

BIOSOLVANTS - CONCEPTION, PROPRIÉTÉS ET ASPECTS ENVIRONNEMENTAUX

Pascale DE CARO, Sophie THIEBAUD ROUX - Procédés chimie - bio – agro - Chimie verte

2.2 Les principales familles de biosolvants

Actuellement, les biosolvants sont utilisés essentiellement en formulation et dans une moindre mesure comme solvant d'extraction ou en synthèse organique (inerte chimiquement). En effet, aujourd'hui les principaux critères de la chimie verte conduisent les chimistes organiciens à mettre en œuvre des réactions de préférence sans l'ajout d'un tiers solvant (un des réactifs jouant le rôle de solvant) ou en utilisant un solvant vert. Décrivons maintenant 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.

Les biosolvants peuvent être classés selon les ressources renouvelables desquelles ils sont issus :

- les dérivés des lipides ;
- les dérivés des acides fermentaires ;
- les dérivés des polysaccharides (sucres, amidon) ;
- les dérivés de la biomasse lignocellulosique.

Les solvants cités ci-dessous ont dans tous les cas fait l'objet d'un transfert à l'échelle industrielle. Seuls certains dérivés de la lignocellulose ne sont pas encore disponibles commercialement. [...]

2.2.1 Dérivés des lipides

Les huiles végétales issues de plantes oléagineuses (colza, tournesol, soja), de plantes exotiques (palme, coprah, jatropha) sont sources de triglycérides, d'acides gras et de glycérol. Ces molécules, utilisées comme matières premières pour préparer des biosolvants, sont disponibles et assez peu coûteuses. [...]

Esters d'acide gras

Les esters d'acides gras 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 industriel de transestérification. Les alcools à courtes chaînes carbonées, comme le méthanol, l'éthanol ou le 2-éthylhexanol, sont couramment utilisés. [...] Ces esters d'huiles végétales sont actuellement commercialisés 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 anti-graffitis, dans les dégraissants de pièces métalliques et dans les produits cosmétiques. [...]

Les esters polyinsaturés d'huile végétale remplacent aussi les agents fluxants d'origine pétrochimique dans les liants bitumineux et sont utilisés dans les diluants pour l'industrie des peintures et plus généralement des revêtements. [...]

Dérivés du glycérol

Le glycérol (ou glycérine) est un coproduit issu de la production industrielle :

- du biodiesel (par transestérification des huiles végétales) ;
- de savons (par saponification des huiles) ;
- des acides gras après hydrolyse de ces mêmes huiles végétales.

Le glycérol peut être transformé en carbonate de glycérol, biosolvant compatible avec des applications cosmétiques et pharmaceutiques mais également utilisé pour des formulations pour lubrifiants ou revêtements. Certains composés dérivés tels que des esters ou des éthers de carbonate de glycérol présentent également des propriétés prometteuses en tant que solvant pour batterie au lithium et diluant pour peinture. [...]

2.2.2 Dérivés des polysaccharides

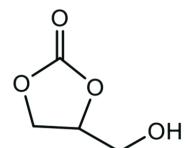
Dans cette catégorie, deux types de matières premières peuvent être utilisées :

- les sucres issus des plantes saccharifères (betterave, canne à sucre) ;
- l'amidon provenant des plantes amylacées (blé, maïs).

La fermentation des sucres ou bien l'hydrolyse enzymatique de l'amidon suivie d'une fermentation permet d'obtenir des alcools et des acides fermentaires.

Éthanol ou bioéthanol

L'éthanol d'origine naturelle, encore appelé bioéthanol, est produit par fermentation du saccharose ou du glucose (issu de l'hydrolyse enzymatique de l'amidon). Il peut également facilement être produit à grande échelle par le biais de bioraffineries, qui valorisent l'ensemble de la matière lignocellulosique. Outre son utilisation croissante en tant que biocarburant, l'éthanol est également un solvant qui est utilisé dans des différentes formulations comme les compositions de vernis à ongles et encore plus fréquemment dans



Carbonate de

des dissolvants cosmétiques. L'éthanol constitue également une matière première pour la préparation de d'autres biosolvants comme les esters éthyliques d'acide gras, le carbonate de diéthyle ou le lactate d'éthyle.

Biobutanol

Le butanol biosourcé peut être obtenu par fermentation acétonobutylique des différents sucres tels que le glucose, le galactose, le mannose, le xylose ou l'arabinose. Cette fermentation est connue sous le nom de procédé ABE (acétone, butanol, éthanol) et a donné lieu à la construction de plusieurs unités pilotes. [...]

