

## TABLE DES MATIERES

|  |      |
|--|------|
| DEDICACES .....  | i    |
| REMERCIEMENTS .....  | iii  |
| LISTE DES SCHEMAS.....   | vi   |
| LISTE DES TABLEAUX.....  | vi   |
| LISTE DES FIGURES.....   | vii  |
| LISTE DES ABREVIATIONS .....   | viii |
| RESUME DU MEMOIRE .....  | ix   |
| SUMMARY .....  | ix   |
| INTRODUCTION.....  | 1    |
| CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA GLYCERINE .....  | 3    |
| I.1- Historique de la glycérine.....   | 3    |
| I.2- Caractéristiques physico-chimiques de la glycérine.....   | 3    |
| I.3 Quelques Modes d'obtention du glycérol .....   | 4    |
| I.3.1 Obtention industrielle de la glycérine lors de la synthèse du biodiesel .....  | 4    |
| I.3.2 Obtention de la glycérine lors de la fabrication du savon.....   | 5    |
| CHAPITRE II: QUELQUES METHODES DE NEUTRALISATION DE LA GLYCERINE   | 7    |
| II.1 Transformation du glycérol en éther de glycérine .....  | 8    |
| II.1.1 Ethérisation de la glycérine en éther éthylique .....   | 8    |
| Schéma 3: schéma de synthèse d'éther éthylique de glycérol à partir de glycérol .....                                      | 8    |
| II.1.2 Ethérisation de la glycérine en éther de glycérol et d'alkyle .....   | 8    |
| II.1.3 Ethérisation de la glycérine par les esters inorganiques en éther méthylique.....                                   | 9    |
| II.2 Neutralisation de la glycérine par estérification .....   | 10   |
| II.2.1 Estérification de la glycérine par l'acide acétique.....  | 10   |
| II.2.2.Estérification de la glycérine en acrylate de glycérol par catalyse enzymatique. ....                               | 11   |
| II.3 Méthode de neutralisation de la glycérine par polymérisation .....  | 13   |
| II.3.1 Polymérisation de la glycérine en milieu basique par le mécanisme SN2 .....   | 13   |
| II.3.2 Polymérisation de la glycérine en milieu acide par le mécanisme SN1 .....   | 13   |
| II.4- Autres réactions de neutralisation de la glycérine.....  | 15   |
| II.4.1- Neutralisation de la glycérine par oxydation enzymatique .....   | 15   |
| II.4.2 Neutralisation de la glycérine par déshydratation (formation de l'acroléine, acide acétique et hydroxyacétone)..... | 17   |
| II.4.3 neutralisation de la glycérine en divinylglycol.....  | 19   |

|  |    |
|--|----|
| II.4.4 Neutralisation de la glycérine en gaz (H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , CO) ..... | 19 |
| II-4-5- Neutralisation de la glycérine par hydrogénolyse .....   | 21 |
| CHAPITRE III : UTILISATION DE QUELQUES PRODUITS ISSUS DE LA GLYCERINE .....                                  | 23 |
| III.1 Quelques produits issus de la revalorisation de la glycérine.....                                      | 23 |
| III.2 utilisation des éthers de glycérol .....   | 25 |
| III.2.1 Les esters en tant qu'émollients .....   | 25 |
| III.2.2 Les esters et leurs utilisations dans le maquillage.....   | 26 |
| III.3 Application de certains produits issus de la déshydratation de la glycérine .....                      | 26 |
| III.3.1 Acroléine .....  | 26 |
| III.3.2 Divinylglycol.....   | 26 |
| III.4 Application de certains produits issus de l'hydrogénolyse de la glycérine.....                         | 27 |
| III.4.1 Ethylène glycol.....   | 27 |
| III. 4.2 Propan-2-ol (alcool isopropilique) et l'alcool éthylique dénaturé .....                             | 27 |
| III.4-Utilisation de certains produits issus de la déshydratation de la glycérine .....                      | 28 |
| CONCLUSION.....  | 29 |
| IV - REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....  | 30 |

## **LISTE DES SCHEMAS**

|   |    |
|---|----|
| Schéma 1: transestérification des triglycérides par le méthanol lors de la synthèse du biodiesel  | 5  |
| Schéma 2: réaction caractéristique de l'obtention industrielle de la glycérine lors de la fabrication du savon [6].                           | 5  |
| Schéma 3: schéma de synthèse d'éther éthylique de glycérol à partir de glycérol   | 8  |
| Schéma 4 : schéma de synthèse d'éther de glycérol et d'alkyle   | 9  |
| Schéma 5: synthèse d'éther de glycérol avec le diméthyl sulfate   | 9  |
| Schéma 6: Schéma de la réaction d'estérification de la glycérine par l'acide acétique [W5]  | 10 |
| Schéma 7 : estérification du glycérol en acrylate de glycérol par catalyse enzymatique [W6]   | 11 |
| Schéma 8: estérification du glycérol par les chlorures acrylique et méthacrylique   | 12 |
| Schéma 9: Estérification de l'isopropylidène glycérol par les chlorures acryliques et méthacrylique   | 12 |
| Schéma 10: polymérisation du glycérol en milieu basique par le mécanisme SN2  | 13 |
| Schéma 11: polymérisation du glycérol en milieu acide par le mécanisme SN1  | 14 |
| Schéma 12: éthérification du glycérol en polyglycérol linéaire  | 14 |
| Schéma 13: Synthèse de l'acroléine à partir du glycérol   | 18 |
| Schéma 14: synthèse du DVG à partir du glycérol [35]  | 19 |
| Schéma 15: Production d'hydrogène à partir du glycérol par A) procédé de valorisation en phase aqueuse et B) procédé de reformage à la vapeur | 20 |
| Schéma 16: Différentes voies de l'hydrogénolyse du glycérol [42].   | 21 |
| Schéma 17: déshydroxylation de glycérol pour synthétiser le propane-1,3diol [43]  | 22 |

## **LISTE DES TABLEAUX**

|  |   |
|--|---|
| Tableau 1: propriétés physico-chimiques du glycérol [5]..... | 4 |
|--|---|

## **LISTE DES FIGURES**

|  |    |
|--|----|
| Figure 1: obtention quantitative de la glycérine lors de la synthèse du biodiesel [W3]. .... | 4  |
| Figure 2 : différentes sources d'obtention de la glycérine [W5].....                         | 6  |
| Figure 3: quelques conversions possibles de la glycérine.....                                | 7  |
| Schéma 4: éthérification du glycérol en diglycérol cycliques et branchés .....               | 15 |
| Figure 5: Les fonctions alcools du glycérol .....  | 15 |
| Figure 6: les produits issus de l'oxydation du glycérol .....                                | 16 |
| Figure 7: Quelques produits dérivés du glycérol et leurs applications .....                  | 23 |
| Figure 8 : utilisation des éthers de glycérol.....   | 25 |

## **LISTE DES ABREVIATIONS**

CD / DVD: bandes magnétiques, carte de circuit imprimé

CH<sub>4</sub>: méthane

CO: monoxyde de carbone

CO<sub>2</sub>: dioxyde de carbone

Cold/Hot: coussinets thermiques pour application de froid et de chaleur

Cx: nombre d'atomes de carbone égal à x

DHA: dihydroxyacétone

DVG :Divinylglycol

EDMA : éthylène glycol diméthacrylate

EG: Ethylène Glycol

H<sub>2</sub> dihydrogène

HA : hydroxyacétone

K : potassium

KOH : hydroxyde de potassium

LCC : Lipase from Candida Cylindracea.

m : massique

mmol/L : millimole par litre

MPa : Mégapascal

Na : sodium

NaCl : Chlorure de sodium

NaOH : hydroxyde de sodium

PPL : Pig Pancreatic Lipase

SN1 substitution nucléophile d'ordre 1

SN2 : substitution nucléophile d'ordre 2

## RESUME DU MEMOIRE

La glycérine (glycérol ou propane-1, 2,3- triol) est un sous-produit de la fabrication du savon et il est parfois difficile de l'isoler. C'est dans cette perspective que nous essayons de trouver des méthodes de neutralisation de la glycérine du savon qui seront exposées dans ce mémoire .Après l'historique de la glycérine, nous nous sommes intéressés aux généralités et aux modes d'obtentions de la glycérine lors de la fabrication du savon et la synthèse du biodiesel .Par la suite, on a présenté quelques réactions de neutralisation de la glycérine à savoir les réactions d'estérisation ,d'étherification, d'oxydation, de déshydratation, de déshydrogénéation et de transformation en CO<sub>2</sub> et en H<sub>2</sub> de la glycérine. A la suite de cette neutralisation, nous avons donné l'utilisation de certains produits obtenus tels que : le dihydrogène, les éthers de glycérol, la dihydroxyacétone, le propan-1,2-diol,la divinylglycol, les esters de glycérol .

### Summary

Glycerin (glycerol or propan-1,2,3-triol) is a byproduct of soap making and it is sometimes not easy to isolate it. It is in this perspective that we try to find methods of neutralization of the glycerin of the soap which will be exposed in this thesis. After the history of glycerin, we are interested in the generalities and the modes of obtaining glycerin. during the manufacture of the soap and the synthesis of biodiesel. Subsequently, we presented some reactions of neutralization of glycerin namely the reactions of esterification, etherification, oxidation, dehydration, dehydrogenation and transformation in CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> of glycerin. Following this neutralization, we gave the use of certain products obtained such as: dihydrogen, glycerol ethers, dihydroxyacetone, propane-1,2-diol, divinylglycol, glycerol esters.

Mots clés : glycérine, savon, méthodes de neutralisation

## INTRODUCTION

Le savon, dont une recette de fabrication a été retrouvée sur des tablettes sumériennes (1500 av. J.C), est longtemps resté un produit de luxe [1]. Ce n'est qu'au XIII<sup>ème</sup> siècle que, en France, on commença à le produire industriellement à partir de cendres de hêtres et de suif de chèvre, remplacés deux siècles plus tard par l'huile d'olive. En 1823, le chimiste français Eugène Chevreul (1786-1889) découvrit que le savon résulte d'une réaction chimique entre les alcalis (une base comme la soude) et les triglycérides (les corps gras comme l'huile végétale): c'est la saponification [2]. Les alcalis sont utilisés dans la fabrication du savon et sont obtenus à partir des cendres de plantes. Le terme alcali décrit une substance qui est chimiquement une base qui réagit et neutralise les acides. Les alcalis les plus courants sont l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium. Lors de la saponification, des corps gras (graisses ou huiles) sont hydrolysés en milieu alcalin par une base, généralement de la potasse ou de la soude, à une température comprise entre 80°C et 100°C. L'hydrolyse des graisses produit du glycérol et un mélange de carboxylates (de sodium ou de potassium) qui constituent le savon [3]. De nombreux produits cosmétiques et pharmaceutiques contiennent de la glycérine comme le savon, la mousse à raser, les pattes dentifrices, les bains de bouche, les soins capillaires, les crèmes de soin .... Le savon lui, en contient naturellement, mais cette glycérine est retirée de tous les savons industriels. Seuls les savons réalisés à froid la conservent. Quant aux autres produits, la glycérine est ajoutée à des pourcentages variant selon les besoins. Dans les cosmétiques ou soins, elle est soit d'origine naturelle (*rare*) ou synthétique (*facile à produire*). Il est d'ailleurs difficile d'identifier son origine (*naturelle ou synthétique*) dans les listes d'ingrédients puisque sa dénomination est la même: Glycérine ou Glycérol dans les deux cas [W<sub>1</sub>]. Le glycérol, plus ou moins purifié, est utilisé dans un grand nombre de secteurs industriel. Il est couramment employé dans des applications alimentaires, cosmétiques ou encore pharmaceutiques. Il est exploité notamment pour ses propriétés émollientes et comme agent mouillant. Dans les cosmétiques, le glycérol est souvent utilisé comme agent hydratant, solvant et lubrifiant. La glycérine est ainsi un humectant qui protège l'épiderme, adoucit la peau et la rend plus souple [W<sub>2</sub>]. Cette glycérine ne doit pas dépasser un certain taux dans le savon (10 %) à cause de son pouvoir absorbant en eau pouvant causer un séchage de la peau (effet déshydratant), défavorable surtout pour le linge et ne garantit pas la rigidité des savons c'est pourquoi certains consommateurs préfèrent des savons à faible taux de glycérine. Par ailleurs, la fonctionnalisation des groupements hydroxyles de la glycérine donne des produits de plus

haute valeur ajoutée pouvant être plus facile à séparer avec le savon et utilisables en chimie organique, en pharmacie, en industrie etc.

C'est à partir de ces constats liés à la problématique de la glycérine dans les savons et produits cosmétiques que nous sommes intéressés aux méthodes de neutralisation de la glycérine du savon en vue de satisfaire certains consommateurs et producteurs.

Notre travail de mémoire intitulé méthodes de neutralisation de la glycérine du savon sera divisé en trois chapitres.

Chapitre I: Généralités sur la glycérine

Chapitre II: quelques méthodes de neutralisation de la glycérine

Chapitre III: Utilisation de certains produits issus de la glycérine

# CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA GLYCERINE

## I.1- Historique de la glycérine.

Il y a un peu plus de deux cent ans, en 1779, Carl W. Scheele, un chimiste suédois, découvrait un nouveau liquide sirupeux en chauffant de l'huile d'olive et un oxyde de plomb. Quelques années plus tard, en 1823, Eugène Chevreul publie Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale. Dans cet ouvrage, il explique la réaction de saponification et démontre que les corps gras sont formés d'une combinaison entre le glycérol et des acides gras. En 1867, Alfred Nobel fait de la dynamite à partir du glycérol, une découverte qui a provoqué un tournant important dans le développement d'applications pour le glycérol.

Aujourd'hui, le glycérol, trivialement appelé glycérine, est à l'origine d'une grande variété d'utilisations domestiques et industrielles. Il existe deux types de glycérol.

