

## Les tensioactifs biosourcés

### Du laboratoire à l'échelle industrielle

**Résumé** La chimie des ressources renouvelables est actuellement au cœur du développement durable et les tensioactifs 100 % biosourcés font l'objet de recherches intensives, notamment du fait de leur biodégradabilité élevée et de leur faible toxicité humaine et environnementale. Les plus connus sont les alkyl polyglucosides (APG), des tensioactifs non ioniques, désormais produits à l'échelle de 90 000 t/an. Mais les versions anioniques et cationiques biosourcées sont peu ou pas présentes sur le marché actuel. Ce manque est maintenant comblé par des tensioactifs qui font actuellement l'objet d'un développement industriel. Les tensioactifs développés par la société SurfactGreen comportent une partie lipophile issue de corps gras d'origine végétale et une tête polaire, soit anionique provenant d'un acide uronique issu d'algues ou de pectines, soit cationique provenant de la glycine bêtaïne de betterave. Leurs performances en termes de mouillage, d'émulsion, de détergence, de rinçage ou d'épaississement ainsi que leur faible toxicité vont permettre de formuler des solutions « vertes » efficaces.

**Mots-clés** Chimie durable, tensioactifs biosourcés, anioniques, cationiques, acides uroniques, glycine bêtaïne.

**Abstract** Biosourced surfactants: from the lab to the industrial scale

Chemistry of renewable resources is currently an important part of sustainable development and 100% bio-based surfactants are the matter of significant research topics due to their high biodegradability and low toxicity. The most famous ones are the non-ionic alkyl polyglucosides (APGs), produced at the 90.000 t/year scale. Currently their anionic and cationic analogs are still quasi-away from the market. This gap will hereafter be filled by new surfactants developed by SurfactGreen SAS, a start-up founded in 2016. These surfactants are composed of a lipophilic tail derived from vegetable oils and a polar head group, either anionic such as an uronic acid produced from algae and pectins, or cationic derived from glycine betaine which is extracted from sugar beets. Their performances and low toxicity will offer products with much lower human and environmental impact.

**Keywords** Sustainable chemistry, biosourced surfactants, anionic, cationic, uronic acids, glycine betaine.

### Approche stratégique d'ingrédients clés

Avec une production mondiale excédant 16 millions de tonnes et un chiffre d'affaires dépassant 30 milliards d'euros en 2016, ainsi qu'une croissance estimée à plus de 4 % par an, le marché des tensioactifs demeure un des secteurs très importants de l'industrie chimique. Ces molécules amphiphiles constituées d'une tête polaire hydrophile et d'une partie hydrophobe réduisent ainsi la tension de surface entre deux liquides, un liquide et un solide ou un liquide et un gaz [1]. Ils constituent de ce fait des ingrédients clés pour les consommateurs et dans l'industrie des produits de nettoyage tels que les détergents, les agents de nettoyage et de mouillage, les émulsifiants, les produits moussants ou démoussants, les dispersants, etc.

La majorité des tensioactifs actuellement utilisés sont d'origine pétrochimique, et donc produits à partir de ressources non renouvelables. Les réglementations mondiales et notamment européennes (REACH) deviennent très contraignantes au niveau de la biodégradabilité et du profil toxicologique des molécules mises sur le marché. De ce fait, des alternatives utilisant exclusivement ou très majoritairement des ressources renouvelables pour produire des tensioactifs « verts » ou « bleus », selon l'origine terrestre ou marine des matières premières, sont désormais développées pour répondre à divers usages [2]. Un effort particulier se poursuit dans le développement de tensioactifs dont la partie hydrophile est d'origine glucidique et la partie hydrophobe est constituée de dérivés d'huiles d'origines diverses. Actuellement, les plus connus sont les alkyl polyglucosides (APG), les esters

du saccharose ou de l'anhydro-sorbitol ainsi que les alkyl glucamides [3].

