IGOL Bio plus et BiolubX150 sont des formulations qui ont des viscosités du grade ISO 150.

### **4.3.3 Analyses thermiques différentielles des huiles formulées**

Le cahier de charge stipule que l'huile formulée doit pouvoir fonctionner jusqu'à -20°C. Le mélange d'huile MixHFU ultrafiltré, qui est la base pour la formulation de l'huile en tant que biolubrifiant pour chaîne de tronçonneuse, a un point d'écoulement d'environ -14,5°C. L'huile, sans additif, ne permet pas de rivaliser avec les huiles que l'on trouve sur le marché et notamment les lubrifiants à base d'huile minérale qui ont une excellente tenue à froid.

Les mesures ont été effectuées par la DSC. La rampe de température a été utilisée de -30°C à +50°C. Chaque analyse a été répétée 3 fois. Le tableau 48 (chapitre 5.2.1) montre que le biolubrifiant IGOL Bio plus répond parfaitement à cette caractéristique. Il est composé des mêmes acides gras que le mélange MixHFU. Pour les deux formulations optimisées Biolub X100 et Biolub X150, les points de cristallisations ont augmenté pour atteindre respectivement  $-17,000 \pm 0,012^\circ\text{C}$  pour le biolub X100 et  $-21,000 \pm 0,007^\circ\text{C}$  pour le biolub X150. Le point d'écoulement formulé du Biolub X150 est inférieur à celui du produit IGOL Bio plus ( $-22,300 \pm 0,009^\circ\text{C}$ ) tout en étant supérieur à certains lubrifiants comme TOTAL MTC 150 ( $-14,500 \pm 0,008^\circ\text{C}$ ), MOTUL ( $-14,600 \pm 0,009^\circ\text{C}$ ), CASTROL ( $-17,000 \pm 0,011^\circ\text{C}$ ), CASTO ( $-19,400 \pm 0,005^\circ\text{C}$ ), AUCHAN ( $-14,900 \pm 0,008^\circ\text{C}$ ) qui sont des huiles minérales à

structure paraffinique qui leur permettent de résister au froid même avec des points de cristallisation aussi faibles. La variabilité des différents points de cristallisation serait probablement un choix économique. L'ajout d'additif antigel à la formulation a un coût. L'optimisation permet à chaque industriel de la lubrification de connaître sa limite en fonction des coûts générés.

#### **4.3.4 Tests de stabilité thermooxydante**

Différents tests de performance de stabilité des formulations des biolubrifiants développés comparativement à la référence du marché (biolubrifiant IGOL) ont été effectués dans le respect des règles des spécifications générales à la norme ISO 15380 et des tests normalisés, spécifiques aux lubrifiants. Ces tests ont été réalisés au Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée (LEMETA) de l'Université de Lorraine.

##### ***4.3.4.1 Tests RBOT***

Ce test permet de mettre en évidence la dégradation par oxydation d'un échantillon. Il a été réalisé suivant la méthode normalisée ASTM D 2272. Cette méthode permet d'évaluer la stabilité à l'oxygène d'un échantillon en présence d'eau et de copeaux de cuivre (pro-oxydant) à 150°C sous pression d'oxygène.

Le test RBOT conduit à des résultats similaires à la référence commerciale. Très peu de différences sont observées concernant l'ensemble des formulations testées (Tableau 50). La dégradation par oxydation est observée entre 17 et 20 min pour les formulations Biolub X100 et Biolub X150 contre 19 min pour la référence commerciale IGOL Bio plus. Ces résultats mettent en évidence l'influence des acides gras insaturés et spécifiquement les acides gras polyinsaturés (C18:2 n-6 et C18:3 n-3) sur la stabilité à l'oxydation d'un biolubrifiant. La composition du mélange d'huiles de friture usagées (MixHFU) et le passé de ces huiles ont une influence directe sur la résistance à l'oxydation.

Tableau 50 : Test de stabilité thermooxydante des formulations Biolub X100 et X150.

Caractéristiques	Spécifications	Biolub IGOL	Biolub X100	Biolub X150
Test des 4 billets (mm)	< 0,5	0,36±0,05	0,38±0,07	0,32±0,04
Test RBOT (min)	NI (non indiqué)	19±1,20	20±0,87	17±0,56
Test BRUGGER (N/m <sup>2</sup> )	30	ND	32,40±1,70	36,80±1,30
viscosité à 40°C (Pa.s)	ISO 100 ou ISO 150	0,14±0,00	0,07±0,00	0,15±0,00
Indice de viscosité	NI	198	206	219
Point d'écoulement (°C)	NI	-22,3±0,00	-17±0,01	-21±0,00

NI : Non indiqué. Chaque analyse a été répétée 3 fois.

#### 4.3.4.2 Tests BADDER

Le test BADDER, test spécifique des biolubrifiants, a été réalisé selon la méthode normalisée DIN 51554. Celle-ci consiste à évaluer la stabilité thermooxydante d'un fluide enfermé dans un récipient à 95°C pendant 72 h au contact de cuivre (344 cm<sup>2</sup>/kg de fluide) et d'air. Il permet de mesurer l'augmentation de la viscosité et de l'acidité.

Les spécifications de la norme internationale ISO 15380 admettent une augmentation de la viscosité maximale de 20% et une augmentation de l'acidité de 2 mg KOH/g.

Les résultats du test BAADER, consignés dans le tableau 51 mettent en évidence des fluctuations pour les deux formulations. Seule la formulation Biolub X150 répond aux spécifications. Sa viscosité cinématique a augmenté et atteint la valeur de 196,30±0,004 cSt soit une augmentation de 20,42%. La viscosité cinématique du Biolub X100 atteint la valeur de 130,680±0,002 cSt soit une augmentation de 21%. L'augmentation de la viscosité du Biolub X100 peut provenir de la présence des réactions de polycondensation (formation des polymères) [76-77]. L'indice d'acide du Biolub X150 est passé de 4,89 mg/KOH/g à 6,19 mg/KOH/g soit 1,3 mg/KOH/g de plus. Ce qui équivaut à un taux d'acidité de 3,11 % contre 2,46 % mesuré avant le test. Le Biolub X150 est donc conforme aux exigences du test.

Le test est réalisé à 95°C durant 72h. L'augmentation de l'acidité du Biolub X100 est quant à elle liée à la présence d'acides gras libres résiduels, mais également à la formation d'acides carboxyliques au cours du processus d'oxydation qui pourrait expliquer la non-conformité de cette base formulée par rapport à l'exigence du test.

La différence entre le Biolub IGOL et le Biolub X150 n'est pas significativement différente. Les deux produits sont conformes aux exigences du test.

Tableau 51 : Test BADDER des huiles formulées

Test BADDER	Spécifications	Biolub IGOL	Biolub X100	Biolub X150
Augmentation de la viscosité (%)	20	20,00±0,20	21,80±0,10	20,42±0,20
Augmentation de l'acidité (mg KOH/g)	< 2	1,00±0,04	2,70±0,01	1,30±0,01

#### 4.3.5 Tests anti-usure et extrême pression

Le test des quatre billes (ASTM D-4172) permet de déterminer les qualités anti-usures d'un fluide étudié. Pour cela, une bille supérieure normalisée repose sur trois autres billes inférieures de même type. Les billes sont soumises à une charge fixée par l'opérateur, puis la bille supérieure est mise en rotation sur les trois billes inférieures. La vitesse de rotation est fixée par l'opérateur. Ces trois billes sont retenues par une bague de serrage et maintenue dans la position voulue par une coupe remplie de lubrifiant à tester. La bille en rotation va frotter sur les trois billes statiques, occasionnant une usure dont le diamètre sera mesuré.

Le tableau 50 présente les résultats obtenus. Les propriétés anti-usures des formulations testées sont conformes aux spécifications (diamètre d'usure de la bille inférieure à 0,5 mm) ainsi que la référence commerciale dont l'usure a été mesurée à 0,36±0,12 mm. Les Biolub X100 et Biolub X150 ont des diamètres d'usure respectivement de 0,38±0,09 et 0,32±0,04 mm. Ces résultats respectent l'exigence de la norme qui veut que le diamètre d'usure ne dépasse pas 0,50 mm. Ces résultats mettent en évidence les propriétés anti-usures naturelles des huiles végétales.

Le test BRUGGER, qui permet de déterminer les propriétés extrême pression d'un lubrifiant, a conduit à des résultats nettement supérieurs à la norme à savoir  $32,4 \pm 1,7 \text{ N/m}^2$  pour la formulation Biolub X100 et  $36,8 \pm 1,3 \text{ N/m}^2$  pour le Biolub X150. Les spécifications du test BRUGGER pour une application en tant qu'huile de coupe sont généralement de  $30 \text{ N/mm}^2$ . Ce résultat permet donc d'entrevoir d'autres applications telles que les huiles de boîte à vitesse.

#### 4.3.6 Evaluation de la couleur

Pendant le procédé de friture profonde certains changements physiques et chimiques se produisent altérant la phase lipidique affectant le goût, la couleur, la valeur nutritionnelle et la sécurité alimentaire des aliments. L'intensité de la couleur est augmentée pendant la friture et dépend de la matière à frire, de la marque de l'huile et du temps de friture [137-138-139].

Dans cette étude, la couleur a été déterminée par colorimétrie en utilisant le LOVIBOND TINTOMETER PFX 195. Ce colorimètre permet la mesure de la couleur dans le système de mesure Lovibond en utilisant la méthode IP 17 A. La couleur est déterminée en comparant la lumière transmise à travers l'échantillon et celle transmise à travers les standards de couleur Lovibond, une série de verres colorés calibrés dans chacune des couleurs de base rouge, jaune, bleu en partant de teintes très pales jusqu'à des teintes très sombres. L'équation ci-dessous permet de caractériser les différentes couleurs :

$$\Delta E^* = \sqrt{(L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2}$$

Le delta E, dE ou encore  $\Delta E$  est défini comme une mesure de différence entre deux couleurs.

$L_1, a_1, b_1$  sont les coordonnées dans l'espace colorimétrique CIE Lab de la première couleur à comparer et  $L_2, a_2, b_2$  celles de la seconde.

L'espace CIE  $L^* a^* b^*$  étant presque perceptuellement uniforme, des couleurs à égale distance dans l'espace Lab (donc ayant un même delta E) devraient être perçues par l'œil humain comme ayant la même différence de couleur.

