

Chimie pour le Développement Durable

Les Biotensioactifs

Pr Marie-Elisabeth BORREDON

Zéphirin MOULOUNGUI – DR INRA

Laboratoire Chimie Agro-Industrielle
UMR 1010 INRA/INP - ENSIACET

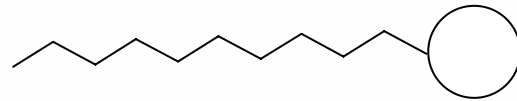
02/10/06



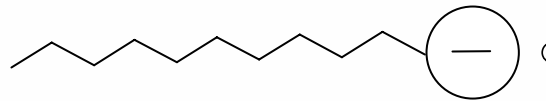
Molécules amphiphiles

lipophile

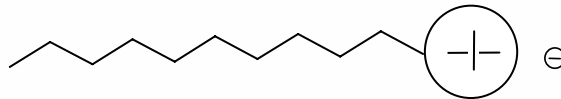
Hydrophile (polaire)



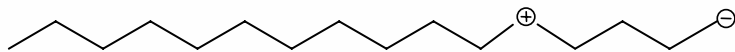
non-ioniques



⊕ anioniques



⊖ cationiques



amphotères

4 propriétés : pouvoir mouillant (C8-C10) – solubilisant – détergent (C12-C16)– émulsifiant ou adoucissant (C18-C22)

Les Biotensioactifs

- La partie lipophile et/ou la partie hydrophile sont issues de matières premières renouvelables
- Pas uniquement ceux qui sont d'origine 100 % végétale (faible marché)

Partie hydrophile

(sucres - polyols - peptides - acides aminés)

Glucose

Sucrose

Lactose

Xylose

Glycérol

Peptides

Acides aminés

Nucléotides

....

- Partie hydrophobe majoritairement d'origine végétale : huile de coprah (noix de coco) huile de palme (palme fruit) – huile de palmiste (palme – amande)
- Partie hydrophile : industrie de l'amidon ou du sucre (betteraves à sucre – dérivés du maïs ou d'autres céréales)

Partie hydrophobe

(huiles et graisses)

Acides gras

Alcools gras

Esters d'acides gras

Amines grasses

....

Composition des huiles /graisses naturelles en % d'acides gras

Nombre de doubles liaisons	Nomenclature des acides gras	Points de fusion (°C)	Formule	Huile de coprah	Huile de palmiste	Huile de palme	Huile de colza	Huile de colza oléique	Huile de tournesol haut oléique
0	Acide octanoïque ou caprylique	16	$C_8H_{16}O_2$	6 à 9	3 à 10	-	-	-	-
0	Acide décanoïque ou caprique	31	$C_{10}H_{20}O_2$	6 à 10	3 à 14	-	-	-	-
0	Acide dodécanoïque ou laurique	45	$C_{12}H_{24}O_2$	<u>44 à 51</u>	<u>37 à 52</u>	-	-	-	-
0	Acide tétradécanoïque ou myristique	54	$C_{14}H_{28}O_2$	<u>13 à 18</u>	<u>7 à 17</u>	0,5 à 5	0 à 1,5	0 à 1	4 à 6
0	Acide hétéradécanoïque ou palmitique	63	$C_{16}H_{32}O_2$	8 à 10	2 à 9	<u>32 à 47</u>	1 à 4	1 à 5	4 à 5
0	Acide octadécanoïque ou stéarique	70	$C_{18}H_{36}O_2$	1 à 3	1 à 3	2 à 8	0,5 à 2	0,5 à 2	-
0	Acide eicosanoïque ou arachidique	76	$C_{20}H_{40}O_2$	-	<0,6	-	0 à 1	0 à 1	-
0	Acide docosanoïque ou bétéinique	80	$C_{22}H_{44}O_2$	-	-	-	0,5 à 1,5	0,5 à 0,5	-
1	Acide octadécénoïque ou oléique	4	$C_{18}H_{34}O_2$	5,5 à 7,5	11 à 23	<u>40 à 52</u>	11 à 24	<u>50 à 65</u>	<u>81 à 85</u>
1	Acide eicosénoïque ou gadolique	22	$C_{20}H_{38}O_2$	-	-	-	5 à 12	1 à 3	-
1	Acide docosénoïque ou erucique	34	$C_{22}H_{42}O_2$	-	-	-	<u>40 à 55</u>	0 à 5	7 à 8
2	Acide octadécadiénique ou linoléique	Liq.	$C_{18}H_{32}O_2$	<2,5	1 à 3	5 à 11	11 à 29	15 à 30	-
3	Acide octadécadiénique ou linoléique	Liq.	$C_{18}H_{30}O_2$	-	-	-	6 à 13	6 à 13	-
1	Autres matières	-		<0,4	<0,6	-	-	-	-

