

Synthèse de tensioactifs biosourcés issus de polysaccharides anioniques

Les tensioactifs dérivés de sucres commerciaux : une diversité structurale insuffisante pour répondre aux besoins de l'industrie

Aujourd'hui, la production de tensioactifs est un marché en pleine expansion, avec un taux de croissance annuel prévisionnel de 4,9 % entre 2021 et 2028 [1]. Les tensioactifs ont été développés dans le cadre de la chimie conventionnelle à partir de matières premières d'origine fossile. Cependant, les tensioactifs pétrochimiques sont souvent polluants et toxiques, notamment au regard de leur biodégradabilité faible, et ils libèrent des composés chimiques parfois plus nocifs que le tensioactif initial. Du fait de ces limites, les industriels se tournent de plus en plus vers l'utilisation de tensioactifs d'origine naturelle. Ces produits biosourcés sont généralement dérivés de sucres et appartiennent à la famille des tensioactifs non ioniques. Ils incorporent une tête glucose pour les alkylpolyglucosides (APG), saccharose pour les sucroesters et sorbitan pour les esters de sorbitan [2-3]. Selon le nombre d'atomes de carbone composant la chaîne lipophile (4 à 22), ces surfactants pourront posséder des propriétés hydrotrope, moussante, dégraissante, mouillante, booster de mousse et de viscosité, émulsionnante, et pourront conduire à de bonnes propriétés sensorielles. Néanmoins, ces produits commercialisés manquent de diversité et ne permettent pas de remplir toutes les fonctions des tensioactifs, en particulier celles des tensioactifs anioniques qui représentent la part la plus importante du marché de la détergence et de l'hygiène corporelle (shampoings, gels douche).

Les polysaccharides anioniques : une nouvelle voie d'accès à des tensioactifs anioniques

Les principaux tensioactifs anioniques du marché appartiennent à la famille des carboxylates, des sulfates et des sulfonates. La grande majorité d'entre eux sont d'origine pétrochimique et présentent un caractère irritant et une forte écotoxicité. Les tensioactifs carboxylates provenant de carbohydrates anioniques naturels ne sont pas ou peu développés à l'échelle industrielle. Or plusieurs polysaccharides incorporant des groupements fonctionnels chargés négativement dans leur structure chimique sont commercialement disponibles et pourraient constituer une source anionique naturelle pour la production des tensioactifs. Généralement, ils sont extraits d'algues, comme dans le cas des alginates, ou issus de végétaux terrestres, comme avec les pectines.

Les alginates sont des polysaccharides présents dans la paroi des algues brunes produits à l'échelle de 30 000 tonnes par an dans le monde. Leur valorisation, inédite dans le domaine des surfactants, présente plusieurs avantages du point de vue impact environnemental puisque leur production ne nécessite pas de terres agricoles, ni d'eau douce ou d'engrais et de produits phytosanitaires [4]. Ces polysaccharides sont formés de ponts glycosidiques (1->4) entre les deux monomères β -D-mannuronate (M) et son épimère en C-5, l' α -L-gulonate (G). Ces motifs M et G sont arrangés d'une façon irrégulière par des blocs homopolymériques (MM ou GG) séparés par des blocs alternés (MG) tout le long de la chaîne de l'alginate.

Les pectines sont des polysaccharides hétérogènes complexes rencontrés dans la paroi cellulaire primaire de la plupart des plantes [5]. Elles sont principalement extraites de fruits et légumes issus de sous-produits de l'industrie agro-alimentaire, tels que les écorces d'agrumes, le marc de pommes et la pulpe

de betterave sucrière. Elles sont constituées majoritairement d'unités d'acide D-galacturonique estérifiées ou pas, reliées entre elles par des liaisons α -(1->4). Leur proportion d'unités varie avec la présence de différents sucres neutres tels que le D-galactose, le L-arabinose, le L-rhamnose et le D-xylose.