Le glycérol naturel qui est issu d'huiles végétales comme le soja, des grains de maïs, des graines de colza, des noix de coco et de graisses animales, la glycérine synthétique qui est obtenu à partir du pétrole. Les sources de **glycérol** brut naturel sont diverses. La première est la fabrication u savon. Le glycérol est un sous-produit de la réaction de saponification dont le but premier est de fabriquer du savon à partir de matières grasses animales ou végétales. La seconde est représentée par les produits oléo chimiques [4].

## I.2- Caractéristiques physico-chimiques de la glycérine

Le glycérol (propane-1, 2,3-triol) ou glycérine est un composé organique naturel de formule : CH<sub>2</sub>OH-CHOH-CH<sub>2</sub>OH. Le glycérol est un liquide sans couleur, inodore, non toxique, visqueux et très hygroscopique. Le nom du glycérol est dérivé du grec « glykys » qui signifie « goût sucré ». En 1823, le chimiste français Eugène Chevreul a démontré que le glycérol faisait partie intégrante de la structure des triglycérides. Le glycérol est totalement soluble dans l'eau et les alcools et insoluble dans la plupart des solvants organiques usuels. Le tableau ci-dessous regroupe les propriétés physico-chimiques du glycérol [5]

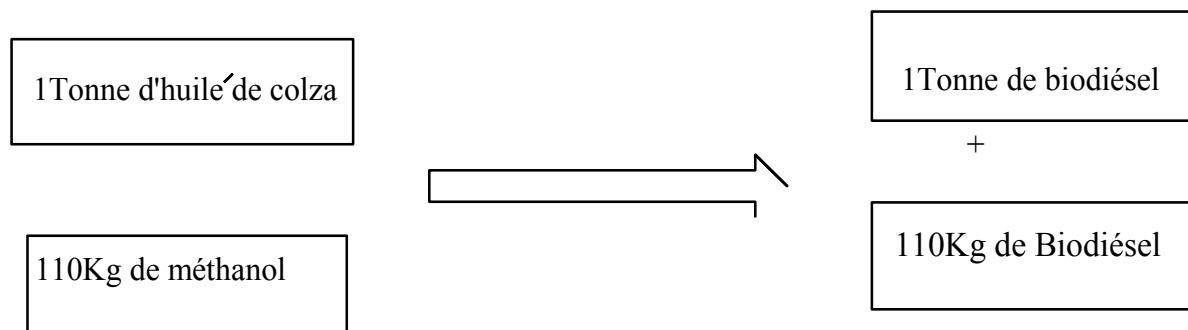
**Tableau 1: propriétés physico-chimiques du glycérol [5]**

|                                |  |
|--------------------------------|--|
| Synonymes                      | Glycérine, Glycérol, Propan-1,2,3-triol, 1,2,3-trihydroxyprop                    |
| Formule structurale            |  |
| Poids moléculaire              | 92 g/mol   |
| Densité                        | 1 ,26g /cm <sup>3</sup>  |
| Viscosité dynamique            | 1,5pa.s (20°C)   |
| Point d'ébullition             | 290°C (1 bar)  |
| Point d'éclair                 | 177°C (1 bar)  |
| Densité de la vapeur / à l'air | 3,17   |
| Température d'auto-allumag     | 393°C (1bar)   |
| Solubilité                     | -Miscible dans l'eau, éthanol, acétone<br>-Immiscible dans l'éther et le benzène |

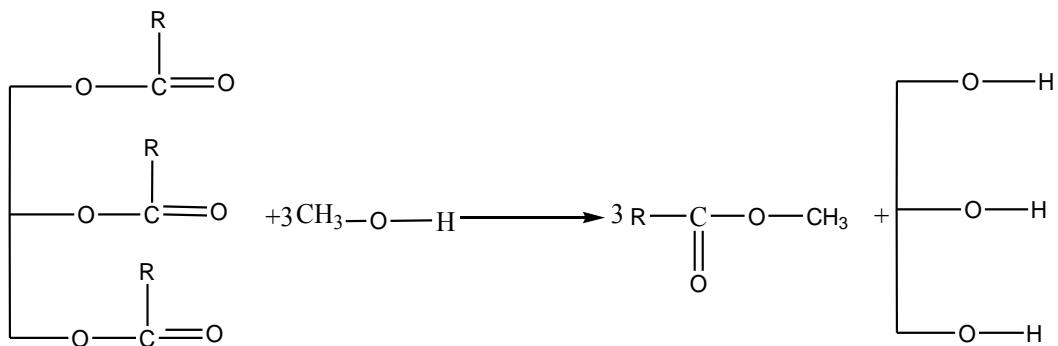
### I.3 Quelques Modes d'obtention du glycérol

Industriellement, le glycérol est un sous-produit de l'industrie du savon [4] et du biodiesel [5] (100 Kg de glycérol sont produits pour 1 tonne de savon ou de biodiesel). Le glycérol produit industriellement, possède généralement une pureté de 75-90%, en effet, l'eau et les sels résiduels (provenant des catalyseurs) sont les principaux contaminants du glycérol [6-8].

#### I.3.1 Obtention industrielle de la glycérine lors de la synthèse du biodiésel

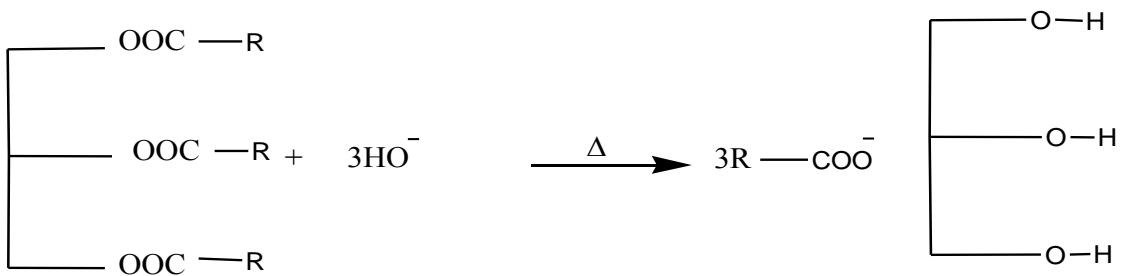


**Figure 1: obtention quantitative de la glycérine lors de la synthèse du biodiésel [W3].**



**Schéma 1:** transestérification des triglycérides par le méthanol lors de la synthèse du biodiésel

### I.3.2 Obtention de la glycérine lors de la fabrication du savon



**Schéma 2:** réaction caractéristique de l'obtention industrielle de la glycérine lors de la fabrication du savon [6].

Cependant, il existe d'autres moyens basés sur des synthèses organiques permettant aussi d'avoir de la glycérine. La figure 2 représente l'ensemble de sources actuelles d'obtention de la glycérine.

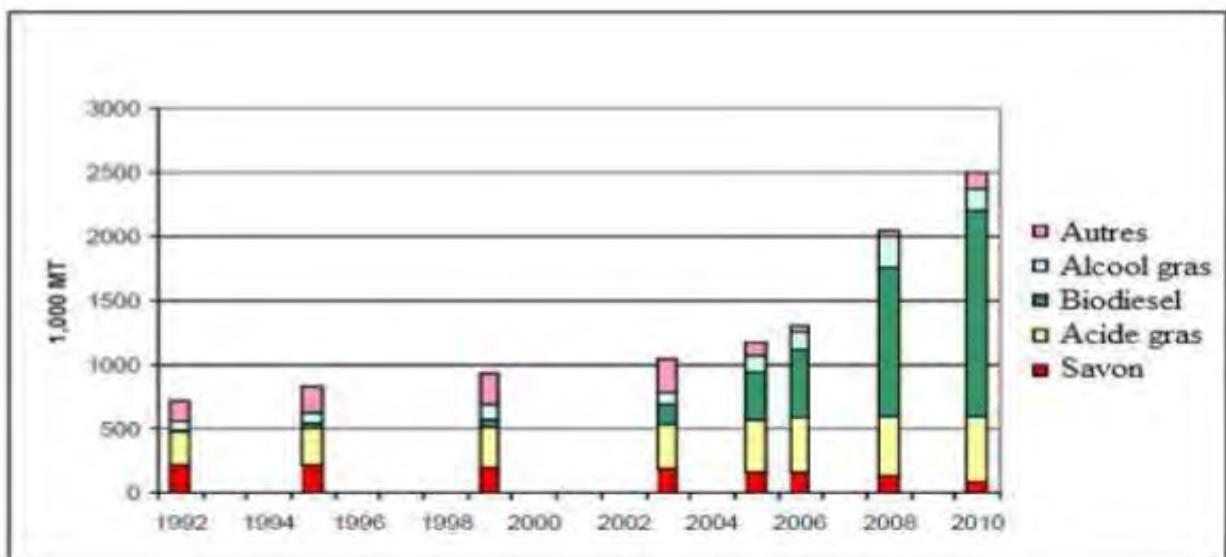


Figure 2 : différentes sources d'obtention de la glycérine [W5]

## CHAPITRE II: QUELQUES METHODES DE NEUTRALISATION DE LA GLYCERINE

L'utilisation du glycérol dans les procédés de chimie fine est aujourd'hui devenue un axe de recherche majeur. Ainsi, par analogie à la chimie du propylène, de nombreux travaux ont récemment vu le jour pour la conversion du glycérol en produits de plus haute valeur ajoutée. Ces derniers orientent notre choix sur la transformation de la glycérine contenu dans le savon en d'autres produits permettant de faciliter sa séparation. La figure 3 représente certaines conversions possibles de la glycérine [7-9]

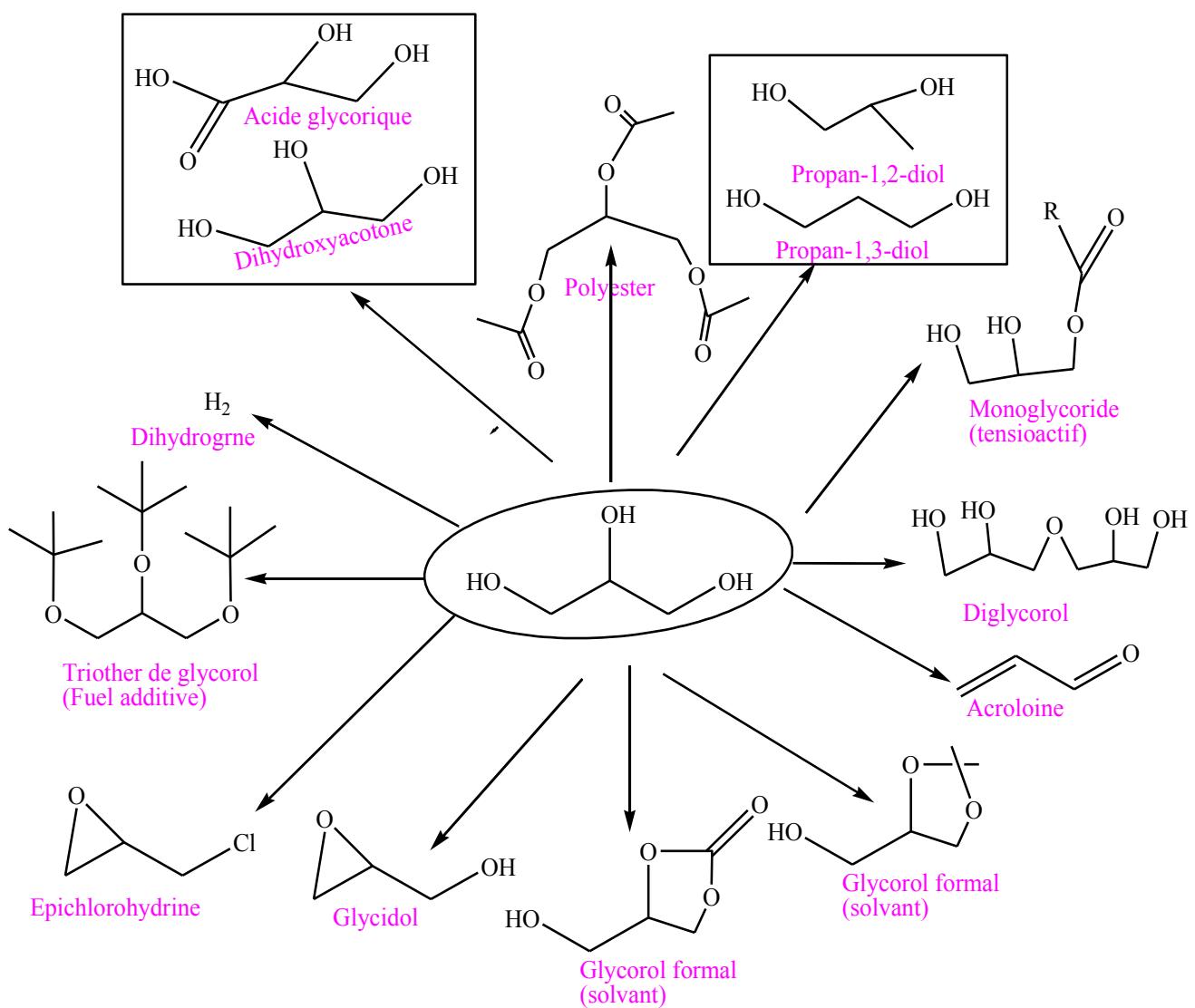


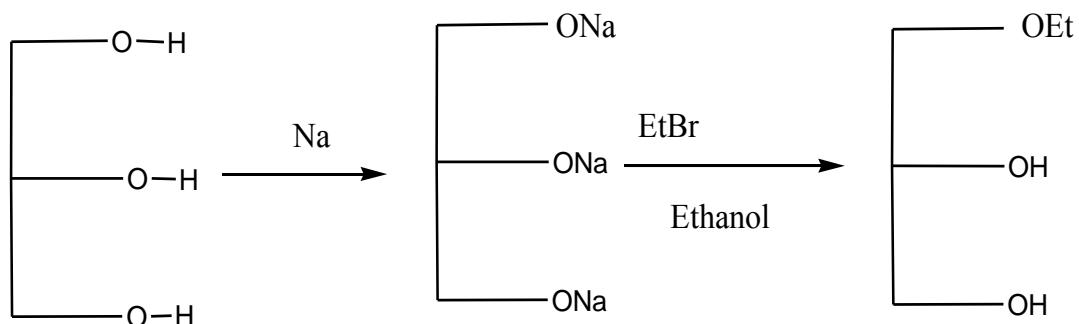
Figure 3: quelques conversions possibles de la glycérine

Parmi ces conversions de la glycérine, certaines seront détaillées dans ce mémoire pour la transformation de la glycérine en produits de plus haute valeur ajoutée pouvant faciliter sa séparation du savon.

