

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

Anne-Virginie AVELLAN  
Carine ALFOS

Institut des corps gras (Itegr),  
rue Monge, Parc Industriel,  
33600 Pessac (France)  
<c.alfos@itegr.com>

Comparées aux huiles végétales raffinées (colza, tournesol) dont le prix a fluctué de 2001 à 2003 (de 0,7 à 1 €/kg) [1], les huiles de friture usagées ont un coût constant (0,3 €/kg) après collecte et traitement, les rendant compétitives sur le marché. Ces matières premières, renouvelables et écocompatibles, présentent ainsi deux avantages essentiels d'un point de vue environnemental et économique.

Dans ce contexte, une voie prometteuse possible de valorisation concerne les biolubrifiants, actuellement issus des huiles végétales et leurs dérivés (esters d'acides gras). La part du marché des lubrifiants d'origine naturelle en Europe a été estimée à 3 % en 2002 (150 000 tonnes) et pourrait atteindre 5 % en 2006 [2], voire 20 % en 2010 [3]. Ils sont présents dans de nombreux secteurs d'application, en particulier l'industrie des lubrifiants « perdus » (agents de démoulage, lubrifiants pour chaînes de tronçonneuse) mais également les lubrifiants à « risques » tels que les fluides hydrauliques. C'est dans cette perspective que le programme de recherche européen Craft, intitulé Valuil, a été initié en octobre 2002 pour une durée de 2 ans.

Ce projet a eu pour objectif de développer une nouvelle voie de valorisation des huiles de friture usagées collectées en Europe, en tant que lubrifiants biodégradables destinés à des applications telles que les agents de démoulage, les huiles pour boîtiers à vitesse industriels et les fluides hydrauliques. Différents partenaires industriels européens ont été impliqués dans ce programme :

- En amont, les collecteurs d'huiles de friture usagées, des PME belge et française, souhaitent diversifier les voies de valorisation de leurs matières premières. Ils sont intervenus

**Abstract:** The market of used frying oils (UFO's) collection in Europe is estimated to about 350,000 tons a year. Since the dioxin crisis in 1999, the main recycling ways of this raw material, considered as a waste, concern the oleochemical applications namely the production of biodiesel and fatty acids. In this context, the European Craft Valuil project led to a new application of UFO's as environmentally friendly biodegradable lubricants in applications such as demoulding agents, industrial gear boxes oils and hydraulic fluids. The synthesis of biolubricant bases is carried out according to an integrated catalytic transesterification process: methanolysis of UFO's followed by a transesterification in presence of trimethylolpropan. The lubricant performances synthesised at laboratory and pilot scales as well as a first process cost assessment have strongly encouraged the industrial partners to go on this project towards an industrial development which is in progress.

**Key words:** used frying oils, traceability, biolubricants, performances

dans la collecte et le traitement des huiles de friture usagées.

- En aval, les producteurs de lubrifiants, des PME allemande et italienne, souhaitent se développer sur le marché des biolubrifiants, substituts potentiels des bases minérales. Ils ont procédé aux essais de formulation et aux tests de performance.

- Le centre technique industriel des corps gras (Itegr), en collaboration avec ces différentes PME, était en charge de la caractérisation et de la traçabilité en amont des huiles de friture usagées, mais également de la mise au point des bases biolubrifiantes à l'échelle du laboratoire et pilote.

L'objectif final a consisté à réaliser le transfert du procédé de fabrication à partir 100 kg d'huiles de friture usagées et à valider celui-ci d'un point de vue économique et environnemental.

## Traçabilité des huiles de friture usagées

Les huiles de friture usagées présentent une variabilité dans leur composition chimique qui pourrait influencer de façon directe sur les caractéristiques physicochimiques des bases lubrifiantes synthétisées. Aussi, une étude complète des fluctuations de la composition chimique des huiles de friture usagées s'est avérée nécessaire, afin de garantir la qualité et la stabilité de leur composition, et de sélectionner une ou deux filières qui permettraient de répondre aux exigences du marché des biolubrifiants dont les spécifications sont particulièrement strictes.