Parts de Marché

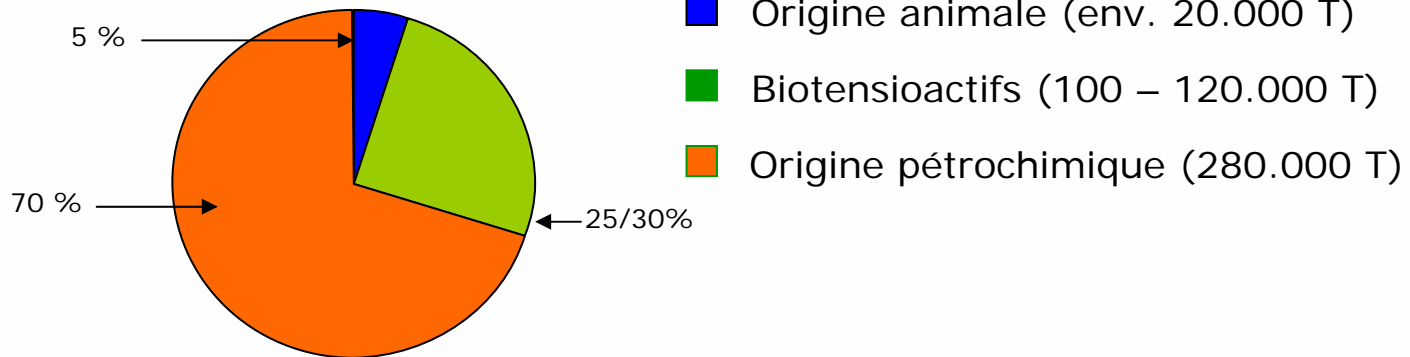
En général

	Monde	Europe
TA anioniques	40 %	> 60 % (2,5 MT en 2002)
TA non ioniques	51 %	30 %
TA cationiques et amphotères	< 10 %	< 10 %

Biotensioactifs

En Europe : 25 % en 2002 25 – 30 % en 2005 (faible progression)

En France :



Total : 400.000 T en 2005 (16 % consommation européenne)

Domaines d'utilisation et (taux de pénétration) en France

- Détergents ménagers (hygiène) : 40.000 T (20 – 25 %)
- Secteur cosmétique : 35.000 T (60 – 80 %)
- Autres produits (forages pétroliers, industrie textile...) : 30.000 T (15%)
- Produits industriels et agricoles : 3.000 T (20 %)
- Détergents « autres » (collectivités, hôtellerie, restauration, hospitalier : 2.000 T (10%)

➡ La production Française est inférieure à la consommation
Tendance qui se confirme (moins de fabricant en France et
prix compétitif dû au large volume d'huile de palme et de
palmiste au niveau mondial).

➡ Surfaces concernées en France (oléagineux)

- Quelques milliers à quelques dizaines de milliers d'Ha
- 60.000 ha : 100.000T de biotensioactifs (consommation
annuelle) (hypothèse haute)

➡ Prix entre 1 et 1,5 euros/kg pour 90 % du marché

De 0,6–0,8 euro/kg : gros volume (détergence)

à 3-4euros/kg : faible quantité

1 euro/kg pour la filière pétrochimie => prix compétitifs

Les biotensioactifs et le développement durable

Environnement :

- permet d'éviter jusqu'à 50 % d'émission de CO₂ sur l'ensemble de la filière selon les sources.
- plus faible consommation d'énergie non renouvelable (huile de coprah et huile de palme)
- écotoxicité et biodegradabilité améliorées (>90 % si 100 % d'origine végétale, sans modification chimique importante)

Toxicité :

- réduction de la toxicité pour l'homme – innocuité – moindre agressivité pour la peau (cosmétique)

Image :

- très bonne image (cosmétique) – notion de bien-être et d'authenticité
- Label Ecocert (100 % naturel dans toute la chaîne de synthèse et formulation)