## II.1 Transformation du glycérol en éther de glycérine

### II.1.1 Ethérisation de la glycérine en éther éthylique

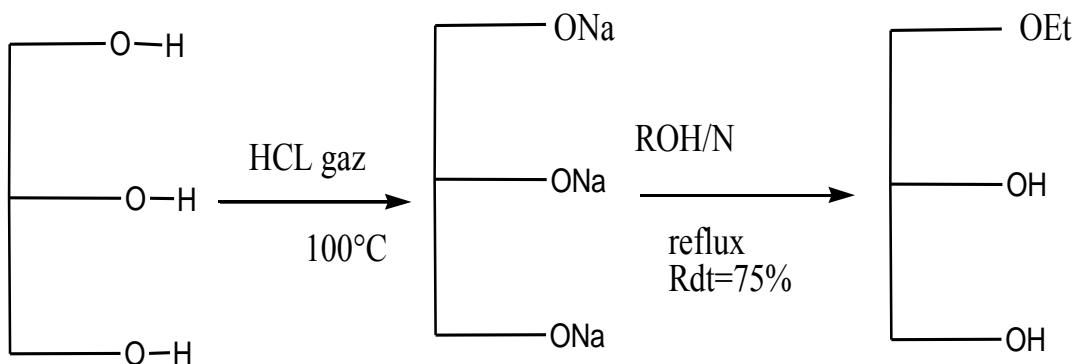
De nombreux auteurs [10- 12] proposent la synthèse d'éthers de glycérol en faisant réagir le mono alcoolate de glycérol avec un halogénure d'alkyle. Ainsi le glycératé métallique est formé par action d'un métal alcalin (Na, K) ou des bases hydroxylées correspondantes (NaOH, KOH) sur le glycérol dans un solvant organique. Le glycératé de sodium ou de potassium réagit ensuite avec un halogénure d'alkyle tel que le bromure d'éthyle en présence d'éthanol pour donner le 3-éthoxypropan-1,2-diol avec 35% de rendement



**Schéma 3:** schéma de synthèse d'éther éthylique de glycérol à partir de glycérol

### II.1.2 Ethérisation de la glycérine en éther de glycérol et d'alkyle

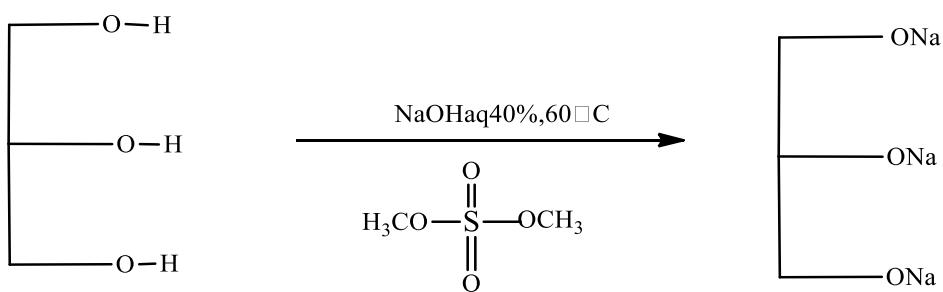
Une autre voie de synthèse des éthers de glycérol à partir de glycérol a été explorée par Shoji et coll [13]. Il s'agit d'une synthèse en deux étapes qui nécessite le passage par la monochlorhydrine de glycérol. Cette dernière réagit ensuite avec un deuxième alcool source de radical alkoxy en milieu basique pour donner l'éther de glycérol correspondant.



**Schéma 4** : schéma de synthèse d'éther de glycérol et d'alkyle

### II.1.3 Ethérification de la glycérine par les esters inorganiques en éther méthylique

Les esters inorganiques peuvent être source de radicaux pour la synthèse d'éthers. A notre connaissance, seule la synthèse des éthers méthyliques de glycérol a été décrite à partir de glycérol et de sulfate de dialkyle [14].



**Schéma 5:** synthèse d'éther de glycérol avec le diméthyl sulfate

Le glycérol est mis à réagir avec un excès de diméthyle sulfate dans un milieu basique aqueux. La réaction n'est pas sélective et conduit au 1, 2, 3-triméthoxypropane.

Le caractère volatile des éthers peut être un atout pour diminuer le taux de glycérine dans un savon .En plus, le caractère basique du milieu peut aussi permettre de faciliter les conditions expérimentales.

## II.2 Neutralisation de la glycérine par estérification

L'estérification est généralement effectuée en présence d'un catalyseur acide tel que l'acide sulfurique, phosphorique, ou des acides sulfoniques. En présence d'un catalyseur homogène, le milieu réactionnel doit être neutralisé en fin de réaction. Ces procédés génèrent beaucoup de déchets, notamment des sels. Ainsi, des techniques de purification complexes et coûteuses sont nécessaires pour isoler les mono glycérides avec des puretés supérieures à 80% [15].

### II.2.1 Estérification de la glycérine par l'acide acétique

Le glycérol peut être estérifié par l'acide acétique pour produire du mono acétate de glycérol (monoacétine) qui est utilisé comme solvant ou additif alimentaire [16]. Le diacétate de glycérol (diacétine) est quant à lui utilisé comme matière première pour la production de polyesters biodégradables [17]. Le triacétate de glycérol (triacétine) est également utilisé comme un additif antidétonant pour l'essence [18]. Le schéma 8 représente la réaction d'estérification du glycérol avec l'acide acétique. Il est important de souligner que le monoacétine et le diacétine peuvent co-exister sous la forme de deux régioisomères en fonction de la position du groupement acétyle.

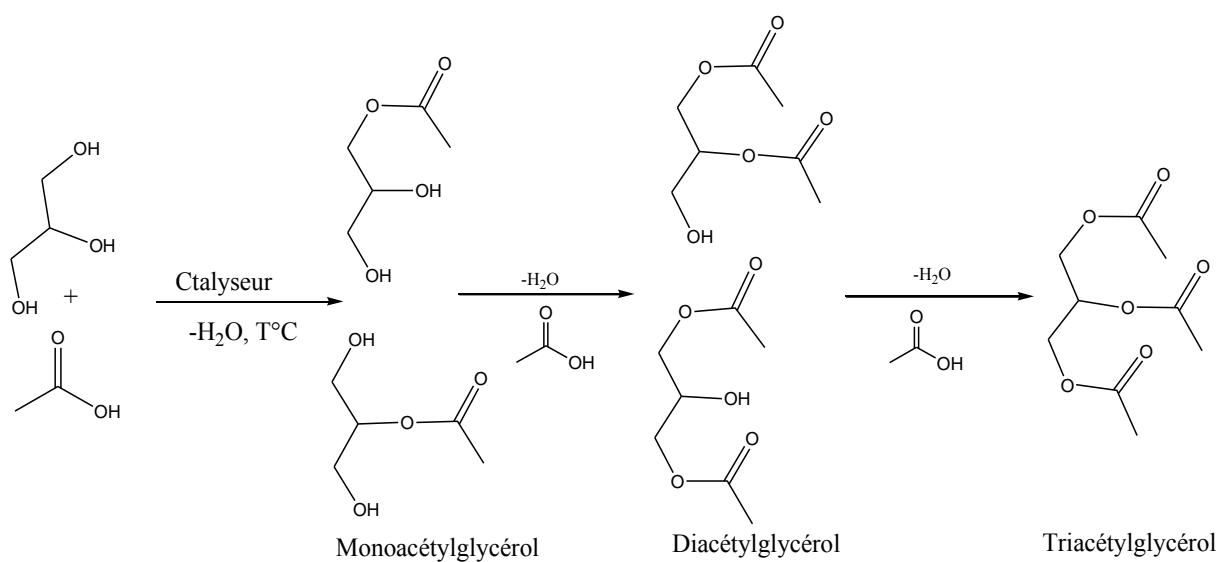


Schéma 6: Schéma de la réaction d'estérification de la glycérine par l'acide acétique [W5]

## II.2.2. Estérification de la glycérine en acrylate de glycérol par catalyse enzymatique.

Quel que soit le procédé, l'emploi de catalyseurs acides ou basiques est souvent nécessaire pour accélérer la réaction. De manière générale, l'estérification directe du glycérol par les acides carboxyliques conduit à des mélanges de mono, di, et triesters de glycérol. A notre connaissance, très peu de réactions conduisent sélectivement aux  $\alpha$ -monoesters [19-21]. La catalyse enzymatique est dans certains cas la seule alternative permettant d'accéder sélectivement à ces composés. Les enzymes utilisées sont généralement des lipases tels que la lipozyme, PPL (Pig Pancreatic Lipase) ou encore la LCC (Lipase from Candida Cylindracea) [22].

Les esters de glycérol sont aussi obtenus par réaction du glycérol avec un donneur d'acyle (diester) en présence de lipase 1,3-régiosélective [23]. La réaction a lieu dans un système dépourvu de solvant organique et contenant une très faible quantité d'eau (<4%). Un mélange de mono (70%) et de diester (10%) est alors obtenu.

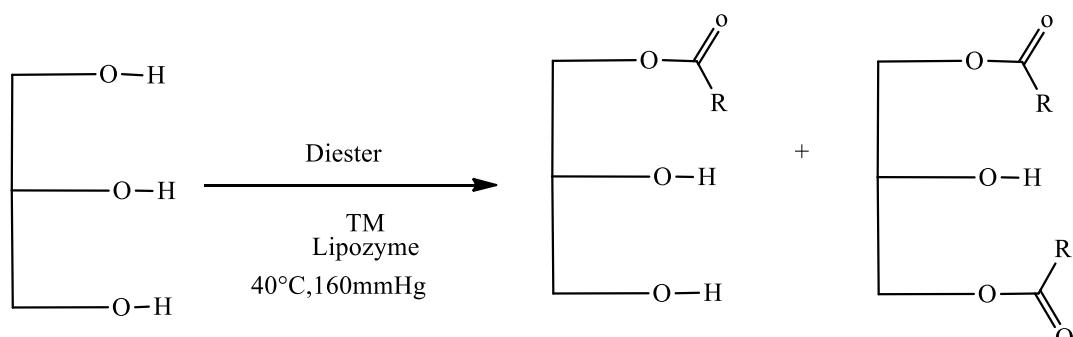
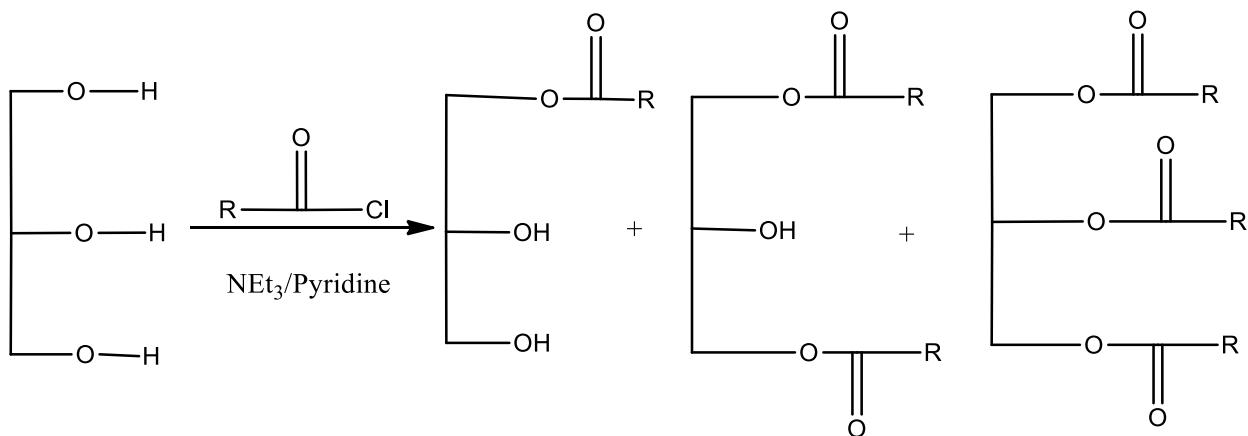


Schéma 7 : estérification du glycérol en acrylate de glycérol par catalyse enzymatique [W6]

## II.2.3. Estérification de la glycérine en acrylate de glycérol

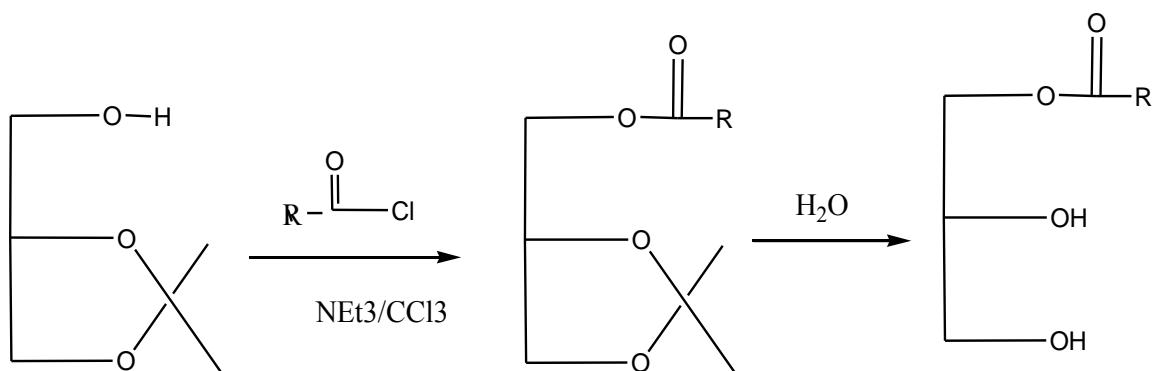
L'estérification directe du glycérol avec les acides acrylique et méthacrylique conduit généralement à un mélange de mono, di et triacrylates (méthacrylates) de glycéryle dont les constituants sont difficiles à séparer. De plus ces composés ont **une forte tendance à la polymérisation**, inconveniant qui peut être évité par incorporation d'un inhibiteur de polymérisation. Pour ce faire des phénols, des dérivés des phénols (hydroquinone, toluhydroquinone, benzoquinone, p-méthoxyphénol) [24], ou encore des composés allyliques (alcool allylique, acétate d'allyle) [25] sont utilisés.