Les résultats de mesure de la couleur sont consignés dans les tableaux 52, 53 et 54:

Tableau 52 : Evaluation de la couleur de MixHFU

Avant ultrafiltration				
Test de couleur Lovibond	MixHFU			
	L	a	b	G
MixHFU hiver	73,81	4,6	57,12	<b>7,9</b>
	73,35	4,69	57,04	<b>7,9</b>
	73,89	4,8	57,67	<b>7,9</b>
Moyenne	73,68	4,70	57,28	<b>7,90</b>
Ecart type	0,24	0,08	0,28	<b>0,00</b>

Tableau 53 : Evaluation de la couleur de MixHFU ultrafiltré

Après ultrafiltration				
Test de couleur Lovibond	MixHFU			
	L	a	b	G
MixHFU (ultrafiltré)	83,15	1,60	55,91	<b>7,10</b>
	83,16	1,69	56,23	<b>7,10</b>
	83,26	1,44	55,49	<b>7,00</b>
Moyenne	83,19	1,58	55,88	<b>7,07</b>
Ecart type	0,05	0,10	0,30	<b>0,05</b>

Tableau 54 : Evaluation de la couleur des témoins huile Frial et le Colza

	Control			
	L	a	b	G
Huile Frial (Témoin)	96,75	-1,81	6,56	<b>0,90</b>
	96,80	-1,81	6,62	<b>0,90</b>
	96,66	-1,80	6,68	<b>0,90</b>
Moyenne	96,74	-1,81	6,62	<b>0,90</b>
Ecart type	0,06	0,00	0,05	<b>0,00</b>
Huile Colza (Témoin)	85,81	-3,56	27,06	<b>4,50</b>
	85,81	-3,67	26,83	<b>4,50</b>
	85,81	-3,72	27,70	<b>4,50</b>
Moyenne	85,81	-3,65	27,20	<b>4,50</b>
Ecart type	0,00	0,07	0,37	<b>0,00</b>



Nous avons utilisé la valeur G (Gadner) pour comparer la couleur des différentes huiles. La valeur de G mesurée pour MixHFU avant filtration est de 7,90. Elle est supérieure à celle des témoins respectivement 0,90 pour l'huile Frial et 4,50 pour le Colza. Elle traduit l'effet des réactions d'altération lors de la friture profonde [137-138-139].

En revanche, les valeurs de G après ultrafiltration dans le tableau 53, montrent une amélioration de la couleur. Elles sont passées de 7,90 à 7,10, encore nettement en-deçà des valeurs des témoins. L'ultrafiltration a dépollué l'huile de ses impuretés.

Les photos ci-dessous illustrent cette amélioration de la couleur de MixHFU.



Photo 6 : MixHFU non filtré



Photo 7 : MixHFU filtré

#### **4.4 Compatibilité des huiles formulées en tant que biolubrifiants pour chaîne de tronçonneuse avec l'environnement**

Dans l'industrie de la lubrification, un lubrifiant est respectueux de l'environnement lorsque sa biodégradabilité a été établie. Les essais de biodégradabilités reconnus comme l'OCDE série (OCDE, 1992) ou le test CEC L-33-A-93 (CEC, 1995) sont disponibles pour évaluer l'impact des produits chimiques sur le milieu aquatique [140-141]. Ces tests ont été largement commentés dans la littérature [20-142-143-144-145-146].

Le sol est un environnement essentiel pour des activités biologiques même s'il a été toujours qualifié de complexe. Dans le domaine forestier, quand un produit est déposé sur le sol, il convient d'abord de déterminer s'il est d'abord emporté par les eaux de surface à proximité des cours d'eau ou s'il pénètre dans le sol. Il est nécessaire d'étudier d'abord son comportement dans un milieu aquatique. Une migration trop rapide du produit chimique par

des eaux de drainage, mènera à la pollution des eaux souterraines et de la nappe phréatique. Au contraire si le produit est absorbé par les particules du sol et s'il est biodégradable, il sera transformé par les micro-organismes du sol sans causer de dommage environnemental. D'où le choix que nous avons porté sur la méthode OCDE 301 B qui permet de mesurer la biodégradabilité ultime d'un produit sur les deux environnements. Le test se déroule pendant 28 jours et est jugé satisfaisant lorsque le taux de CO<sub>2</sub> cumulé atteint 70%.

#### **4.4.1 Evaluation de la biodégradabilité ultime selon le test OCDE 301 B**

Les analyses se sont déroulées au LCDI (Laboratoire d'analyse, d'Etudes et de Conseil en Environnement) à Marange-Silvange en France. L'évaluation de la biodégradabilité a été effectuée selon les principes de l'essai Sturm modifié (test OCDE 301B) sur de la terre naturelle composée de tourbe à sphaignes, d'argile, de sable de fontainebleau et de carbonate pulvérisé fourni par le laboratoire lui-même. La nature et l'origine de l'inoculum ont une grande influence sur les résultats de la biodégradation [147].

Trois (3) produits ont été testés pour l'évaluation de leur compatibilité avec l'environnement :

- Le lubrifiant Total MTC, huile minérale,
- L'huile formulée Biolub X150 de grade ISO 150, MixHFU formulée en tant que huile pour chaîne de tronçonneuse,
- Le biolubrifiant IGOL Bio plus, huile de chaîne de tronçonneuse à base d'huile végétale pure (colza). C'est la référence actuelle du marché pour les lubrifiants à base d'huile végétale.

Dans ces tests, les réacteurs d'essais contenaient 1 kg de sol avec ses micro-organismes d'origine. Le dioxyde de carbone provenant de la biodégradation ultime des lubrifiants introduits dans chaque réacteur à une concentration de 200 mg de carbone organique, a été mesuré par titrimétrie pour la durée de l'expérience. L'évolution du CO<sub>2</sub> a été mesurée par titrage du Ba(OH)<sub>2</sub> (0,05 M de HCL) qui restait dans les bouteilles d'absorption.

La figure 45 montre la cinétique de dégagement du CO<sub>2</sub> des lubrifiants et biolubrifiants utilisés dans le sol. Les graphiques ont un profil similaire de production de CO<sub>2</sub>. Ces courbes présentent une légère diminution du taux de biodégradabilité pour les lubrifiants à base d'huile végétale. Cependant cette diminution n'est pas significative en ce qui concerne l'impact de ces huiles sur l'environnement. Ce comportement pourrait s'expliquer par le logement des communautés microbiennes du sol à des polluants en dépit des altérations chimiques de la structure des lubrifiants utilisés. Le lubrifiant minéral Total MTC 150 devrait montrer une meilleure biodégradabilité par rapport aux huiles usées en raison de sa structure paraffinique [19-148]. Ce sont généralement des produits de dégradation comme l'acroléine, des peroxydes ou des polymères, des aldéhydes qui seraient à l'origine de la perte de biodégradabilité [148]. Ces composés toxiques affectent souvent les micro-organismes. Les résultats présentés dans le tableau 44 montrent plutôt le contraire. L'ultrafiltration a presque éliminé ces produits de scission.

Le tableau 55 montre un taux de biodégradabilité similaire pour le biolubrifiant IGOL Bio plus et la formulation Biolub X150 avec un taux de 93 % de biodégradabilité selon le test OCDE 301 B. L'huile minérale Total MC 150 bien que biodégradable montre un taux de biodégradabilité (78%) bien inférieur aux huiles Bio. Il en est de même pour les esters qui sont préservés de certains phénomènes de contamination en raison de leur stabilité thermique et de leur rôle dans la protection contre l'usure de pièces métalliques. Les huiles ultrafiltrées semblent également être bien dépolluées des produits de scission qui pourraient compromettre leurs propriétés de dégradation [149-150].

Dans toutes ces études sur la biodégradabilité, les biolubrifiants se sont avérés être des produits facilement dégradables et ont montré un taux de biodégradabilité ultime significativement plus élevé que ceux du lubrifiant d'origine minérale, en particulier dans un environnement de sol. Ces résultats confirment les travaux qui montrent que les huiles végétales présentent des propriétés intéressantes envers l'environnement [20-142-144-149] et d'autres effectuées dans le domaine de l'exploitation forestière pour la compatibilité des huiles végétales à l'environnement [151].

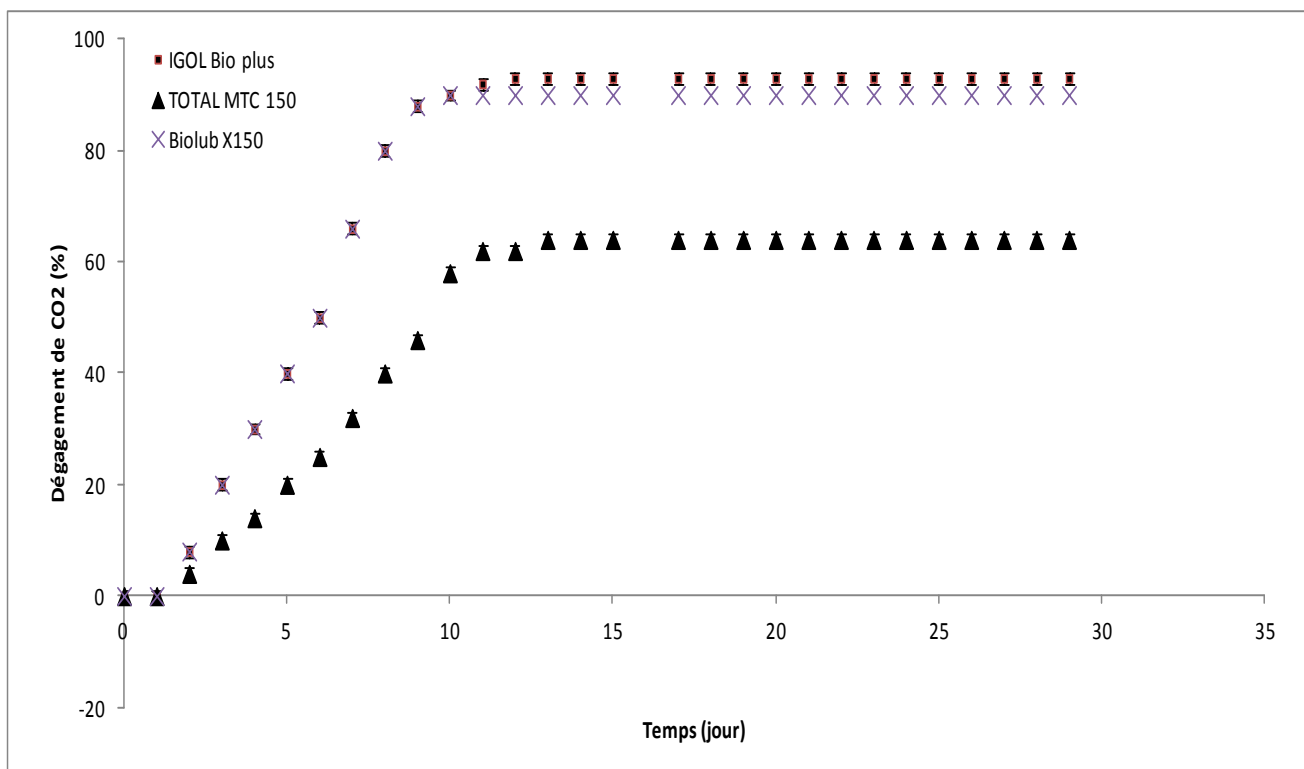


Figure 45 : Cinétique de dégagement de CO<sub>2</sub> (Chaque analyse a été répétée 3 fois, n=9).