Cadre réglementaire

- REACH : nombreux tensio-actifs sont concernés
 - * les alkylphénols éthoxylés (non ioniques les plus efficaces les moins coûteux, peintures-nettoyage)
 - * les éthers sulfates
 - * les alkylbenzènes sulfonates linéaires (LABS)

Biotensioactifs : produits de substitution

- Biodégradabilité :
 - * Directive 73/404/CE (22/11/73) : Interdiction de mise sur le marché de détergents si biodégradabilité moyenne des tensioactifs est $< 90\%$
 - * Directive 73/405/CE : Tensioactifs anioniques doivent avoir une biodégradabilité $> 80\%$
 - * Directive 82/242/CE, 82/243/CE, 86/94/CE : méthode normée commune pour déterminer la biodégradabilité.

Quelques biotensioactifs

• Obtenus par fermentation :

Acylpolyols : acides gras hydroxylés + disaccharides (liaison ester)

Glycolipides : acides gras hydroxylés + sucres (liaison glycosidique)

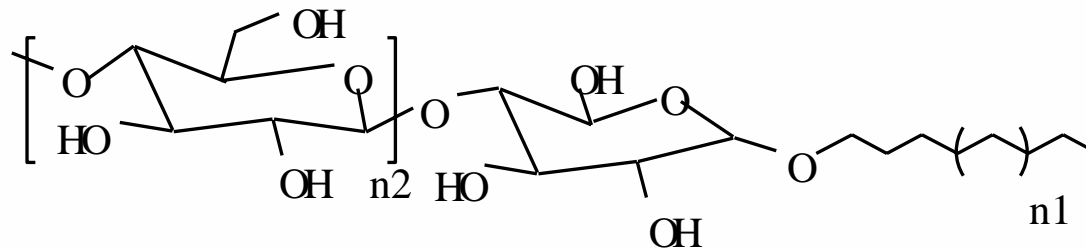
Acylpeptides : cyclique : peptide courte chaîne + acide gras hydroxylé
(surfactin : commercialisé – cosmétique)

• Chaîne polaire + chaîne hydrophobe d'origine végétale- Voie chimique

Alkylpolyglucosides :

APG : les plus utilisés (120.000 T dans le monde et 60.000 T en Europe)

Alcool gras (huiles de coprah ou de palme) + Glucose: agents moussants et émulsifiants – non toxiques – résistants aux agents alcalins et aux sels – peu agressifs pour la peau



n1 = 1-5

N2 = 0-5

C12 - C16 = Co-tensioactifs en détergence, tensioactifs doux en cosmétique

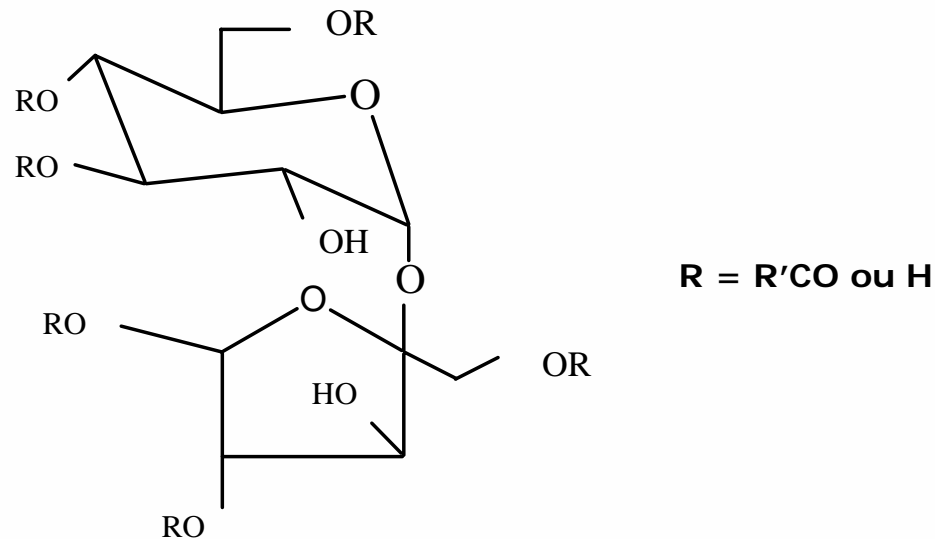
C8 - C11 = agent mouillant pour l'agrochimie (écotoxicité moindre)

Les sucroesters :

