industrie

Les alcanes biosourcés en cosmétique

Chimie conventionnelle versus biologie de synthèse

Résumé

Les alcanes d'origine fossile sont depuis longtemps utilisés dans les produits cosmétiques pour leurs propriétés multifonctionnelles. Cependant, ils sont pour la plupart issus des ressources fossiles et contribuent donc au réchauffement climatique. C'est pourquoi l'industrie cosmétique cherche aujourd'hui à les substituer. Dans cet objectif, sont apparus sur le marché des alcanes biosourcés obtenus à partir des huiles végétales ou du sucre, respectivement par des procédés de chimie conventionnelle et de biologie de synthèse. Cet article a pour objet de comparer les procédés d'obtention de ces nouveaux alcanes ainsi que leurs performances environnementales.

Mots-clés

Alcanes biosourcés, chimie du végétal, biologie de synthèse, cosmétique, analyse de cycle de vie, impact environnemental.

Abstract

Bio-based alkanes in cosmetics: conventional chemistry versus synthetic biology

Fossil-based alkanes have long been used in cosmetic products for their multi-functional properties. However, they are mostly derived from fossil resources and therefore contribute to global warming. This is why the cosmetics industry is now seeking to replace them. To this end, bio-based alkanes obtained from vegetable oils or sugar, respectively by conventional chemistry and synthetic biology have appeared on the market. This article compares the processes for obtaining these new alkanes and their environmental performance.

Keywords

Bio-based alkanes, plant chemistry, synthetic biology, cosmetics, life cycle analysis, environmental impact.

es alcanes d'origine fossile sont utilisés dans les produits cosmétiques depuis de nombreuses années. On les retrouve en effet dans les produits de soin de la peau, du cheveu, ou encore de maquillage sous la forme d'isododécane, d'isohexadécane ou encore de coupes pétrolières purifiées [1]. Ces alcanes pétrochimiques sont des composés multifonctionnels présentant des propriétés physiques et sensorielles intéressantes: propriétés émollientes, hydratantes, toucher non gras et soyeux, excellente tolérance cutanée, grand stabilité chimique [2]. Enfin, leur prix est extrêmement compétitif.

Cependant, ils ont aussi leurs défauts : ils sont d'une part issus de matières premières fossiles non renouvelables, génératrices de gaz à effet de serre, et d'autre part les alcanes branchés sont loin d'être totalement biodégradables, induisant une pollution des écosystèmes.

Enfin et surtout, leur dénomination cosmétique INCI (International Nomenclature of Cosmetic Ingredients), directement accessible sur le packaging du produit fini, évoque la chimie de synthèse (ex. C13-C15 Alkane, Isododecane, etc.). C'est pourquoi, les consommateurs d'aujourd'hui, de plus en plus avertis en temps réel grâce à des applications en ligne, repèrent ces substances et se détournent de l'acte d'achat.

Ces dix dernières années sont apparus en effet sur le marché des alcanes obtenus à partir de matières premières biosourcées. Parmi eux, on distingue deux catégories bien distinctes : les alcanes obtenus à partir des huiles végétales par des procédés chimiques conventionnels, et ceux issus de la biologie de synthèse obtenus à partir de sucre.

L'objectif de cet article est ainsi de faire le point sur ces alcanes biosourcés : d'où viennent-ils exactement ? Comment sont-ils obtenus ? Quel est leur impact environnemental ?

Les alcanes biosourcés issus des huiles végétales

Les alcanes biosourcés linéaires et non ramifiés

Les alcanes linéaires biosourcés ont des structures chimiques identiques à leurs homologues pétrochimiques. Ils ont des longueurs de chaînes carbonées comprises entre C12 et C22. Ces alcanes diffèrent par leurs performances techniques, leur procédé d'obtention et leur origine végétale.

Le dodécane/tétradécane biosourcé est obtenu à partir d'alcool gras d'huile de coco (commercialisé sous la marque Vegelight™ 1214; dénomination INCI: Coconut Alkanes) [3]. La première étape de son procédé d'obtention est une alcoolyse de l'huile de coco conduisant aux esters méthyliques, lesquels sont transformés en alcools gras par hydrogénolyse catalytique (figure 1, réaction 1). Une étape de distillation fractionnée permet ensuite d'isoler les alcools laurique (C12) et myristique (C14). Ces derniers sont ensuite déshydratés en alpha-oléfines en présence d'un catalyseur solide acide. Les alcènes obtenus sont finalement hydrogénés en alcanes de coco.

Relativement à l'économie d'atomes, critère clé de la chimie verte qui consiste à maximiser le nombre d'atomes de matières premières et de réactifs transformés en produit cible, elle est supérieure à 85 % (tableau I).