Tableau 55 : Biodégradabilité ultime des lubrifiants et biolubrifiants selon OCDE 301 B (Chaque analyse a été répétée 3 fois, n=9)

Lubrifiants	Biodégradabilité OCDE 301B (%)
TOTAL MTC 150	78,0±0,6
IGOL Bio plus	93,0±0,3
Biolub X150	90,0±0,5

#### 4.4.2 Ecotoxicité des lubrifiants et biolubrifiants formulés et présents sur le marché

Les lubrifiants dérivant de la pétrochimie présentent des risques pour les écosystèmes, la qualité de l'eau potable, du sol et la santé des personnes travaillant régulièrement en présence de ces produits. Cela est dû à la présence de chaînes d'hydrocarbures ramifiées et/ou cycliques (dérivés aromatiques) difficilement attaquables par les microorganismes et souvent toxiques lorsqu'ils sont accompagnés de métaux lourds, de dérivés chlorés ou nitrés (Chimie verte, 1995).

L'évaluation toxicologique d'une substance se réalise en testant le produit sur des bactéries, l'écosystème de poissons, les algues et les daphnies. Les analyses les plus couramment effectuées respectent les normes OCDE et ISO. Pour l'évaluation de l'impact environnemental des produits chimiques rajoutés dans les huiles en tant que biolubrifiants pour huile de chaîne, nous avons utilisé les tests OCDE 201 ; 202 ; 203 [152-153-154]. On détermine d'autre part la dose létale (DL50) ou la concentration létale (CL50). Les résultats sont rassemblés dans le tableau 56.

Tableau 56 : Evaluation de l'écotoxicité des lubrifiants dans le sol selon la norme OCDE

Lubrifiants	Algues CE50-72h OCDE 201 (mg/l)	Daphnies CE50-48h OCDE 202 (mg/l)	Poissons L50-48h OCDE 203 (mg/l)
IGOL Bio plus	5400	> 10 000	> 10 000
Biolub X150	5200	> 10 000	> 10 000
TOTAL MTC 150	770	2350	360

##### 4.4.2.1 Ecotoxicité selon la méthode OCDE 201

Le test OCDE 201 est l'épreuve d'inhibition de la croissance avec l'algue verte *Selenastrum capricornutum* (souche ATCC 2262 pour les algues et pour les protozoaires la culture Collection Cumbria CCAP n°27814).

Les tests d'écotoxicité présentent des résultats qui vont dans le même sens que les tests de biodégradabilité. Les biolubrifiants sont inoffensifs par rapport aux algues. La dose létale mesurée est supérieure à 1000 mg/l à savoir 5200 mg/l pour la formulation Biolub X150,

5400 mg/l pour IGOL Bio plus. Pour ce qui est du lubrifiant minéral TOTAL MTC 150, bien que pratiquement non toxique pour les algues, on a mesuré un taux de croissance bien plus faible que celui mesuré par les biolubrifiants de l'ordre de 770 mg/l [20-152].

#### ***4.4.2.2 Ecotoxicité selon la méthode OCDE 202***

Les essais sur les daphnies ont également donné d'excellents résultats du même ordre pour tous les biolubrifiants avec une concentration supérieure à 10 000 mg/l. L'huile minérale TOTAL MTC 150 présentait une toxicité supérieure. Comme dans le cas de la biodégradabilité, les biolubrifiants ne présentent aucun impact sur les daphnies [20-153].

#### ***4.4.2.3 Ecotoxicité selon la méthode OCDE 203***

Aucun des biolubrifiants n'est toxique pour les poissons, les résultats de mesure de dose létale montrent une concentration élevée au-dessus de 10 000 mg/l, alors que le lubrifiant minéral TOTAL MTC 150 présente une toxicité pour les poissons. La dose létale mesurée montre une faible concentration (360 mg/l) [20-154].

En conclusion le biolubrifiant (Biolub X150) à base d'huiles de friture usagées présente une biodégradabilité élevée et donc compatible avec l'environnement. Il est également non toxique. L'huile formulée Biolub X150 répond donc aux critères du cahier des charges c'est-à-dire une huile biodégradable, non toxique et qui présente aucun impact sur l'environnement.

#### **4.4.3 Tests allergène et d'innocuité**

La biodégradabilité et l'écotoxicité sont en mesure de caractériser la compatibilité environnementale d'un lubrifiant. Cependant, l'aspect sanitaire est souvent relégué au second plan malgré le fait qu'il prenne en compte les conditions de travail. En foresterie, les bûcherons sont en contact avec les huiles de chaîne notamment lors de réglage du débit de l'huile, ou alors lors de projection éventuelle. Il apparaît donc nécessaire d'évaluer le bénéfice éventuel d'utiliser des huiles végétales sur un plan toxicologique. Les tests utilisés dans cette étude ont pour objet d'évaluer le degré de sensibilité ou de résistance d'une substance chez

une espèce animale. Les directives européennes font référence aux méthodes OCDE, mise en œuvre au laboratoire LCD.

Dans la section 4 des lignes directrices s'intitulant effet sur la santé, on trouve les tests suivants :

- OCDE 404 : irritation de la peau
- OCDE 405 : irritation des yeux
- OCDE 406 : sensibilité allergène

Le test a été réalisé sur une population animale (les lapins de Nouvelle Zélande) pour laquelle les lésions dermatologiques ou oculaires sont examinées selon des critères précis. Le tableau 57 répertorie les résultats de la série de tests réalisés sur les biolubrifiants (formulation Biolub X150, IGOL Bio plus), et l'huile minérale TOTAL MTC 150.

Tableau 57: Test d'irritation, de sensibilité et d'allergénicité.

<b>Formulations</b>	<b>Tests</b>	<b>Diagnostique</b>
IGOL Bio plus	OCDE 404	Non irritant pour la peau
	OCDE 405	Ni irritant ni corrosif pour les yeux
	OCDE 406	Pas de risque de sensibilisation et d'allergène
Biolub X150	OCDE 404	Non irritant pour la peau
	OCDE 405	Ni irritant ni corrosif pour les yeux
	OCDE 406	Pas de risque de sensibilisation et d'allergène
TOTAL MTC 150	OCDE 404	Non irritant pour la peau
	OCDE 405	Ni irritant ni corrosif pour les yeux
	OCDE 406	Pas de risque de sensibilisation et d'allergène

Ces mesures ont permis de vérifier l'innocuité des formulations à base d'huiles végétale pure et usagée testées, constituant un argument favorable à leur utilisation. Cependant, les résultats ne font pas apparaître de différences entre l'huile d'origine minérale et les formulations végétales. Les témoins IGOL et TOTAL ne sont pas représentatifs de l'ensemble des huiles de chaîne du marché. On trouve également des huiles issues de recyclage présentant des caractéristiques toxicologiques beaucoup moins favorables à l'exemple de l'huile Mobil, et du biohydran [20]. Un travail sur la détection des métaux lourds dans les huiles de chaîne réalisé en 2003 confirme cette hypothèse (Cecutti C. *et al.*, 2003).

# ESSAIS DE COUPE EN FORÊT

## 5 ESSAIS DE COUPE EN FORÊT

Les études techniques et des démonstrations déjà réalisées avec les lubrifiants à base d'huiles végétales pures dans les projets AFOCEL (1996 et 2002), la Bourse des Travaux Forestiers du Centre avec un financement du Conseil Régional du Centre (2004), avec l'ALEL (Association Limousine des Exploitants forestiers), le CBB (Comptoir des Bois de Brives) et la COFOLOR (Coopérative Forestière de la Lorraine) ont abouti à identifier un déficit de filance et de viscosité pour expliquer la fluidité perçue par les bûcherons. Des solutions ont été trouvées par TOTAL et IGOL pour augmenter la viscosité et la filance. Les différents aspects étudiés par TOTAL et IGOL sur les huiles de chaîne à base d'huiles végétales pures permettent de rendre compte de différences entre les formulations et de mieux cerner les paramètres qui vont jouer sur la qualité de l'huile.

La viscosité semble essentielle et devrait être de grade iso 150. Elle devrait être d'au moins 150 cSt. La filance est un paramètre complémentaire à prendre en compte et devrait être supérieure à 50 cm selon le protocole IGOL. La couleur est complètement subjective, mais une couleur foncée pourrait rassurer les utilisateurs en raison de la couleur brune généralement retrouvée dans les huiles du marché. Par contre l'odeur de friture pourra être un facteur de rejet à terme si elle est trop marquée.

Nous souhaitons valider ces solutions sur des biolubrifiants à base d'huiles de friture usagées ultrafiltrées sur pilote et formulés en tant que huile pour chaîne de tronçonneuse.

Les tests se sont déroulés uniquement dans les forêts domaniales et privées du massif vosgien (France) en hiver (mars) et pendant l'été (juillet) de l'année 2013. La forêt lorraine en France est caractérisée par l'importance de gros bois essentiellement sur les peuplements feuillus de chêne, de hêtre et de charme à hauteur de 75%, de peuplements résineux (25%) dominés par le sapin, l'épicéa, le pin sylvestre, le pin noir et le Douglas[171].

Six (6) types d'échantillons de produits ont été mis en tests auprès de bucherons de l'ONF (Office National des Eaux et Forêts section Est France), de VNF (Voies Navigables de France de la région Est France) et de l'association Forêt et Bois de l'Est dans l'Est de la France.



- Le produit Total testé est un produit de marque Total MTC 150 qui est un produit de base minérale beaucoup utilisé actuellement par les bûcherons.
- Le produit IGOL de marque Bio plus a été conçu à partir du colza. Il est aujourd'hui la référence du marché pour les biolubrifiants pour chaîne de tronçonneuse et reste très apprécié par les bûcherons.
- Les produits Biolub X100, Biolub X150 sont les produits formulés au LIBio dans le cadre de cette étude. Les deux produits sont déclinés en deux viscosité grade ISO 100 et ISO 150. Deux échantillons ont été présentés pour chaque produit : Biolub X100 avec et sans additif de masquage d'odeur, Biolub X150 avec et sans additif de masquage d'odeur.

## 5.1 Méthodologie

Un questionnaire recensant 15 questions a été remis aux opérateurs (Annexe 2).

Le test a été axé sur la performance de l'huile basée sur la comparaison des paramètres tels que la viscosité, la filance, l'odeur, la consommation et le comportement de l'huile en hiver (période froide) et pendant l'été (période chaude) à celle utilisée habituellement par les bûcherons.

Au cours d'une période de trois jours, les opérateurs testent successivement pour chaque formulation tous les critères puis reviennent à l'huile minérale pendant deux jours pour un réétalonnage. Une fois ce réétalonnage achevé (Témoin), ils enchaînent avec un autre produit.

Les produits sont testés de manière anonyme. Ils sont présentés aux opérateurs dans des bidons désignés simplement par un code.

Le tableau 58 présente les différents produits codifiés qui ont été testés.

Tableau 58 : liste des produits soumis au test de terrain

Formulateurs	Désignation du produit	Grade ISO	Viscosité à 40°C (cSt)	Point bas (°C)	Code du produit
Total	MTC 150	ISO 150	152,0	-14,5	HC1
IGOL	Bio plus	ISO 150	159,8	-22,3	HC2
LIBio	Biolub X 100	ISO 100	108,0	-17	HFF1
LIBio	Biolub X150	ISO 150	162,0	-21	HFF2
LIBio	Biolub X100 SA	ISO 100	108,0	-17	HFF1A
LIBio	Biolub X150 SA	ISO 150	162,0	-21	HFF2A

## 5.2 Les opérateurs

Le test est mené avec 12 bûcherons constitués en équipe de deux bûcherons et une abatteuse. Une équipe travaille dans le feuillu. Une autre équipe travaille dans la zone d'abattage de petits bois résineux. L'ONF, VNF (Voies Navigables de France), et l'association Forêt et Bois de l'Est ont effectué ces essais.