La caractérisation des échantillons d'huiles de friture usagées a permis de mettre en évidence les différents profils de composition chimique des huiles disponibles. Deux types d'huiles de friture usagées ont pu être sélectionnés, une

huile mixte fluide Mixoil et une huile semi-concrète EII, afin de les utiliser en tant que matières premières dans le procédé de synthèse des bases lubrifiantes (tableau 1).

Les principaux résultats ont révélé la présence de deux catégories différentes de HFU représentatives en termes de tonnages, identifiées par l'analyse des stérols et la composition en acides gras : l'huile mixte fluide, Mixoil, est composée majoritairement d'huile de colza et l'huile semi-concrète, EII, est constituée principalement de suif et de palme.

Ces deux profils-types de HFU ont également été identifiés lors de la détermination de l'indice d'iode (78 et 63), de l'acidité oléique (4,4 % et 2,4 %) ainsi que l'analyse des composés formés lors du procédé de friture profonde (180 °C), à savoir, les polymères de triglycérides (5,7 % et 8,2 %) et les composés polaires dont la valeur limite fixée à 25 % par la législation française est respectée pour les deux échantillons.

Comparées aux huiles végétales raffinées telles que le colza et le tournesol, généralement utilisées pour la synthèse des biolubrifiants, la principale différence des HFU en termes de composition chimique provient de la présence des polymères de triglycérides et d'acides gras libres. L'indice d'iode, qui est directement lié à la composition en acides gras, peut également s'avérer prépondérant au final sur les performances à froid et à haute température des bases lubrifiantes synthétisées à partir de ces matières premières. Ceci va conditionner la nature et la quantité des additifs à introduire lors de la formulation des bases lubrifiantes. Aussi, ces paramètres ont été suivis durant une période de six mois (collecte d'hiver et d'été) afin de mettre en évidence leur influence sur les propriétés finales des bases lubrifiantes.

Tableau 1. Composition chimique des huiles de friture usagées Mixoil et EII.

	Unités	Mixoil	EII
CPG - NF ISO 5508/ 5509	g/100 g	93,5	91,2
<b>Teneur en acides gras</b>			
<b>Analyse des stérols</b> (NF EN ISO 12228) et <b>CPG</b>	Colza	%	<b>50</b>
	Palme		<b>30</b>
	Suif		<b>20</b>
	Tournesol	Non identifié	<b>12</b>
<b>Indice d'iode</b> / NF ISO 3961	g I <sub>2</sub> / 100 g	78	63
<b>Acidité oléique</b> / NF ISO 660	%	4,4	2,4
CLHP / NF EN ISO 16931	%	5,7	8,2
<b>Polymères de triglycérides</b>			
<b>Composés polaires</b> / NF EN ISO 8420	%	17,2	20,8

## Variation de la teneur en polymères de triglycérides

Une variation similaire et peu significative de la teneur en polymères de triglycérides a été identifiée pour les deux types d'échantillons collectés, et confirmée par des écarts-types (ET) faibles (figure 1).

Ces résultats ont mis en évidence la présence de deux profils d'huiles de friture usagées différents (français et belge) avec une teneur faible et élevée en polymères de triglycérides, permettant d'apprécier leur rôle sur les performances des bases lubrifiantes finales.

## Variation de l'acidité oléique

Des fluctuations de l'acidité ont été observées, probablement dues à une dégradation hydrolytique occasionnée au cours du procédé de friture (température élevée et présence d'eau dans les aliments) mais également lors du traitement et stockage des huiles collectées. Les valeurs obtenues sont généralement plus importantes que celles des huiles végétales raffinées. Ce paramètre a donc une influence

significative selon le procédé de synthèse des bases lubrifiantes retenu (figure 2).

## Variation de l'indice d'iode

Une fluctuation similaire de l'indice d'iode durant les deux collectes a été mise en évidence, confirmée par des écarts-types élevés (figure 3). Ces variations sont toutefois proches de celles observées habituellement pour les huiles végétales. Ces résultats ont confirmé l'existence de deux profils d'huiles de friture usagées liés aux différences de composition en acides gras et ont permis d'identifier différentes potentialités de valorisations industrielles en fonction des performances obtenues.