Le mélange undécane/tridécane (commercialisé sous le nom de Cetiol Ultimate™; dénomination INCI: Undecane (and) Tridecane) est obtenu à partir d'un mélange d'alcools laurique et myristique issus d'huile de palmiste certifiée RSPO (« roundtable on sustainable palm oil ») [4]. L'étape fondamentale du procédé consiste à hydrogénolyser une coupe d'alcools C12-C14 en alcanes [5]. La réaction d'hydrogénolyse conduit à la rupture des liaisons C-O et C-C et produit des hydrocarbures à nombre impair d'atomes de carbone, principalement

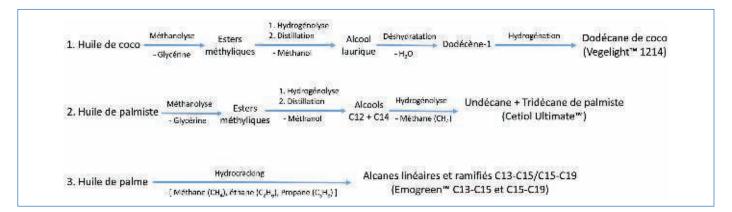


Figure 1 - Procédé de production des alcanes biosourcés linéaires et branchés.

Alcanes biosourcés	Dodécane Tétradécane	Undécane Tridécane	Alcanes C13-C15 et C15-C19 linéaires/branchés	Isododécane biotechnologique	Hémisqualane biotechnologique	Squalane d'olive	Squalane biotechnologique
Origine	Coco	Palmiste	Palme	Betterave	Canne à sucre	Olive	Canne à sucre
Dénomination INCI	Coconut Alkanes	Undécane (et) Tridécane	C15-C16 Alkanes	Isododécane	C13-C15 Alkane C15-C19 Alkane	Squalane	Squalane
Procédé	Chimie conventionnelle	Chimie conventionnelle	Chimie conventionnelle	Biologie de synthèse + chimie	Biologie de synthèse + chimie	Chimie conventionnelle	Biologie de synthèse + chimie
Technologie OGM	Non	Non	Non	Oui	Oui	Non	Oui
Économie d'atomes	85 %	72 %	65 %	25 %	28 %	100 %	26 %
Productivité agro-industrielle t/ha	0,21	0,18	2,47	3,25	1,33	0,025	0,66
Ingrédient « upcyclé »	Non	Non	Non	Non	Non	Oui	Non
Volatilité	Oui	Oui	Non	Oui	Non	Non	Non
Conformité ISO 16128	Oui	Oui	Oui	Non	Non	Oui	Non
Certifié Cosmos	Oui	Oui	Oui	Non	Non	Oui	Non

Tableau I - Comparaison des alcanes biosourcés.

l'undécane (C11). De fait, le coproduit principal de la réaction est le méthane, un gaz présentant un potentiel de réchauffement climatique vingt à vingt-cinq fois plus important que le gaz carbonique. Au final, l'économie d'atomes du procédé dans sa globalité est environ de 72 % (tableau l).

Sur le plan physico-chimique, le dodécane-tétradécane et le mélange undécane-tridécane présentent des points éclairs relativement bas (< 82 °C); c'est pourquoi ils sont proposés comme substituts des silicones volatiles, notamment dans les produits cosmétiques de maquillage, de soin de la peau et du cheveu [3-4].

Les alcanes branchés

Des mélanges d'alcanes linéaires et branchés sont récemment apparus sur le marché (commercialisés sous le nom de marque Emogreen™; INCI: C13-15 Alkane & C15-C19 Alkane) [6]. Ils sont obtenus à partir d'huile de palme certifiée RSPO. Ces paraffines sont obtenues par le procédé HVO (« hydrotreated vegetable oils ») qui consiste à hydrocraquer les huiles végétales (figure 1, réaction 3). Développé en Europe par de nombreuses sociétés pétrolières, ce procédé permet la production de biodiesel de troisième génération en transformant chaque année plus de 2 500 000 tonnes de corps gras divers [7-8]. Les coupes brutes d'hydrocarbures issues du procédé sont ensuite fractionnées pour conduire à des mélanges d'hydrocarbures C13-C15 et C15-C19.

Les sous-produits du procédé sont nombreux et relativement abondants: de l'eau et des gaz légers tels que le méthane, l'éthane et le propane. Là encore un mélange de gaz présentant un fort potentiel de réchauffement climatique. Concernant l'économie d'atomes (critère de chimie verte), cette dernière s'avère significativement inférieure aux alcanes précédents (65 %, tableau l).

On notera que les paraffines C13-C15 et C15-C19 sont encore trop lourdes pour pouvoir se substituer aux silicones volatiles. En revanche, elles semblent présenter des propriétés sensorielles proches des silicones [6].

