

NEW PERSPECTIVES OF EUROPEAN OLEOCHEMISTRY LES NOUVELLES PERSPECTIVES DE L'OLÉOCHIMIE EUROPÉENNE

Introduction

Of the many known and possible scenarios, this *OCL* dossier focuses on two trends likely to propel European oil chemistry into a strategic position in the short and long term (2020–2030), in the era of the bioeconomy.

In the first of these scenarios, protein-rich oleaginous plants (oil-protein plants) become increasingly important biological resources, as raw materials for the bioeconomy. They constitute useful building blocks for oil chemistry, providing dietary plant oils, specialty and commodity plant oils and/or multi-use plant oils. Thanks to their renewability, these oils will be a reliable alternative to fossil fuels in the long term. They can be used to generate new molecular chains with added value from production to use, through chemical or biochemical transformation cascades. Their diverse fatty-acid composition facilitates the modification of these building blocks for oil chemistry. For example, there are now mid-oleic, high-oleic, very high-oleic, and, even, high-stearic acid sunflower varieties. Our dossier reports the results of studies on two varieties of sunflower, one with a very high oleic acid content and the other with a very high linoleic acid content, in a low-input cropping system. The management practices used resulted in the production of a sunflower oil with a very high oleic acid content that was very stable to thermo-oxidation, and of a sunflower oil with a very high linoleic acid content of high nutritional value (Gouzy *et al.*). Camelina is an atypical oil-protein plant, as it has a tremendous diversity of fatty acids. It is naturally rich in omega-3 linolenic acid, and its genome sequence reveals the ability of this plant to synthesize long-chain fatty acids (C20–C22) too. Given the biological properties of this plant species, which is easy to manipulate, this chemical profile should encourage further research into its biological transformation (Faure and Kepfer) and domestication (Righini *et al.*).

This dossier also focuses on another oil-protein plant producing long-chain fatty acids, *Crambe abyssinica*. This plant is a remarkable example of a specialty plant oil, due to the high erucic acid (C22:1) content of its oil. Unlike its phenotypic competitor, high-erucic acid rapeseed, *Crambe* displays a haphazard distribution of erucic acid on the glycerol and triglyceride backbone. It is a robust biological resource, with a very high C22:1 content of almost 58%. Its domestication is considered desirable (Righini *et al.*).

In the second scenario, according to the statistical analysis carried out by Gunstone in 2011, total plant oil consumption increased by 6.2 kg/year per inhabitant (13.7 to 19.9 kg/year) over the decade running from 1999/2000 to 2009/2010. Over this period, food uses increased by 3.4 kg/year per inhabitant, whereas non-dietary non-food uses increased by 2.8 kg/year per inhabitant (source: Gunstone. 2011. *Eur. J. Lipid Technol.* 113, 3–7). It has now been demonstrated that non-dietary non-food uses are increasing considerably relative to dietary food uses. This scenario supports the continuation of studies on sunflower varieties and expectations relating to the transformation of camelina and the domestication of both camelina and *Crambe*. In particular, it promotes studies on the extraction of oils by expression technologies and the direct separation of the oil concomitant to the transformation *in situ* of the solid fraction of the oil-protein biomass, to satisfy new demands for multiproducts (Evon *et al.*) in the recently developed biorefinery branches of the oil chemistry industry (Rous). Thanks to these building blocks for oil chemistry and technological applications, oleochemical biorefinery techniques can now deliver lipid agromolecules with reactive chemical groups for the production and development of chemical intermediates, additives and a technical and functional oil-chemistry basis for the development of new biopolymers. This dossier highlights studies of elegant procedures respecting the rules of green chemistry, for transforming (i) the terminal methyl groups of monounsaturated fatty acids into terminal carboxyl groups through ultrasound-activated metathesis, for the preparation of chemical intermediates, dibasic long-chain fatty acids and alkenes (Elmkaddem *et al.*); (ii) the central ethene median ethylenic groups of the triglycerides of plant oils through the insertion of carbon dioxide for the development of oleochemical aliphatic carbonates, key intermediates in the production of oleochemical polyhydroxyurethanes for the generation of biopolymers without toxic isocyanates (Maisonneuve *et al.*); (iii) the central median ethylenic sites of fatty acids through oxidative cleavage, for the preparation, by catalytic oxidation, of stoichiometric quantities

of pelargonic and azelaic acids, for example. These short-chain fatty acids with odd numbers of carbon atoms in the aliphatic chain are not produced naturally (Godard *et al.*).