Ces deux biopolymères, constitués de monosaccharides à fonctions carboxylate (100 % dans le cas des alginates et jusqu'à 70 % dans le cas des pectines sous forme estérifiée ou non), peuvent être engagés dans des réactions d'estérification ou de transestérification par des alcools lors de l'introduction des chaînes lipophiles, puis saponifiés dans une étape ultime afin de libérer la fonction anionique.

Les réactions en un seul pot en mode cascade : une façon plus directe de produire des tensioactifs anioniques innovants

Pour faciliter le développement industriel de nouveaux tensioactifs à base de saccharides carboxylates, de nouvelles approches ont été proposées récemment pour produire ces tensioactifs sans sulfate et sans oxyde d'éthylène, selon une stratégie astucieuse réalisée en un seul pot (en mode cascade) sans séparer et isoler aucun intermédiaire réactionnel, applicable à des polysaccharides anioniques variés issus de biomasses différentes, et à tête modulable de type sucre ou furane sans avoir à modifier drastiquement les conditions réactionnelles [6-7] (figure 1).

L'innovation de cette recherche repose également sur son positionnement en chimie verte/bleue : réactions sans solvant, sans ou avec peu de rejet, réactifs biodégradables, valorisation de la biomasse végétale terrestre et marine, produits écocompatibles. Les synthèses mettent en jeu une succession de réactions chimiques telles que la dépolymérisation par hydrolyse acide des polysaccharides, l'estérification et la glycosylation avec un alcool court comme le *n*-butanol, la transestérification et la transglycosylation avec des alcools gras et la saponification. Un traitement final impliquant principalement des étapes de distillation et de filtration permet d'enrichir les compositions finales en matières actives en éliminant (au moins

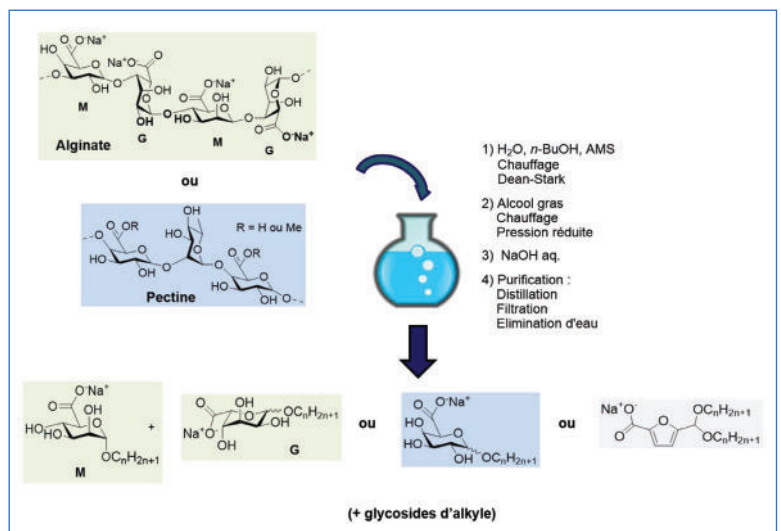


Figure 1 - Description du procédé en un seul pot en mode cascade de production des tensioactifs anioniques à partir d'alginate ou de pectine reposant sur des réactions d'hydrolyse, butanolyse, déshydratation, transestérification, transacétalisation et saponification (AMS : acide méthane sulfonique).

partiellement) les sels et les alcools gras résiduels. La production de nouveaux tensioactifs furaniques comportant un acétal à double chaîne alkyle en position 5 et un carboxylate en position 2 a été mise au point, sans avoir à changer la nature des matières premières utilisées et en conservant le même procédé général de transformation des polysaccharides [8] (figure 1).

