

---

# Aperçu sur les biotensioactifs et les biosolvants

---

Note de synthèse (03 octobre 2012)

---

Jean-Luc WERTZ

---



*Document ValBiom – Gembloux Agro-Bio Tech*

*Document FARR-Wal – Avec le soutien de la Région Wallonne – DGO3/4*





ValBiom soutient le développement durable et harmonieux des filières de valorisation non-alimentaire de la biomasse:

- en structurant et diffusant des informations scientifiques, neutres et objectives auprès de différentes audiences privées et publiques;
- en favorisant/organisant la rencontre entre tous les acteurs des filières existantes, en cours de développement ou potentielles;
- en apportant un support direct aux porteurs de nouveaux projets et aux acteurs établis;
- en accompagnant la structuration des nouvelles filières;
- en répondant aux questions de l'administration ou du pouvoir politique et en les sensibilisant aux enjeux des filières;
- en exerçant le rôle de facilitateur pour les industriels et/ou les consommateurs de certaines filières;
- en entretenant des relations avec d'autres institutions belges ou internationales poursuivant les mêmes objectifs.

La valeur ajoutée, tant économique qu'environnementale, visée par ValBiom repose essentiellement sur son positionnement indépendant et sur son approche intégrée des filières, de la production à la valorisation non-alimentaire sous forme d'énergie ou de produits biobasés.

Date d'édition	03/10/12
Version	0.1
Auteur	Jean-Luc Wertz
Comité de relecture	10/10/12

ValBiom produit ses meilleurs efforts pour que les informations contenues dans ce document soient le plus actuelles, complètes et correctes possible. Cependant, ValBiom ne peut en aucun cas être tenu responsable des conséquences qui découleraient de toute utilisation des informations contenues dans ce document et les inexactitudes éventuelles ne peuvent en aucun cas donner lieu à un quelconque engagement de sa responsabilité.

## Table des matières

- 1. Introduction**
- 2. Tensioactifs**
  - 2.1 Les tensioactifs en général**
    - 2.1.1 Introduction
    - 2.1.2 Propriétés
    - 2.1.3 Applications
    - 2.1.4 Classification chimique
    - 2.1.5 Marché
    - 2.1.6 Cadre réglementaire
  - 2.2 Les biotensioactifs**
    - 2.2.1 Définition
    - 2.2.2 Matières premières renouvelables utilisées
    - 2.2.3 Synthèse des biotensioactifs
  - 2.3 Perspectives**
- 3. Solvants**
  - 3.1 Les solvants en général**
    - 3.1.1 Introduction
    - 3.1.2 Marché
    - 3.1.3 Classification chimique
    - 3.1.4 Cadre réglementaire
    - 3.1.5 Coûts
  - 3.2 Les biosolvants**
    - 3.2.1 Définition
    - 3.2.2 Principales familles de biosolvants
    - 3.2.3 Propriétés
  - 3.3 Perspectives**

### 1. Introduction

L'industrie chimique est aujourd'hui très fortement dépendante des ressources fossiles, dont elle tire la plupart de ses produits tels que les plastics, les lubrifiants, les tensioactifs et les solvants.<sup>1</sup> La raréfaction de ces ressources, la variabilité de leurs coûts et les enjeux géopolitiques associés imposent de trouver des matières premières de substitution renouvelables parmi lesquelles figure prioritairement la biomasse. La chimie du végétal en particulier a un rôle majeur à jouer pour contribuer à réduire cette dépendance et mettre au point des produits biobasés, définis comme produits totalement ou partiellement biobasés, plus respectueux de l'environnement.

Pour la Commission européenne comme pour le CEN (Centre européen de Normalisation), les biotensioactifs et les biosolvants forment deux catégories de produits distinctes dans l'ensemble des produits biobasés. Les biopolymères et les biolubrifiants constituent deux autres catégories de produits biobasés.

Les **définitions** utilisées par le CEN qui sont celles utilisées dans ce rapport sont les suivantes :

- Biobasé = dérivé de la biomasse.
- Biomasse = matière d'origine biologique, à l'exclusion de la matière incorporée dans des formations géologiques ou fossilisées.
- Produit biobasé = produit totalement ou partiellement biobasé.

---

<sup>1</sup> <http://www2.ademe.fr/servlet/getDoc?cid=96&m=3&id=77915&p1=02&p2=10&ref=17597>

Les termes biopolymères, biolubrifiants, biotensioactifs et biosolvants sont, quant à eux, plus complexes à définir. Ainsi, un biopolymère ou un biolubrifiant peut être biobasé, et/ou biodégradable et/ou biocompatible.<sup>2</sup> Un biotensioactif peut être biobasé (c.-à-d. dérivé de la biomasse) ou peut n'avoir trait qu'aux molécules tensioactives produites certains micro-organismes. Dans ce rapport, nous avons défini biotensioactifs comme des molécules biobasées. Les biosolvants sont de même définis comme des molécules biobasées.

Le CEN, mandaté par la Commission européenne, a démarré ses travaux de normalisation avec les biopolymères et les biolubrifiants et les a ensuite étendus aux biotensioactifs et aux biosolvants. La normalisation peut jouer un rôle important dans le décollage des produits biobasés.<sup>3</sup> Les normes pour les produits biobasés peuvent en effet aider à augmenter la transparence du marché en fournissant les méthodes de référence communes et exigences pour vérifier les revendications concernant ces produits (p. ex. biodégradabilité, contenu biobasé, recyclabilité, durabilité).

## 2. Tensioactifs

La consommation de tensioactifs et de biotensioactifs dans l'Union européenne en 2008 a été estimée à respectivement 2,7 millions de tonnes et 1,52 millions de tonnes.<sup>4</sup> Le taux de pénétration des biotensioactifs en Europe, estimé supérieur à 50 %, dépasse largement celui des bioplastiques, des biolubrifiants et des biosolvants.

### 2.1 Les tensioactifs en général

#### 2.1.1 Introduction

Les tensioactifs sont des composés qui diminuent la tension superficielle d'un liquide, la tension interfaciale entre deux liquides ou celle entre un liquide et un solide.<sup>5</sup>

Les tensioactifs sont généralement des composés organiques qui sont amphiphiles, c'est-à-dire qu'ils contiennent à la fois des groupes hydrophobes (apolaires) et des groupes hydrophiles (polaires).<sup>5, 6, 7</sup> Dès lors, une molécule tensioactive contient un composant insoluble dans l'eau (ou soluble dans l'huile) et un composant soluble dans l'eau. Les molécules de tensioactifs diffusent dans l'eau et s'adsorbent aux interfaces entre l'air et l'eau ou à l'interface entre l'huile et l'eau, dans le cas où l'eau est mélangée avec l'huile. Le groupe hydrophobe (aussi appelé « queue ») insoluble demeure en dehors de la phase aqueuse, dans l'air ou dans la phase huileuse, tandis le groupe hydrophile (aussi appelé « tête ») demeure dans la phase aqueuse. L'alignement des molécules tensioactives à la surface modifie les propriétés de surface de l'eau à l'interface eau/air ou eau/huile.