Le squalane n'a pas d'homologue pétrochimique. Il s'agit d'un alcane en C30 multibranché (figure 2). Longtemps obtenu à partir de l'huile de foie de requin, on lui préfère aujourd'hui celui extrait d'un coproduit du raffinage de l'huile d'olive. De par ses propriétés remarquables, le squalane est un des émollients les plus appréciés des formulateurs de produits cosmétiques.

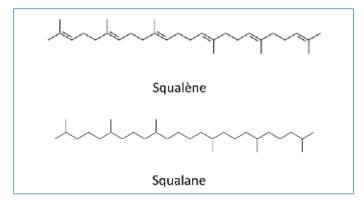


Figure 2 - Structures chimiques du squalène et du squalane.

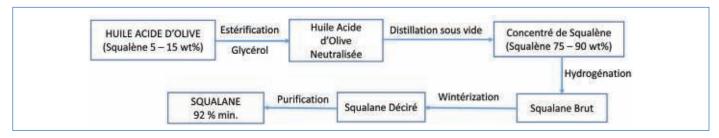


Figure 3 - Procédé de production du squalane d'olive.

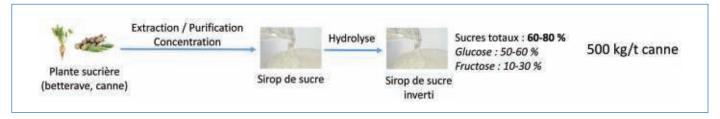


Figure 4 - Procédé de production du sirop de sucre inverti.

Le squalane est aujourd'hui principalement obtenu à partir du squalène végétal (*figure 2*), une substance abondante dans les insaponifiables d'huile d'olive. Le squalène est l'un des lipides fondamentaux de la peau. Il est synthétisé à partir des glandes sébacées et représente 11 à 13 % des lipides totaux du sébum [9].

De par sa structure moléculaire polyinsaturée, le squalène est très sensible à l'oxydation. C'est pourquoi on lui préfère sa forme totalement hydrogénée [8, 10-11].

Le coproduit du raffinage de l'huile d'olive riche en squalène (5-15 %) est généré au cours de l'étape de désodorisation. Cette matière première s'avère très concentrée en acide gras d'olive. C'est pourquoi la première étape d'extraction du squalène est une estérification des acides gras par le glycérol afin de transformer les acides gras en triglycérides (figure 3). Ces composés, plus lourds que le squalène, vont permettre de concentrer ce dernier par distillation sous vide.

Le concentré est ensuite hydrogéné en présence d'un catalyseur au palladium.

Par conséquent, ce procédé est principalement physique, puisque la molécule de squalène ne subit qu'une seule réaction chimique, l'hydrogénation. En outre, il est intéressant de constater que l'hydrogénation du squalène est tout à fait en phase avec les critères de la chimie verte les plus déterminants [12]: une économie d'atomes de 100 %, la non-utilisation de solvant toxique, la moindre dépense énergétique puisque l'ingrédient est obtenu à partir d'un coproduit.

Enfin, compte tenu de son origine et de son procédé d'obtention, le squalane d'olive (ou d'huile de tournesol) est certifié conforme à la norme ISO 16128 relative aux ingrédients cosmétiques naturels, et est aussi certifié COSMOS (« COSMetic Organic and natural Standard ») (tableau I).

Les alcanes biosourcés issus de la biologie de synthèse

Les alcanes issus de la biologie de synthèse ont tous pour points communs :

- d'être obtenus à partir de sucre issu des grandes cultures sucrières (canne, betterave) ;
- d'être produits par fermentation en présence d'une levure (ou d'une moisissure) ou d'une bactérie génétiquement modifiée;

- une ou plusieurs réactions chimiques de synthèse consécutives à la fermentation et conduisant aux alcanes finaux.

Le glucose, matière première de la biologie de synthèse

Le glucose est la matière première actuellement indispensable à la biologie de synthèse car il est le nutriment indispensable au métabolisme des organismes génétiquement modifiés utilisés en fermentation. Il assure en effet le double rôle d'apporteur énergétique et de source de carbone pour produire les hydrocarbures recherchés. Les hydrates de carbone utiles à la biologie de synthèse sont donc actuellement produits à partir de plantes sucrières ou de céréales amylacées (maïs, blé, pomme de terre, etc.), généralement sous la forme de sucre inverti (figure 4).

Ce procédé est identique à celui pour obtenir les sirops alimentaires. Cependant, on peut parfois y adjoindre un procédé de purification supplémentaire pour retenir des substances poisons des micro-organismes mis en œuvre dans l'étape de fermentation.