Dérivés de l'huile de fusel

L'huile de fusel est constituée d'un mélange d'alcools, résidu de la distillation du bioéthanol obtenu par fermentation de matières sucrières. En général, l'huile de fusel est constituée majoritairement d'alcool isoamylique et, dans de moindres proportions, par les alcools *n*-amylique, *n*-butylique isobutylique et isopropylique. L'huile de fusel, utilisée dans l'industrie des arômes et des parfums, peut être aussi valorisée comme réactif pour la synthèse d'acétates tel que l'acétate d'isoamyle, qui s'est révélé être un bon solvant ou dissolvant pour les vernis à ongles.

Esters d'acides fermentaires

Ils proviennent de l'estérification d'acides fermentaires comme l'acide acétique, citrique, gluconique, lactique... avec un alcool léger. Parmi ceux-ci, le lactate d'éthyle préparé à partir de l'acide lactique, obtenu par fermentation de l'amidon de maïs. 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. Les diesters ou *dibasic esters* (DBE) sont des mélanges d'esters méthyliques de diacides, en particulier d'acide adipique, glutarique et succinique.

Dérivés de l'isosorbide

L'isosorbide, obtenu par une double déshydratation du sorbitol, est produit industriellement à partir de l'amidon, par exemple par la société Roquette. L'isosorbide est un synthon hydrophile abondant à partir duquel sont préparés des mono- et di-éthers courts d'isosorbide. Le diméthyle-isosorbide (DMI) est un solvant compatible avec les produits cosmétiques et pharmaceutiques, tandis que les monoéthers d'isosorbides constituent des solvants alternatifs pour des formulations détergentes ou en tant qu'agent solubilisant. Ces solvants aux propriétés amphiphiles sont dits hydrotropes, car miscibles à la fois avec l'eau et avec les solvants organiques les plus hydrophobes. [...]

2.2.3 Dérivés de la biomasse lignocellulosique

La biomasse lignocellulosique est déjà utilisée pour produire de l'éthanol et du butanol.

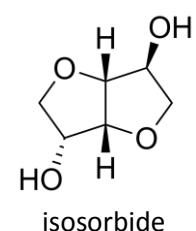
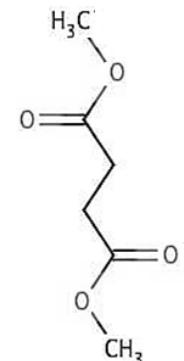
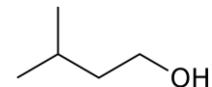
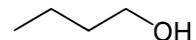
Les perspectives de recherches visent désormais la production de diacides organiques.

Les dérivés des hémicelluloses

Dans ce cas, la matière première valorisée est constituée de sucres à cinq carbones (xylose principalement) issus des hémicelluloses contenues dans les rafles de maïs, le son de blé, ou la bagasse de canne à sucre. La déshydratation de ces sucres en C5 est le procédé industriel d'obtention du furfural. Cette molécule plateforme, uniquement biosourcée (aucune voie synthétique ne permet de l'obtenir), est à l'origine de plusieurs dérivés, comme le tetrahydrofurane (THF), le 2-methyltetrahydrofurane ou l'alcool tetrahydrofurylique. Ce dernier est utilisé comme solvant en agrochimie ou pour le dégraissage de surface, tandis que les deux premiers sont utilisés en synthèse organique. D'autres dérivés du furfural tels que les furfurylidènes cétones ont été identifiés comme biosolvant pour des formulations phytosanitaires. [...]

Les dérivés terpéniques de la filière bois

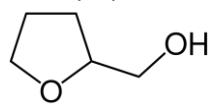
Ces dérivés terpéniques sont obtenus par distillation des liqueurs noires de l'industrie papetière ou bien par distillation des oléorésines des pins. Il s'agit d'alcools terpéniques (terpinéol) ou des hydrocarbures terpéniques bicycliques (α - et β -pinène). Les alcools terpéniques sont utilisés pour les formulations de dégraissage et de nettoyage tandis que les hydrocarbures terpéniques sont destinés aux secteurs des revêtements et des peintures. [...] Rajoutons que le *d*-limonène, hydrocarbure terpénique monocyclique, est produit par distillation d'écorces de fruits (sous-produits de l'industrie agroalimentaire). Le *d*-limonène a été récemment identifié comme un agrosolvant capable de substituer l'hexane dans l'extraction des huiles végétales, à partir des graines oléagineuses.



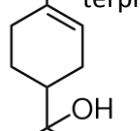
tetrahydrofurane



alcool
tetrahydrofur
furylique



terpinéol



β -pinène