#### 2.1.2 Propriétés

Dans la phase aqueuse, les tensioactifs forment des agrégats, tels que des micelles, où les queues hydrophobes forment le cœur de l'agrégat et les têtes hydrophiles sont en

---

2

[http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/biotechnology/files/docs/bio\\_based\\_from\\_promise\\_to\\_market\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/biotechnology/files/docs/bio_based_from_promise_to_market_en.pdf)

<sup>3</sup> <https://www.cen.eu/cen/Sectors/Sectors/Biobased/Pages/default.aspx>

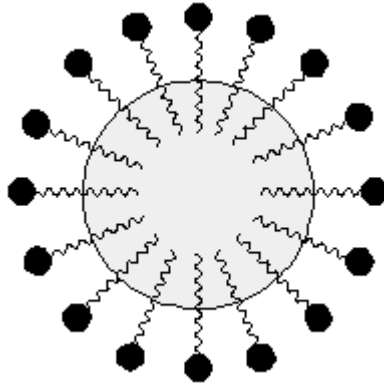
<sup>4</sup> [http://www.europe-innova.eu/c/document\\_library/get\\_file?folderId=177014&name=DLFE-11072.pdf](http://www.europe-innova.eu/c/document_library/get_file?folderId=177014&name=DLFE-11072.pdf)

<sup>5</sup> <http://en.wikipedia.org/wiki/Surfactant>

<sup>6</sup> <http://www.agrobiobase.com/IMG/pdf/Fiche3agrotensioactifs.pdf>

<sup>7</sup> <http://fr.wikipedia.org/wiki/Tensioactif>

contact avec le liquide environnant.<sup>8</sup> Des micelles sphériques (**Figure 1**) ou cylindriques ou des bicouches peuvent être formées.



**Figure 1** Micelle en solution aqueuse

La forme des agrégats dépend de la structure chimique des tensioactifs qui est elle-même fonction de l'équilibre existant entre la partie hydrophobe et la partie hydrophile. Cet équilibre peut être décrit par la balance hydrophile-lipophile (HLB) du tensioactif. Il existe différentes façons d'exprimer la valeur HLB. L'une d'entre elles classent les tensioactifs dans des valeurs allant de 0 à 40. Plus la valeur est élevée, plus la solubilité dans l'eau est grande. Il existe des tables de HLB pour différents groupes classiques. Si la HLB est inférieure à 6, le tensioactif aura un caractère hydrophobe et donnera préférentiellement des émulsions inverses (eau dans huile, E/H) ; si la HLB est supérieure à 10, le tensioactif aura un caractère hydrophile et donnera préférentiellement des émulsions directes (huile dans eau, H/E).

### 2.1.3 Applications

Les tensioactifs sont parfois classés selon la fonction qu'ils remplissent<sup>9</sup> :

- *Les détergents.* Les détergents sont des tensioactifs aptes à enlever des salissures sur un support solide. Leur pouvoir détersif découle essentiellement de leur pouvoir solubilisant et dispersant. Ils ont souvent des valeurs HLB comprises entre 13 et 15.
- *Les agents de solubilisation.* A très faible concentration, les tensioactifs forment des solutions vraies dans une phase aqueuse. Lorsque leur concentration dépasse une certaine valeur (la concentration micellaire critique, CMC), les molécules tensioactives se regroupent en micelles. Par ce biais, certains tensioactifs font passer en « solution » des substances normalement insolubles dans le solvant utilisé en les insérant dans les micelles. Les agents de solubilisation ont souvent une HLB comprise entre 18 et 20.
- *Les agents moussants.* La formation de mousse, dispersion d'un volume important de gaz dans un faible volume de liquide, requiert la présence de tensioactifs qui s'adsorbent à l'interface eau-air. Les agents moussants ont souvent une HLB comprise entre 3 et 8.
- *Les agents mouillants.* Le mouillage d'un solide par un liquide correspond à l'étalement du liquide sur le solide. En diminuant la tension superficielle solide-liquide, les agents mouillants permettent un plus grand étalement du liquide. Les agents mouillants ont généralement une HLB comprise entre 6 et 8.
- *Les agents dispersants.* Ils permettent de créer une dispersion en prévenant la floculation des particules.

<sup>8</sup> <http://ethesis.inp-toulouse.fr/archive/00000737/01/rondel.pdf>

<sup>9</sup> <http://fr.wikipedia.org/wiki/Tensioactif>

- *Les agents émulsifiants.* Ils facilitent la formation d'une émulsion entre deux liquides non miscibles.

Les tensioactifs peuvent aussi être classés suivant le secteur où ils sont utilisés :

- Traitement du cuir.
- Synthèse et formulation de matières plastiques.
- Nettoyage et dégraissage des matériaux.
- Extraction des minerais.
- Formulation des peintures et vernis.
- Opérations de l'industrie pétrolière.
- Formulation de produits phytosanitaires et d'engrais.
- Traitement du textile.<sup>6</sup>

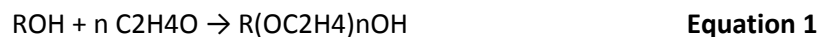
#### 2.1.4 Classification chimique

On distingue quatre types de tensioactifs suivant la nature de la partie hydrophile : non ioniques, anioniques, cationiques et amphotères.

##### 2.1.4.1 Tensioactifs non ioniques

Les tensioactifs non ioniques ne comportent aucune charge nette.<sup>8</sup> Ils ne donnent aucun ion en solution aqueuse. Leur caractère hydrophile provient de la présence, dans leur molécule, de groupements polaires de type éther, alcool, carbonyle ou amine. Les tensioactifs non ioniques sont principalement :

1. *Les dérivés éthoxylés.* 90 % des tensioactifs non ioniques proviennent de l'addition de molécules d'oxyde d'éthylène C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O sur un composé tel qu'un alcool ou un phénol.<sup>10</sup> La réaction entre un alcool ROH et l'oxyde d'éthylène peut s'écrire de la manière suivante (**Equation 1**) :



avec n typiquement compris entre 5 et 10.

2. *Des esters de polyols* tels que les esters de sorbitan, de glycérol et de polyglycérol :
  - Les **esters** (monoesters, diesters et triesters) **de sorbitan et d'acides gras.** Le sorbitan (**Figure 2**) est un composé issu de la déshydratation du sorbitol, qui est lui-même un alcool-sucre à six atomes de carbone obtenu à partir du glucose.

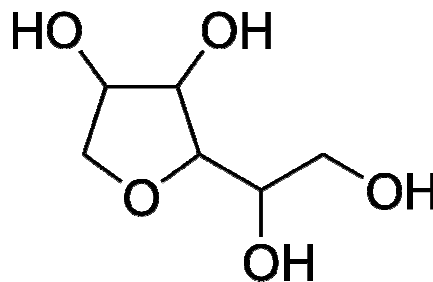
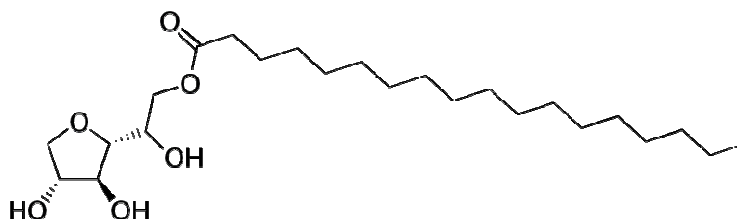


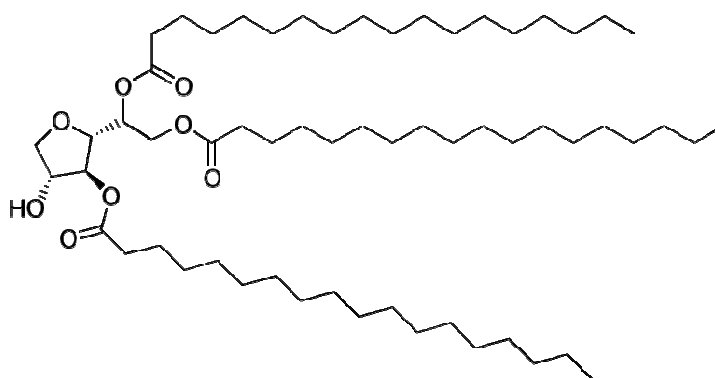
Figure 2 Sorbitan

<sup>10</sup> [http://bibfac.univ-tlemcen.dz/bibfs/opac\\_css/doc\\_num.php?explnum\\_id=165](http://bibfac.univ-tlemcen.dz/bibfs/opac_css/doc_num.php?explnum_id=165)

Un monoester de sorbitan typique est le monostéarate (C18) de sorbitan (**Figure 3**) tandis qu'un triester de sorbitan typique est le tristéarate de sorbitan (**Figure 4**).