On se doit de rappeler que la canne à sucre est cultivée de façon intensive avec des impacts non négligeables sur la préservation de l'environnement et la biodiversité. Il est aussi connu que cette culture, avec celle du soja, n'est pas sans effet au Brésil sur la déforestation et surexpose les populations aux pesticides [13-14].

L'isododécane

L'isododécane est un solvant pétrochimique utilisé dans de multiples applications industrielles. Son point éclair (45 °C) le classe parmi les composés organiques volatils (COV). Son utilisation en cosmétique dans les formulations de maquillage dites waterproof repose sur deux propriétés [15]: c'est un excellent solvant des substances hydrophobes constitutives des formulations de maquillage, et il présente une volatilité très élevée.

C'est dans l'objectif de remplacer l'isododécane pétrolier que la société Global Bioenergies a développé un procédé d'obtention d'un jumeau pétro-identique mais totalement biosourcé [16]. Ledit procédé repose sur l'utilisation d'une enzyme mutée provenant d'un OGM [17-18]. La matière première mise en œuvre au cours de la fermentation est un sirop de sucre riche en glucose. La réaction de fermentation en présence du micro-organisme conduit à l'isobutène



Figure 5 - Production des sirops de sucre inverti.

(figure 5), une oléfine plateforme de la pétrochimie puisqu'elle est l'intermédiaire de synthèse de nombreuses molécules d'intérêt telles que l'isododécane, l'isohexadécane et les polybutènes, ces trois substances étant très utilisées en cosmétique (figure 6).

Le rendement massique de la fermentation annoncé demeure relativement faible (25 %) par comparaison aux procédés chimiques conventionnels. L'économie d'atomes est quant à elle proche de 25 %. On peut noter que ces valeurs sont significativement inférieures à celles des alcanes d'huiles végétales (tableau l).

Enfin, il est connu que les alcanes branchés sont très récalcitrants à la biodégradation, contrairement aux alcanes linéaires C11-C21 [13].

L'hémisqualane et le squalane

L'hémisqualane est un alcane linéaire et ramifié constitué de quinze atomes de carbone. C'est un composé qui n'existe pas à l'état naturel.

Aussi, l'hémisqualane et le squalane sont issus de la biologie de synthèse et obtenus à partir du glucose de canne selon une séquence couplant la biotechnologie fermentaire et la chimie organique de synthèse (*figure 7*).

La première étape du procédé consiste à fermenter du glucose en présence d'une levure *Saccharomyces cerevisiae* génétiquement modifiée, dans laquelle ont été insérés des gènes codant pour différentes enzymes engagées dans des voies de biosynthèse des isoprénoïdes, en particulier le β-farnésène [19-21]. À ce stade, il est alors possible d'hydrogéner le farnésène pour produire l'hémisqualane (produit actuellement commercialisé par la société Amyris sous le nom de marque Hemisqualane™). La seconde étape du procédé de production du squalane biotechnologique est une réaction chimique de synthèse qui consiste à coupler deux molécules de farnésène. Cette synthèse est réalisée dans l'isopropanol (solvant pétrolier) en présence d'un catalyseur à base de palladium.

Enfin, dans une troisième étape, le squalène obtenu est hydrogéné en squalane, lequel après purification est de haute pureté (92 % minimum). C'est en cela que le squalane de synthèse est différent du squalane d'olive car il est dépourvu d'isomères cycliques. Il contiendrait plutôt des isomères linéaires (iso-squalanes). Par conséquent, les squalanes d'olive et biotechnologiques se différencient par leurs isomères, dont il a été mis en évidence qu'ils induisaient des propriétés physico-chimiques et sensorielles différentes [22].

Concernant les intrants du procédé, la production d'une tonne de squalane biotechnologique nécessite un apport important de sucre et d'auxiliaires de biosynthèse: 13,6 t de glucose, 1 t de levure et 1 000 kg de milieu de culture – milieu constitué d'un cocktail chimique complexe: acétate d'éthyle, heptanol de ricin, éthylènediamine tétra-acétique (EDTA), acide 3-morpholino-1-propanesulfonique (MOPS), acide citrique, chlorhydrate de thiamine, citrate de fer, sulfate d'ammonium, sulfate de magnésium et phosphate de potassium.

Le rendement du procédé de fermentation observé en laboratoire est de 35 %. Enfin, relativement à l'économie d'atomes du procédé pris dans sa globalité, c'est-à-dire du sucre de départ aux produits finis, il est de 28 % pour l'hémisqualane et de 26 % pour le squalane (*tableau l*). On note que cette dernière valeur est nettement inférieure à celle du squalane d'olive.

Après avoir exposé les procédés d'obtention des différents alcanes biosourcés, qu'en est-il de leur impact environnemental? Impact que l'on peut mesurer grâce à la méthode de l'analyse de cycle de vie.