L'ajustement de conditions réactionnelles telles que la température et la quantité d'acide organique utilisée permet de passer de structures tensioactives à tête sucre à des structures à tête furane, tout en maintenant la même séquence réactionnelle. Tous ces nouveaux produits dérivés de sucres présentent un excellent profil écotoxicologique avec une bonne innocuité vis-à-vis des organismes aquatiques et une forte biodégradabilité [6-8]. Au niveau des performances, ces composés anioniques permettent un abaissement de la tension superficielle à des valeurs $\leq 30 \text{ mN m}^{-1}$ à des concentrations jusqu'à 10 à 15 fois plus faibles que les tensioactifs pétrochimiques de référence (sodium lauryl éther sulfate par exemple). D'autre part, selon la nature de la chaîne grasse, ils conduisent à la formation de mousses stables et fines, à un pouvoir dégraissant prometteur sur des surfaces salies par des matières grasses (99 % des salissures éliminées) et à une capacité à stabiliser des émulsions à température ambiante et à 70 °C à des concentrations 3 à 6 fois plus faibles que celles de références anioniques [6-9]. Une autre caractéristique attractive pour le secteur cosmétique concerne les propriétés sensorielles observées à partir de ces tensioactifs innovants : en effet, des touchers riches et non gras ont été obtenus dans le cas de formulations lavantes et de soin pour les mains et le corps.

Vers l'utilisation de la biomasse brute pour le développement de compositions tensioactives anioniques performantes

Une nouvelle voie a été expérimentée avec succès reposant sur la valorisation directe de matières végétales à l'état brut, n'ayant pas subi de transformation chimique, notamment d'extraction à l'aide de solvant ou par voie enzymatique, mais tout au plus une transformation mécanique et/ou physique telle qu'un lavage, un broyage et/ou un séchage [10]. Un avantage notable de cette approche réside dans l'utilisation de matières végétales renfermant avantageusement une teneur en eau pouvant atteindre jusqu'à 15 à 50 % en poids, évitant ainsi l'ajout d'eau lors de l'étape de dépolymérisation par hydrolyse des polysaccharides. Le procédé a été appliqué à plusieurs matières premières brutes, comme la pulpe de betterave renfermant de la pectine ainsi que de l'hémicellulose, et des algues brunes contenant des alginates et des fucanes et/ou des fucoïdanes (figure 2).

Le procédé intègre les mêmes séquences réactionnelles que pour les polysaccharides (hydrolyse acide, estérification/glycosylation, transestérification/transglycosylation, saponification) avec l'ajout d'une étape préalable d'extraction réalisée *in situ*, ainsi que des étapes de filtration, de centrifugation ou de distillation sous pression réduite permettant d'éliminer les résidus de matière végétale n'intervenant pas dans les synthèses et de recycler les alcools excédentaires. Une étape supplémentaire de décoloration peut être envisagée par ajout de peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin immédiatement après l'étape de saponification.

Les compositions obtenues sont riches en sucres carboxylates mais elles contiennent également des glycosides d'alkyle dérivés de sucres neutres représentatifs de la structure des polysaccharides présents dans la matière végétale de départ (L-rhamnose, L-arabinose, D-glucose, D-galactose, D-xylose) qui modifient les propriétés physico-chimiques des compositions finales et optimisent leurs performances tensioactives [10]. En effet, des valeurs faibles de tension superficielle ($27,0 \text{ mN m}^{-1}$) et de concentration micellaire