## 5.3 Evaluation des résultats

Les utilisateurs ont reporté leur impression qualitative sur plusieurs paramètres en indiquant si l'huile était meilleure, moins bonne ou équivalente à l'huile qu'ils utilisent habituellement. Ils attribuent une note sur 5 (5 étant la meilleure note), sur la viscosité qu'ils ont préférée et leur désir de poursuivre avec cette huile. Pour chacun des critères, une note de -1, 0 ou 1 a été attribuée selon que l'opérateur avait rempli la case «moins bonne», «identique» ou «meilleure». La somme totale des notes des différents critères est ajoutée à la note sur l'évaluation de la viscosité.

La comparaison de deux moyennes appelée encore test d'égalité de deux variances a été utilisé comme méthode statistique : échantillons indépendants et variance égale (t de Student et intervalle de confiance de la différence de moyennes).

## 5.4 Discussions

Les résultats des différents tests sont consignés dans les tableaux 58, 59, 60.

### ✓ Campagne été

Sur la campagne d'été, l'huile minérale témoin a un total de points pour la viscosité de 10,12 et 10,00 pour les autres critères (lubrification de la chaîne, du guide chaîne, la consommation, le nettoyage du carter, ... etc). Les résultats sont présentés dans le tableau 58.

Pour la viscosité, la moyenne des notes est de  $10,43 \pm 1,31$ . L'huile codifiée HFF2 est mieux évaluée avec un total de 12 point. Cette valeur place cette huile au-dessus du témoin pour ce qui est de la viscosité. Les huiles codifiées HFF2 et HC2 ont également des notes au-dessus

du témoin. HFF2 est la formulation Biolub X150, HFF2A est la formulation Biolub X150 avec additif de masquage d'odeur. Le HC2 est le Biolubrifiant IGOL Bio plus. Par contre les formulations codifiées HFF1 et HFF1A respectivement Biolub X100 et Biolub X100 avec masquage d'odeur sont rejetées. Leurs notes sont inférieures à la moyenne (-2,0 pour HFF1 et 8,5 pour HFF1A).

Pour les autres critères (nettoyage de la machine, graissage de la chaîne et du guide chaîne, consommation, odeur, etc...), la moyenne pour la campagne d'été est de 10,7 avec un écart type de 5,5. La différence entre les produits présentés pour le test est significative. Le Biolub X150 est plus apprécié. Il a un total de points de 17,0. Le biolubrifiant IGOL a également convaincu les bûcherons. Il a une note de 11,0. Les Biolub X100 et X100 avec masquage d'odeur sont rejetés.

#### ✓ Campagne hiver

Pour la viscosité la moyenne des notes est 9,5 avec un écart type de 1,1 (Tableau 59). Le témoin a une note de 9,2. La tendance déjà perçue pendant l'été se poursuit. Le Biolub X150 est apprécié. Il a une note supérieure à la moyenne et à celle du témoin : 10,7 pour le Biolub X150, et 11,2 pour le Biolub X150 avec masquage d'odeur. Le Biolub X100 a été également rejeté pour cette campagne. Le biolubrifiant IGOL est également apprécié avec une note de 10,2 également au-dessus du témoin. Les notes du tableau 58 traduisent la même perception pour les autres critères.

Ces notes traduisent globalement une perception favorable des huiles testées par rapport à l'huile utilisée comme témoin (lubrifiant à base d'huile minérale Total MTC 150) codifiée HC1).

Les huiles formulées Biolub X150 codifiées (HFF2) et Biolub X150 SA codifié (HFF2A) traduisent une perception plus favorable par rapport au biolubrifiant IGOL Bio plus (HC2) et au témoin Total MTC 150 codifié HC1.

Les tests ont été effectués également avec une abatteuse de l'association Forêt et Bois de l'Est (FBE) pendant l'hiver et l'été.

Les résultats de ces tests sont regroupés dans les tableaux 59, 60, 61. Ces résultats montrent une acceptabilité de toutes les huiles proposées au test de coupe. Aucune différence significative n'est observée. Une légère variabilité est à noter pour ce qui est de la viscosité.

Les huiles codifiées HFF2 et HFF2A sont beaucoup appréciées. Contrairement à ce qui a été remarqué avec les chaînes de tronçonneuse, les abatteuses fonctionnent correctement avec toutes les huiles même les huiles codifiées HFF1 et HFF1A qui faisaient l'objet de rejet pour les tronçonneuses.

Tableau 59 : Résultats des tests du terrain Campagne été

Chaîne de tronçonneuse	HC1		HC2		HFF1		HFF1A		HFF2		HFF2A		Moyenne des notes
	Viscosité	Autres critères	Viscosité	Autres critères	Viscosité	Autres critères	Viscosité	Autres critères	Viscosité	Autres critères	Viscosité	Autres critères	
ONF	3,6	3,2	4,0	3,5	2,5	-2,0	3,0	1,0	4,0	6,0	4,2	6,0	3,2
VNF	3,0	3,5	3,5	4,0	3,0	-1,0	3,0	2,0	3,5	4,0	4,0	6,0	3,2
FBE	3,5	3,2	3,5	3,5	3,0	1,0	3,5	0,0	4,0	6,0	3,7	5,0	3,2
<b>TOTAL</b>	<b>10,1</b>	<b>9,9</b>	<b>11,0</b>	<b>11,0</b>	<b>8,5</b>	<b>-2,0</b>	<b>9,5</b>	<b>3,0</b>	<b>11,5</b>	<b>16,0</b>	<b>11,9</b>	<b>17,0</b>	<b>9,7</b>
Moyenne des viscosités	10,4												
Ecart type des viscosité	1,2												
Moyenne autres critères	9,1												
Ecart type autres critères	5,6												

Tableau 60 : Résultats tests sur le terrain campagne hiver

Chaîne de tronçonneuse	HC1		HC2		HFF1		HFF1A		HFF2		HFF2A		Moyenne des notes
	Viscosité	Autres critères	Viscosité	Autres critères	Viscosité	Autres critères	Viscosité	Autres critères	Viscosité	Autres critères	Viscosité	Autres critères	
ONF	3,2	3,0	3,5	3,0	2,5	-2,0	3,0	-1,0	3,5	4,0	3,5	4,0	2,5
VNF	3,0	3,5	3,5	3,0	3,0	-1,0	2,5	2,0	3,5	3,5	3,5	3,0	2,8
FBE	3,0	3,0	3,2	2,0	2,5	1,0	3,0	0,0	3,2	4,0	3,7	5,0	2,8
<b>TOTAL</b>	<b>9,3</b>	<b>9,5</b>	<b>10,3</b>	<b>8,0</b>	<b>8,0</b>	<b>-2,0</b>	<b>8,5</b>	<b>1,0</b>	<b>10,3</b>	<b>11,5</b>	<b>10,8</b>	<b>12,0</b>	<b>8,1</b>
Moyenne des viscosités	9,5												
Ecart type des viscosité	1,2												
Moyenne autres critères	6,7												
Ecart type autres critères	4,4												

Tableau 61 : Tests sur le terrain avec l'abatteuse été - hiver

Abbateuse/FBE	HC1		HC2		HFF1		HFF1A		HFF2		HFF2A		Moyenne des notes
	Viscosité	Autres critères	Viscosité	Autres critères	Viscosité	Autres critères	Viscosité	Autres critères	Viscosité	Autres critères	Viscosité	Autres critères	
<b>Hiver</b>	3,5	3,0	3,3	3,5	3,5	3,0	3,3	3,0	3,5	5,0	3,8	4,0	<b>3,5</b>
<b>Eté</b>	4,0	3,0	4,0	4,0	4,0	5,0	3,5	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	<b>4,0</b>
<b>Total des points</b>	<b>7,5</b>	<b>6,0</b>	<b>7,3</b>	<b>7,5</b>	<b>7,5</b>	<b>8,0</b>	<b>6,3</b>	<b>7,0</b>	<b>7,5</b>	<b>9,0</b>	<b>7,8</b>	<b>8,0</b>	<b>7,4</b>

## 5.1 Test complémentaire d'observation de la couleur

Les différentes formulations Biolub X150, IGOL Bio plus, et TOTAL MTC ont été présentées aux bûcherons qui ont participé aux différents tests de terrain dans les récipients en verre afin de juger la couleur. La couleur peut avoir une incidence sur la perception des opérateurs de terrain dans la mesure où l'impression de graissage pourra être influencée par le fait de voir ou de ne pas voir l'huile sur le guide et la chaîne. Une évaluation des différents produits a été effectuée sur une grille de note de 0 à 5 (Figure 47). La somme des notes cumulée donnait le ressenti des opérateurs par rapport à chaque formulation.

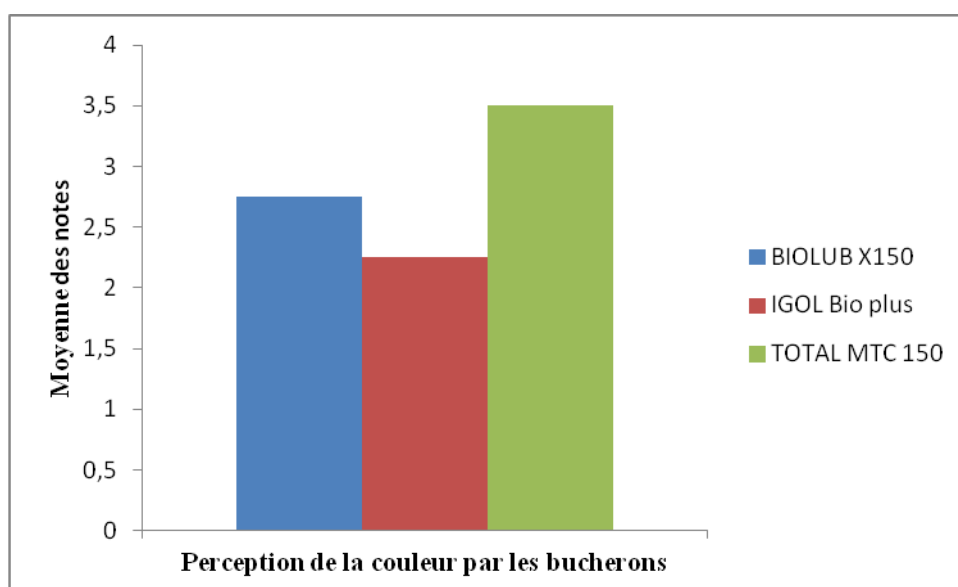


Figure 47 : Comparaison des performances des lubrifiants par la couleur.

La formulation TOTAL MTC 150 se caractérise par une couleur bien foncée et les deux huiles formulées au laboratoire se caractérisent par une couleur brune claire. Le lubrifiant TOTAL est plus apprécié par sa couleur. Une huile plus claire comme le biolubrifiant IGOL Bio plus donne l'impression d'être plus fluide donc moins filant pour les bûcherons. La formulation Biolub X150 n'est pas rejetée.