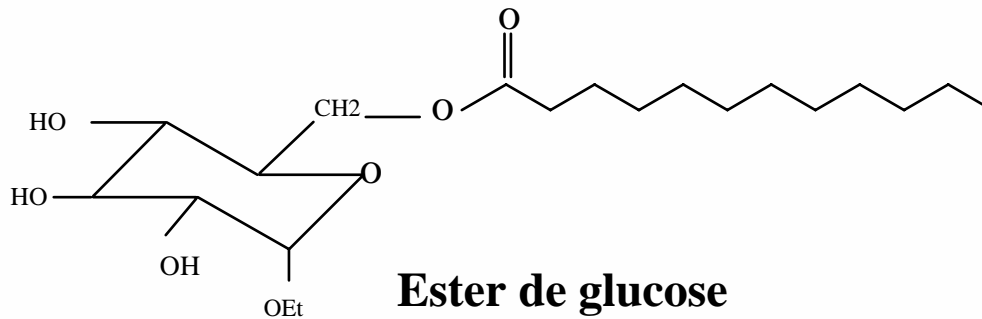
Saccharose + acide gras (esters d'acide gras) degré de substitution et longueur de chaîne variables

- HLB faible (substitution élevée) : stabilisation d'émulsion E/H (margarine)
- HLB élevée (mono et diester) : stabilisation d'émulsion H/E (produits lactés)
- Non toxiques, non irritants pour la peau et les yeux – biodégradabilité (<2000 T en Europe)

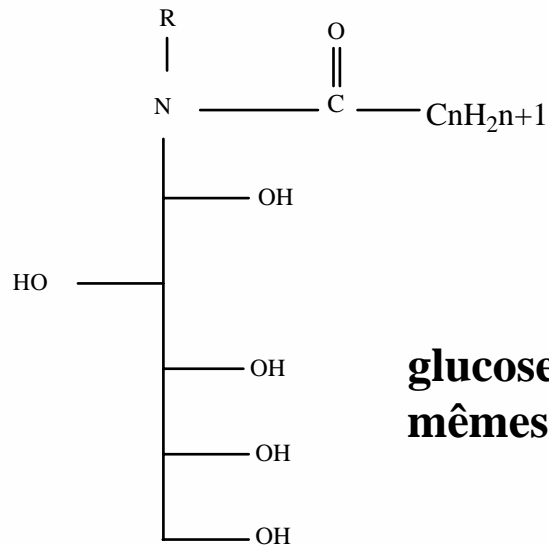
⇒ Agro-alimentaire - cosmétique



Autres esters de sucre :



Les alkylglucamides :

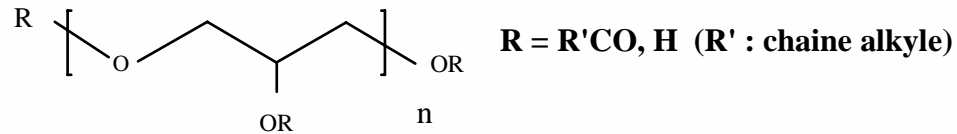


R=CH₃ -
n=11 le \oplus utilisé en détergence

glucose + amine + hydrogène + méthyllaurate
mêmes avantages que les APG

Les esters de polyglycérols :

Oligomères du glycérol (di, triglycérols....) + esters d'acides gras ou acides gras :

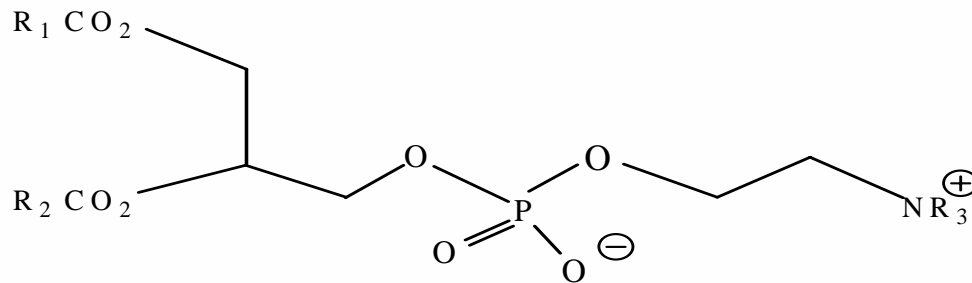


Problème d'hétérogénéité des mélanges d'oligomères du glycérol (chaînes cycliques, linéaires et ramifiés)