## Performances des bases biolubrifiantes

Les bases biolubrifiantes ont été mises au point à l'échelle du laboratoire puis sur pilote de 30 L selon un procédé de transestérification intégré en deux étapes : une méthanolyse des huiles de friture usagées neutralisées par catalyse basi-

que, suivie d'une transestérification en présence d'un polyol, le triméthylolpropane.

L'ensemble des données quantitatives a permis de mieux appréhender la viabilité de ce procédé et de réaliser une première estimation économique.

Les différents essais mis en œuvre ont permis de cibler différentes applications en regard des performances et de mettre en évidence une corrélation entre les caractéristiques des matières premières, les propriétés physicochimiques des bases lubrifiantes synthétisées et leur performance. En effet, les huiles de friture usagées Mixoil et EII présentent des caractéristiques chimiques différentes en termes de composition en acides gras et de teneur en polymères de triglycérides. L'étude réalisée sur les produits d'altération issus du procédé de friture profonde (polymères de triglycérides) a mis en évidence une influence significative de ces composés sur la vitesse de réaction, conduisant à une diminution de celle-ci. Aussi, ces faits expérimentaux ont conduit à des différences au niveau des propriétés des bases lubrifiantes synthétisées et de leur performance.

Ainsi, seule l'huile de friture usagée mixte fluide Mixoil a permis l'obtention de bases lubrifiantes à l'échelle pilote qui présentent les caractéristiques physicochimiques requises pour une application en tant qu'agents de démoulage, huiles pour boîtiers à vitesse industriels et huiles de coupe. Une valorisation de ces bases en tant que huile hydraulique dans des halls industriels est également envisageable.

## Les agents de démoulage

Les agents de démoulage représentent 25 % du marché des lubrifiants perdus. Ces lubrifiants, formulés en émulsion, sont utilisés à de hautes températures (250-350 °C) pour le démoulage de matériaux très divers et nécessitent par conséquent des propriétés thermo-oxydantes importantes.

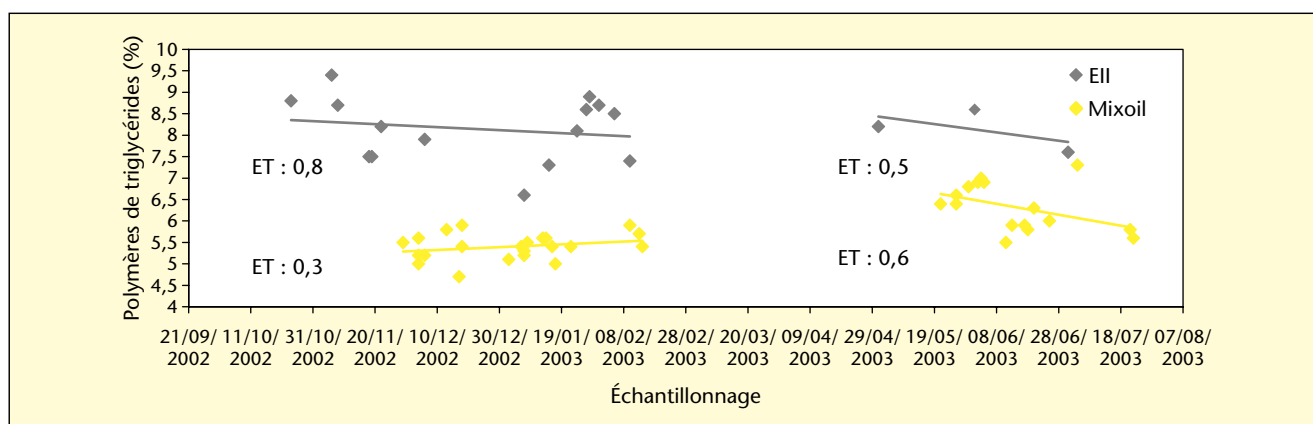


Figure 1. Variation de la teneur en polymères de triglycérides.