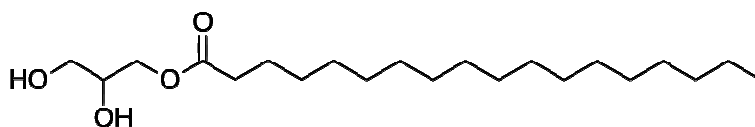


**Figure 3** Monostéarate de sorbitan

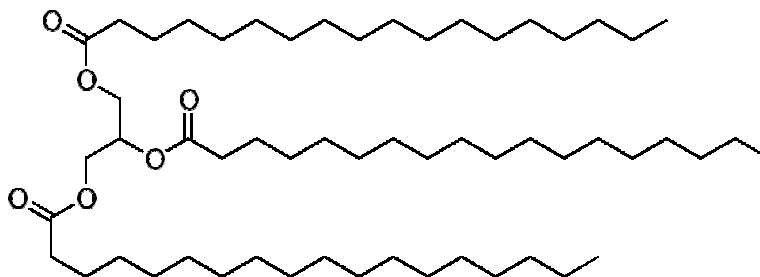


**Figure 4** Tristéarate de sorbitan

- Les **esters** (monoesters et diesters) **de glycérol**, appelés glycérides. Le monostéarate de glycérol est un exemple classique de monoglycéride (**Figure 5**). A noter que les triglycérides dans lesquels les trois groupements hydroxyle du glycérol sont estérifiés par des acides gras sont des lipides hydrophobes (graisses) (**Figure 6**).

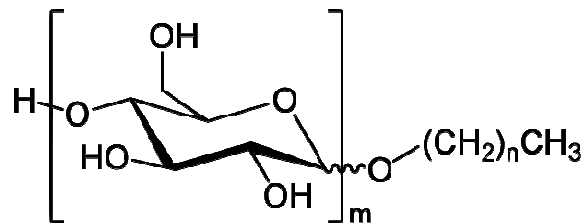


**Figure 5** Monostéarate de glycérol, ester de l'acide stéarique et du glycérol



**Figure 6** Tristéarate de glycérol (triglycéride), triester de l'acide stéarique et du glycérol qui est un lipide

- Les **esters de polyglycérol**, le polyglycérol résultant de la condensation du glycérol sur lui-même en milieu acide.
3. Des *éthers de polyol* tels que des éthers de glucose qui sont des glucosides obtenus par condensation d'un alcool gras avec le glucose.
  4. Des *alkylpolyglycosides* (APG) obtenus à partir d'un carbohydate (tel que le glucose) et d'un alcool gras (ROH) (**Figure 7**) :



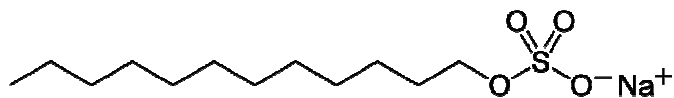
**Figure 7** Exemple d'alkylpolyglucoside

5. Des *alcanolamines*

#### 2.1.4.2 Tensioactifs anioniques

Les tensioactifs anioniques possèdent un ou plusieurs groupes fonctionnels s'ionisant en phase aqueuse pour donner des ions chargés négativement. Ils peuvent être subdivisés en trois principaux groupes :

- *Les savons* dont la partie hydrophile est un sel de sodium ou de potassium d'un acide carboxylique.
- *Les composés sulfonés* de formule générale  $\text{RSO}_3^-\text{Na}^+$  qui constituent la matière tensioactive la plus utilisée dans les formulations détergentes.
- *Les composés sulfatés* qui proviennent de la sulfatation d'un alcool. Ils ont un pouvoir moussant très élevé mis à profit dans la préparation des shampooings et des bains moussants. Les alcools gras sulfatés ont la formule générale  $\text{ROSO}_3^-\text{Na}^+$ . Un exemple typique est le laurylsulfate de sodium (**Figure 8**).



**Figure 8** Laurylsulfate de sodium

#### 2.1.4.3 Tensioactifs cationiques

Les tensioactifs cationiques possèdent un ou plusieurs groupements s'ionisant en solution aqueuse pour donner des ions tensioactifs chargés positivement. Les plus répandus sont les dérivés des amines quaternaires aliphatiques (**Figure 9**).



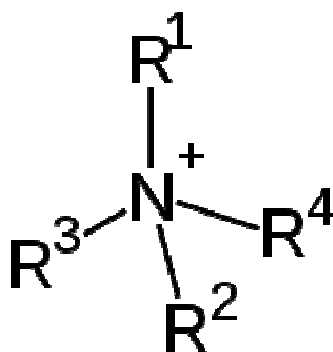


Figure 9 Ammonium quaternaire cationique

#### 2.1.4.4 Tensioactifs amphotères

Les tensioactifs amphotères contiennent à la fois des groupements acides et basiques. En conséquence, suivant le pH du milieu où ils se trouvent, ils libèrent un ion positif ou un ion négatif. Les tensioactifs amphotères ont un HLB élevé. Ils sont utilisés comme détergents. Ils présentent un caractère moins agressif que les tensioactifs anioniques et sont recommandés pour les peaux fragiles. Les dérivés de la bétaine et les phospholipides sont les tensioactifs amphotères les plus répandus.

### 2.1.5 Marché

#### 2.1.5.1 Marché mondial

Le marché mondial des tensioactifs s'élève à environ 12,9 millions de tonnes par an.<sup>11</sup> On estime que le marché global des tensioactifs devrait générer des revenus de plus de 41 milliards de US\$ en 2018, soit une croissance annuelle de 4.5 %.<sup>12</sup> Avec une part d'environ 37 % de la consommation mondiale, l'Asie-Pacifique est le plus grand débouché, suivi de l'Amérique du Nord et de l'Europe de l'Ouest.

La demande mondiale pour les tensioactifs anioniques a été d'environ 6,5 millions de tonnes en 2010.<sup>12</sup> L'ensemble des tensioactifs anioniques et non ioniques représente environ 85 % de la demande mondiale de tensioactifs. Les tensioactifs non ioniques devraient connaître la plus forte croissance dans les années à venir. En dépit de cette tendance pour les tensioactifs non ioniques, les anioniques devraient rester les tensioactifs les plus utilisés.

Les plus importants acheteurs au niveau mondial incluent les fabricants de lessives et produits d'entretien ménagers.<sup>12</sup> Leur demande de tensioactifs devrait croître de 2,6 % par an jusqu'en 2018.

L'emploi de tensioactifs devrait connaître la plus grande croissance dans les marchés du soin corporel et des cosmétiques.<sup>12</sup> Les produits d'entretien industriel ont représenté un peu moins de 9 % en 2010. Les produits de soin corporel et les cosmétiques ont eu une part de marché de 9,5 %. D'autres applications industrielles, telles que les produits agrochimiques, les produits chimiques, les matériaux de construction, les denrées alimentaires, les adhésifs, les lubrifiants, le travail des métaux, l'exploitation minière et les pâtes et papiers, ont représenté environ 11 % de la consommation mondiale.

<sup>11</sup> <http://www.icis.com/Articles/2011/05/09/9457923/development-and-demand-for-sugar-based-surfactants-are-on-the.html>

<sup>12</sup> <http://www.chemeurope.com/en/news/136583/global-report-on-the-surfactants-market.html>

#### 4.1.5.2 Marché européen

Le marché européen des tensioactifs, quant à lui, s'élève à environ 2,5 millions de tonnes.<sup>13</sup> Il se décompose en deux sous-groupes principaux :

- Les applications caractérisées par des volumes importants, des produits standardisés et une forte sensibilité aux prix (détergence).
- Un ensemble d'applications très nombreuses et très diversifiées où le rôle de la formulation est primordial (cosmétiques, produits industriels et agricoles).