In terms of applications, oleic oils have proved highly effective for lubrication purposes, due to their fluidity and stability, two characteristics widely sought in this domain of industry subject to thermal, physical and chemical constraints (Leao *et al.*). The famous expected long-term benefits of biomolecules and of formulations derived from renewable carbon sources are embodied by the “plant-to-plant” concept (Godard *et al.*; Mouloungui *et al.* Lipochimie. In: Colonna P (ed.). Chimie Verte. TEC & DOC Lavoisier, 2006, Chap. 12, pp. 305–356). Thus, at a larger scale, in the field, pelargonic acid derived from oleic oils is an active ingredient in biological control products for weed control, potato vine-killing and desiccation in agriculture (source: product documentation for BELOUKHA, designed and produced by Jade). The plant’s own carbon is used for its protection, to the advantage of the ecosystem. Finally, cardanol is proving to be a very interesting biological resource (Jaillet *et al.*): this molecule can provide oxygenated aromatic groups for the development of aromatic biopolymers without the need for fossil fuels.

Parmi les nombreux scénari possibles et connus, ce dossier d’*OCL* s’intéresse à deux tendances susceptibles de positionner de manière stratégique l’oléochimie européenne dans l’ère de la bioéconomie à court et long terme, c’est-à-dire à l’horizon 2020–2030.

Premier scenario envisagé : les plantes oléoprotéagineuses s’affirment de plus en plus comme des ressources biologiques de la bioéconomie en tant que matières premières. Elles constituent des plateformes oléochimiques en huiles végétales alimentaires, en huiles végétales de spécialité et/ou de commodité et en huiles végétales à multi-usages. Leur caractère renouvelable en fait des alternatives fiables aux ressources fossiles dans la durabilité. Elles sont par conséquent capables d’engendrer des chaînes de valeur ajoutée de la production aux usages *via* les transformations chimiques ou biochimiques en cascades. La diversité de la composition en acides gras des huiles des graines oléoprotéagineuses leur confère un statut évolutif de plateformes oléochimiques. C’est ainsi que dans le cas du tournesol, il existe aujourd’hui des huiles mi-oléique, haut oléique, très haut oléique, voire haut stéarique. Notre dossier met en évidence l’aboutissement des efforts de recherche menés sur deux variétés de tournesol très haut oléique et très haut linoléique dans des conditions de conduite culturale à bas intrants. Ce management cultural soutient la production d’une part d’huile de tournesol très haut oléique de très haute stabilité à la thermo-oxydation et d’autre part d’huile de tournesol très haut linoléique de haute valeur nutritionnelle (Gouzy *et al.*). La caméline représente pour sa part un exemple atypique, car doté d’une grande diversité chimique en acides gras. Naturellement riche en acide linoléique oméga-3, son patrimoine génétique montre la coexistence des acides gras à longues chaînes en C20–C22. Grâce à son caractère biologique d’espèce végétale facilement manipulable, ce profil chimique encourage l’orientation donnée aux travaux de recherche sur sa transformation biologique (Faure et Kepfer) et sa domestication (Righini *et al.*). Ce dossier s’attarde également sur un autre exemple de plantes oléoprotéagineuses fournisseuses d’acides gras à longues chaînes, en l’occurrence le *Crambe abyssinica* : celui-ci offre un remarquable exemple de plante d’huile de spécialité au regard de sa teneur en acide érucique C22 :1. À l’opposé de son concurrent phénotypique qui est le colza érucique, ou la caméline avec une distribution hasardeuse de l’acide érucique sur le squelette du glycérol des triglycérides, le crambe représente une ressource biologique robuste, incontournable en C22 :1 avec une teneur élevée de près de 58 %. Sa domestication est souhaitée (Righini *et al.*).