Évaluation de l'impact environnemental des alcanes biosourcés

L'approche de l'analyse du cycle de vie

L'analyse du cycle de vie (ACV) permet d'évaluer les impacts environnementaux et sur la santé humaine d'un produit ou d'un service dans une approche multicritère en tenant compte des étapes du « berceau à la tombe ». Cette approche couvre en général l'ensemble des étapes de la vie du produit, allant de l'extraction des matières premières jusqu'à l'élimination du produit. Les transports et la phase d'utilisation sont habituellement intégrés dans l'analyse.

L'élimination finale peut être précédée par des solutions de recyclage et de revalorisation de tout ou partie des matériaux impliqués. La méthodologie des ACV repose sur un corpus normatif et académique aujourd'hui bien établi [23-25].

Le cas spécifique des substances cosmétiques

La délimitation des « frontières du système » est un point méthodologique important pour la cohérence de l'étude. lci, l'étude réalisée est dite « du berceau à la porte » et intègre toutes les étapes du cycle de vie du produit, depuis l'extraction des matières premières jusqu'à la sortie des différents sites de production.

L'absence de données précises sur les transports entre les fournisseurs et les producteurs des quatre substances étudiées ainsi que les emballages utilisés rend leur prise

Figure 6 - Dérivés pétrochimiques obtenus à partir de l'isobutène.

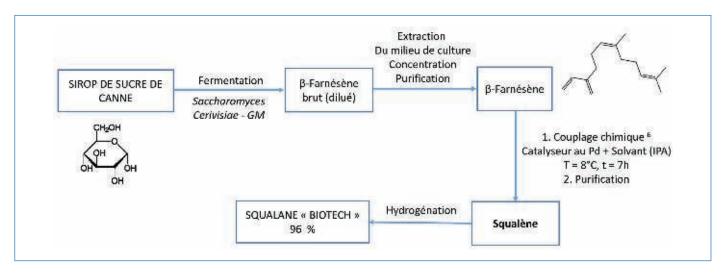


Figure 7 - Schéma de production du squalène biotechnologique.

Catégorie d'indicateur	Unité	Alcanes de coco
Changement Climatique – GWP	kg CO ₂ éq.	2,812E+00
Épuisement ressources – AD	kg Sb éq	2,130E-02
Acidification des sols – AC	kg SO ₂ éq.	1,506E-02
Eutrophication – EU	kg P éq.	1,964E-04
Disparition de la couche d'ozone - ODP	kg CFC-11 éq.	1,909E-07
Oxydation photochimique - OP	kg NMVOC	1,515E-02
Écotoxicité aquatique - ECOTOX	CTUe	1,656E+00
Consommation d'eau - EAU	Litres	8,486E-03
Consommation d'énergie - NRJ	МЛ	4,519E+01

Tableau II - Résultats de l'ACV d'un kg d'alcanes de coco.

en compte impossible dans cette analyse comparative. Par ailleurs, nous pouvons poser comme hypothèse que ces emballages sont assez similaires pour chacune des formulations.

Utilisées comme ingrédients dans la formulation de produits cosmétiques, les différentes substances étudiées pourront être absorbées par la peau dans le cas des produits cosmétiques non rincés, ou rejetées dans les eaux usées dans le cas des produits rincés. Les résidus qui rejoindront les eaux usées après un éventuel rinçage sont difficilement quantifiables et qualifiables.

Néanmoins, bien que l'on ne puisse pas parler de recyclage de ces substances en fin de vie, la valorisation matière ou énergétique des coproduits tout au long des différents procédés de fabrication des quatre ingrédients étudiés est pris en compte dans les bilans environnementaux lorsque cela est justifié.

La synthèse des résultats d'ACV des quatre substances commentées ci-après se base sur deux études réalisées respectivement en 2015 et en 2021 [26-27].

Dodécane/tétradécane d'huile de coco

Aux fins de l'ACV, le dodécane/tétradécane de coco a été modélisé en associant la molécule de dodécane, un ester gras de coco (alkylester) et le dodécanol. Les proportions retenues sont respectivement de 95 et 5 %. Pour constituer l'inventaire

du cycle de vie du dodécane, nous avons eu recours au procédé d'hydrogénation du dodécène. Le *tableau II* illustre les résultats en valeur absolue de l'ACV d'un kilo de dodécane de coco [28].

Une analyse plus approfondie souligne la part prépondérante du dodécane de coco dans les résultats, à savoir près de 90 % de la moyenne de l'ensemble des indicateurs. Globalement, l'origine principale des impacts réside dans la partie agricole liée à la production de l'huile de coco. Par ailleurs, les procédés de transformation afin d'obtenir du dodécane expliquent en moyenne entre 30 et 40 % des impacts.