Le **tableau 1** montre la segmentation du marché européen par grand secteur d'application.

**Tableau 1** Marché européen des tensioactifs par grand secteur d'application (Eu15, 2002)<sup>13</sup>

Produit/secteur	Quantités (ktonnes)	%
<b>Détergents ménagers</b>	1035	41,0
<b>Collectivités, hôtellerie/restauration, hospitalier</b>	146	5.8
<b>Cosmétiques</b>	247	9.8
<b>Produits industriels et agricoles</b>	80	3.2
<b>Autres</b>	1016	40.3
<b>Total</b>	2524	100

#### 2.1.6 Cadre réglementaire

De nombreux tensioactifs sont concernés par la réglementation REACH (Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals) :

- Les alkylphénols éthoxylés.
- Les éthers sulfates.
- Les alkylbenzènes sulfonates linéaires.<sup>14</sup>

De plus, les tensioactifs sont touchés par les directives européennes ayant trait à la biodégradabilité :

- Directive 73/404/CE (22/11/73) : Interdiction de mise sur le marché de détergents si la biodégradabilité moyenne des tensioactifs est inférieure à 90%.
- Directive 73/405/CE : Les tensioactifs anioniques doivent avoir une biodégradabilité supérieure à 80%.
- Directives 82/242/CE, 82/243/CE, 86/94/CE : Méthode normée commune pour déterminer la biodégradabilité.

## 2.2 Les biotensioactifs

### 2.2.1 Définition

Les biotensioactifs sont définis ici comme des tensioactifs totalement ou partiellement biobasés.

<sup>13</sup> M. ROCHER, *Segmentation des utilisations des agro-surfactants et de leurs marchés potentiels*, ADEME/BIO Intelligence Service/AriaConsult

<sup>14</sup> <http://www.cnrs.fr/inc/recherche/programmes/docs/Borredon.pdf>

## 2.2.2 Matières premières renouvelables utilisées

### 2.2.2.1 Partie hydrophile

La partie polaire est généralement constituée de carbohydrates, de polyols ou d'acides aminés/peptides :

- *Les carbohydrates*, tels que le glucose, le saccharose, le lactose et le xylose, peuvent provenir de l'industrie du sucre (betterave sucrière, canne à sucre) et de l'amidon (froment, maïs, blé).
- Il existe une large gamme de *polyols* provenant soit de carbohydrates dérivés principalement de l'amidon du maïs ou du blé, soit d'huiles végétales dérivées d'oléagineux tels que le soja, le coton, le tournesol ou l'arachide:<sup>15</sup>
  - Les polyols provenant de carbohydrates sont des carbohydrates hydrogénés.<sup>16</sup> L'hydrogénation de monosaccharides tels que l'érythrose, le xylose, le mannose et le glucose conduisent aux polyols, érythritol, xylitol, mannitol et sorbitol respectivement. L'hydrogénation du sirop de glucose conduit au sirop de sorbitol. L'hydrogénation de disaccharides tels que le lactose, le maltose conduit au lactitol et au maltitol respectivement.
  - Le principal polyol issu d'huiles végétales est le glycérol (encore appelé propane-1,2,3-triol, voir **Equation 2**), un coproduit de la fabrication du biodiesel.
- *Les acides aminés et les petits peptides* constituent une alternative intéressante aux sucres.<sup>8</sup> En effet, l'association d'un acide aminé ou d'un peptide polaire et d'un composé à longue chaîne non polaire permet l'obtention de molécules ayant une activité de surface élevée. Leurs propriétés permettent d'envisager leur utilisation dans les produits pharmaceutiques, cosmétiques, ménagers et alimentaires. Ils sont dérivés d'acides aminés basiques, neutres ou acides ou d'hydrolysats de protéine.

### 2.2.2.2 Partie hydrophobe

La partie hydrophobe est essentiellement issue d'huiles végétales obtenues par trituration des graines ou fruits des plantes oléagineuses.<sup>17, 18</sup>

Les huiles sont d'origine végétale, minérale ou animale. Dans les plantes, en général, l'huile est contenue dans la substance dure et ligneuse des graines ou du noyau et se trouve enfermée dans les cellules oléifères sous forme de petites gouttes. Les huiles d'olive et de palme font exception dans la mesure où elles sont contenues dans l'enveloppe charnue du fruit. Les graisses animales sont également enfermées dans des cellules formant le tissu adipeux. Les huiles végétales et les graisses animales contiennent 98 % de triglycérides (voir **Figure 6**).

L'hydrolyse des triglycérides conduit au glycérol et aux acides gras. Les acides gras peuvent être classés en trois catégories : saturés, monoinsaturés et polyinsaturés. Le

<sup>15</sup> <http://www.veillestrategique-champagne-ardenne.fr/IMG/pdf/14les-polyols-vegetaux.pdf>

<sup>16</sup> L. GUERIN-DEREMAUX, *Dietary fibres and polyols*, International Symposium on "Carbohydrates for Healthy Future: Lifestyle to product Development", Roquette, 2012

<sup>17</sup> ADEME, *Tensioactifs et oléagineux, Etude sur les matières premières oléagineuses disponibles sur le marché européen*, 2001

<sup>18</sup> <http://www.lobial.fr/1-8799-Innovations.php>

point de fusion des acides gras insaturés est d'autant plus haut que leur nombre d'atomes de carbone est élevé. Une huile est constituée de différents acides gras présents en diverses proportions.

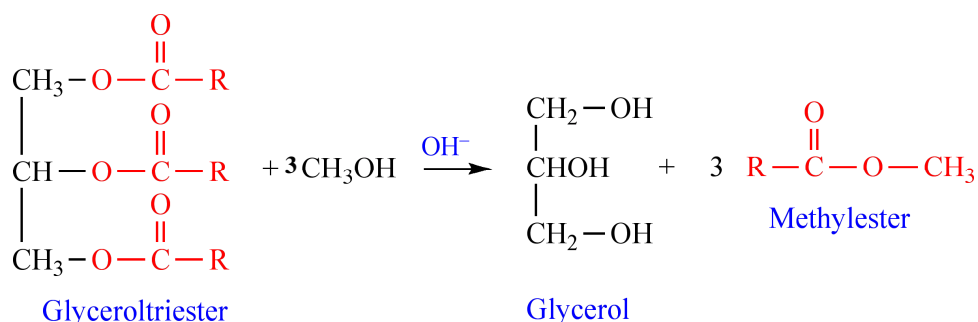
Les acides gras majeurs sont les acides laurique (C12), myristique (C14), palmitique (C16), stéarique (C18), oléique (C18 :1, c.-à-d. C18 avec une insaturation), linoléique (C18 :2), linoléique (C18 :3). Les acides palmitiques, stéariques, oléiques et linoléique sont parmi les plus courants. Il existe d'autres acides gras à chaînes saturées, monoinsaturées et polyinsaturées mais présents en moindre quantité dans les corps gras. A côté de ces acides, il y a aussi des acides gras polyinsaturés à doubles liaisons conjuguées ou écartées, des acides acétyléniques ou encore des acides gras à fonction secondaire de type alcool, cétone ou époxy.

### 2.2.3 Synthèse des biotensioactifs

Les intermédiaires de base utilisés pour la synthèse des biotensioactifs sont principalement les **acides gras**, les **esters méthyliques**, les **amines grasses** et les **alcools gras**.<sup>17</sup> Les sels d'acides gras, de par leur nature amphiphile, sont eux-mêmes des tensioactifs, essentiellement utilisés dans la fabrication de savons.

Les acides gras (RCOOH), obtenus par hydrolyse des triglycérides, peuvent être séparés par distillation en fonction de la longueur de chaîne.<sup>19</sup>

Les esters méthyliques d'acides gras (RCOOCH<sub>3</sub>) sont obtenus par estérification des acides gras ou directement par transestérification des huiles avec du méthanol (**Equation 2**).