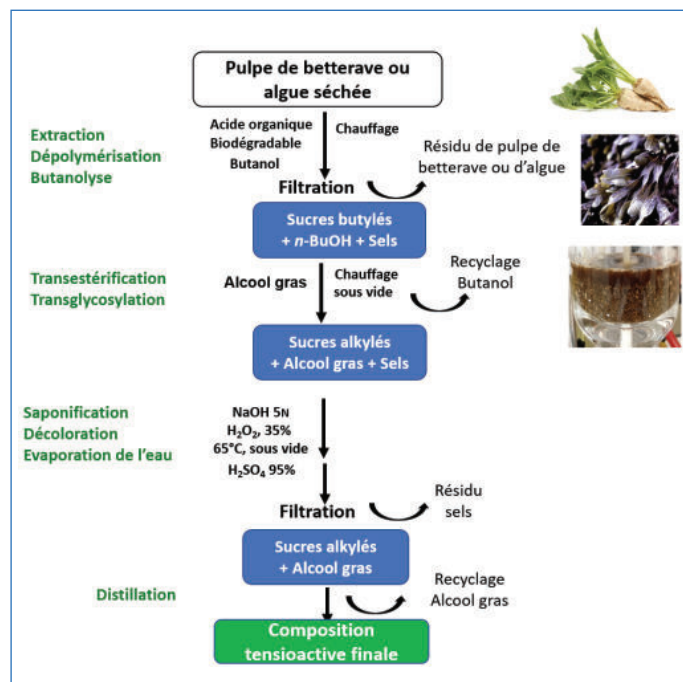


Figure 2 - Description du procédé de production de compositions tensioactives directement à partir de pulpe de betterave ou d'algue.

critique ($0,007 \text{ g L}^{-1}$) ont été obtenues dans le cas de ces mélanges de tensioactifs anioniques et non ioniques dérivés de sucres. Les domaines d'application de ces produits concernent le traitement et/ou le nettoyage du corps, de plantes ou de surfaces dures, en particulier dans des produits cosmétiques, des produits ménagers, des produits de nettoyage industriel, des produits d'ensilage de fibres et des produits phytosanitaires. Ces nouveaux procédés ont été l'objet de dépôts de brevets et sont en cours de développement pour répondre aux enjeux techniques, environnementaux (chimie verte, valorisation de ressources végétales) et économiques visés par les entreprises et les consommateurs.

[1] www.fortunebusinessinsights.com/surfactants-market-102385

[2] W. Ribinsky *et al.*, Alkyl polyglycosides - Properties and applications of a new class of surfactants, *Ang. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, p. 1328-45.

[3] *Sugar-based Surfactants: Fundamental and Applications*, C.C. Ruiz (ed.), Surfactant Science Series, vol. 143, CRC Press, Taylor & Francis Group, **2009**.

[4] A. Usman *et al.*, in *Algae Based Polymers, Blends and Composites: Chemistry, Biotechnology and Materials Sciences*, K. Mahmood Zia, M. Zuber, M. Ali (eds), Elsevier, **2017**, p. 115-153.

[5] K.H. Caffall *et al.*, The structure, function, and biosynthesis of plant cell pectic polysaccharides, *Carbohydr. Res.*, **2009**, 344, p. 1879-1900.

[6] T. Benvegny *et al.*, Process for preparing compositions comprising alkyl(alkylglucoside)uronates, said compositions and use thereof as a surfactant, Brevet W02017/098175 A1, **2017**.

[7] T. Benvegny *et al.*, Transformation of pectins into non-ionic or anionic surfactants using a one-pot and cascade mode process, *Molecules*, **2021**, 26, 1956.

[8] L. Renault *et al.*, Direct conversion of alginate oligo- and polysaccharides into biodegradable and non-ecotoxic anionic furanic surfactants - An experimental and mechanistic study, *Adv. Sustainable Syst.*, **2021**, 2100108.

[9] T. Benvegny *et al.*, Process for obtaining D-galacturonic acid derivatives from pectins via acid-catalyzed hydrolysis, Brevet W02016146941, **2016**.

[10] C. Boyère *et al.*, Method for obtaining surfactant compositions from raw plant materials, Brevet W02022013500 A1, **2022**.

Cette fiche a été préparée par **Thierry BENVENU**, professeur des universités, Université de Rennes, ISCR - UMR 6226, École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes (thierry.benvegnu@ensc-rennes.fr).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par Jean-Pierre FOULON (jpoulon@wanadoo.fr). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org.