Squalane d'olive

L'intérêt environnemental du squalane d'olive réside dans l'origine de ce produit, à savoir des sous-produits du raffinage de l'huile extraite du fruit. Ces sous-produits se répartissent de la façon suivante :

- en « grignons » : de l'ordre de 2,5 kg de peaux, de résidus pulpe et de fragments des noyaux d'olives par kg d'huile d'olive ;
- en « margines » : de l'ordre de 4,5 kg de résidus liquides par kg d'huile d'olive.

L'inventaire du cycle de vie (ICV) de ce squalane n'est pas disponible dans les bases de données accessibles dans SimaPro®, outil de calcul utilisé pour l'étude. Comme cela est possible dans la méthodologie ACV, la donnée « Fatty acids

Indicateur des types d'impact	Unité	Squalane d'olive
Changement climatique - GWP	kg CO ₂ éq.	5,00E+00
Épuisement ressources - AD	kg Sb éq.	3,53E-02
Acidification des sols - AC	kg SO ₂ éq.	2,41E-02
Eutrophication – EU	kg P éq.	1,95E-03
Disparition de la couche d'ozone - ODP	kg CFC-11 éq.	5,82E-07
Oxydation photochimique - OP	kg NMVOC	2,21E-02
Écotoxicité aquatique - ECOTOX	CTUe	1,74E+01
Consommation d'eau - EAU	Litres	1,63E-02
Consommation d'énergie - NRJ	MJ	7,96E+01

Tableau III - Résultats de l'ACV pour 1 kg de squalane d'olive.

Indicateur des types d'impact	Unité	Squalane biotechnologique
Changement climatique - GWP	kg CO ₂ éq.	1,997E+02
Épuisement ressources – AD	kg Sb éq.	1,107E+00
Acidification des sols – AC	kg SO ₂ éq.	1,438E+01
Eutrophication – EU	kg P éq.	5,870E-02
Disparition de la couche d'ozone - ODP	kg CFC-11 éq.	1,392E-05
Oxydation photochimique - OP	kg NMVOC	6,102E+00
Écotoxicité aquatique - ECOTOX	CTUe	1,550E+03
Consommation d'eau – EAU	Litres	5,932E-01
Consommation d'énergie - NRJ	MJ	2,264E+03

Tableau IV - Résultats de l'ACV pour 1 kg de squalane biotechnologique.

from vegetarian oil » d'Ecolnvent® a été retenue comme proxy, puis adaptée afin de correspondre au mieux à la réalité industrielle. Il s'agit dans ce cas précis de changer le mélange d'huiles par une huile d'olive à laquelle des coproduits glycérine et insaponifiable ont été ajoutés.

L'étape de séparation du squalène de la partie insaponifiable a été estimée par l'ajout d'une étape de distillation dont les consommations énergétiques ont été extrapolées à partir de la distillation de l'éthanol [29], comme le montre le *tableau III*; comparativement aux alcanes de coco, l'impact du squalane d'olive est de l'ordre de 40 à 50 % supérieur sur la moyenne des indicateurs.

Nous avons précédemment indiqué que l'huile d'olive utilisée permettait de valoriser les coproduits du raffinage. Certes, mais cette valorisation ne permet pas de compenser le différentiel de rendement à l'hectare entre l'oléiculture et la production de l'huile de coco, avec des impacts croisés lors des itinéraires techniques agricoles.

En termes d'émission de CO₂, le squalane d'olive offre un résultat comparable à celui des alcanes d'huile de coco et est bien inférieur à celui du squalane issu de la biologie de synthèse.

Squalane issu de la biologie de synthèse

Ce squalane « biotech » (nom de marque Neossance™) résulte d'un procédé de biologie de synthèse et utilise du glucose comme matière première de base. Ici, le sirop de glucose provient de la canne à sucre. La modélisation repose principalement sur trois étapes : la fabrication par voie fermentaire du β-farnésène (C15 ramifié) suivie de la dimérisation du farnésène en squalène, lequel est enfin hydrogéné en squalane (nom de marque Neossance $^{\text{TM}}$).

Les résultats en valeur absolue de l'ACV pour un kilo de squalane biotechnologique sont donnés dans le *tableau IV*. L'obtention du squalène (*figure 3*) regroupe une part très significative des résultats d'impacts de l'ACV (de l'ordre de 75 % de la moyenne des indicateurs). Le procédé par voie fermentaire, impliquant une consommation de glucose de canne à sucre et un solvant (l'heptanol), explique en grande partie ce constat.