**Equation 2** Transestérification entre un triglycéride et le méthanol conduisant à des esters méthyliques et du glycérol

Les alcools gras (ROH) sont principalement synthétisés à partir des esters méthyliques d'acides gras par hydrogénation catalytique à haute pression.

Les amines grasses (RNH<sub>2</sub>) sont synthétisées essentiellement à partir d'acides gras par nitrilation puis ensuite hydrogénation.

Certains tensioactifs comme les *alcanolamides* ou les *huiles éthoxylées* peuvent être directement synthétisés à partir de l'huile végétale.

#### 2.2.3.1 Synthèse à partir des alcools gras

La voie de synthèse à partir des alcools gras conduit à un grand nombre de biotensioactifs.<sup>17</sup>

Les *alkylpolyglucosides* (APG) sont synthétisés par condensation d'un alcool gras avec du glucose (voir **Figure 7**). Les APG à chaîne moyenne (C12 et C14) sont moussants et

<sup>19</sup>

[http://www.easypeak.com/xanthophylles/cariboost\\_files/le\\_20glyc\\_c3\\_a9rol\\_20\\_28revue\\_20biofutur\\_29.pdf](http://www.easypeak.com/xanthophylles/cariboost_files/le_20glyc_c3_a9rol_20_28revue_20biofutur_29.pdf)

détergents. Ceux préparés à partir d'alcools gras à 8 et 10 atomes de carbone possèdent un bon pouvoir mouillant.

Les *alcools gras éthoxylés* sont obtenus par condensation d'oxyde d'éthylène avec des alcools gras. Les dérivés des alcools de coprah ou de palmiste entrent dans la formulation de détergents commerciaux en poudre ou liquide (voir **Equation 1**).

Les *alcools gras éthoxylés et propoxylés* résultent de la condensation de l'oxyde de propylène sur un alcool gras éthoxylé.

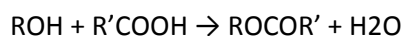
Les *alkyléthersulfates* proviennent de la sulfatation d'alcools gras éthoxylés. Ils servent de base moussante cosmétique pour la formulation de shampooings et bains moussants ainsi que pour la préparation de détergents liquides pour lavages délicats.

Les *alkylsulfates* sont obtenus par sulfatation des alcools gras. Ils sont utilisés dans les formulations de détergents doux destinés aux lavages délicats.

Les *sulfosuccinates* sont des hémiesters de l'acide succinique ayant deux groupes anioniques : carboxylique et sulfonique. Ils sont doux pour la peau et sont inclus dans la préparation des liquides vaisselles et des shampooings.

### 2.2.3.2 Synthèse à partir des acides gras

Les acides gras peuvent être estérifiés pour donner notamment des esters de sucres (**Equation 3**) ou de glycérol.<sup>17</sup>

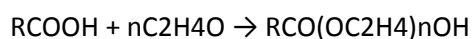


**Equation 3** (estérification)

Les *esters de sorbitan* sont obtenus par réaction d'un acide gras sur les hydroxyles du sorbitan (voir **Figure 3** et **4**). Ces produits permettent la réalisation d'émulsions très stables.

Les *esters de glycérol et de polyglycérol* proviennent de la réaction du glycérol ou du polyglycérol et d'un acide gras (voir **Figure 5**). Ces esters sont des bases importantes pour la formulation de crèmes en cosmétique et en pharmacie.

Les *acides gras éthoxylés* sont issus de la réaction de l'oxyde d'éthylène avec des acides gras (**Equation 4**) :<sup>20</sup>



**Equation 4**

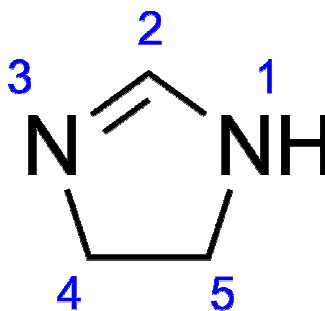
Les *acides gras éthoxy-propoxylés* sont obtenus à partir d'acide gras, d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène.

Les *condensats d'acides gras peptides ou acides aminés* sont synthétisés via la réaction de peptides ou d'acides aminés avec des chlorures d'acide gras. Ces molécules sont utilisées dans les shampooings doux, les produits de lavage corporel et les crèmes et produits de beauté.

Les *alkylisothionates* (isothionate = 2-hydroxyethane sulfonate) sont obtenus à partir des chlorures d'acides gras. Doux pour la peau et peu solubles, ils trouvent des applications dans les crèmes ou liquides opacifiés (shampooings, bains mousses) et les pains de toilette.

Les *dérivés de l'imidazoline* (**Figure 10**) résultent de la condensation d'un acide gras et d'un dérivé d'éthylènediamine, suivie d'une cyclisation. Ces agents de surface sont employés couramment dans les shampooings car ils sont bien tolérés par les muqueuses et la peau.

<sup>20</sup> <http://www.springerlink.com/content/et83570m9p4730v5/fulltext.pdf>



**Figure 10** Imidazoline avec indication de la numérotation des atomes du cycle

### 2.2.3.3 Synthèse à partir des amines grasses

Les amines peuvent être salifiées par un agent acide ce qui conduit aux *sels d'amines* : les chlorures d'amines avec HCl, les sulfates d'amines avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Les principales applications de ces sels sont la préparation de bitumes pour les revêtements routiers, l'antimottage des engrais et la flottation des minéraux.

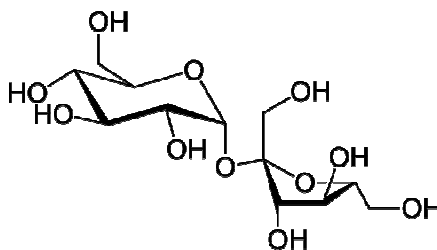
Les *amines éthoxylées* sont obtenues par condensation d'oxyde d'éthylène et d'amines primaires ou secondaires. Elles sont utilisées comme retardateur de teintures dans les textiles.

Les *aminoxydes* sont issus d'amines tertiaires après réaction avec de l'eau oxygénée. Ils stabilisent les mousses et interviennent comme agents épaississants.

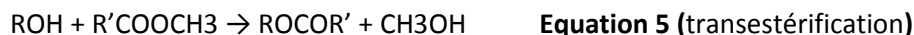
Les *sels d'ammonium quaternaire* sont synthétisés à partir d'amines tertiaires à l'aide d'un agent de quaternisation. Ils entrent essentiellement dans la composition d'assouplissement pour le linge.

### 2.2.3.4 Synthèse à partir des esters méthyliques d'acides gras

Les esters gras de saccharose (**Figure 11**) ou *sucroesters* sont obtenus par transestérification avec des esters méthyliques (**Equation 5**).<sup>21</sup> Ce sont d'excellents agents mouillants et dispersants. Les sucroesters sont des additifs très recherchés dans les domaines de l'agro-alimentaire et de la cosmétique.

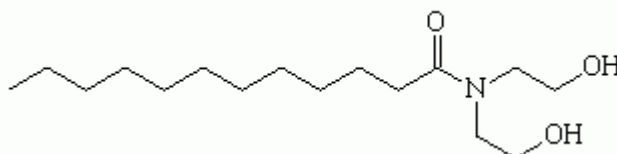


**Figure 11** Saccharose



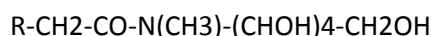
Les *alcanolamides d'acides gras* sont préparés par condensation des esters méthyliques d'acides gras sur les amino-alcools. Ils servent de promoteur et stabilisateur de mousse et ont des propriétés épaississantes, nacrantes et adoucissantes. Un exemple typique est le lauramide diéthanolamine (**Figure 12**).