La préparation des acrylate et méthacrylate de glycérol a été réalisée par réaction du glycérol avec respectivement les chlorures acrylique et méthacrylique dans la pyridine [26]. La réaction n'est pas sélective et conduit à un mélange de mono, di et triesters de glycérol [25].



**Schéma 8: estérification du glycérol par les chlorures acrylique et méthacrylique**

Le passage par l'isopropylidène glycérol permet d'obtenir de façon sélective le  $\alpha$ -monoester suite à la protection des hydroxyles en position 1 et 2 du Glycérol. Seul l'hydroxyle en position 3 alors libre va réagir avec le chlorure acrylique. L'hydrolyse de l'acétal en fin de réaction permet d'accéder à l'acrylate de glycérol.



**Schéma 9: Estérification de l'isopropylidène glycérol par les chlorures acryliques et méthacrylique**

La forte tendance de l'acrylate de glycérol à se polymériser peut constituer un atout à leur séparation avec le savon. En effet, en se polymérisant, il sera plus facile de détecter la partie savonneuse et la partie polyacrylique .Pour favoriser cette polymérisation, il est juste nécessaire d'omettre l'inclusion d'inhibiteur de polymérisation

## II.3 Méthode de neutralisation de la glycérine par polymérisation

### II.3.1 Polymérisation de la glycérine en milieu basique par le mécanisme SN2

La conversion sélective du glycérol en polyglycérol (PG) et en esters de polyglycérol (EPG) est une réaction importante conduisant à divers agents tensioactifs biodégradables très largement utilisés en industrie. Par exemple, les méthacrylates de polyglycérol sont utilisés pour le traitement du bois afin d'améliorer sa stabilité [27].

Les polyglycérols peuvent être obtenus par oligomérisation du glycérol. Généralement, la réaction est effectuée en présence de catalyseurs homogènes ou hétérogènes acides ou basiques. La réaction de polymérisation du glycérol en milieu basique est réalisée par un mécanisme de type SN2, la base permettant d'augmenter la nucléophilie de l'atome d'oxygène du glycérol (schéma 10).

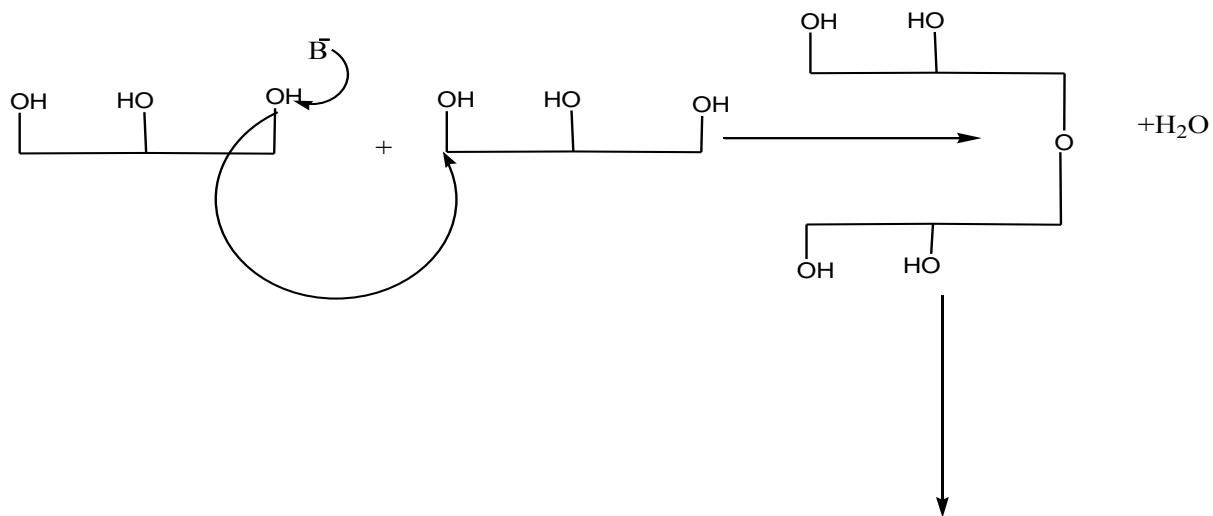
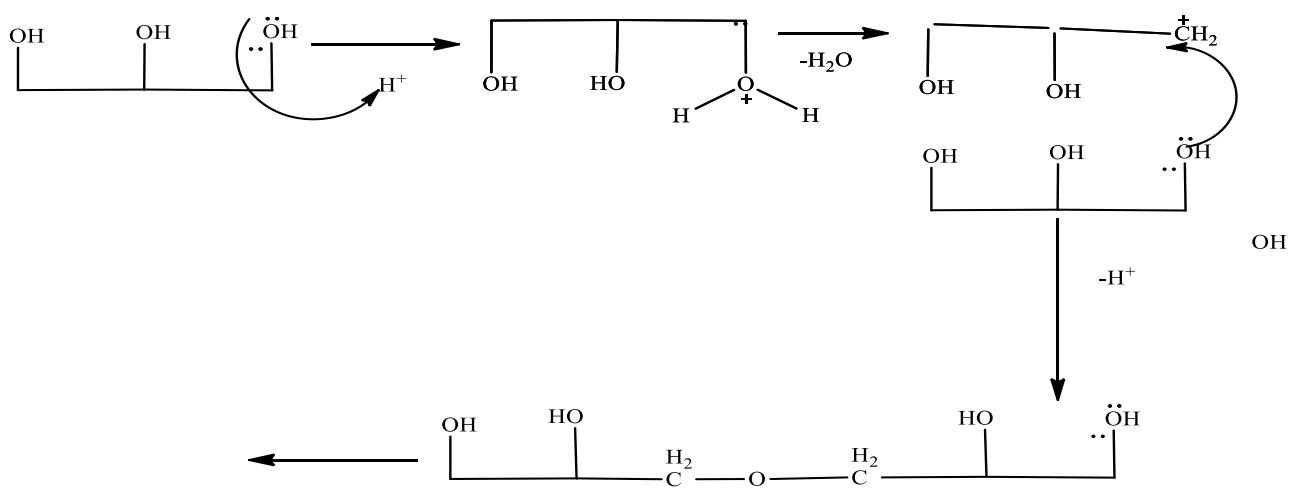


Schéma 10: polymérisation du glycérol en milieu basique par le mécanisme SN2

### II.3.2 Polymérisation de la glycérine en milieu acide par le mécanisme SN1

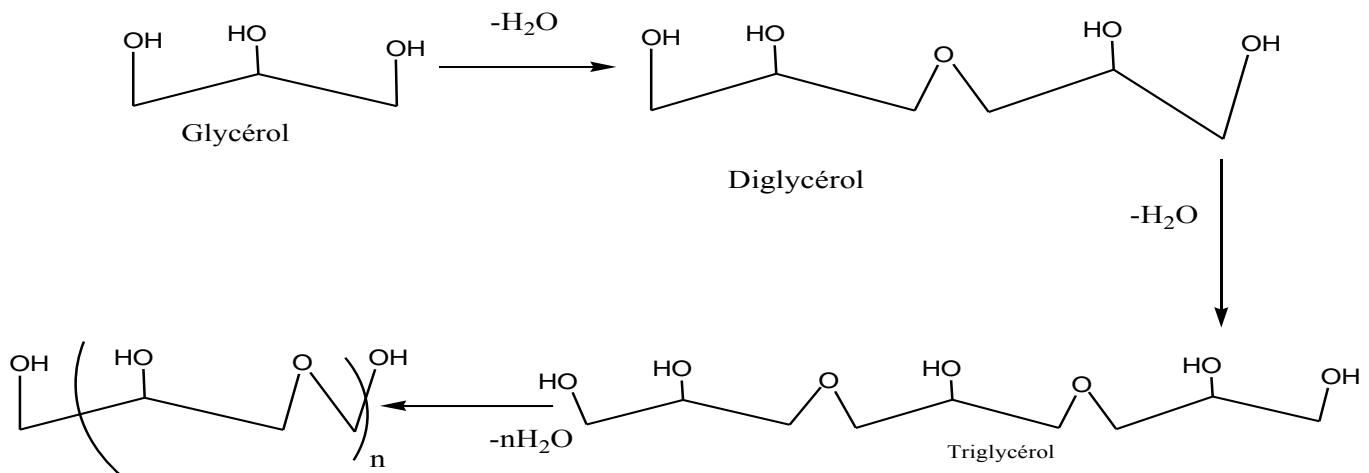
En catalyse acide, la polymérisation du glycérol est réalisée par un mécanisme de type SN1 (schéma 11).



**Schéma 11: polymérisation du glycérol en milieu acide par le mécanisme SN1**

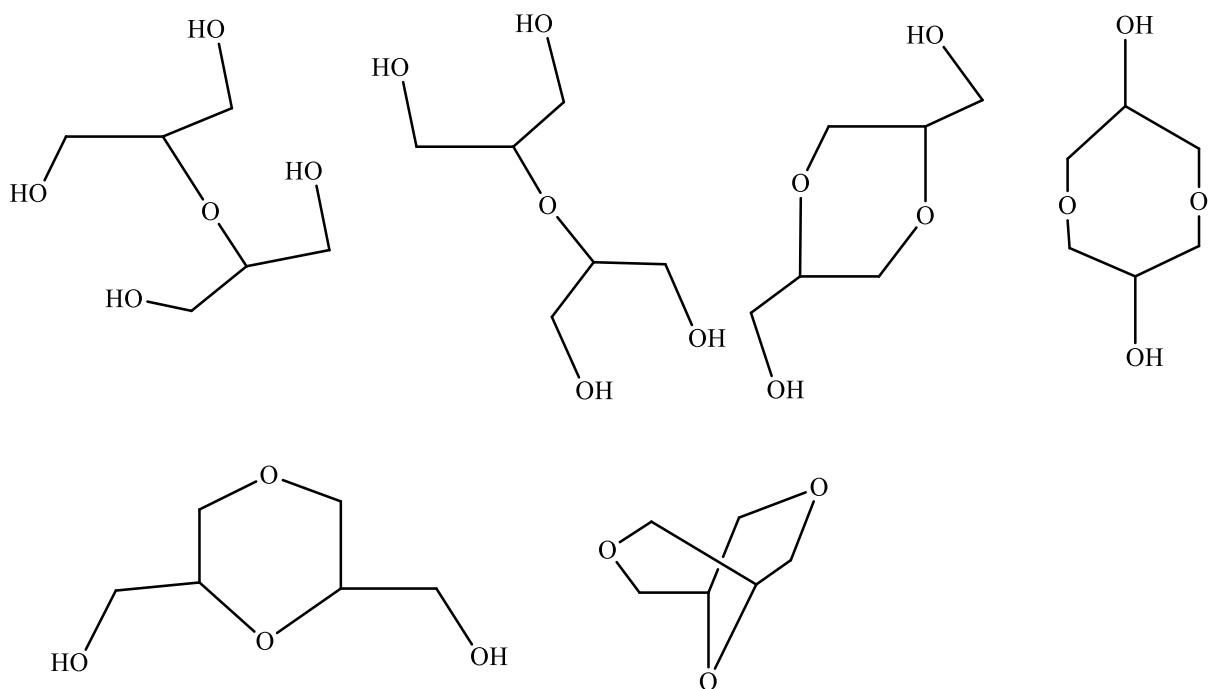
Dans ce cas, le milieu est trop basique ce qui peut causer des contraintes pour la polymérisation de la glycérine par le mécanisme SN1. Donc il est préférable d'utiliser le mécanisme SN2 pour la polymérisation. Et comme nous l'avions dit précédemment, les polymères formés peuvent donner un avantage pour la séparation de la glycérine et le savon.

La polymérisation du glycérol est généralement réalisée en milieu basique à des températures comprises entre 200 et 270 °C (schéma 12). Notons que quel que soit le type de catalyse envisagée, à 200 °C, l'acroléine peut également être formée en tant que sous-produit [28].



**Schéma 12: éthérification du glycérol en polyglycérol linéaire**

La réaction de la polymérisation du glycérol conduit généralement à la formation de di- au décaglycérol. De plus, différents régioisomères (linéaires, branché, cycliques) peuvent se former

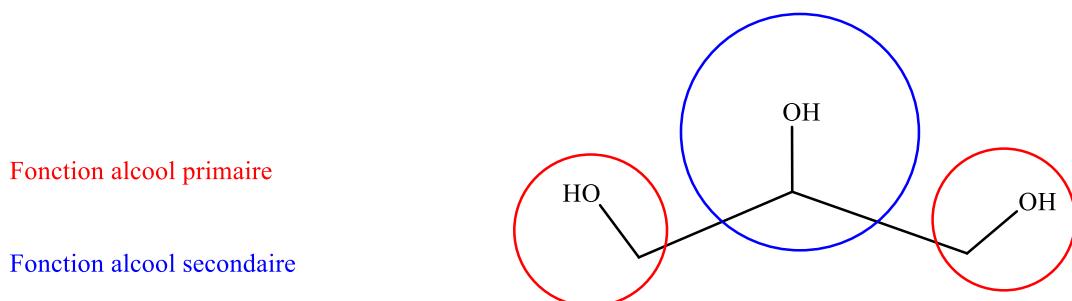


*Schéma 4: éthérification du glycérol en diglycérol cycliques et branchés*

## II.4- Autres réactions de neutralisation de la glycérine

### II.4.1- Neutralisation de la glycérine par oxydation enzymatique [W<sub>7</sub>]

L'oxydation d'une des deux fonctions alcools primaires du glycérol et qui conservent ses trois carbones et deux fonctions hydroxyles donne l'acide glycérique. Le glycérol possède aussi une fonction alcool secondaire, qui occupe l'axe de symétrie de la molécule, engendrant une équiréactivité des fonctions hydroxyles primaires (Figure 5).