### Evaluation de l'odeur

Un test sur l'odeur a été imaginé pour confronter les impressions parfois fortes qui avaient été faites par les opérateurs de terrain dans le projet AFOCEL 1 et 2 (en 1996 et 2002) sur les huiles végétales pures.

Les différentes formulations sont présentées dans des récipients en verre. Les testeurs (8), pris au hasard parmi le personnel de l'ONF et de VNF, ont analysé les huiles sur le plan olfactif, à l'aveugle pour ne pas être influencé par la couleur des produits. Ils notent de manière subjective si l'odeur leur paraît « agréable », « neutre-sans odeur particulière » ou « désagréable ». Ces observations sont notées respectivement +1, 0 ou -1. Le traitement des données est obtenu en cumulant les points acquis par chaque produit. La note finale de chaque produit est comprise dans la fourchette [-8 ; +8].

Les résultats de ce test présentés sur la figure 48 permettent de montrer des différences significatives entre les formulations sur le plan de l'odeur. En l'occurrence, deux familles peuvent être distinguées : les produits Biolub X150, Biolub X150 avec additif de masquage d'odeur (cèdre de bois) et IGOL Bio plus, ont une odeur relativement neutre, voire agréable pour certains testeurs. Le produit TOTAL MTC 150 a une odeur beaucoup plus marquée et nettement désagréable. Ce constat recoupe les résultats du test terrain, au moins pour ce qui est de la formulation de l'industriel TOTAL.

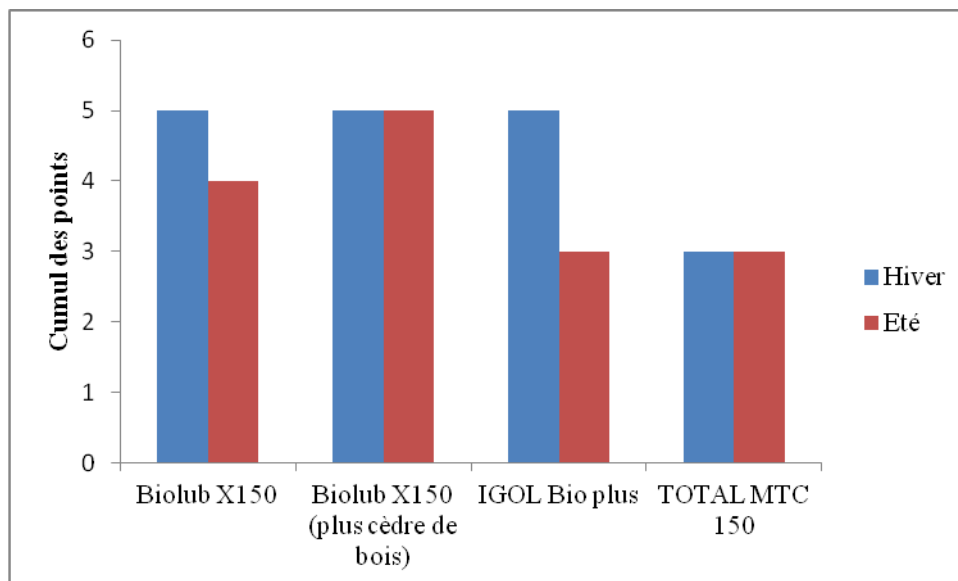


Figure 48 : Evaluation olfactive des formulations d'huile de tronçonneuse



## 5.1 Conclusions

Les résultats permettent de conclure à l'acceptabilité globale des huiles « bio » de grade ISO 150. Les huiles de grade ISO 150 ont été appréciées par les opérateurs pour une utilisation en tant que huile de chaîne de tronçonneuse. Les opérateurs acceptent de continuer avec la formulation Biolub X150 qui a fait l'objet de cette étude. Cependant le grade ISO 100 est presque rejeté. Les différences entre les grades ISO 100 et 150 sont plus marquées pour une utilisation en tant que huile de chaîne de tronçonneuse. Par contre, l'opérateur de l'abatteuse ne perçoit pas du tout les différences de viscosité. Elle fonctionne aussi bien avec le grade ISO 100 que le grade ISO 150. Au niveau des observations faites, la fluidité apparaît comme un paramètre bien perçu des opérateurs car elle est souvent mentionnée.

Parallèlement aux observations sur la fluidité, les principales remarques formulées portent sur :

- une impression de graissage insuffisant avec un guide et une chaîne moins huilée avec le grade ISO 100.
- Les mêmes opérateurs n'ont signalé aucune usure prématurée du guide chaîne et une fréquence moins élevée de rétention de la chaîne pour les formulations biolub X150 et IGOL.
- Pour certaines formulations en l'occurrence TOTAL MTC 150, un problème d'odeur a été soulevé.
- Aucune remarque particulière n'a été formulée concernant la consommation ou les habitudes de travail (pas de changement par rapport à la situation habituelle).

Dans l'ensemble, les thèmes sur lesquels la formulation Biolub X150 testée sont perçues de la manière la plus neutre, voire de manière positive sont l'odeur, le contact cutané et le nettoyage sur la machine ou sur la consommation où on note un meilleur rendement par rapport aux autres formulations. En général, les bucherons considèrent que pour une coupe de chêne, il faut un plein d'huile pour un plein d'essence. Le Biolub X150 ferait pour une coupe et demie de chêne, un seul plein d'huile.

Finalement, les opérateurs sont d'accord pour continuer avec le produit codifié HFF2 qui est le BIOLUB X150. Ce produit répond à leurs attentes. La viscosité semble essentielle et est de grade ISO 150. Elle est supérieure à 150cSt. La filance est un paramètre complémentaire qui été pris en compte. Elle est supérieure à 50 cm selon le protocole IGOL. La couleur reste complètement subjective.

# CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

## 6 CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

### 6.1 Conclusion générale

Ce projet de recherche appliquée a été initié par la Société Lorrainergies. L'objectif visait à développer une nouvelle voie de valorisation des huiles de friture usagées, en tant que bases lubrifiantes végétales biodégradables, destinées à des applications pour huiles perdues telles que les huiles de chaîne de tronçonneuse.

Différents partenaires industriels ont été impliqués, à savoir l'ONF (Office National de la Forêt), VNF (Les Voies Navigables de France), GIPEBLOR (Groupement Interprofessionnel de Promotion de l'Economie du Bois en Lorraine), avec le soutien financier d'OSEO.

Les huiles de friture usagées représentent un gisement potentiel encore peu valorisé dans le domaine des biolubrifiants, d'un point de vue environnemental et économique. Avec un volume estimé à 150 000 tonnes sur son territoire, la France ne collecte que 40 000 tonnes qui sont valorisés principalement dans le domaine du biodiesel (Ademe 2012). Il existe cependant des utilisations non alimentaires mais écologique de ces huiles, notamment dans le domaine des huiles de tronçonneuses.

Dans une première partie, nous nous sommes attachés à étudier les différentes caractéristiques physico-chimiques et la traçabilité de ces huiles afin de les classer selon leur provenance en termes de qualité et de stabilité au cours du temps. Deux types de mélange, MixHFU hiver et MixHFU été, ont montré une faible variation de leur composition et ont donc été utilisés pour leur transformation en tant que biolubrifiant.

Ces huiles collectées dans les différentes enseignes de restauration présentent une teneur élevée en composés polaires, une acidité élevée, une variabilité dans leur composition en acides gras, relatives aux différentes marques d'huiles végétales utilisées. Cette altération des huiles de friture profonde représente un frein pour une utilisation en tant que biolubrifiants.

Ces mélanges d'huiles végétales (colza, tournesol, arachide, palme, coprah), déjà valorisés dans la filière des biocarburants, présentent des propriétés physico-chimiques intéressantes (indice de viscosité, biodégradabilité) qui leur permettraient de concurrencer les lubrifiants d'origine minérale ou végétale, trouvés sur le marché notamment dans le secteur forestier.

La deuxième partie de l'étude a consisté à développer et optimiser un procédé de filtration membranaire permettant l'élimination des composés polaires et de diminuer l'acidité consécutive au procédé de friture profonde pour une valorisation en biolubrifiants.

L'utilisation de la méthodologie des surfaces de réponse à partir d'un plan d'expériences a contribué à optimiser les paramètres de température, pression, porosité des membranes de filtration, en tenant compte de l'installation de chauffage intégré déjà présent dans la société (maintien en température des cuves de stockage des huiles de friture usagées). Les résultats de caractérisation physico-chimique (rhéologie, point de fusion et cristallisation, profil en acides gras du mélange) ont permis de développer rapidement à l'échelle pilote un système de régénération de ces huiles alimentaires usagées. Un montage pilote du procédé a été réalisé en collaboration avec l'industriel ORELIS FRANCE, permettant de prendre en compte les rendements des différentes étapes, la valorisation des co-produits générés (phase de lipides polaires et rétentat d'ultrafiltration obtenu après traitement).

Une étude du débit de perméat a donc été entreprise sur différents pilotes d'ultrafiltration équipés de membranes en céramique. Les nombreux essais réalisés dans ce domaine montrent que les flux de perméat dépendent à la fois des paramètres hydrodynamiques de la filtration mais aussi de la nature des huiles à filtrer. Ainsi, une augmentation du diamètre des pores, de la pression transmembranaire, de la vitesse de circulation ou de la température entraîne une augmentation du flux de perméat. Une filtration optimale de ces huiles pourra être conduite en utilisant un système membranaire de porosité  $0,8 \mu\text{m}$ , avec une pression se situant entre 2 et 4 bars et une température comprise entre 50 et  $55^\circ\text{C}$ . Les flux mesurés sont de  $60 \text{ kg/h/m}^2$  pour une utilisation du pilote sans back flush, et augmente très significativement avec l'utilisation d'un système de décolmatage intégré au pilote de filtration. Ce procédé de régénération d'huile de friture profonde pour une application non alimentaire permet de réduire la teneur en composés polaires de près de 78%.

La troisième partie a été consacrée à la formulation proprement dite de ces huiles régénérées en tant que huile de chaîne de tronçonneuse.

Les caractères «filant», «adhésivité et point d'écoulement » ont été étudiés. Les formulations établies à l'aide d'un plan de mélanges avec contraintes (utilisation de matrice de Scheffé avec courbes d'isoreponses) permettent de répondre aux différentes exigences physico-chimiques et économiques des produits formulés.

Certains additifs : la filance, l'antigel, l'anti-usure et l'extrême pression, l'adhésivité, ajoutés aux huiles ont permis de répondre au cahier des charges de l'utilisation des huiles de chaîne

de tronçonneuse pour les grades ISO 100, 150 voire 220 qui sont des spécifications générales de la norme 15380 pour ce type de lubrifiant. L'huile finale Biolub X150, ainsi formulée a une viscosité de 162 cSt et un point de cristallisation de -21°C.

Une étude sur l'utilisation d'arômes naturels, a permis de résoudre la problématique du caractère odorant de ces huiles de friture usagées, qui reste un frein à l'utilisation de ces huiles. Le caractère odorant déjà très réduit par filtration disparaît totalement par addition d'arômes spécifiques.