Alcane biosourcé en C14

L'alcane biosourcé C14 (tétradécane) a été choisi pour mieux le comparer à l'hémisqualane (C15). Cet alcane C14 est considéré dans cette étude ACV comme un alcane biosourcé issu d'un procédé identique à celui qui permet d'obtenir les alcanes de coco (figure 1), c'est-à-dire à partir d'une huile végétale raffinée, en l'occurrence de l'huile de palmiste certifiée RSPO (huile riche en C14). L'ACV intègre, outre la phase amont agricole, les étapes de fabrication comme l'alcoolyse de l'huile, l'hydrogénolyse des esters alcools gras, la distillation, la déshydratation des alcools et l'hydrogénation finale (séquence de production d'un alcane en C14, selon la réaction de la figure 1).

À l'exception de l'indicateur relatif à « l'épuisement des ressources fossiles », la fourniture en huile de palme représente entre 70 et 95 % des autres indicateurs analysés dans l'ACV.

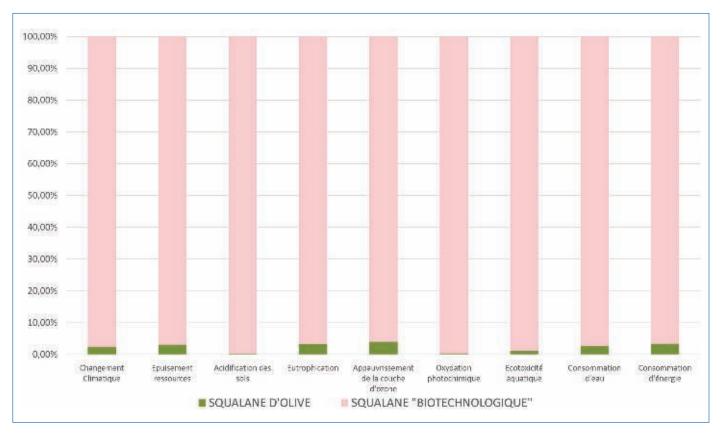


Figure 8 - Comparaison des bilans ACV des squalanes d'olive et biotechnologique.

Alcane biosourcé Origine		Procédé	Valorisation des coproduits
Squalane d'olive	Olive	Chimie conventionnelle	Oui
Alcanes de coco	Coco	Chimie conventionnelle	Oui
Farnesane (hémisqualane)	Canne à sucre	Chimie conventionnelle + synthèse	Non
Squalane « biotech »	Canne à sucre	Chimie conventionnelle + synthèse	Non
Alcane C14	Palmiste	Chimie conventionnelle	Oui

Tableau V - Éléments d'analyse complémentaire des alcanes biosourcés.

Bilan comparatif

La figure 8 illustre sans détour l'écart en termes d'impacts environnementaux entre les squalanes d'olive et biotechnologique.

Il convient également de ne pas occulter les points forts des deux autres ingrédients analysés ici. En effet, rappelons que l'alcane biosourcé C14 et les alcanes de coco se démarquent sur la question des gaz à effet de serre avec, respectivement, des émissions comprises entre 2 et 3 kg d'éq. CO_2 par kg.

Le tableau V résume quelques aspects qualitatifs inhérents au cycle de vie des alcanes biosourcés étudiés. Bien que l'interprétation de ces informations comporte une certaine part de subjectivité, nous pouvons noter que le niveau potentiel de « durabilité » varie selon les options retenues : olive > huile de palme, chimie conventionnelle > chimie de synthèse ou encore valorisation des coproduits > absence de valorisation. La quantité et la qualité des données primaires collectées par les acteurs de la cosmétique et des experts des ACV vont permettre de gagner en robustesse en vue de réaliser des analyses de plus en plus fines. N'oublions pas enfin que les consommateurs et les institutions françaises et européennes contribuent par leur implication sur les thématiques

environnementales et RSE à inciter ces acteurs à s'engager vers des démarches d'éco-conception de plus en plus ambitieuses.

Des enjeux majeurs pour l'industrie cosmétique

Nous avons pu voir que les alcanes biosourcés ne sont pas des composés naturels au sens littéral du terme mais des substances d'origine naturelle. Ils sont aussi fort différents entre eux, tant au niveau de leur structure chimique, de leurs propriétés, de leur mode d'obtention et de leur impact environnemental. À ce titre et par comparaison à la chimie conventionnelle, la biologie de synthèse des alcanes impacte significativement l'environnement, notamment par le mode intensif de culture du végétal d'origine et par les très faibles rendements en alcanes. La biologie de synthèse des alcanes est encore loin d'atteindre les performances remarquables des glycols biosynthétiques tels que le 1,3 propanediol (DuPont, Metabolic Explorer) et le 1,3 butanediol (Genomatica).

Enfin pour l'industrie cosmétique, sélectionner rigoureusement ses matières premières est devenu un enjeu majeur, en essayant désormais de trouver le meilleur compromis entre le prix, la performance et l'impact environnemental.