**Figure 5: Les fonctions alcools du glycérol**

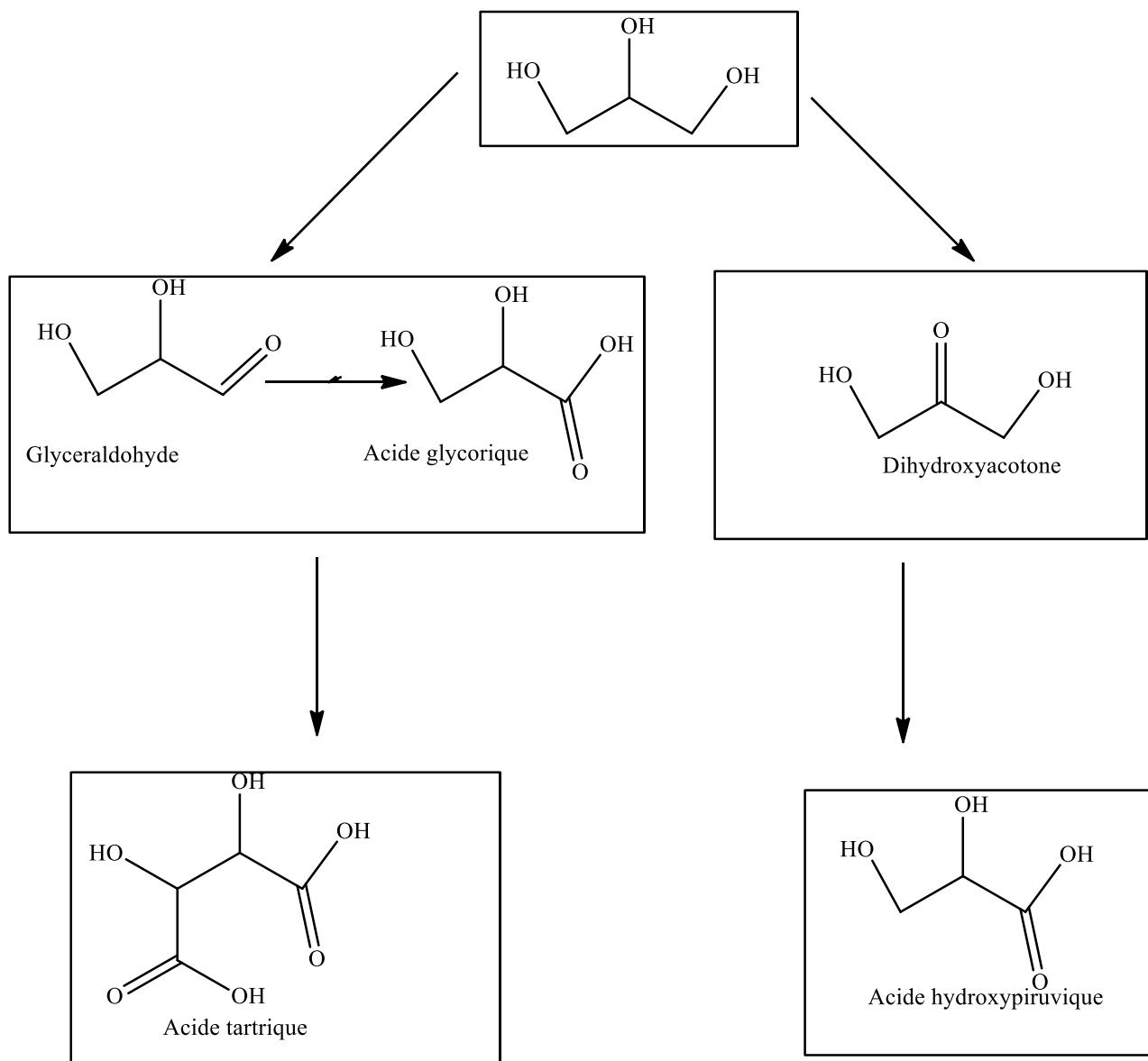
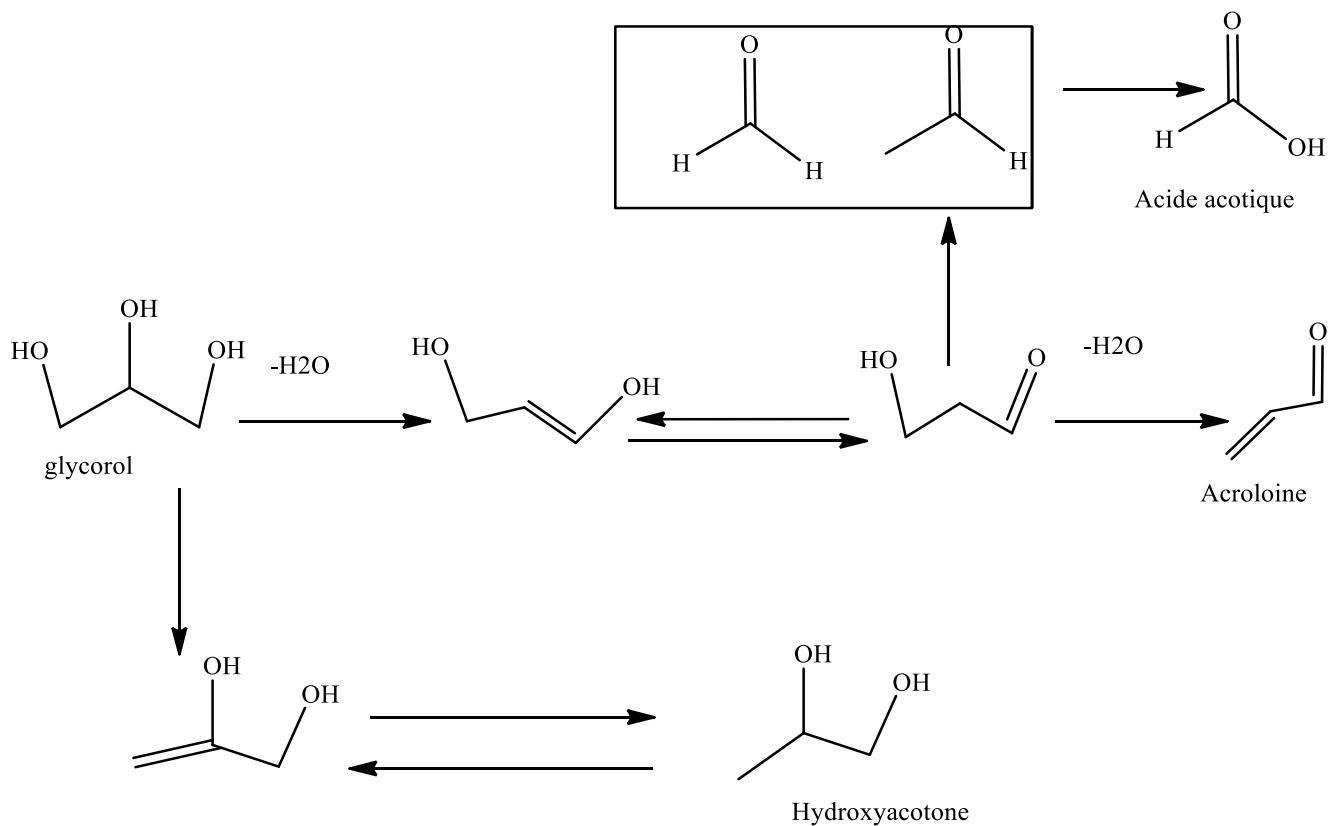


Figure 6: les produits issus de l'oxydation du glycérol

La fonction alcool secondaire du glycérol donne du dihydroxyacétone (noté DHA) (Figure 6). La sélectivité de l'oxydation du substrat est donc un point essentiel pour obtenir l'acide glycérique désiré puisque seules les fonctions alcools primaires doivent réagir.

## **II-4-2 Neutralisation de la glycérine par déshydratation (formation de l'acroléine, acide acétique et hydroxyacétone)**

Conventionnellement, l'acroléine est synthétisée par oxydation du propène avec un catalyseur hétérogène mixte de type oxyde de BiMo [27]. La baisse de ressources pétrolières et la hausse de production du glycérol engendrent une diminution du prix de revient de l'acroléine et rend compétitive sa synthèse par déshydratation du glycérol. Cette voie de synthèse est largement étudiée depuis une décennie et se fait principalement en phase gazeuse catalysée par un acide. Cette méthode a été introduite par Degussa dans les années 1990 [28]; un mélange de glycérol (10 à 40% m) et d'eau est chauffé entre 250-340°C avec un catalyseur solide acide. Une conversion totale du glycérol en acroléine est obtenue mais l'inconvénient de cette méthode est la présence de produits secondaires (hydroxyacétone, acide acétique) (schéma13) [29]. Aujourd'hui, l'utilisation d'hétéropolyacides supportés sur silice permet d'obtenir une sélectivité de 85% d'acroléine avec une très faible production de sous-produits [30]. La déshydratation du glycérol peut aussi être effectuée en phase liquide ou supercritique. Hoyt et Manninen [31] ont publié un brevet sur la synthèse d'acroléine en phase liquide où une conversion de 72% a été obtenue. En condition supercritique, Ramayya et al [32] ont étudié la déshydratation du glycérol à 350°C et 34.5 MPa dans l'eau en présence d'acide sulfurique (5mmol/L) comme catalyseur. Une conversion de 55% du glycérol et une sélectivité de 86% en acroléine ont été observées. Les conditions supercritiques présentent un désavantage important à savoir le besoin élevé en énergie pour atteindre de telles conditions de température et de pression.



*Schéma 13: Synthèse de l'acroléine à partir du glycérol*

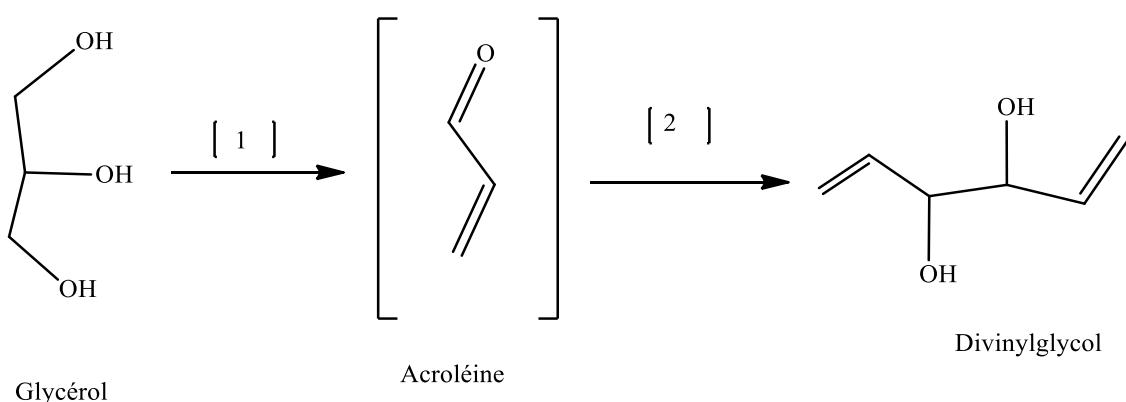
Toutes les études précédentes ont été effectuées avec un glycérol ne présentant pas d'impuretés afin d'éviter les réactions secondaires. Chen et col [33] ont comparé l'utilisation du glycérol pur ou brut dans les mêmes conditions de réaction (catalyse acide homogène dans l'eau) pour synthétiser l'acroléine. Un même rendement est obtenu dans les deux cas, l'utilisation de glycérol brut nécessite juste d'augmenter la quantité de catalyseur acide car ce dernier peut être désactivé par les impuretés basiques.

L'acroléine étant très toxique, elle est souvent transformée en produits de haute valeur ajoutée, tels que l'acide acrylique qui est utilisé pour former le polyacrylate de sodium, polymère super-absorbant fortement utilisé dans les couches pour bébés [34].

Certes dans notre cas, le milieu basique peut être une contrainte pour l'utilisation d'un catalyseur acide mais, son utilisation en excès peut rendre le milieu acide qu'on pourra ensuite retourner à son état basique en faisant un lavage avec un acide fort comme l'acide chlorhydrique

### II.4.3 neutralisation de la glycérine en divinylglycol

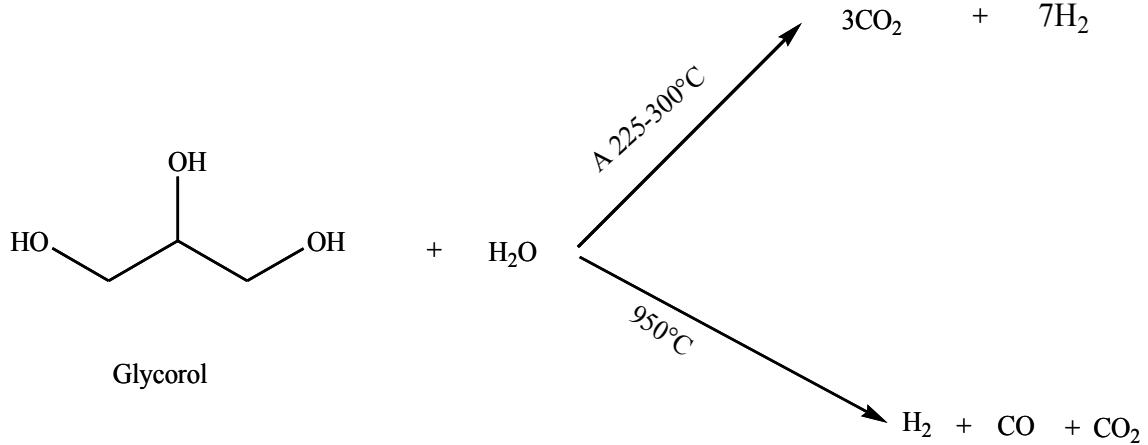
Cette voie de synthèse proposée par Len est une réaction en deux étapes (Figure 20). La première étape consiste en une déshydratation du glycérol, lequel est ajouté goutte à goutte sur un acide immobilisé sur un gel de silice à très haute température, (320°C) pour former l'acroléine. L'acroléine formée est directement distillée et ajoutée dans un mélange de zinc et d'acide acétique solubilisé dans de l'éthanol pour mener au divinylglycol par un couplage pinacolique. Un rendement maximal de 72% en DVG est obtenu et des sous-produits sont observés (alcool allylique et acide acrylique) mais en faible quantité, malgré une purification par chromatographie flash. Le plus important est qu'aucune trace résiduelle d'acroléine n'est détectée.