<sup>21</sup> [http://biochim-agro.univ-lille1.fr/lipides/co/Cours\\_C\\_6\\_b\\_2\\_c.html](http://biochim-agro.univ-lille1.fr/lipides/co/Cours_C_6_b_2_c.html)



**Figure 12** Lauramide diéthanolamine

Les *alkylglucosamides* sont obtenus par réaction du glucose avec la mono-méthylamine en présence d'hydrogène pour former la N-méthyl glucamine.<sup>22, 23</sup> Ce produit est ensuite réagi avec un ester d'acide gras pour produire la glucosamide. L'exemple suivant donne la structure d'une glucosamide :



Les *méthyléthersulfonates* sont issus de la sulfonation de l'ester méthylique. Ils sont utilisés dans les poudres détergentes et dans les lessives liquides.

### 2.2.3.5 Résumé

Le **Tableau 2** montre les principaux biotensioactifs obtenus à partir de différentes sources.

**Tableau 2** Principaux biotensioactifs (BTA) obtenus à partir de différentes sources

Source	BTA nonioniques	BTA anioniques	BTA cationiques et amphotères
<b>Alcools gras</b>	Alkylpolyglucosides Alcools gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés	Alkyléthersulfates Alkylsulfates Sulfosuccinates	
<b>Acides gras</b>	Esters de sorbitan Esters de (poly)glycérol Acides gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés	Savons Condensats acides gras acide aminé/peptide Alkyl iséthionates	Imidazolines
<b>Amines grasses</b>	Oxydes d'amines Amines éthoxylées		Sels d'amines Sels d'ammonium quaternaire
<b>Esters méthyliques</b>	Sucroesters Alcanolamides	Méthyléther sulfonates	
<b>Huile</b>	Alcanolamides Huiles éthoxylées		

## 2.3 Perspectives

Les biotensioactifs issus de ressources renouvelables peuvent surpasser les tensioactifs synthétiques issus du pétrole en termes de biodégradabilité, de biocompatibilité et de durabilité.<sup>24</sup> Les consommateurs souhaitent des produits respectueux de l'environnement et basés sur des ressources renouvelables.

<sup>22</sup> <http://www.docstoc.com/docs/50691984/Nonionic-Gemini-Surfactants-Having-Multiple-Hydrophobic-And-Hydrophilic-Sugar-Groups---Patent-5863886>

<sup>23</sup> <http://chemicaland21.com/lifescience/phar/N-METHYL-D-GLUCAMINE.htm>

<sup>24</sup> <http://www.aocs.org/store/ProductDetail.cfm?ItemNumber=2026>

La consommation de biotensioactifs dans l'Union européenne totalisait 1,52 millions de tonnes en 2008 et devrait atteindre 2,3 millions de tonnes en 2020 avec un potentiel de croissance annuelle estimé à 3,5 %.<sup>4</sup> A titre de comparaison, les bioplastiques dans l'Union européenne devraient connaître une croissance annuelle de 16 % de 2008 (0,13 millions de tonnes) à 2020 et les biolubrifiants de 3,6 % pour la même période (0,15 millions de tonnes en 2008).

Le développement de nouveaux biotensioactifs passe notamment par l'élargissement de la gamme des intermédiaires chimiques biobasés : nouvelles sources de molécules originales à travers le développement de nouvelles cultures (telles que le cuphéa dont l'huile est riche en acides gras à courtes chaînes, le colza érucique et les algues) et de nouvelles synthèses de molécules plus performantes.<sup>6, 25</sup>

## 3. Solvants

### 3.1 Les solvants en général

#### 3.1.1 Introduction

Les solvants sont des liquides capables de dissoudre, de diluer ou d'extraire d'autres composants sans engendrer de modification chimique.<sup>26, 27</sup> Les solvants traditionnels sont généralement des composés organiques volatils, nocifs pour la santé et pour l'environnement. En effet, ils contribuent à la formation d'ozone troposphérique et à la contamination des eaux et du sol. C'est pourquoi les réglementations environnementales contraignent les entreprises à utiliser des solvants de substitution. Dans ce contexte, les biosolvants issus de matières premières renouvelables présentent l'avantage d'offrir d'une part une alternative aux ressources fossiles et d'autre part un bilan environnemental positif dans la mesure où la plupart d'entre eux sont biodégradables, non-toxiques et permettent une réduction des composés organiques volatils.

#### 3.1.2. Marché

En fonction de leurs propriétés, les solvants peuvent être employés comme diluants ou adjuvants dans le domaine des revêtements, des produits phytosanitaires et des adhésifs.<sup>26</sup> Ils trouvent aussi des applications comme agents de nettoyage, comme solvants d'extraction ou de synthèse dans les industries chimiques et pharmaceutiques. Selon l'analyse faite par le cabinet d'étude ALCIMED en 2000 à la demande de l'ADEME, le marché des solvants d'origine pétrochimique pour 2000 est de 4,1 millions de tonnes en Europe (**Tableau 3**).<sup>28</sup> Les estimations pour 2007 sont évaluées à 3,8 millions de tonnes.

<sup>25</sup> <http://www.cnrs.fr/inc/recherche/programmes/docs/Borredon.pdf>

<sup>26</sup> P. DE CARO et S. THIEBAUD ROUX, *Biosolvants*, 2008 dans <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/elaboration-des-formulations-42335210/biosolvants-in102/positionnement-des-biosolvants-in102niv10002.html>

<sup>27</sup> [http://www.agrobiobase.com/IMG/pdf/Fiche\\_2\\_agrosolvants.pdf](http://www.agrobiobase.com/IMG/pdf/Fiche_2_agrosolvants.pdf)

<sup>28</sup> P. COLONNA, *La chimie verte*, Lavoisier, 2006



**Tableau 3** Répartition du marché des solvants pétrochimiques par secteurs d'activités en Europe en 2000 (100 % = 4,1 millions de tonnes)<sup>26, 28, 29</sup>

Secteur	Répartition en %
Peinture et revêtements	41
Pharmacie	14,6
Imprimerie	8,4
Produits domestiques	6
Cosmétiques	6
Nettoyage de surface	3,9
Adhésifs	3,7
Phytoprotecteurs	3
Extraction des huiles	2
Autres	11,2

Le secteur des peintures et revêtements représente le plus gros tonnage. Sous la pression des évolutions réglementaires en Europe, en matière de protection de l'environnement et de la santé publique, ainsi que les exigences des professionnels et des consommateurs, on se dirige vers la suppression partielle ou totale de l'utilisation des solvants chimiques dans les secteurs réputés sensibles (cosmétique, pharmaceutique, alimentaire) et réputés polluants (peinture, phytoprotecteurs, papier, textile...).<sup>28</sup> Les solutions sont variées : gestion saine, recyclage, reformulation. Le remplacement des solvants dangereux est un objectif ambitieux. Il représente une opportunité pour positionner les biomolécules ou biosolvants considérés comme une alternative.

### 3.1.3 Classification chimique

Les solvants peuvent être classés en fonction de leur structure moléculaire en trois familles<sup>30</sup> :

- Les solvants **protiques polaires** possédant un ou plusieurs atomes d'hydrogène susceptible(s) de former des liaisons hydrogène, tels que l'eau, le méthanol et l'éthanol.
- Les solvants **aprotiques polaires** possédant un moment dipolaire non nul et dénués d'atomes d'hydrogène susceptibles de former des liaisons hydrogène, tels que l'acétonitrile, le diméthylsulfoxyde (DMSO) et le tétrahydrofurane (THF).
- Les solvants **aprotiques apolaires** possédant un moment dipolaire permanent nul, tels que le benzène, les hydrocarbures alcanes linéaires ou ramifiés, alcanes cycliques et alcènes.

En outre, selon leur composition, ils peuvent être classés en solvants inorganiques et organiques (qui contiennent du carbone). Ces derniers sont eux-mêmes subdivisés en trois groupes :

- Les **solvants hydrocarbures**
  - Hydrocarbures aliphatiques : alcanes et alcènes.
  - Hydrocarbures aromatiques : benzène (remplacé en pratique du fait de sa toxicité par un autre solvant), toluène, xylène.
- Les **solvants oxygénés**
  - Alcools : éthanol, méthanol.
  - Cétones : acétone, méthyléthylcétone.