- $\label{thm:condition} \begin{tabular}{ll} $[1]$ https://specialfluids.totalenergies.com/fr/produits-et-services/sciences-de-la-vie/gemseal-notre-gamme-dediee-la-cosmetique \end{tabular}$
- [2] W. Johnson Jr *et al.*, Safety assessment of isoparaffins as used in cosmetics, *Int. J. Toxicol.*, **2013**, *31* (supp. 3), p. 269S-295S.
- [3] www.artchem.eu/wp-content/uploads/2013/11/Vegelight-scheda-tecnica.pdf
- $[4] \ https://carecreations.basf.us/files/pdf/Cetiol-Ultimate_PRES_September 2017.pdf$
- [5] US Patent n° US 2010/0183536 (Cognis, BASF).
- [6] S. Duprat-de-Paule, Augmented bio-based lipids for cosmetics, OCL, 2018, 25(5), p. 2-12.
- [7] Neste Oil Hydrotreated Vegetable Oil (HVO). Premium Renewable Biofuel for Diesel Engines, mars **2014**.
- [8] www.statista.com/statistics/983241/biodiesel-producer-production-capacity
- [9] K.R. Smith, D.M. Thiboutot, Thematic review series: skin lipids. Sebaceous gland lipids: friend or foe?, *J. Lipid Res.*, **2008**, *49*, p. 271-281.
- $\hbox{[10] J.C. Le Joliff, Histoire du squalane, végétal ou pas !, 22 juillet \textbf{2020} ;}$

www.cosmetotheque.com

- [11] S. Sabetay, Perhydrosqualene, Revue Fr. Corps Gras, 1956, 3, p. 26-30.
- [12] P.T. Anastas, J.C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, **1998**.
- [13] S. Filoso, J.B. Carmo, S.F. Mardegan, S.R. Machado Lins, T.F. Gomes, L.A. Martinelli, Reassessing the environmental impacts of sugarcane ethanol production in Brazil to help meet sustainability goals, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2015**, *52*, p. 1847–56.
- [14] "You don't want to breathe poison anymore", The failing response to pesticide drift in Brazil's rural communities, HRW, 20 juil. **2018**.
- [15] https://cosmetotheque.com/2021/08/06/les-huiles-volatiles-2-volonte-ou-opportunite [16] L. Mathis, Plant-based cosmetics ingredients to replace hydrocarbons & silicones, https://www.tresor.economie.gouv.fr/Articles/4be02113-5cfa-406a-b363-a0a2acf1beac/files/6d49eaef-2156-4a2f-9329-51e238aa1b92
- [17] P. Marlière, P. Allard, Bioproduction fermentaire de l'isobutène, *L'Act. Chim.*, **2017**, *415*, p. 44-49.
- [18] Brevet WO 2010/001078 (Global Bioenergies).

- [19] Brevets WO 2009/042070 et WO 2011/146837 (Amyris).
- [20] V.Y. Yu, M.C.Y. Chang, High-yield chemical synthesis by reprogramming central metabolism, *Nature Biotechnol.*, **2016**, *34*(11), p. 1128-29.
- [21] EP 2 574 187 (Amyris).
- [22] A. Piccirilli, T. Bernoud, J. Magne., A new opportunity for squalane alternatives, *Personal Care Mag. Europe*, **2017**, p. 161-166.
- [23] General guide for life cycle assessment Provisions and action steps, *International Reference Life Cycle Data System (ILCD) Handbook*, **2011**.
- [24] ISO 14040: « Management environnemental Analyse du cycle de vie Principes et cadre », **2006**.
- [25] PEF: « Product Environmental Footprint »; https://ec.europa.eu/environment/eussd/smqp/dev_methods.htm
- [26] « Eco-Profil de deux matières premières cosmétiques issues de la chimie verte », Enviro-Stratégies, **2015-2016**.
- [27] « Analyse de cycle de vie comparative de productions d'alcanes biosourcés », **2021** (confidentiel).
- [28] N. Jungbluth *et al.*, Life cycle inventories of bioenergy, *Ecoinvent report No. 17*, Swiss Centre for Life Cycle Inventories, Dübendorf, **2007**, p. 387.
- [29] C.A. Rocha, A.M. Pedregosa, F. Laborda, Biosurfactant-mediated biodegradation of straight and methyl-branched alkanes by *Pseudomonas Aeruginosa* ATCC 55925, *AMB Express*, **2011**, *1*, art. 9, www.amb-express.com/content/1/1/9

Antoine PICCIRILLI*, consultant Chimie du végétal, VG Chem Consulting, et **Didier LANQUETIN**, consultant Éco-conception, Enviro-Stratégies.

* anpiccirilli@yahoo.fr