*Schéma 14: synthèse du DVG à partir du glycérol [35]*

### II.4.4 Neutralisation de la glycérine en gaz (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO)

Depuis plusieurs années, la demande en hydrogène augmente, notamment avec le développement de la pile à hydrogène. Il existe plusieurs procédés pour obtenir de l'hydrogène à partir du glycérol (schéma 15). Le procédé de valorisation en phase aqueuse (schéma 15 A) est le plus utilisé industriellement pour produire de l'hydrogène et du dioxyde de carbone ; la réaction nécessite une température entre 225-300°C, une pression entre 10 et 50 bars et un catalyseur à base de platine. Cette réaction se fait en une étape dans un réacteur et sans production de **monoxyde de carbone** (CO)[36]. Le second procédé utilisé est le reformage par vapeur (Figure 15, B) qui nécessite des températures beaucoup plus élevées allant jusqu'à 950°C et une pression de l'ordre de 20-30 bars ; cette réaction est catalysée par du nickel.



**Schéma 15: Production d'hydrogène à partir du glycérol par A) procédé de valorisation en phase aqueuse et B) procédé de reformage à la vapeur**

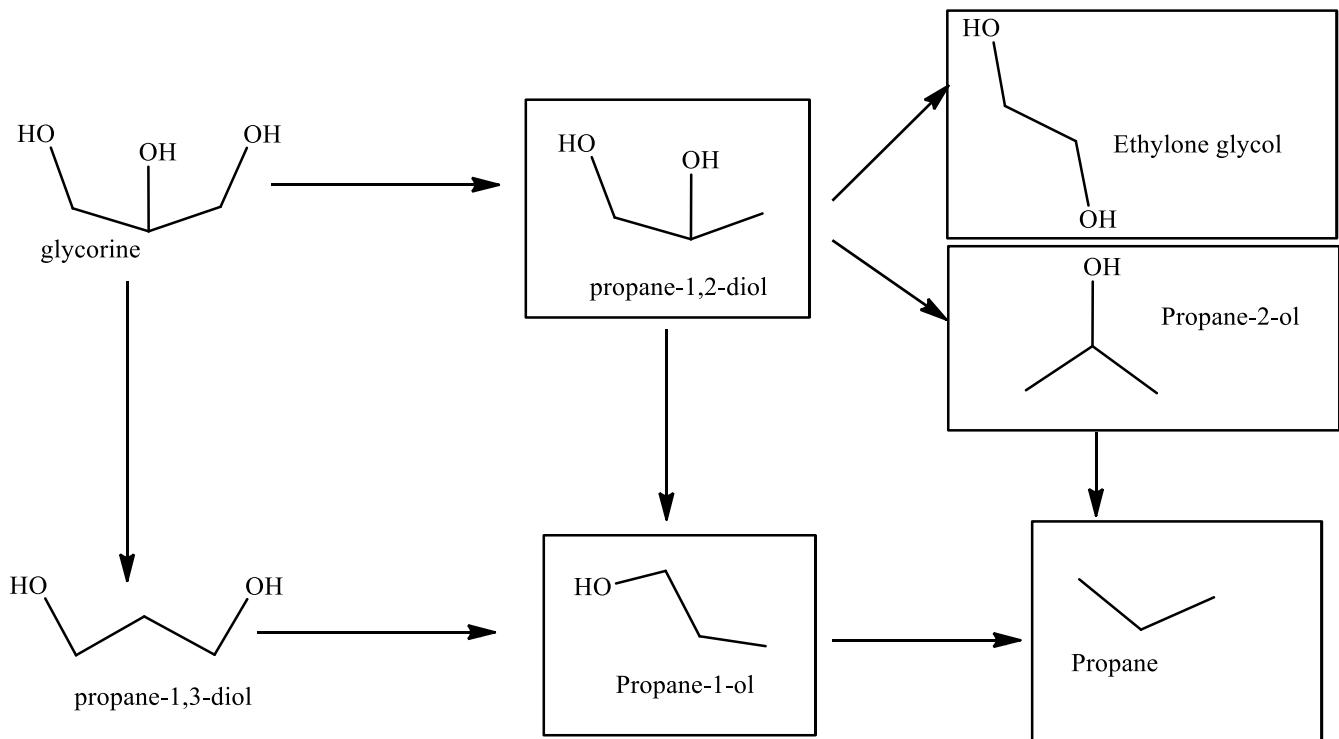
Ces deux procédés ont été testés avec du glycérol pur et brut, afin de déterminer si les impuretés avaient un effet sur la production d'hydrogène. Dupont et col [37] montrent qu'à 600°C et pour le procédé de reformage à la vapeur, une conversion de 100% est obtenue à partir du glycérol brut alors que 97% sont atteints à partir du glycérol pur. En revanche, pour le procédé en phase aqueuse, seulement 42% de conversion sont obtenus après 3h de réaction à 225°C [38]. Ces résultats sont dus aux impuretés, d'une part la présence d'eau et de méthanol améliore la production de dihydrogène(H<sub>2</sub>) pour le procédé B) alors que d'autre part, la présence de sel résiduel (NaCl) désactive le catalyseur au platine utilisé dans la voie A) [39].

Une étude récente [40] montre la possibilité de produire de l'hydrogène à partir de glycérol brut par fermentation microbienne. En utilisant une co-culture de *Enterobacter aerogenes* et *Clostridium butyricum*, Brar et coll. ont pu produire 1,5 mmol/L de dihydrogène à partir de 1% de glycérol brut.

Cette transformation en gaz peut être très utile pour la séparation de la glycérine du savon vue la facilité de séparer un gaz d'un solide. Avec cette méthode, il faut juste éliminer le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, le gaz méthane et créer des conditions permettant de récupérer le dihydrogène dont ses applications ne sont plus à démontrer.

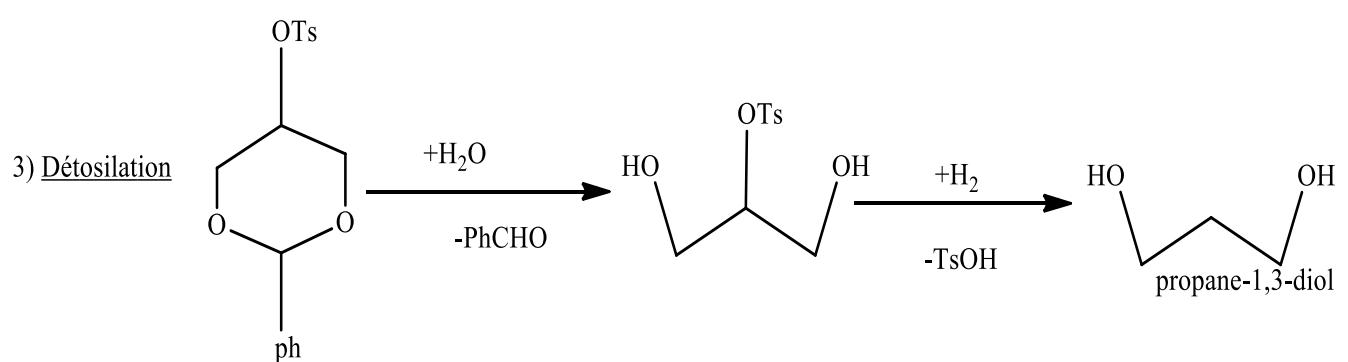
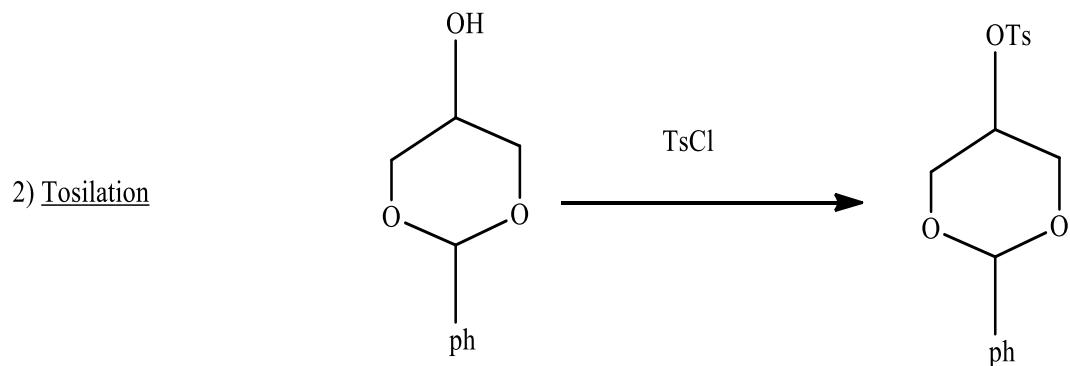
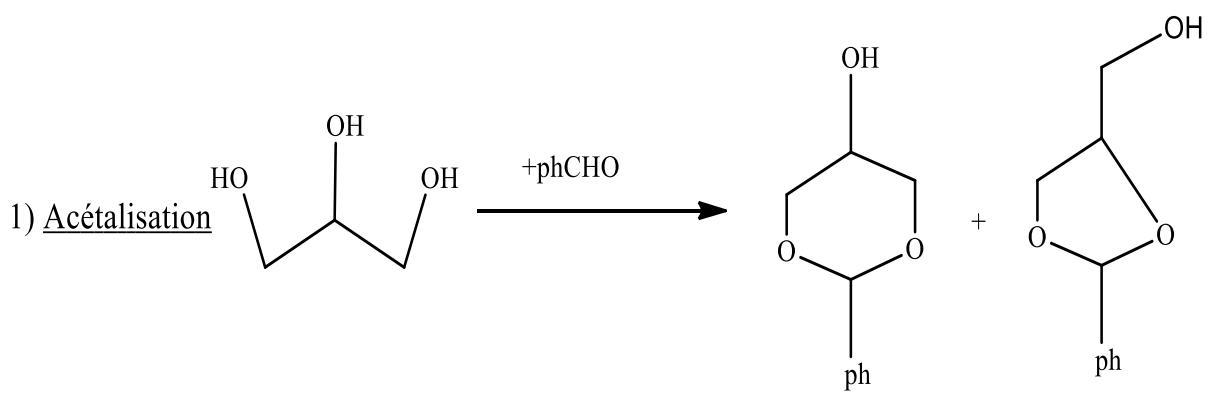
## II-4-5- Neutralisation de la glycérine par hydrogénolyse

L'hydrogénolyse du glycérol se fait avec un catalyseur métallique et de l'hydrogène, conduisant à la formation de propane-1,2-diol, propane-1,3-diol et d'éthylène glycol (EG) (Figure 22). Cette voie de synthèse ne permet pas d'obtenir une bonne sélectivité pour former le 1,3-propanediol. A titre d'exemple, Nakagawa et coll. [41] obtiennent 38% de rendement après 36h de réaction avec un catalyseur au Rhenium en milieu aqueux.



**Schéma 16:** Différentes voies de l'hydrogénolyse du glycérol [42].

L'hydrogénolyse ne permettant pas d'obtenir de bon rendement, une autre voie a été étudiée. La déhydroxylation du glycérol qui permet d'obtenir le propane-1,3-diol en trois étapes : acétalisation, tosylation et détosylation (Schéma 7). Suivant ce procédé, Wang et col [43] ont réussi à synthétiser sélectivement 72% de propane-1,3-diol et ont validé sa faisabilité industrielle dans la mesure où les réactions sont rapides et peuvent être effectuées en flux continu.



**Schéma 17:** déhydroxylation de glycérol pour synthétiser le propane-1,3diol [43]

## CHAPITRE III : UTILISATION DE QUELQUES PRODUITS ISSUS DE LA GLYCERINE

### III.1 Quelques produits issus de la revalorisation de la glycérine

Avant 2007, les prix du glycérol étaient assez bas, mais de 2007 à 2008, une hausse importante a triplé le prix du glycérol raffiné sur l'Europe et les Etats-Unis et le prix du glycérol brut a été multiplié par 10 [44]. Cette hausse s'explique par une augmentation de la consommation depuis 1997 due au bas prix de cette molécule avec une consommation en Europe doublée entre 1997 et 2007 et l'ouverture du marché chinois qui est passé de 120 000 milliers de tonnes en 2006 à 270 000 milliers de tonnes en 2007. Cette hausse de consommation illustre l'importance des produits issus de cette petite molécule.