<sup>29</sup> ALCIMED, *Analyse des marchés potentiels des agro-solvants et recommandations pour l'orientation du programme AGRICE*, 2000

<sup>30</sup> <http://fr.wikipedia.org/wiki/Solvant>

- Acides : acide acétique.
- Esters : acétate d'éthyle.
- Ethers : éther diéthylique, éthers de glycol.
- Autres solvants oxygénés : DMF, DMSO.
- Les **solvants halogénés** : hydrocarbures halogénés (chlorés, bromés ou fluorés) : perchloroéthylène, trichloroéthylène, dichlorométhane, chloroforme, tétrachlorométhane.<sup>31</sup>

#### 3.1.4 Cadre réglementaire

Ces dernières décennies ont vu la mise en place de multiples réglementations nationales, européennes et internationales visant à réduire les émissions de composés organiques volatils (COV) par la réduction ou l'interdiction d'usage de certains solvants.<sup>28</sup>

En plus de REACH, les solvants sont la cible de quatre directives européennes (1999/13/CE, 2001/81/CE, 2004/42/CE et 2004/73/CE) car ils peuvent être classés comme substances dangereuses et/ou responsables d'émissions de COV.<sup>26</sup> Il est important de noter ici que la définition européenne d'un COV est différente de la définition américaine. En Europe, un COV est défini comme un composé organique dont la pression de vapeur saturante à 20°C est supérieure à 10 Pa tandis qu'aux Etats-Unis il est défini comme un composé organique participant à des réactions photochimiques dans l'atmosphère.

La directive européenne **1999/13/CE** fixe, d'une part, des valeurs limites spécifiques à chaque composé présentant des phrases de risque (annotations présentes sur les étiquettes de produits chimiques qui indiquent les risques encourus, encore appelées phrases R) et, d'autre part, des valeurs limites d'émissions (VLE) pour les émissions canalisées et les émissions diffuses.<sup>26</sup> Les entreprises qui consomment plus d'une tonne de solvant par an doivent mettre en place un plan de gestion des solvants, démontrant la conformité de leur installation industrielle aux objectifs de rejets de COV visés.

La directive **2001/81/CE** vise à limiter les émissions des polluants acidifiants, eutrophisants, et précurseurs de l'ozone troposphérique.<sup>26</sup>

La directive **2004/42/CE** est complémentaire de la directive 1999/13/CE car elle a pour objectif la réduction des COV pour des applications qui ne sont pas réalisées sur sites industriels comme la mise en peinture de bâtiments et la retouche automobile.<sup>26</sup>

Enfin, la directive **2004/73/CE** fixe la liste des substances dangereuses et donne leur classification. Elle concerne donc aussi les solvants.<sup>26</sup>

#### 3.1.5 Coûts

Le coût du solvant est évidemment un facteur important pour les utilisateurs.<sup>28</sup> Les solvants d'origine fossile constituent des produits efficaces et polyvalents à des prix souvent intéressants (**Tableau 4**).

<sup>31</sup> [http://www.step-cmr.fr/uploads/documents\\_utiles/brochures\\_inrs/ed4223.pdf](http://www.step-cmr.fr/uploads/documents_utiles/brochures_inrs/ed4223.pdf)

Tableau 4 Coûts comparatifs de différents solvants<sup>28</sup>

Famille	Solvant	Prix (EUR/kg)
Hydrocarbures	Toluène	0,15-0,30
	Xylène	0,15-0,30
Terpènes	D-limonène	1,52-3,05
Halogènes	Perchloroéthylène	-
Alcools	Ethanol	0,68
	Isopropanol	0,45-0,61
Cétones	Acétone	0 23
	Méthyléthylcétone	1-1,5
	Méthylisobutylcétone	0,61-0,91
EMHV	Ester méthylique de tournesol	1

EMHV : Esters méthyliques d'huiles végétales

### 3.2 Biosolvants

#### 3.2.1 Définition

Les biosolvants sont des solvants partiellement ou totalement biobasés.

#### 3.2.2 Principales familles de biosolvants

Les biosolvants sont utilisés essentiellement en formulation et peu comme solvant inerte de synthèse organique.<sup>26</sup>

Les principaux biosolvants entrant en jeu dans des formulations de nettoyage, de produits phytosanitaires, d'encre d'imprimerie, de peintures, de vernis ou de liants bitumineux sont décrits ci-dessous.<sup>26</sup>

##### 1. Les esters d'acides organiques fermentaires.

- Le *lactate d'éthyle*. Le lactate d'éthyle (**Figure 13**) peut être directement fabriqué par fermentation du maïs, ou être issu de l'estérification de l'acide lactique issu lui-même de la fermentation de saccharose ou de glucose.<sup>26</sup>

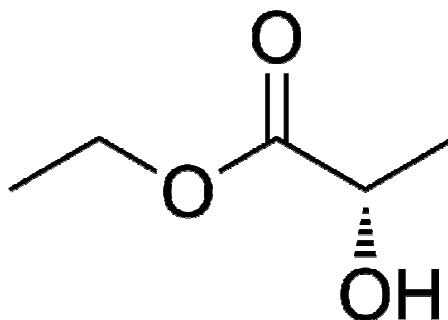


Figure 13 Lactate d'éthyle (CH<sub>3</sub>CHOH-COO-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)

Son fort pouvoir solvant et son origine naturelle en font un solvant très utilisé dans les produits de nettoyage, d'encre d'imprimerie ou de dégraissage de pièces métalliques ou dans les dissolvants pour vernis à ongles.

Le lactate d'éthyle de la société Galactic, appelé Galaster EL98, est produit obtenu par estérification de l'acide lactique naturel avec de l'éthanol.<sup>32</sup> C'est un liquide clair, biodégradable et approuvé FDA. La gamme d'esters d'acide lactique

<sup>32</sup> <http://www.innovadex.fr/Food/Detail/4569/125488/ETHYL-LACTATE-98>

de Galactic comprend aussi le lactate de butyle, le lactate de 2-éthylhexyle et le lactate de méthyle.<sup>33</sup>

- Les *diesters aliphatiques* ou dibasic esters (DBE). Les diesters aliphatiques sont des mélanges d'esters méthyliques de diacides, en particulier d'acide adipique (HOOC-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-COOH), glutarique (HOOC-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-COOH) et succinique (HOOC-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COOH).<sup>26</sup> Au niveau commercial, ces diesters n'étaient pas encore récemment d'origine végétale mais leur synthèse par estérification d'acides organiques fermentaires est possible. Très en vogue depuis le début des années 1990, ces esters de faible toxicité remplacent de nombreux solvants aromatiques et sont largement répandus dans l'industrie. Leur excellent pouvoir solvant et leur faible volatilité les amènent à être utilisés dans les solvants de nettoyage de revêtements, de machines à imprimer et de textiles ou comme dissolvants pour peintures et vernis à ongles.

## 2. Les esters d'acides gras

Les esters d'acides gras (RCOOCH<sub>3</sub> pour les esters méthyliques) sont des dérivés d'huile végétale. Ils constituent une large gamme de molécules en fonction de l'origine de l'huile et de la nature de l'alcool utilisé dans le procédé de transestérification.<sup>26</sup> Les alcools à courte chaîne carbonée comme le méthanol, l'éthanol et le 2-éthylhexanol sont couramment utilisés. Le débouché le plus important est représenté par l'ester méthylique de colza en tant que biocarburant.