Des études sur la résistance à l'oxydation par modification chimique ou enzymatique ont été étudiées pour établir la stabilité thermooxydante de ces huiles retraitées (température, UV, polymérisation...) par des tests de performance (RBOT, BADDER, BUGGER et 4 billes). L'huile formulée reste conforme aux spécifications pour les tests « d'extrême pression » et de stabilité.

Dans la dernière partie de l'étude, l'innocuité des formulations d'huile de lubrification a été étudiée pour vérifier que l'utilisation de ces produits ne présente pas de risque pour la santé humaine et respecte au mieux l'environnement. En effet, lors de la rotation de la chaîne, il y a projection de cette huile sous forme de microgouttelettes dans le milieu environnant et sous forme de micro ou nano-dispersion dans l'air, pouvant affecter la santé de l'utilisateur. Des études de biodégradabilité et d'écotoxicité selon les normes OCDE ont été conduites pour évaluer l'impact environnemental et sanitaire des formulations. Le test OCDE 301B a montré que l'huile formulée est biodégradable à 90%, faiblement toxique selon les tests OCDE 201, 202 et 203 et n'est pas allergène.

Des essais en milieu naturel effectués en partenariat avec des exploitants forestiers, ONF, VNF ont permis d'adapter les proportions et la nature des additifs ainsi que de tenir compte de la consommation, du nettoyage du carter, de l'usure des chaînes des machines utilisées et des conditions d'utilisation (fluidité et stabilité des huiles en fonction des conditions climatiques). Cette partie de l'étude a permis d'arriver à un produit rapidement commercialisable, intégrant les spécifications environnementales des écolabels (Norme NF Environnement).

## 6.2 Perspectives

Afin de répondre tout de suite à la demande des forestiers qui souhaitent que l'huile puisse être testée de nouveau pendant l'hiver, le laboratoire LIBio et la société Lorrainegies ont décidé de la mise en production au sein du laboratoire d'un échantillonnage pour une grande étude statistique des caractéristiques du produit en hiver.

Une concertation avec l'industrie Orelis a permis d'initier le projet de mise en place d'un nouveau pilote de production pour une production estimée à 3000 litres par mois. Une dernière étude a consisté à une étude économique et à dimensionner à l'échelle industrielle toute la ligne de production. Le dimensionnement à l'échelle industriel se poursuit pour un process pouvant produire près de 30 000 litres par mois. La société Lorrainegies a démarré la prospection d'un terrain constructible. Les tests actuels réalisés sur le terrain ont permis d'aboutir à un nouveau projet de développement de ce mélange d'huile en tant que fluide hydraulique pour répondre à des marchés de ce type d'huile. Les performances de bases lubrifiantes à partir d'huiles de friture usagées ainsi qu'une approche économique du procédé ont fortement incité les partenaires industriels à continuer le projet vers un développement industriel, principalement pour des applications en tant que fluide hydraulique et agent de démoulage/décoffrage.

## 7 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Ayel J. **Les lubrifiants végétaux et la mécanique**. Recueil de conférence. Ed Cétim Saint Etienne, 1996.
- [2] Cornet J., Bergans J. **Santé, environnement et lubrifiants**. Faculté Universitaire de Gembloux, Unité d'Economie Rurale, juillet 1995.
- [3] Jantzen E. **The origins of synthetic lubricants**. The work of Hermann Zorn in Germany. Part 2 Esters and additives for synthetic lubricants. J. Synth. Lubr., 12, 1995, 283-301.
- [4] Dinhillon. **Biolubrifiants la filière s'organise progressivement**. Formule verte 10, 2012, 30-34.
- [5] **Statistiques- Centre Professionnel des lubrifiants. Lubrifiants**, 2012.
- [6] Shashidhara Y.M., Jayaram S.R. **Vegetal oils as a potential cutting fluid-An evolution**. Tribology International 43, 2010, 1073-1081.
- [7] Bergerot C., Renault P. **Lubrifiants et fluides de forage d'origine végétale**. O.C.L, 1(2), 1994, 106-109
- [8] CRAC (Conseil de Recherche agro-alimentaire du Canada). **In : Biolubrifiants. Rapport sur l'évaluation des possibilités et des défis d'une économie axée sur la biotechnologie pour la recherche agro-alimentaire au Canada**. 2003, 134-146.
- [9] Withby R.D. **Biolubricants in Europe**. Inform, 15(6), June 2004, 376-377.
- [10] Theodori D., Saft R.J., Krop H. Van Broekhuizen P. **Development of criteria for the award of the European Eco-label to lubricants**. Background document, 2004, 1-80.
- [11] De Caro et Nguyen T. **Utilisation de lubrifiants à base végétale en exploitation forestière**. Agrice 2000, convention 9801025.
- [12] <http://www.ifn.fr>. **Inventaire forestier National**.
- [13] Agreste la Statistique agricole. **Récolte de bois et production de sciage en 2012**.
- [14] Le mémento 2013. **Campagne 207-2011**.
- [15] Nguyen T., Caro D., Cecutti. **Utilisation des huiles biodégradables d'origine végétale en exploitation forestière**. Fiche information Forêt n°624, 2001.
- [16] Theyssen. **Biolubs from the development to the market**. European VTI-LLINCWA, workshop, January 2003, fundation Teknier, Espagne.
- [17] Norrby and Kopp. **Environmentally adapted lubricants in Swedish forest industry-a critical review and case study**. Industrial lubrication and tribologie, 52(3), 2000, 116-124.

- [18] Bouillon V. **Impact environnemental des corps gras et de leurs dérivés formulés ou non : biodégradabilité et écotoxicité.** OCL., 10(5-6), 2003, 348-353.
- [19] Bouillon V. **Biodégradabilité.** Module industrialisation des corps gras, Istab, 2003, Bordeaux.
- [20] Ceccutti C., Dominique A. **Ecotoxicity and biodegradability in soil and aqueous media of lubricants used in forestry applications.** Bioresource technology 99, 2008, 8492-8496.
- [21] Elzbieta B. **Experience with evaluation biodegradability of lubricating base oils.** Tribology International 41, 2008, 1212-1218.
- [22] Anonyme les lubrifiants synthétiques : **Evolution de la lubrification.** Pet Tech. 1992, 5-10.
- [23] Hong-Sik H., Sevim Z.,E. **Synthetic lubricant basestocks from epoxidized soybean oil and Guerbet alcohols.** Industrial Crops and Products 23, 2006, 311-317.
- [24] Mortier R.M., Orszulit S.T. **Chemistry and technology of lubricants.** Blackie academic and professional, 1993.
- [25] Perin R., Scharff J.P. **Le raffinage du pétrole et la pétrochimie-fabrication des huiles.** Chimie industrielle, 2<sup>ième</sup> édition, Masson, 1997, 54-110.
- [26] Mang T. **Lubricants for the century.** In international conference on Industrial Tribology, Calcutta, 1997, 639-653.
- [27] Gunderson R.C., Hart A.W. **Synthetic lubricants.** Reinhold Publishing Corporation, 1962.
- [28] Shubking R.L. **Synthetic lubricants and performance functional fluids.** Marcel Dekker, Inc, 1993.
- [29] Demoulin A. Lubrication: **The Way of the lipid chemistry, the industry today tomorrow.** OCL, 2 (4), 1995, 274-276.
- [30] Sevim Z., E., Savjus A. **Lubricant basestocks from vegetable oils.** Industrial Crops and Products 11, 2000, 277-282
- [31] Gschwender L.J., Mattie D., Snyder C.E., Warner W.M. **Chlorotrifluoroethylene oligomer based nonflammable hydraulic fluid. I fluid, additive, and elastomer development.** J.Synt. lubr. 9, 1992, 187-202.
- [32] Jantzen E. **The origins of synthetic lubricants: the work of Hermann Zorn in Germany. Part 2 Esters and additives for synthetic lubricants.** J.Synt. Lubr.12, 1995, 283-301.

- [33] Avellan A.V. **Valorisation of used frying oils as non-food applications by catalytic transesterification**, OCL, 12(4), 2005, 290-294.
- [34] Randles S. **Esters**. Chem ind (Dekker) 48, 1993, 41-65.
- [35] Kohashi H. **Application of fatty acid esters for lubricating oil. In: proceedings of AOCS World conference on oleochemicals into the 21<sup>st</sup> Century**, Ed. Applewhite T.H., AOCS, 1990, 243-250.
- [36] Dudek W.G., Popkin A.H. **Dibasic Acid Esters**. In Synthetic Lubricants, 1962, 151-245.
- [37] Leung, D.Y.C. and Guo, Y. **Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production**. Fuel Processing Technology 87, 2006, 883-890.
- [38] **Esters in synthetic lubricants**. Hatco Corporation, document internet <http://www.hatcocorporation.com>
- [39] S.L. **Entre chimie et raffinage**. Info chimie Magazin 445, Février/mars 2003, 18-20.
- [40] Glavati L., Glavati V.O. **Lubricating oils plant origin**. Tribologie und Schmierungstechnik, 2000, 17-18
- [41] Wagner H., Luther R., Mang T. **Lubricant base fluids based renewable raw materials, their catalytic manufacture and modification**. Applied Catalysis A: General 221, 2001, 429-442.
- [42] Honary L. **Performance of selected vegetable oils in ASTM hydraulic tests**. Society of automobile engineers Inc., technical paper n°952075, 1995, 1-5.
- [43] Carrick V. **Performance of testing of lubricants based on high oleic vegetable oils**. J. Synt. Lubr. 11(3), 1994, 186-206.
- [44] Sraj R., Vizintin J., Svoljsak M., Feldin M. **Rapidly biodegradable hydraulic fluids on the basis of rapeseed oil**. Lubrication Engineering, April 2000, 34-39.
- [45] Carick V.A., Temel C., Naegely P.C. **Antioxydants in high monounsaturated vegetable oils**. EP0, 586, 194 A1, 1993.
- [46] Kabuya A., Haesen Ch. **Comparative analysis of the power of some vegetable oils**. Matériaux & Techniques 1(2), 1995, 31-38.
- [47] Biresaw G. **Biobased dry-film metalworking lubricants**. J.Synth. Lubr. 21(1), April 2004, 43-57.
- [48] Eycheme V. **Synthèse des esters de néopentylpolyols. Corrélations structures/propriétés tribologiques/performance en lubrification**. Thèse, 1997, INP Toulouse, n°1291.
- [49] Gaset A., Satgé de Caro P. **Lubrifiants d'origine naturelle : quel avenir pour le développement de cette filière ? L'actualité chimique**, 1999, 9-14.