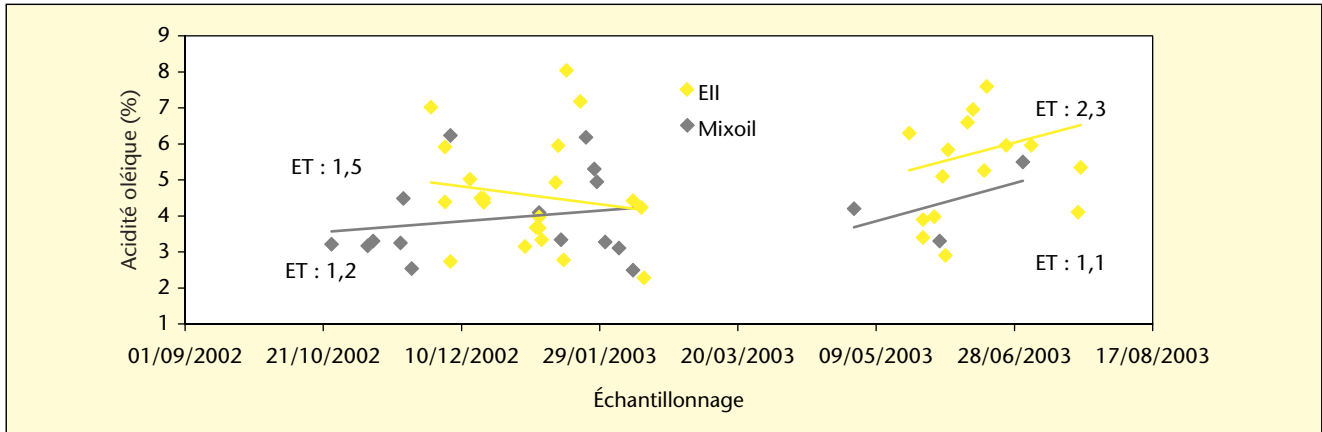


Figure 2. Variation de l'acidité oléique.

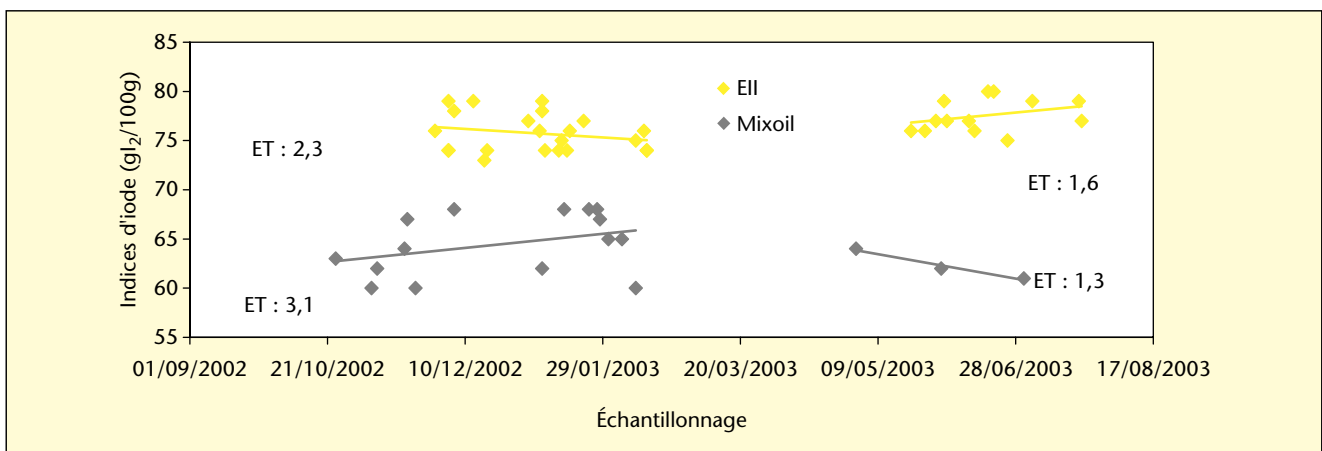


Figure 3. Variation de l'indice d'iode.