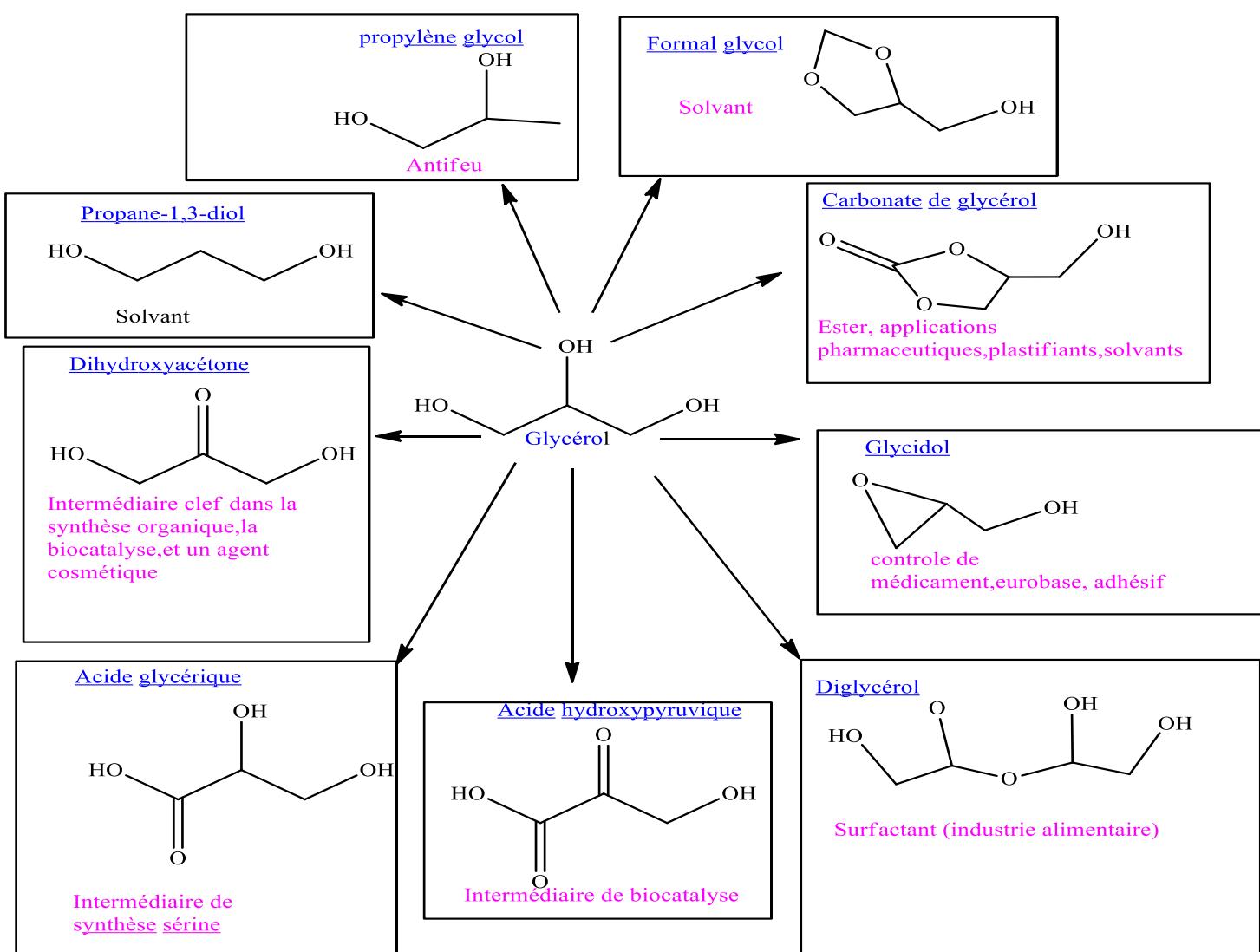
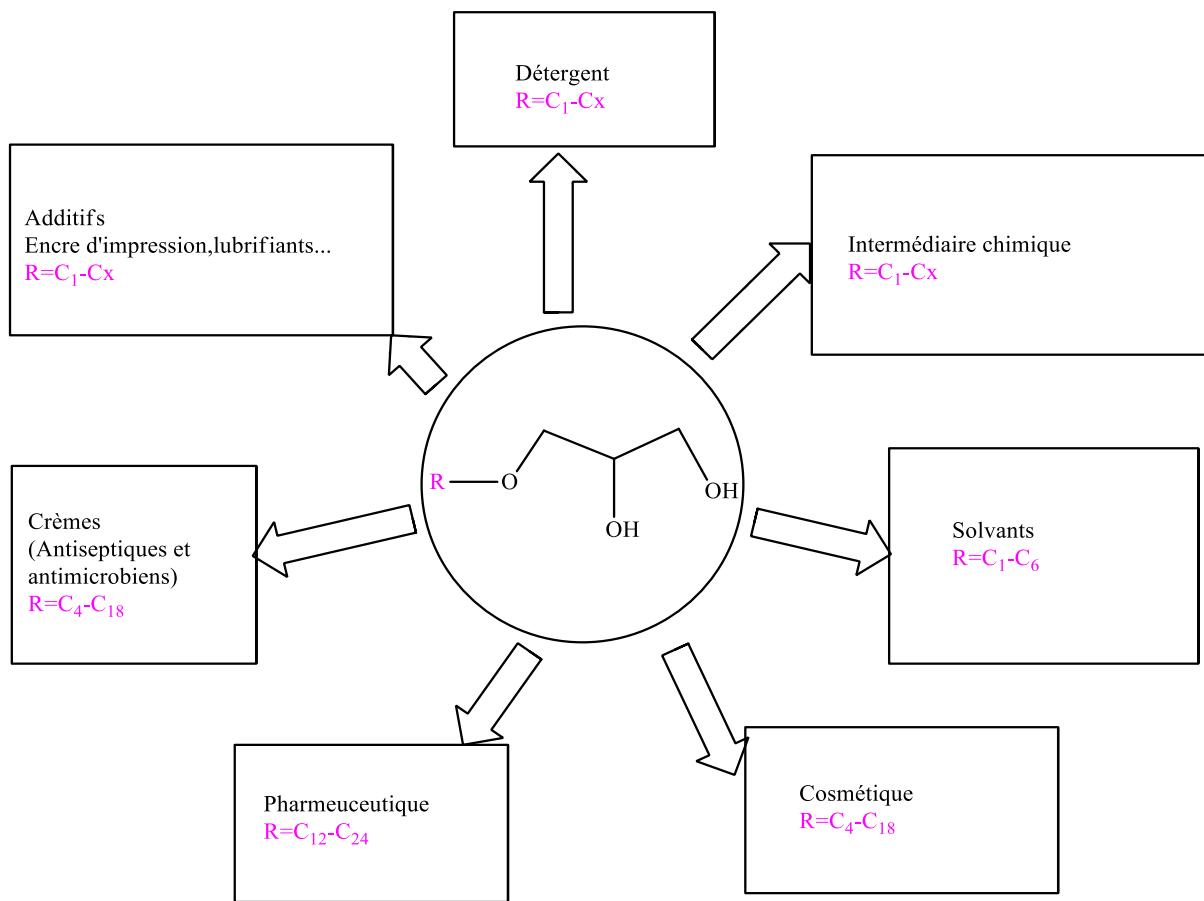


Figure 7: Quelques produits dérivés du glycérol et leurs applications

Les propriétés physiques et chimiques des éthers de glycérol sont souvent fonction de la longueur et de la ramification ou non de la chaîne alkyle. En effet les  $\alpha$ -monoéthers de glycérol à chaîne alkyle comprise entre C1 et C8 se présentent comme des liquides inodores à température ambiante alors que les éthers à chaîne grasse ( $\geq$ C12) ou aryle ont un aspect solide et une odeur légèrement piquante.

La détermination des propriétés physico-chimiques des éthers de glycérol réalisée par Matéo [46], a permis de distinguer les potentialités des  $\alpha$ -monoéthers de glycérol en fonction du radical alkyle : Les éthers de glycérol à chaîne alkyle courte et linéaire (C1 à C4), sont hydrophiles, hydrosolubles . Les éthers de glycérol à chaîne alkyle longue sont liposolubles. Ces différentes propriétés confèrent diverses applications à ces composés. Ainsi, les éthers de glycérol à chaîne alkyle grasse sont utilisés dans le domaine des cosmétiques [47] notamment dans la formulation des shampoings, de crèmes hydratantes et dans le domaine pharmaceutique [48]. Par exemple l'éther (2-éthylhexylique de glycérol est utilisé comme émulsifiant dans la formulation de crème hydratante [48]. Les éthers de glycérol à chaîne alkyle courte (C1-C4) sont utilisés comme fixatifs de parfums [49], composants de formulation dans les insecticides ou encore comme solvants ou plastifiants dans les résines cellulosiques et les vernis [50]. On les retrouve également dans la composition d'encre [51]. Les éthers éthyliques de glycérol sont utilisés en tant que solvant de certains médicaments utilisés pour le traitement d'affections cardio-vasculaires [52].



**Figure 8 : utilisation des éthers de glycérol**

### III.2 utilisation des éthers de glycérol

#### III.2.1 Les esters en tant qu'émollients

Une des caractéristiques importantes des lipides en cosmétique est l'émolliente [W<sub>8</sub>]

L'émolliente est un terme assez général et communément utilisé comme propriété descriptive des esters en cosmétique. On peut définir ce terme « comme un ensemble de caractéristiques variables perçus à un moment donné par le toucher et la vue, qui évoque la douceur, l'élasticité et le pouvoir glissant pour le toucher, et le brillant et le mat pour la perception visuelle ». L'émollient nous permet l'obtention d'un film gras en surface, un assouplissement de la peau, une amélioration de l'élasticité ainsi qu'une réduction de la perte insensible eau. Il facilite également la pénétration cutanée superficielle. La caprylate/caprate de glycérol fait partie des plus célèbres des esters utilisés dans ce sens.

### **III.2.2 Les esters et leurs utilisations dans le maquillage**

On les retrouvera dans les produits de maquillage comme agents liants des poudres (stearoylsteарат d'octyldodécyle), comme agents de texture dans les bases solides types crayons, rouge à lèvre, produits coulés (glycérides hémisynthétiques de palme et de palmiste, tetrabéhenate de pentaérythrityle, béhenate de bénhyde...), comme agent de brillance dans les rouges à lèvre et paupières (malate de diisostearyle, triisononanoate de glycérol, triglycérides d'alcool iso en C 10-40, pentaisononanoate de dipentaérythrityle...).

## **III.3 Application de certains produits issus de la déshydratation de la glycérine**

### **III.3.1 Acroléine**

L'acroléine est utilisée pour la fabrication de parfums, de matières plastiques et comme réactif dans de nombreuses synthèses organiques [W<sub>9</sub>].

Elle est utilisée en médecine, dans le traitement des eaux et dans les industries du pétrole principalement comme matière première pour fabriquer l'acide acrylique (pour faire des polymères), pour fabriquer de la méthionine (alimentation animale), de la pyridine, du glutaraldéhyde ou de molécules de chimie fine.

### **III.3.2 Divinylglycol**

#### **➤ En médecine**

Des éponges hydrophiles ont été synthétisées dans le but de les utiliser comme matériau biomédical en remplacement du corps vitré qui est une substance transparente, gélatineuse qui remplit la cavité oculaire à l'arrière du cristallin. Ces matériaux sont des homopolymères de type 1-vinyl-2-pyrrolidinone ou 2-hydroxyéthyl méthacrylate ou des copolymères des deux molécules citées précédemment. Ces polymères sont ensuite réticulés à l'aide de molécule hydrophile (DVG) ou hydrophobe (éthylène glycol diméthacrylate, EDMA). Une analyse des propriétés mécaniques de ces matériaux a montré que les biomatériaux réticulés avec le DVG sont plus robustes et élastiques, ils seraient donc de bons candidats pour remplacer le corps vitré [54-56].

#### **➤ En isolement électrique**

Le DVG est utilisé dans la synthèse de copolymères vinyliques dans l'objectif d'améliorer les propriétés d'isolation électrique, d'adhésion et de résistance thermique. A titre d'exemple, citons des terpolymères comportant des motifs DVG, acrylonitrile et acrylique [57].

## **III.4 Application de certains produits issus de l'hydrogénolyse de la glycérine**

### **III.4.1 Ethylène glycol**

**Malgré sa toxicité, l'éthylène glycol est utilisé dans plusieurs secteurs.**

40–50% de l'éthylène glycol produit sont utilisés comme antigel dans l'industrie automobile. L'éthylène glycol sert aussi de dégivrant pour les avions et les pistes d'atterrissement. 30–40% servent de matière première pour la synthèse de nombreux produits techniques essentiels tels que le polyester, le dioxane, les esters et éthers de glycol. L'éthylène glycol est également utilisé dans les condenseurs et les échangeurs de chaleur, comme solvant, comme liquide de freins, comme agent humectant (pour le tabac), ainsi que dans les colles et les vernis pour améliorer la brossabilité. Un nouvel emploi s'est ouvert à l'éthylène glycol avec les compresses « Cold/Hot » (coussinets thermiques pour application de froid et de chaleur) [W<sub>7</sub>].

### **III. 4.2 Propan-2-ol (alcool isopropilique) et l'alcool éthylique dénaturé**

L'alcool isopropylique est couramment utilisé comme un détergent, comme un désinfectant de la peau légère. L'alcool éthylique dénaturé est utilisé en tant que solvant et en tant qu'additif dans l'industrie et dans l'impression offset. Il est aussi un important intermédiaire pour la synthèse pharmaceutique et cosmétique. Il est également utilisé comme additif pour carburant, pour les radiateurs d'automobiles et comme désinfectant.

L'alcool isopropylique est également un excellent dégraissant qui est souvent utilisé pour le nettoyage des dispositifs optiques (lentilles, les lentilles de caméra, microscopes) et électronique (lentille laser pour CD / DVD, bandes magnétiques, carte de circuit imprimé), par rapport à l'alcool éthylique (éthanol) attaque les revêtements de surface moins délicats de ces dispositifs. Il est également utilisé en tant que solvant pour éliminer la pâte thermique et aussi pour nettoyer le moniteur ordinateur. Une autre utilisation est à la connexion fibres optiques, car il s'évapore sans laisser aucun résidu et ne pas endommager les petits composants (un dixième de millimètre).

Il est également utilisé pour les infestations de combat cochenilles sur les plantes.

Il est utilisé dans les détergents de nettoyage de sol [W<sub>10</sub>].