- [50] Miles P. **Synthetics versus vegetable oils: applications, options, and performance.** J. Synth. Lubr.15(1), 1998, 43-52.
- [51] Pradench H. **Huiles Biodégradables: la demande est en panne.** L'usine Nouvelle 2451, 1994, 66-69.
- [52] Bondioli P. **Lubricants and hydraulic fluids. Oleochemical manufacture and applications,** edited by Gunstone F.D and Hamilton R.J. chapter 4, 2001, 74-105.
- [53] Singh A.K. **Castor oil-based lubricant reduces mokes emission in two-stroke engine.** Industrial Crops and Products 33, 2011, 287-295.
- [54] Kazulito K., Hideo A., Toru S., Koichi I., Takeshi Y., Hyroyuki M. **Cold rolling oils for steel,** DE3,611, 1986, 027.
- [55] Hiroshi K., Tomoya I., Shuichi I., Toshim M., Haruji T. **Metalworking lubricant composition,** JP61(296), 1986, 094.
- [56] Van der Waal G. **Properties and applications of ester base fluids and PAO'S.** NLGI Spokesman 53 (8), 1989, 359-368.
- [57] Meffert A. **Technical uses of fatty acid esters.** J. Am. Oil Chem. Soc. 61, 1984: 255-258.
- [58] Nielsen E. **A method for improving the release of a moulded concrete body from the mould.** WO 8 (505), 1985,066.
- [59] Novak M.H. **Les lubrifiants, la santé et l'environnement.** Forum indutec, 2005
- [60] Poitrat E. **Panorama Européen de biolubrifiants.** OCL 13, 2006, 2-3
- [61] Theodori D., Saft R.J, Krop H. Van Broekhuizen P. **Development of criteria for the award of the european Eco-label to lubricants.** Background document, 2004, 1-80.
- [62] **Environmental friendly lubricants in deep drawing of steel sheet metal.** Inform Program, N°IC 15-CT98-0824 (DG12-MZCN), task 5: lubricant development.
- [63] Lin T.L., Lin C.I. **Performances of peanut hull ashes in bleaching water-degummed and alkali-refined soy oil.** Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 40(2), 2009, 163-173.
- [64] Lansdown A.R. **Selection of lubricating oil. In lubrication and lubricant selection.** Professional Engineering, 1996, 59-82.
- [65] Rayn H. **Use of group II, group III base stocks in hydraulic and industrial applications.** In The 5th Annual Fuels and Lubes Asia Conference Manila, (1999).
- [66] Migdal C.A. **The Effect of Antioxidants on the Stability of Base Oils.** In The 5<sup>th</sup> Annual Fuels and Lubes Asia Conference Manila, (1999).

- [67] Petroleum Additives. **Pour Point Depressants**. *Encycl. Polym. Sci. and Tech* 9, 1968, 843-844.
- [68] Bartz W.J. **Additive für Schmierstoffe**. Vincent Verlag, Hannover, (1986).
- [69] Pennewiß H., Omeis J. **ACS Polymer Preprints** 35(2), 1994, 714.
- [70] Forbes E.S. **Antiwear an Extreme Pressure Additives for Lubricants**. *Tribology* 3, 1970, 145.
- [71] Von Eberan-Eberhorst C.G.A., Hexter R.S., Clark A.C., O'Connor B., Walsh R.H. **Aschegebende Extreme-Pressure-und Verschleißschutz-Additive**. *Additive für Schmierstoffe*, 1994, 53-83.
- [72] Ford J.F. **Lubricating oil additives - a chemist's eye view**. *J. Inst. Petrol* 54, 1968, 198.
- [73] **Spécifications techniques n°EA-05 du 31 mars 2005 relative aux huiles végétales alimentaires**. Ministère de l'Economie, des Finances et de l'Industrie.
- [74] Perrin J. **Recherche sur l'altération thermooxydative des corps gras**. Etude des oxyesters ; analyse approfondie d'huiles chauffées. Thèse, 1984, Aix-Marseille.
- [75] Courtois F., Mohammad Ziaifar A., Trezzani I., Trystram G. **Friture profonde : les interactions huile-produit**. *OCL* 1(7), 2012.
- [76] Maria D., Guillen, Patricia S., Uriarte. **Aldehydes contained in edible oils of a very different nature after prolonged heating at frying temperature: presence of toxic oxygenated  $\alpha$ ,  $\beta$  unsaturated aldehydes**. *Food chemistry* 131, 2012, 915-926.
- [77] Van den Berg G. B., Smolers C.A. **Flux decline in membrane processes. Filtration and Separation**, 1988, 115-121.
- [78] Koch K., Sudhoff D., Kreiß S., Gorak A., Kreis P. **Optimisation-based design method for membrane-assisted separation processes**. *Chemical Engineering and Processing* 67, 2013, 2-15.
- [79] Howel J.A. **Fouling and process design. Récents progrès en génie des procédés**. *Euromembrane* 92, Lavoisier techniques et documentation 6(22), 1992, 195-208.
- [80] Urugami T. **Selective Membranes for Purification and Separation of Organic Liquid Mixtures**. *Comprehensive Membrane Science and Engineering* 2, (2010), 273-324.
- [81] Aptel P., Moulin F., Quemeneur. **Micro et Ultrafiltration : conduite d'essais pilotes-Traitement des eaux et des effluents**. *Les cahiers du CFM n°2*, 2002.
- [82] Aptel P., Buckley C.A. **Water-oils treatment. Membrane Processes**, AWWA, McGraw-Hill, 1996.

- [83] Yang X., Wang R., Fane A.G. **Novel designs for improving the performance of hollow fiber membrane distillation modules.** Journal of Membrane Science 384, 2011, 52-62.
- [84] Vincent Vela M.C., Cuartas-Urbe B., Lora-Garcia J. **Analysis of an ultrafiltration model: influence of operational conditions.** Desalination 284, 2012, 14-21.
- [85] Hang S., Yanfu S., Chao F. **Oil adsorption measurements during membrane filtration.** Journal of Membrane sciences 214, 2003, 93-99.
- [86] Matthiasson E. **The role of macromolecular adsorption in fouling of ultrafiltration membrane.** Journal of Membrane Science 16, 1983, 23-26.
- [87] Aimar P., Blaklouti S., Sancez V. **Membrane - solute interactions: influence on pure solvent transfert during ultrafiltration.** Journal of Membrane Science publishers, 1986, 207-224.
- [88] Ajana H. **Application des techniques de séparation sur membrane au raffinage des huiles végétales alimentaires.** Thèse, 1993, Université Cadi ayyad, Maroc.
- [89] Parmentier M., Graille J., Cot L. **Interactions et organisations dans les milieux hydrophobes. Application à l'optimisation d'un procédé membranaire de fractionnement des matières grasses en milieu hydrophobe.** Programme Aliment Demain, 1994.
- [90] Christian A., Frederike C., Matthias W. **Membrane processes in biorefinery applications.** Journal of Membrane Science 444, 2013, 285-317.
- [91] Nagy E., Kulcsar E., Nagy A. **Membrane mass transport by nanofiltration: coupled effect of the polarization and membrane layers.** Journal of Membrane Science 368, 2011, 215-222.
- [92] Déon S., Dutournié P., Fievet P., Limousy L., Bourseau P. **Concentration polarization phenomenon during the nanofiltration of mult-ionic solutions: influence of the filtrated solution and operating conditions.** Water research 47, 2013, 2260-2272.
- [93] Blatt W.F., David A., Michaels A.S., Nielson L. **Solute polarization and cake formation in membrane ultrafiltration: causes, consequences and control techniques.** Membrane Science and technology, ed. Flinn, J.E., Plenum Press, New York, 1970, 47-97.
- [94] Courtois T., Mietton-Peugeot M., Davin R., Ben Aim R. **Étude expérimentale de la formation de la couche de polarization. Récents Progrès en Génie des Procédés.** Lavoisier Technique et Documentation 5(15), 1991, 73-78.
- [95] Ben Amar R., Jaffrin M.Y. **Microfiltration tangentielle d'un vin rouge sur membrane minérale.** Entropie 49, 1989, 35-40.
- [96] Lai W.C., Smith K.J. **heavy oil microfiltration using ceramic monolith membrane.** Fuel 80, 2001, 1121-1130.

- [97] Brun J.P. **Ultrafiltration et microfiltration. In : Procédé de séparation par membrane, techniques membranaires, application.** Edité par Masson, 1989, 122-158.
- [98] Eckner K.F., Zottola E.A. **Potential for the temperature pasteurisation of dairy fluids using membrane processing.** Journal of Food Protection 54, 1991, 793-797.
- [99] Mietton-Peuchot M. **Contribution à l'étude de la microfiltration tangentielle : application à la filtration de boissons.** Thèse INPL de Toulouse, n°334, 1984.
- [100] Walla G., Donhauser S. **Filtration beer and residual beer with crossflow microfiltration.** Proceeding, Vth World filtration Congr.1, 1990, 64-69.
- [101] Ben Aim S., Vigneswaran H., Prasanthi H., Jegatheesan V. **Influence of particle size distribution in granular bed filtration and dynamic microfiltration and ultrafiltration.** Water Science and technology, 36(4), 1997, 207-215.
- [102] Hassan M.A., Yeom B.Y., Wilkie A., Pourdeyhimi B., Khan S.A. **Fabrication of nanofiber metblown membranes and thier properties.** Journal of Membrane Science 427, 2013, 336-344.
- [103] Zahka J., Leahy T.J. **Practical aspects of tangential flow filtration in cell separations. Purification of fermentation products.** Coptrith American Chemical Society, 1985, 3-69.
- [104] Hafidi A., Pioch D., Ajana H. **Membrane-based simultaneous degumming and deacidification of vegetable oils.** Innovation Food Science and Emergy Technologies 6, 2005, 203-212.
- [105] Matsumoto Y., Nakao S. kimura S. **Cross-flow filtration of solutions of polymers using ceramic microfilters.** Inter. Chem. Eng., 28, 1988, 677-683.
- [106] Psoch C., Wendler B., Goers B., Wozny G., Ruschel B. **Waste oil conditioning via with ceramic membranes in cross flow.** Journal of Membrane Science 245, 2004, 113-121.
- [107] Ajana H., Pioch D, Graille J. **Raffinage d'huiles végétales ou animales par filtration.** Brevet Français n° 93-02999, Cirad, 1993.
- [108] Russel P. **Application of membrane technology.** Milk Ind. 96, 1994, 16-19.
- [109] Cohen Maurel E. **L'utilisation de la microfiltration tangentielle dans les traitements des lipides alimentaires.** Process, 1990, 1054, 42-49.
- [110] Reynolds L., Blok J., De Morsier P., Gerike H., Wellens W.J., Bontinck. **Evaluation of the toxicity of substances to be assessed for biodegradability.** Chemosphere 16, 1987, 2259.
- [111] Sen Gupta A.k. **Micellar structures and their implication in the chemistry and technology of fats and other lipids.** Fat. Sci. Technol., 90, 1998, 251-256.