Un comportement similaire de la base testée avec les spécifications d'une huile de base commerciale, un trioléate de triméthylolpropane a été observé (tableau 2) :

- l'analyse thermogravimétrique a été réalisée afin d'apprécier la stabilité thermo-oxydante des bases lubrifiantes. L'échantillon testé et la référence se superposent quasiment (figure 4), et présentent une température de décomposition proche de 400 °C et une stabilité à l'oxydation similaire ;

- l'analyse infrarouge (figure 5) a également montré une bonne superposition de la base testée avec l'échantillon commercial, tant au niveau de la position des bandes qu'au niveau des intensités relatives de celles-ci ;

- la viscosité cinématique à 40 °C, propriété physique caractéristique d'un lubrifiant, est relativement éloignée de la référence (< 70 mm<sup>2</sup>/s). Toutefois, ce paramètre n'est pas un critère essentiel pour la sélection des bases lubrifiantes pour ce type d'application. Aussi, ce résultat est-il acceptable selon le partenaire industriel ;

- enfin, l'acidité obtenue est nettement inférieure aux spécifications : 0,18 % contre 3,5 %

pour la référence, du fait du procédé de transestérification.

La base lubrifiante testée a été formulée en émulsion directe de type huile dans eau afin de tester sa stabilité durant deux et six mois. Le lubrifiant testé s'est montré particulièrement stable comparativement à la référence qui présente une instabilité au bout de six mois.

Les performances de cette base lubrifiante ainsi qu'une première estimation économique du procédé ont fortement incité le partenaire

industriel à poursuivre le projet vers un développement industriel.

### Les huiles pour boîtiers à vitesse industriels

La base biolubrifiante a été formulée et testée en tant qu'huile pour boîtiers à vitesse industriels, application qui nécessite de bonnes propriétés anti-usure et extrême pression (tableau 3).

Tableau 2. Comparaison des performances de la base lubrifiante testée avec les spécifications de la référence commerciale pour une application en tant qu'agents de démoulage.

Tests de performance	Unités	Trioléate de Triméthylolpropane	Base lubrifiante testée
Analyse thermo-gravimétrique	/	Courbe	Concordant
Infrarouge	/	Spectre	Bonne superposition des spectres
Viscosité cinématique à 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	70 à 95	46
Acidité oléique	%	< 3,5	0,18
Stabilité des émulsions	2 mois	/	Stable
	6 mois	/	Instable

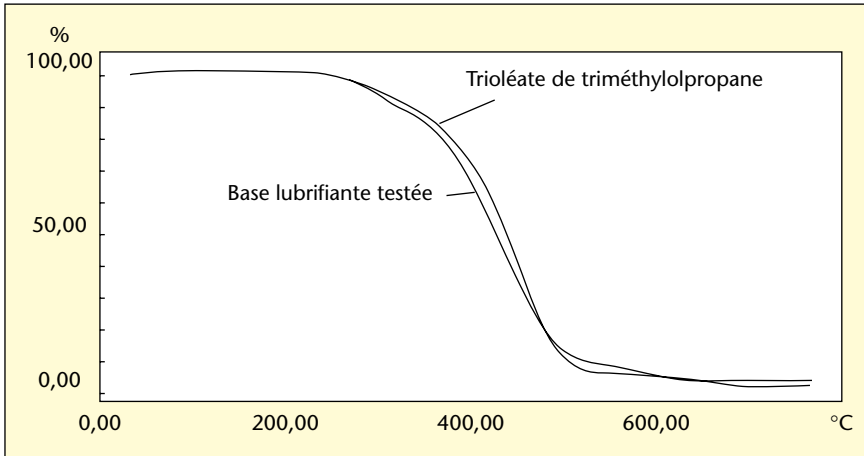


Figure 4. Comparaison des courbes thermogravimétriques de la base lubrifiante testée avec la référence.