Second scénario : selon l’analyse statistique réalisée par Gunstone en 2011 entre 1999/2000 et 2009/2010, sur une décennie, la consommation totale des huiles végétales a augmenté de 6,2 kg/an par habitant (de 13,7 à 19,9 kg/an). Dans cet intervalle, la croissance des utilisations alimentaires est estimée à 3,4 kg/an tandis que celle des utilisations non alimentaires est de 2,8 kg/an (Source : Gunstone. 2011. *Eur. J. Lipid Technol.* 113 : 3–7). La démonstration est faite que les utilisations non alimentaires augmentent considérablement par rapport aux utilisations alimentaires. Ce scénario soutient l’aboutissement des orientations de recherche sur les études sur les variétés de tournesol, les attendus sur la transformation de la caméline et sur la domestication de la caméline et du crambe. Il stimule notamment les recherches sur l’étude de l’extraction des huiles selon des technologies d’expression et de séparation d’huile directe en concomitance avec la transformation *in situ* de la fraction solide de la biomasse oléoprotéagineuse pour répondre aux attentes nouvelles en multiproduits (Evon *et al.*) des récentes filières de la bioraffinerie de l’oléochimie industrielle (Rous). Grâce à ces plateformes oléochimiques et à ces briques technologiques, la bioraffinerie oléochimique est en mesure de jouer son rôle d’agrofourmiture d’agromolécules lipidiques dotées des centres chimiques réactionnels pour la production et le déploiement des intermédiaires chimiques, des additifs et bases oléochimiques technofonctionnels et pour l’élaboration des nouveaux biopolymères. Le dossier met en exergue les études de procédés élégants respectant les règles de la chimie verte de transformation (i) des sites méthyl terminal d’acides gras monoinsaturés en groupes carboxyliques terminaux par la méthathèse activée par les ultrasons pour préparer des intermédiaires chimiques, les acides gras dibasiques à longue chaîne et les oléfines (Elmkaddem *et al.*); (ii) des sites éthyléniques médians des triglycérides d’huiles végétales pour insérer le dioxyde de carbone afin d’élaborer les carbonates aliphatiques oléochimiques, intermédiaires clés pour l’obtention des polyhydroxyuréthanes oléochimiques pour des biopolymères, sans isocyanates toxiques (Maisonneuve *et al.*); (iii) des sites éthyléniques médians des acides gras par rupture oxydative pour préparer par oxydation catalytique des quantités stoechiométriques par exemple de l’acide pélargonique et de l’acide azélaïque, acides gras à chaînes courtes et impaires indisponibles naturellement (Godard *et al.*).

En ce qui concerne les applications, l’efficacité avérée des huiles oléiques en lubrification illustre leur fluidité et leur stabilité, deux caractéristiques recherchées dans ce domaine industriel à contraintes thermique, physique et chimique (Leao *et al.*). Le bénéfice durable notoire attendu des biomolécules et des formulations issues du carbone renouvelable est démontré par le concept « de la plante vers la plante » (Godard *et al.*; Mouloungui *et al.* Lipochimie. In : Colonna P (ed.). Chimie Verte. TEC & DOC Lavoisier, 2006, Chap. 12, pp. 305–356). Ainsi, à plus grande échelle, à savoir en plein champ, l’acide pélargonique issu des huiles

oléiques est la matière active des formulations de biocontrôle pour la maîtrise des adventices, le défanage et la dessiccation en agriculture (source : Fiche BELOUKHA produit et conçu par Jade). Le bien-être de la plante est garanti par son propre carbone pour le bien-être de notre écosystème. Enfin, l'espèce cardanol s'avère être une ressource biologique très intéressante (Jaillet *et al.*) : elle offre l'opportunité de disposer de composés aromatiques oxygénés pour développer des biopolymères à base aromatique sans recourir aux ressources fossiles.

Zéphirin Mouloungui