- [112] Van de Sander R.L.K. **Method of refining glyceride oils**. Brevet Européen, Unilever, 1989, n°89201635.3, 2-10
- [113] Van de Sander R.L.K., Segers J.C., Lammers J.G. **Method of refining glyceride oils**. Brevet Européen, 1996, n°5516924.
- [114] Mutoh Y., Matsuda K., Oshima M. **Brevet Européen, 1985, n° 4545940**, Asahi Kasei Kogyo Kasushiki Kaisha.
- [115] Esbeck L.S., Segers J.C. **Dewaxing of dried oil**. Brevet européen, 1994, n° 0397233B1.
- [116] Parmentier M., Borbaz S., Journet B. **Procédé de séparation de matière grasse anhydre en fractions à hauts et bas point de fusion et dispositif de mise en œuvre**. Brevet Français, 1993, n° 93-15023, l'union Beurrière.
- [117] Bornaz S. **Modèle de variation de la texture du beurre et effets de modifications physiques et chimique de la composition**. Thèse, 1994, Institut National Polytechnique de Lorraine.
- [118] Gupta S.A.K. **Process for refining crude glyceride oils by membrane filtration**, 1977, n°4062882.
- [119] Forssell P., Kervinen M., Alkio M., Poutanen K. **Comparison of methods separating polar lipids from oat oils**. Fat Sci. Technol.6, 1992, 355-358.
- [120] Holeschovsky U.B., Cooney C.L. **Quantification description of ultrafiltration in a rotating filtration device**. Aiche J., 37, 1991, 1219-1226.
- [121] Dubois V., Breton S., Linder M., Fanni J., Parmentier M. **Fatty acid profiles of 80 vegetable oils with regard to their nutritional potential**. European Journal Lipid Sciences Technology 100, 2007, 710-732.
- [122] Fox N.J., Stachowiak G.W. **Vegetable oil-based lubricant. A review of oxidation**. Tribology International 40, 2007, 1035-1046.
- [124] Abdulkarim S.M, Long K., Lai O.M, Muhammad S.K.S., Ghazali H.M. **Frying quality and stability of high-oleic Moringa oleifera seed oil in comparison with other vegetable oils**. Food Chemistry 105, 2007, 1382-1389.
- [125] Gan H.L., Che Man Y.B., Tan C.P., NorAini I., Nazimah S.A.H. **Characterisation of vegetable oils by surface acoustic wave sensing electronic nose**. Food Chemistry 89, 2005, 507-518.
- [126] Adhvaryu A, Erhan, Z.S. Liu, Perez J.M. **Oxidation kinetic studies of oils derived from unmodified and genetically modified vegetables using pressurized differential scanning calorimetry and nuclear magnetic resonance spectroscopy**. Thermochimica Acta 364, 2000, 87-97.

- [127] Jayadas N.H, Prabhakaran Nair K. **Coconut oil as base oil for industrial lubricants - evaluation and modification of thermal, oxidative and low temperature properties.** Tribology International 39, 2006, 873–878.
- [128] Kim J., Kim D.N., Lee S.H., Yo S., Lee S. **Correlation of fatty acid composition of vegetable oils with rheological behavior and oil uptake.** Food Chemistry 118, 2010, 398-402.
- [129] Quinchia L.A., Delgado M.A, Valencia C., Franco J.M, Gallegos C. **Viscosity modification of different vegetable oils with EVA copolymer for lubricant applications.** Industrial Crops and Products 32, 2010, 607–612.
- [130] Adhvaryu A, S.Z. Erhan S.Z, Perez J.M., **Tribological studies of thermally and chemically modified vegetable oils for use as environmentally friendly lubricants.** Wear 257, 2004, 359–367.
- [131] Sevim Z. Erhan , Asadauskas S. **Lubricant basestocks from vegetable oils.** Industrial Crops and Products 11, 2000, 277–282.
- [131] Willing Andréas. **Lubricants based on renewable resources an environmentally compatible alternative to mineral oil products.** Chemosphere 43, 2001, 89-98
- [132] Ochoa N., Pagliero C., Marchese J., Mattea M. **Ultrafiltration of vegetable oils degumming by polymeric membranes.** Separation and Purification Technology 22(23), 2001, 417–422.
- [133] Lozano-Sanchez J., Bendini A., Segura-Carretero A., Fernandez-Gutiérrez A. **Filtration process of extra virgin olive oil: effect on minor components, oxidative stability and sensorial and physicochemical characteristics.** Trends in Food Science and Technology 21, 2010, 201-211.
- [134] Psocha C., Wendlera B., Goersa B., Wozny G., Ruschel B. **Waste oil conditioning via microfiltration with ceramic membranes in cross flow.** Journal of Membrane Science 245, 2004, 113–121.
- [135] Andras Koris, Marki E. **Ceramic ultrafiltration membranes for non-solvent vegetable oil degumming (phospholipid removal).** Desalination 200, 2006, 537-539.
- [136] Andras Koris, Vatai G. **Dry degumming of vegetable oils by membrane filtration.** Desalination 148, 2002, 149-153.
- [137] Rossell J.B. **Factors affecting the quality of frying oils and fats. In: Frying, Improving quality.** Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, Abington Hall, Abington Cambridge CB1 6AH, England. Rossell, J. B., 7, 2001, 115 – 140.
- [138] Iskander, M.H., Hammam A.M., Sorour M.A., Mehanni A.E. **Effect of frying of Eggplant, Potato and Squash on Cottonseed and canola oil characteristics.** Riv. Ital. Sostanze Grasse ANNO LXXXII 3, 2007, 164 – 172.

- [139] Blumenthal M.M. **A new look at the chemistry and physics of deep-fat frying.** Food Technol. 45 (2), 1991, 68.
- [140] Garcia M.T., Campos E. **Biodegradability and ecotoxicity of amine oxide based surfactants.** Chemosphere 69, 2007, 1574-1578.
- [141] Haus F., Boissel O., Junter G.A. **Multiple regression modelling of mineral base oil biodegradability based on their physical properties and overall chemical composition.** Chemosphere 50, 2003, 939-948
- [142] Willing Andréas. **Lubricants based on renewable resources an environmentally compatible alternative to mineral oil products.** Chemosphere 43, 2001, 89-98
- [143] Eisentraeger A., Schmidt M., Murrenhoff H., Dott W., Hahn S. **Biodegradability testing of synthetic ester lubricants – effects of additives and usage.** Chemosphere 48, 2002, 89-96.
- [144] Gateau P., Van Dievoet F., Vermeersch G., Claude S., Staat, F. **Environmentally friendly properties of vegetables oil methyl esters.** J. Am. Oil., Chem. Soc. 12, 2005, 308-313.
- [145] Cecutti C. **Un nouveau test d'évaluation de la biodégradabilité dans le sol. Travaux de normalisation.** OCL 10, (5-6), 2003, 354-359
- [146] Cecutti C., Agius D., Caussade B., Gaset A. **Fate in the soil of an additive of plant origin.** Pest. Manage. Sci. 58, 2002, 1236-1242
- [147] Mezzanote V., Bertani R., Degli Innocenti F., Tosin M. **Influence of inocula on the results of biodegradation tests.** Polym. Degrad. Stab. 87, 2005, 51–56.
- [148] Blin J., Volle G., Girard P., Bridgwater T., Meier D. **Biodegradability of biomass pyrolysis oils: comparison to conventional petroleum fuels and alternatives fuels in current use.** Fuel 86, 2007, 2679-2686.
- [149] Willing A. **Oleochemical esters - environmentally compatible raw material for oils and lubricants from renewable resources.** Fett/lipid 6, 1999, 192-198.
- [150] Martins R., Seabra J., Brito A., Seyfert Ch., Luther R., Igartua A. **Friction coefficient in FZG gears lubricated with industrial gear oils: biodegradable ester vs. Mineral oil.** Tribiol. Int., 2005, 1-10.
- [151] De Caro P., Gaset A., Nguyen The N. **Vegetable based lubricants in forestry: results from a test campaign.** Agro-food Industry Hi-Tech, July/August, 2001, 26-30.
- [152] OECD 201. **Guideline for testing chemicals: algal, growth inhibition test.** Organisation for Economic Co-operation and Development, 1984, Paris.

[153] OECD 202. **Guideline for testing chemicals: Daphnia sp. acute immobilization test and reproduction test.** Organisation for Economic Co-operation and Development, 1994, Paris.

[154] OECD 203. **Guideline for testing chemicals: Brachidanio rerio, acute toxicity test.** Organisation for Economic Co-operation and Development, Paris. Pagga, U., 1997. Testing biodegradability with standardized methods. Chemosphere 35, 1994, 2953-2972

[155] hptt: //www.gipeblor.com



## 8 RESUME

Le projet de recherche appliquée portait sur la valorisation des huiles de friture usagées en tant que biolubrifiant pour chaîne de tronçonneuse. Ces huiles collectées dans les différentes enseignes de restauration présentent une teneur élevée en composés polaires, une acidité élevée, une grande variabilité dans leur composition en acides gras, relatives aux différentes marques d'huiles végétales utilisées. Ces mélanges d'huiles végétales (colza, tournesol, arachide, palme, coprah), déjà valorisés dans la filière des biocarburants, présentent des propriétés physico-chimiques intéressantes (indice de viscosité, biodégradabilité, composition en acides gras) qui leur permettraient de concurrencer les lubrifiants d'origine minérale ou végétale que l'on trouve sur le marché, notamment dans le secteur forestier.

Un procédé d'ultrafiltration par membrane céramique a permis de réduire la teneur en composés polaires ainsi que l'acidité consécutive au procédé de friture profonde, tout en réduisant le phénomène de colmatage. L'utilisation de la méthodologie des surfaces de réponse a contribué à optimiser les paramètres de température, pression, porosité des membranes, afin d'améliorer les débits de filtration.

La formulation de ce biolubrifiant à partir du mélange d'huiles obtenu, optimisé par plan de mélanges, a conduit à l'obtention d'un produit de grade ISO 150 dont les caractéristiques «filant», «adhésivité» et «point d'écoulement» répondent au cahier des charges. Une étude de biodégradabilité selon la norme OCDE 301B a montré que l'huile formulée est biodégradable à 90%, faiblement toxique selon les tests OCDE 201, 202, 203, et ne présente pas d'allergénicité.

## **9 RESUME EN ANGLAIS**

The applied research project focused on the valuation of used frying oils as bio-lubricant for chainsaw. Those collected in the various restaurant chains oils have a high content of polar compounds , high acidity , a great variability in their composition , fatty acids on different brands of vegetable oils . These mixtures of vegetable oils (rapeseed, sunflower , peanut, palm , coconut ) , already valued in the biofuels , have interesting physicochemical properties ( viscosity , biodegradability , fatty acid composition ) that would allow them to compete with lubricants mineral or vegetable that is found on the market, particularly in the forestry sector origin . A method of ceramic membrane ultrafiltration has reduced content of polar compounds and the subsequent acidity of the deep frying process , while reducing the clogging phenomenon . The use of response surface methodology has helped to optimize the parameters of temperature, pressure, porous membranes, to improve filtration rates . The formulation of this biolubricant from the mixture of oils obtained optimized plan mixtures led to the production of a product of ISO 150 grade which features " spinning ", " stickiness " and " pour point " meet the specifications . A study of biodegradability according to OECD 301B showed that formulated oil is 90% biodegradable , low toxicity tests according to OECD 201, 202, 203, and does not show allergenicity.

## **10 TITRE THESE EN ANGLAIS**

Non food valorisation of use frying oils as biolubricants

## **11 MOTS CLES**

Valorisation – Huiles de friture usages –Biolubrifiants – Ultrafiltration – Formulation – Biodégradabilité - Ecotoxicité