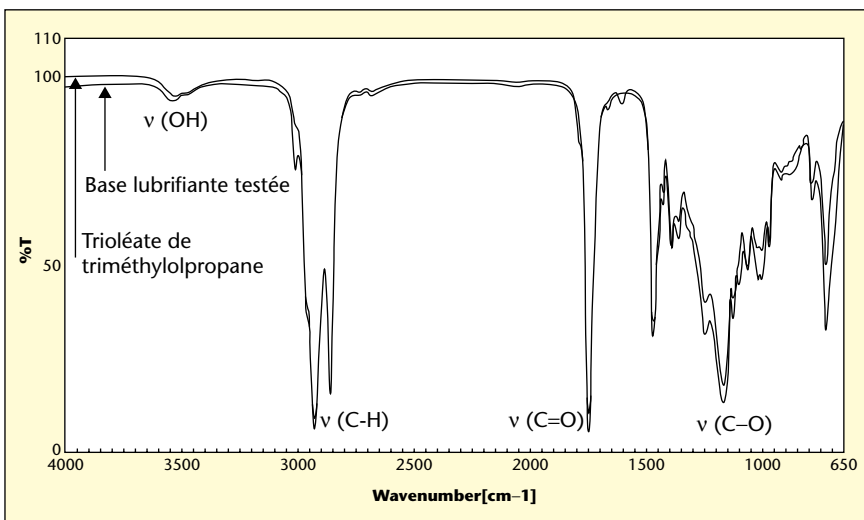


Figure 5. Comparaison du spectre infrarouge de la base lubrifiante testée avec la référence.

Le lubrifiant testé répond de façon générale aux spécifications :

- le test des quatre billes a été réalisé afin d'évaluer les propriétés anti-usure de l'échantillon. Cette méthode normalisée est conduite de la façon suivante : une bille d'acier en mouvement fait pression sur trois billes fixes recouvertes par le lubrifiant testé. La pression est augmentée jusqu'à ce que les billes bloquent. L'usure de l'acier est alors mesurée. Ce test a indiqué un résultat inférieur aux spécifications

maximales définies (0,5 mm) qui traduit les propriétés naturelles anti-usure des esters, souvent utilisés en tant qu'additifs ;

- le test VKA normalisé, variante du test des quatre billes, a révélé un comportement supérieur aux spécifications. Une charge de 2 200 à 2 400 N a permis de souder les billes en frottement ;
- le test Brugger normalisé permet de déterminer les propriétés extrême pression d'un lubrifiant. Un résultat conforme aux spécifications

Tableau 3. Comparaison des performances anti-usure et extrême pression du lubrifiant testé avec les spécifications.

Caractéristiques	Unités	Spécifications	Lubrifiant testé
Test des quatre billes (ASTM D-4172)	mm	< 0,5	0,30
Test VKA (DIN 51350 T2)	N	2 000	2 200 à 2 400
Test Brugger (DIN 51347)	N/mm <sup>2</sup>	50,0	49,9

tions (49,9 N/mm<sup>2</sup> contre 50 N/mm<sup>2</sup>) a été observé.

Ces résultats sont particulièrement encourageants et permettent d'envisager une utilisation de ces bases lubrifiantes en tant qu'huiles pour boîtiers à vitesse industriels classiques utilisées dans des presses par exemple. Il est à noter que ces spécifications correspondent également à une application en tant qu'huile de coupe utilisée dans le travail des métaux. Pour compléter ces analyses, des tests de volatilité seraient nécessaires. Toutefois, les esters de néopentylpolyols présentent généralement des volatilités faibles du fait de leurs poids moléculaires élevés.

## Les huiles hydrauliques

Les huiles hydrauliques sont typiquement des huiles à hauts risques que l'on retrouve dans les domaines forestiers, agricoles et des travaux publics. Elles ont pour fonction de faciliter l'entraînement d'outils et exigent généralement une stabilité thermo-oxydante importante ainsi que de bonnes propriétés à basse et haute températures.

La base biolubrifiante a été formulée et testée en tant qu'huile hydraulique de type HEES (esters synthétiques) dont les spécifications sont définies par la réglementation ISO 15380, puis comparée à un polyolester commercial (tableau 4).