### **III.4-Utilisation de certains produits issus de la déshydratation de la glycérine**

Le propane-1,2-diol permet de fabriquer des liquides sans propylène glycol et présente de réels avantages par rapport à ce dernier

- Il existe pour ce composé des tests de sécurité complets et rassurants, et notamment des tests de toxicité par inhalation répétée ;
- Ce composé ne présente pas de potentiel asséchant ou sensibilisant ;
- Il possède une excellente stabilité thermique à haute température ;
- Il ne provoque pas d'usure prématurée des cigarettes ;
- C'est un produit 100% d'origine végétale et certifié bio, issu d'un procédé de fabrication durable et renouvelable [W<sub>11</sub>].

## **CONCLUSION**

En somme, la glycérine peut être neutralisée en la transformant en produit de plus haute valeur ajoutée par des réactions d'éthérification, d'estérification, de déshydratation, de déshydrogénération.... Ainsi, Les diverses conversions possibles de la glycérine peuvent être un atout pour l'industrie vue l'application de ses dérivés et sous-produits dans plusieurs domaines. Après neutralisation, dans certains cas ,les produits obtenus sont liquides, ou gazeux à température ambiante dont leur évaporation est plus aisée comparée à la glycérine qui, nécessite un vide poussé au niveau industriel pour se séparer du savon .Nous devons donc envisager une étude chimique plus poussée des produits de valorisation de la glycérine pour afin cerner les conversions qui donnent des séparations plus faciles et plus rentables pour l'industrie et pour le consommateur.

## IV - REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]: Quelenis. N, *Le glycérol, Fiche Technique Agro-Industrie*, pages, **200**, 1-7.
- [2]: Donkor. P, *Small-scale Soapmaking a handbook, It/TCC-Publication, ISBN 0 946688 1986*, 37 0.
- [3]: Tamalampudi .S, Talukder. S, Numata .T, Kondo .A, Fukuda .H, *Enzymatic production of biodiesel from Jatropha oil acomparatives tudy of immobilized-whole cell and commercially pasesasa biocatalyst. Biochemical Engineering Journal* **2008**.
- [4]: Christophe. C, *Le glycérol un alcool pas comme les autres, édition Biofutur*, **2004**. 15-17, 241.
- [5] : Pagliaro .M, Rossi. M ,*The Future of Glycerol, New Uses of a Versatile Raw Material, ISBN: 9780854041244*, **2008**, Chapter 1.
- [6]: Alias. K, *manuel des corps gras, volume 1 édition technique et documentation. Lavoisier, Paris*, 70, 72, 90, 324,329
- [7]:.Corma .A, Iborra. A, *Chem. Rev*, **2007**, 107, 2411.
- [8]: Kamm B, *Angew. C Int. Ed.*, **2007**, 46, 5056.
- [9]: Pagliaro .M, Ciriminna. R, Kimura. H, Rossi,M, *Int. Ed*, **2007**, 46.
- [10]: Fairbourne. A, Gibson .G, Stephens .D.W, *The partial esterification of polyhydric alcohols. Part XI. The five methyl ethers of glycerol and related compounds*, **1931**, 445-458 .
- [11]: Gautier .J, Fauran C,Miocque. H., *Disymmetric aliphatic ether of glycerol. Methods of preparation”; Bull. Soc. Chim. , Mémoires*, **1964**, 4, 831-835.
- [12]: Shoji .N, Yuikinaga .Y, *Glycerin derivatives and process for producing the same; EP 624563, November 17, 1994*, Japan.
- [13]: Hibbert .H, Whelen .M, *Mechanism of organic reaction II : The non existence of a migratory methyl group in conversion of glycerol di-chlorohydrin into glycerol monomethyl ether* **1929**, 51, 1943-1947.
- [14]: Gilchrist .H, Purves.C, *Glycerol glucoside; Chem ,J.Soc.*; **1925**, 127, 2735-2745
- [15] : Jérôme, F, Pouilloux,Y, Barraultand .J, *ChemSusChem*, **1**, **2008** ,586.
- [16]: Toda. T, Seki. Y, Seki. M, Shibasaki-Kitakawa. N, and Yonemoto,T, *Ind. Eng. Chem. Res*, **2009**, 48.
- [17]: Ferreira.P, Fonseca. I, Ramos. M, Vital. M, Casnheiro .J *Applied catalysis B: Environmental*, **91**, 416.
- [18]: Melero. J, Grieken. V, Morales .G, and Paniagua. M, *Energy & Fuels*, **2007**,21, 1782.

- [19]: Aranda .G, Lallemand .J , *Synthetic Communication*, **1990**, 20, 85.
- [20]:Cimetiere. B, Jacob. L, Julia .M, *Resolution of oxiranes. Application to the synthesis of platelet aggregation factor*”, *Tet. Lett*, **1986**, 27 (52), 6329-6332.
- [21]: Guivisdalsky .P, Bittman. R, *Novel enantioselective synthesis of platelet activating factor and its enantiomer via ring opening of glycidyl tosylate with 1hexadecanol*”; *Tet. Lett*, **1988**, 29, 4393-4396.
- [22] : Aranda .G, Blanco. L, *Regioselective enzymatic synthesis of glycerol derivatives » ; Synthetic Communication*, **1992**, 22, 135-144.
- [23]: Villeneuve. P, Foglia .T, Mangos .T, Nunez .A, *Synthesis of polyfunctional glycerol esters : Lipase catalyzed esterification of glycerol with diester*”; *J. Am. Oil. Chem. Soc.*; **1998**, 75, 1545 – 1549.
- [24]: Jamet .J, Parmentier .J, Vermesch .G, Mouloungui .Z, Rakotondrazaphy ,Gaset .A *Process for the production of a glycidic ester from glycidol or its derivatives » ; Eur. Pat. Appl. EP545477* ; **1993**.
- [25]: Rudolph. H, Rosenkranz. H, *esters stabilisés d'acide acrylique et d'alcools fonctionnels, et leur procédé de fabrication*, **1975**.
- [26]: Garcia. F, Delapeña .J, Garcia. N, *Synthesis and kinetics of polymerisation of hydrophylic monomers : 2,3-Dihydroxypropylacrylate and 2,3 Dihydroxypropylmethacrylate* ; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2001**, 39 1843-1853.
- [27]: Martin. A, Armbruster. U, Atia. H, *Recent developments in dehydration of glycerol toward acrolein over heteropolyacids. Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2012**, 114, 10–23.
- [28]: Neher. A, Haas. T, Arntz .D, Klenk. H, Girke.W. *Process for the production of acrolein. US 5387720*, **1995**.sss
- [29]: Pagliaro. M, Rossi. M, *Dehydration. In Future of Glycerol. New Usages for a Versatile Raw Material; RSC Green Chemistry Book Series*, **2008**, 54–64.
- [30]: Tsukuda .E, Sato .S, Takahashi.R, Sodesawa. T. *Production of acrolein from glycerol over silica-supported heteropoly acids. Catal. Commun.* **2007**, 8, 1349–1353.
- [31]: Hoyt. H, Manninen. T, *Production of acrolein from glycerol. US 2558520*, **1951**.
- [32]: Ramayya, S, Brittain. A, De Almeida. C, Mok. W, Antal, M. J, *Acid-catalysed dehydration supercritical water of alcohols in. Fuel* **1987**, 66, 1364–1371.
- [33] : Cheng. L, Liu .L, Ye. X, *Acrolein production from crude glycerol in sub- and super-critical water. JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc.* **2013**, 90, 601–610.
- [34]: Katryniok .B, Paul. S, Bellière-Baca. V, Rey.P, Dumeignil. F, *Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol. Green Chem.* **2010**, 12, 2079–2098.

- [35]: Sotto. N, Cazorla. C, Villette. C, Billamboz. M, Len. C, *Toward the Sustainable Synthesis of Biosourced Divinylglycol from Glycerol*. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2016**, 4, 6996–7003.
- [36]: Soares. R, Simonetti. D, Dumesic. J, *Glycerol as a source for fuels and chemicals by low-temperature catalytic processing*. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2006**, 45 (24), 3982–3985.
- [37]: Dou. B, Rickett. G, Dupont. V, Williams. P, Chen. H, Ding.Y, Ghadiri. M, *Steam reforming of crude glycerol with in situ CO<sub>2</sub> sorption*. *Bioresour. Technol.* **2010**, 101, 2436–2442.
- [38]: Boga. D, Liu. F, Bruijnincx. P. A, Weckhuysen, B. M, *Aqueous-phase reforming of crude glycerol: effect of impurities on hydrogen production*. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, 6, 134–143.
- [39]: Kong, P. S, Aroua, M. K, Daud. W. *Conversion of crude and pure glycerol into derivatives: A feasibility evaluation*. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, 63, 533–555.
- [40]: Pachapur. V. L,Sarma . S, Brar. S, Bihan. Y, Buelna. G, Soccol. C, *Evidence of metabolic shift on hydrogen, ethanol and 1,3-propanediol production from crude glycerol by nitrogen sparging under micro-aerobic conditions using co-culture of Enterobacter aerogenes and Clostridium butyricum*. *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, 40, 8669–8676.
- [41]: Nakagawa. Y, Shinmi. Y, Koso.S, Tomishige. K, *Direct hydrogenolysis of glycerol into 1,3-propanediol over rheniummodified iridium catalyst*. *J. Catal.* **2010**, 272, 191–194.
- [42] : Zhou. C, Beltramini. J. Fan. Y, *Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals*. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37 (3), 527–549.
- [43] : Wang. K, Hawley. M, DeAthos. J, *Conversion of Glycerol to 1,3-Propanediol via Selective Dehydroxylation*. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42, 2913–2923.
- [44] : HB International SAS 26 bis, rue de l'Ermitage 95160, Montmorency, France.
- [45] : Corma. A, Iborra. S, & Velty. A, *Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals*. *Chemical Reviews*, 2007. 107, 2411-2502.
- [46] : Gokel .G, Dishong. D, Diamond .C, *Lariat ethers. Synthesis and cation binding of macrocyclic polyethers possessing axially disposed secondary donor groups*. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; **1980**, 1053-1054.
- [47] : Dishong .D, Diamond .C, Cinoman .M, Gokel .G, *crown cation complex effects. 20. syntheses and cation binding properties of carbon-pivot lariat ethers*"; *j. am. chem. soc*; **1983**, 105 , 586-593.

- [48] : Iranpoor .N, Tarrian .T, Movahedi. Z, *FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O supported on SiO<sub>2</sub> catalyzed ring-opening of epoxides with alcohols, acetic acid and water*"; *Synthesis*, **1996**, 12, 1473-1476.
- [49]: Iranpoor .N, Zeynizadeh. B, *TiCl<sub>3</sub> (OTf) and TiO(TFA) 2 efficient catalyst for ring opening of epoxides with alcohols, acetic acid and water* ; *Synth. Commun.*, **1999**, 29, 1017-1024.
- [50]: Mohammador-baltork .I,Tangestaninejad .S, Aliyan. H, Mirkhani. V, *Bismuth (III) chlorides (BiCl<sub>3</sub>): an efficient catalyst for mild, region- and stereoselective cleavage of epoxides with alcohols, acetic acid and water*"; *Synth. Commun.*, **2000**, 30, 2365-2374.
- [51]: Satgedecaro .P, Mouloungui .Z, Gaset .A, *Synthesis of alkoxy (di) alkylamino propanols, hydroxy alkoxy (di) alkylamino propanols, and the dimers compounds for use as fuel additives*, 1997, 74, 235-239.
- [52]: Khimsanov B.K, Mikhantev .B.I, *Preparation of 1,3-dialkoxy-2propanols Doklady Akademii Nauk Tadzhikskoi SSR*; 1978, 21, 15,16.
- [53]: Clayton. A, Chirila. T, Lou. X, *Hydrophilic Sponges based on 2-Hydroxyethyl Methacrylate. V. Effect of Crosslinking Agent Reactivity on Mechanical Properties. Polym. Int.* **1997**, 44, 201–207.
- [54]: Chirila. T,Hong. Y, *Poly (1-vinyl-2-pyrrolidinone) hydrogels as vitreous substitutes: a rheological study. Polym. Int.* **1998**, 46, 183–195.
- [55]: Lou. X, Dalton. P, Chirila. T, *Hydrophilic sponges based on 2-hydroxyethyl methacrylate: Part VII: Modulation of sponge characteristics by changes in reactivity and hydrophilicity of crosslinking agents. J. Mater. Sci. Mater. Med.* **2000**, 11, 319– 325.
- [56]: Braun. R. A, *Copolymers of a vinyl substituted ethylene glycol. US 3157623, 1964.*
- [57]: Office fédéral de la santé publique, division Produits chimiques, 3003 Berne tél. +41 58 462 96 40, courriel : bag-chem@bag.admin.ch ou Tox Info Suisse Freiestrasse 16, 8032 Zurich tél. +41 44 251 66 66, courriel:

## Webographie

[W<sub>1</sub>]: <http://www.ocl-journal.org> ou <http://dx.doi.org/10.1051/ocl.2012.0435>(visité le 27/10/19)

[W<sub>2</sub>]: <http://www.ocl-journal.org>. (visité le 10/11/19)

[W<sub>3</sub>, W<sub>4</sub>]: <http://biodiesel.e-monsite.com/pages/i-le-biodiesel-de-la-graine-au-moteur/i-2-production.html>(visité le 10/11/19)

[W<sub>5</sub>] : file:///C:/Users/user/Documents/2010-Karam-Ayman-These.pdf(visité le 20/12/19)

[W<sub>6</sub>] : file:///C:/Users/user/Documents/sambou.pdf(visité le 27/12/19)

[W<sub>7</sub>] : file:///C:/Users/user/Documents/OXYDATION%20ETUTILISATION%20DES%20PRODUITS%20ISSUS%20DE%20LA%20GLYCERINE%20ET%20OXYDATION.pdf(visité le 30/10/20)

[W<sub>8</sub>]: <http://www.ocl-journal.org> ou <http://dx.doi.org/10.1051/ocl.2004.0454>

[W<sub>9</sub>]: © Youssef Farrie, 2011.

[W<sub>10</sub>]: <http://boowiki.info/art/alcanols/2-propanol.html> (visité le 15/10/19)

[W<sub>11</sub>]: <https://www.naturacig.com/content/24-propanediol-e-liquides-naturacing> (visité le 17/10/19).