(peu développé – s'émulsionne facilement – crème cosmétique)

Les phospholipides :

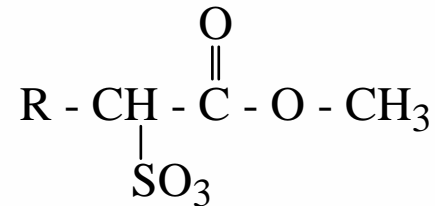
extraits du soja, colza, tournesol, œufs – biocompatibles – contact avec l'homme – très faible marché (voie enzymatique en développement)



Les autres (mixtes)

Les α -sulfonylméthylesters (α - SEM) (anioniques)

esters méthyliques d'acides gras + sulfonation (SO_3 état gazeux)

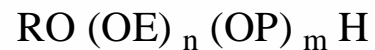


Sté chemithon ou Texas : 82.000 T/an (pâte, paillettes, granulats)

- substitution des alkylbenzènes sulfonates linéaires (LABS) d'origine pétrochimique (majoritaire dans la détergence)
- 100 % biodégradables (contre 75 %) – moins coûteux
- plus efficace avec concentration plus faible que LABS
- fort pouvoir détergent eau chaude et froide
- Coprah, palmiste (C10-C12-C14) : détergents (liquide vaisselle) et palme (C16-C18) : poudre liquide (linge – nettoyant de surface)

Les alcools et esters gras alcoxylés

- Alcools gras ou esters gras + oxyde d'éthylène (OE) ou oxyde de propylène (OP) (huiles coprah et palmiste)
- Alcools gras éthoxylés : gel, anti-mousse, dispersant industrie textile (suif, palme), émulsifiant cosmétique (palme)
- Esters gras éthoxylés : solubles dans l'eau à forte concentration moins toxiques que les alcools gras éthoxylés



Lave-vaisselle

Et aussi

Sulfates d'alcool gras (AS)

Sulfates d'alcool gras éthoxylé (AES)

Ester de sucre sulfonaté

huiles de coprah, palme

détergents doux

Sulfosuccinates (alcool gras-anhydride-bisulfite)

Amines éthoxylées (amines grasses- OE)

Sels d'ammonium quaternaires (assouplissant)

Perspectives

Matières premières

- Alcools gras à chaînes courtes (C_{12} : 0) :
huiles laurique de coprah, babassu, palmiste
- Cuphée : large spectre d'acides gras selon les espèces :
 C_8 : 0 (94 %) (caprylique)
 C_{10} : 0 (94 %) (caprique)
 C_{12} : 0 (86 %) (laurique)
Remplacement huiles tropicales aux USA (culture aux USA)
- Colza érucique : tensio-actifs cationiques (amines grasses)
- Algues : lipides éthers gras de glycérol – alginates – carrhaghénanes

Tensio-actifs en émergence

- Non ioniques en remplacement des anioniques
- Esters méthyliques de colza (filière biodiésel) comme substrat (+ OE ou OP) car évite l'étape de transformation en alcools gras
- APG et glucamides : biodégradables – 100 % naturels mais amélioration : coûts et performances – formulation
- Remplacement de OE ou OP : aminés polyglycérillées ou polycarbonates de glycérol
- Sélectivité et rendement des synthèses

L'organisation de la recherche en France

Les réseaux thématiques:

- Club: Emulsion: Rencontre Recherche-Industrie (France et Europe)
- INRA: Transversalité: Interface-Mousse et émulsion
- COSMING: Symposium tous les ans à Saint-Malo

Références :

- Document ADEME : Marché actuel des bioproduits énergétiques et industriels. Evolutions prévisibles à 10-20 ans (cabinet Alcimed) 2005.
- Document ADEME : bilan environnemental des filières végétales pour la chimie, les matériaux et l'énergie
- « Natural surfactants » Krister Holmberg – Current opinion in colloid and Interface Science 6 (2001) 148 – 159
- Tensioactifs à base de substances renouvelables : Nicolas, Noiret, Thierry Benvegny, Daniel Plusquellec. Actualité chimique – Novembre – Décembre (2002) 70-75
- La chimie verte : Paul Colonna Ed. Lavoisier (2005) chapitre 12, la lipochimie : Zéphirin Mouloungui, Sandrine Pelet, Valérie Eychenne, Sandrine Matéo