Cette application exige un degré de résistance important à l'oxydation. Aussi, le lubrifiant testé a été soumis à deux analyses, permettant d'apprécier la stabilité à l'oxydation d'un échantillon et spécifiques à cette application pour les biolubrifiants :

- le test RBOT, réalisé à une température de 150 °C sous pression, a conduit à un résultat proche de la référence. La dégradation par oxydation a été observée au bout de 17 minutes ;

- le test Baader, effectué à 95 °C pendant trois jours, permet de mesurer l'augmentation de la viscosité et de l'acidité. Les résultats ont montré un comportement similaire avec la référence exceptée l'acidité. Cependant, ces valeurs sont conformes aux spécifications de la réglementation ISO 15380 qui tolère une augmentation de viscosité de 20 % et une augmentation d'acidité de 2 % ;

- la viscosité cinématique est de grade ISO 46 (49,4 mm<sup>2</sup>/s), proche de la référence ;

- l'indice de viscosité, qui mesure la variation de la viscosité en fonction de la température, est supérieur à la référence (200) et permet de travailler sur une large gamme de températures ;

- toutefois, des différences non négligeables au niveau du point d'écoulement ont été observées (- 6 °C contre - 30 °C pour la réfé-

Tableau 4. Comparaison des performances du lubrifiant testé avec la référence commerciale pour une application en tant que fluide hydraulique.

Caractéristiques	Unités	Polyester commercial	Lubrifiant testé
Test RBOT	min	18	17
Test Baader	%	20	19,9
Augmentation de la viscosité			
Augmentation de l'acidité	mg KOH/g	1,0	2,0
Viscosité cinématique à 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	47	49,4
Indice de viscosité	/	190	200
Point d'écoulement	°C	- 30	- 6

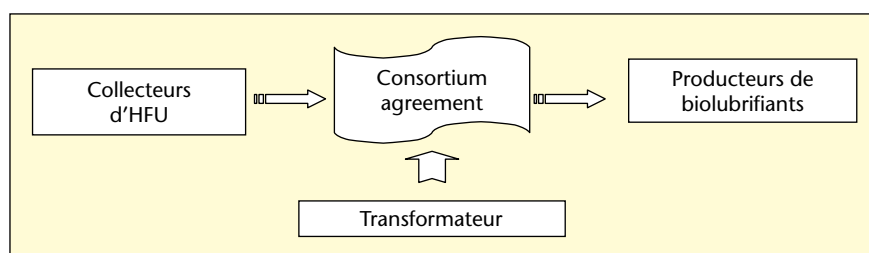


Figure 6. Schéma de fonctionnement du consortium.

rence). Aussi, une valorisation de ces biolubrifiants pour des applications hydrauliques en extérieur (domaine forestier, travaux publics), où des propriétés à basse température sont exigées, n'est pas envisageable actuellement. Ce type de biolubrifiant pourrait être cependant utilisé dans des applications hydrauliques réalisées dans des halls industriels où le point d'écoulement n'est pas le paramètre de sélection.

## Conclusion

Le projet européen Craft Valuil a conduit à nouvelle voie de valorisation des huiles de friture usagées, en tant que lubrifiants biodégradables destinés à des applications pour huiles perdues (agents de démoulage) principalement, mais également des huiles pour boîtiers à vitesse industriels. Les performances des bases lubrifiantes synthétisées à partir de l'huile

de fritures usagées Mixoil ainsi qu'une première estimation économique du procédé ont fortement incité les partenaires à poursuivre le projet vers un développement industriel. Les PME (collecteurs d'huiles de friture usagées, producteurs de biolubrifiants), propriétaires de l'intégralité des résultats, se sont regroupées en consortium afin de valoriser industriellement le procédé (figure 6).

Les PME ont choisi de sous-traiter à un transformateur (estérificateur) déjà identifié la production des bases biolubrifiantes à partir de l'huile de friture usagée Mixoil. En juin 2005, une réunion a eu lieu entre l'estérificateur et l'Iterg pour une première approche quant à son intérêt vis-à-vis du procédé. Il est prévu une nouvelle prise de contact pour convenir des essais à mener à l'échelle industrielle.

## RÉFÉRENCES

1. Oil world 39(46), 26 septembre 2003, p 517.
2. BOTZ O. La situation allemande. Présentation le 05/06/2003, BousSENS.
3. CRAC (Conseil de recherches agro-alimentaires du Canada). In : Biolubrifiants. Rapport sur l'évaluation des possibilités et des défis d'une économie axée sur la biotechnologie pour la recherche agroalimentaire au Canada. 2003 : 13-146.