Outre leur usage comme biocarburant, les esters d'acide gras sont utilisés comme solvants dans des formulations d'encre d'imprimerie, dans des formulations de pesticides et adjuvants phytosanitaires, dans des produits de nettoyage industriels ou ménagers, dans les décapants, dans les produits antigraffitis, dans les dégraissants de pièces métalliques et dans les produits cosmétiques.<sup>26</sup> Ces esters sont souvent associés à d'autres cosolvants et/ou tensioactifs afin de créer une synergie pour améliorer les propriétés de chacun des solvants, accélérer la vitesse d'évaporation ou faciliter un rinçage à l'eau.

Les esters polyinsaturés d'huile végétale remplacent aussi les agents fluxants (c.-à-d. des produits diluants utilisés pour amollir les bitumes) d'origine pétrochimique dans les liants bitumineux et sont utilisés dans les diluants pour l'industrie des peintures et plus généralement des revêtements.<sup>26</sup> Pour ces applications, ces esters siccatifs ne vont pas s'évaporer comme un solvant classique mais vont sécher via une réaction de polymérisation avec l'oxygène de l'air.

## 3. Le bioéthanol

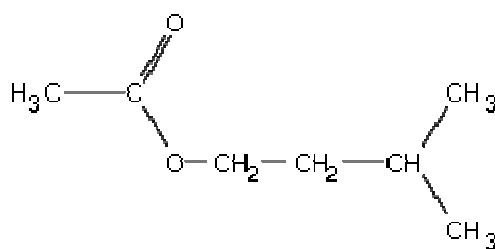
L'éthanol d'origine végétale ou bioéthanol est commercialement produit aujourd'hui par fermentation des sucres présents dans les plantes saccharifères (canne à sucre, betterave) ou des sucres obtenus par hydrolyse enzymatique de l'amidon présent dans les plantes amylicées (maïs, blé).<sup>26</sup> Outre son utilisation comme biocarburant, le bioéthanol est également un solvant qui est employé dans des compositions de vernis à ongles et dans des dissolvants cosmétiques.

## 4. Dérivés de l'huile de fusel

L'huile de fusel est constituée d'un mélange d'alcools, résidu de la distillation du bioéthanol, formé au cours de la fermentation alcoolique.<sup>26</sup> En général, il est constitué majoritairement d'alcool isoamylique et, dans de moindres proportions des alcools n-amylique, n-butylique, isobutylique et isopropylique. Aujourd'hui, l'huile de fusel est principalement utilisée comme source d'énergie. Elle peut être

<sup>33</sup> <http://www.lactic.com/index.php/products/show>

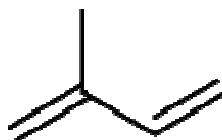
aussi valorisée comme réactif pour la synthèse d'acétates par estérification avec l'anhydride acétique. Parmi les acétates obtenus, l'acétate d'isoamyle (**Figure 14**), majoritaire, s'est révélé un bon solvant ou dissolvant pour les vernis à ongles.



**Figure 14** Acétate d'isoamyle

### 5. Dérivés terpéniques

Les dérivés terpéniques, qui peuvent être considérés comme des polymères d'isoprène (**Figure 15**), sont les composants principaux des huiles essentielles ; ils sont issus de différentes variétés de plantes.<sup>26</sup>



**Figure 15** Isoprène (2-méthylbuta-1,3-diène)

Parmi les dérivés terpéniques, on distingue les hydrocarbures insaturés ( $\alpha$ - et  $\beta$ -pinène extraits du pin ou d-limonène extrait des agrumes) et les alcools terpéniques (terpinéol issu de l'huile de pin). Les terpènes sont utilisés essentiellement dans les agents dégraissants, les adjuvants phytosanitaires ou les formulations de nettoyage, de colles ou d'encres.

### 6. Dérivés du glycérol

Le glycérol (ou glycérine) est un coproduit issu de la production industrielle du biodiesel (par transestérification des huiles végétales) et de savons (par hydrolyse des huiles végétales).<sup>26</sup> Il peut être transformé en esters ou en éthers de carbonate de glycérol. Ces dérivés présentent des propriétés prometteuses en tant que solvant pour batterie au lithium et diluant pour peinture.

#### 3.2.3 Propriétés

Outre des caractéristiques communes aux solvants classiques, les biosolvants présentent des propriétés fonctionnelles spécifiques.<sup>34</sup>

Les **esters d'acides organiques fermentaires** sont :

- des composés oxygénés et polaires avec un haut point d'ébullition ;
- biodégradables ;
- miscibles à la plupart des solvants organiques et parfois à l'eau.<sup>34</sup>

Les **esters d'acides gras d'huiles végétales** possèdent :

- un haut pouvoir solvant et une faible viscosité ;
- un point d'ébullition et un point éclair élevés ;
- des propriétés ajustables en fonction de la longueur de la chaîne carbonée.

<sup>34</sup> <http://www.veillestrategique-champagne-ardenne.fr/IMG/pdf/10les-agro-solvants-ou-biosolvants.pdf>

Ils sont de plus non inflammables, biodégradables et non toxiques.<sup>34</sup> Leur faible volatilité et leur caractère lipophile constituent une barrière technique dans le secteur applicatif des peintures pour lesquelles les opérations de polymérisation et de séchage doivent se dérouler avec des cinétiques courtes.<sup>28</sup>

L'**éthanol** et les **terpènes** possèdent un haut pouvoir solvant. Cependant, ils présentent l'inconvénient de dégager des composés volatils soumis à la Directive des émissions de COV. Les terpènes sont, de plus, inflammables et nocifs.

La recherche de biosolvants pour le remplacement de solvants pétrochimiques se fait selon une démarche raisonnée focalisée sur les exigences d'un cahier des charges précis : pouvoir solvant, modificateur de viscosité, compatibilité avec le support, taux d'évaporation correct, non toxicité et non écotoxicité, coût faible.<sup>28</sup> Le plus souvent, un solvant pétrochimique est non pas substitué par un biosolvant mais par une formulation adaptée à l'utilisation visée : mélanges de solvants, ajouts d'additifs tels des tensioactifs.<sup>27</sup>

### 3.3 Perspectives

La consommation de biosolvants dans l'Union européenne totalisait 0,63 millions de tonnes en 2008 et devrait atteindre 1,1 millions de tonnes en 2020 (croissance annuelle de 4,8 %).<sup>4</sup> La part de marché des biosolvants en 2005 dans l'Union européenne était d'environ 1,5 % (60.000 tonnes).<sup>35, 36</sup>

Le développement de nouveaux biosolvants nécessite la création de nouvelles formulations pour répondre aux performances requises par l'application, mais également implique la modification des procédés mettant en œuvre ces biosolvants pour tenir compte de leurs propriétés.<sup>26</sup> Il convient de noter que les biosolvants commercialisés jusqu'à présent solubilisent une gamme de composés chimiques plus réduite que celle des solvants traditionnels (halogénés par exemple). Une analyse multicritère permet de quantifier les gains environnementaux liés à la substitution d'un solvant usuel par un biosolvant.

Les principales barrières à un plus grand usage des biosolvants sont le coût des matériaux, les coûts d'investissement en capital requis pour introduire les nouvelles technologies, et le manque de conscience du danger potentiel de l'emploi de solvants volatiles conventionnels pour la santé des travailleurs.<sup>36</sup>

Un certain nombre de facteurs devraient à l'avenir contribuer au développement du marché des biosolvants : l'évolution du cadre réglementaire, la prise de conscience de la part des utilisateurs, l'intégration des préoccupations environnementales dans les marchés publics, et la multiplication des exemples de substitution réussies.<sup>26</sup>

---

<sup>35</sup> [http://ec.europa.eu/enterprise/policies/innovation/files/lead-market-initiative/bio\\_based\\_products\\_taksforce\\_report\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/enterprise/policies/innovation/files/lead-market-initiative/bio_based_products_taksforce_report_en.pdf)

<sup>36</sup> <http://www.ienica.net/reports/ienicafinalsummaryreport2000-2005.pdf>