Malgré les avantages des tensioactifs dérivés de sucres en termes de biodégradabilité et de comportement écologique favorables, le taux de croissance de ces composés souffre encore de limitations par rapport aux tensioactifs issus de la pétrochimie. Tout d'abord, les composés commercialisés ne permettent pas de remplir toutes les fonctions des tensioactifs non ioniques dérivés de l'oxyde d'éthylène. D'autre part, ces composés non ioniques ne peuvent pas remplir les fonctions des tensioactifs anioniques, qui représentent la part la plus importante du marché de la détergence, et des tensioactifs cationiques qui représentent près de 10 % du marché global. Enfin, le coût des matières premières végétales ou marines partiellement raffinées et la relative complexité des procédés de fabrication induit un surcoût par rapport aux tensioactifs traditionnels. De ce fait, il est nécessaire d'élargir le spectre des propriétés et des applications des tensioactifs biosourcés pour faciliter leur pénétration du marché.

Notre laboratoire s'intéresse depuis plus de vingt ans à la conception, à la synthèse et à la caractérisation de tensioactifs entièrement ou partiellement biosourcés avec l'objectif d'améliorer leurs performances dans diverses applications, d'optimiser les coûts de production en utilisant des matières premières peu onéreuses et/ou en privilégiant des voies de synthèse directes. Plusieurs approches stratégiques ont ainsi été élaborées et notamment :

- développer des versions ioniques capables d'atteindre un niveau de performances égal ou supérieur à celui des tensioactifs commerciaux cationiques ou anioniques ;

- diversifier les structures des têtes polaires pour apporter des fonctionnalités originales et/ou des propriétés de surface améliorées ;
- étudier et rationaliser le lien entre tête polaire et partie hydrophobe ;
- explorer de nouvelles voies de synthèse basées notamment sur l'utilisation directe de polysaccharides abondants dans des procédés « one-pot ».

Pour que ces travaux de laboratoire débouchent, nous avons créé en 2016 la SAS SurfactGreen, qui prend en charge le développement industriel, la production et la commercialisation des molécules les plus performantes.

## La substitution, « booster » des marchés

### Les tensioactifs cationiques

Ces tensioactifs représentent environ 8 % de la production mondiale de tensioactifs, soit près de 1,2 million de tonnes en 2013 [4]. Au-delà de leurs propriétés d'agents de surface, ils possèdent des propriétés bactériostatiques et bactéricides. Leurs domaines d'applications peuvent se résumer de la façon suivante :

- désinfectants ou antiseptiques : cosmétique, sanitaire, médical et alimentaire ;
- agents adoucissants : industrie textile, cosmétique ;
- agents de floculation : minerais ;
- agents de surface : revêtement anticorrosif, industrie des bitumes [5].

Pour le marché cosmétique, ils sont surtout utilisés dans les applications capillaires, notamment les après-shampoings et les shampoings « deux en un ». Dans l'industrie routière, ils interviennent comme agents émulsionnants ou additifs du bitume, permettant de former des émulsions de bitume et/ou d'améliorer l'affinité entre le liant bitumineux et les granulats. Les tensioactifs cationiques du marché (chlorure de benzalkonium, amines grasses éthoxylées, etc.) présentent un profil toxicologique et écotoxicologique médiocre ou mauvais, et une biodégradabilité parfois insuffisante. Pour améliorer cette biodégradabilité, l'insertion d'une liaison ester entre la partie cationique et le reste du tensioactif pourrait être une solution efficace. L'ensemble des composés répondant à ce critère sont nommés généralement « esterquats » [6].

Un autre inconvénient repose sur l'origine des matières premières utilisées pour leur fabrication, majoritairement dérivées du pétrole. Ces différents éléments mettent en relief l'opportunité de développer des tensioactifs cationiques possédant un profil environnemental amélioré, à partir de matières premières d'origine renouvelable et de préférence végétale. À titre d'exemple, le tensioactif CETAB (hexadécyltriméthylammonium bromure) possède une biodégradabilité correcte, mais il est très toxique pour l'environnement aquatique [7]. Il est également irritant et dangereux à manipuler. Les matières premières utilisées sont pour la plupart d'origine pétrochimique, pour certaines dangereuses à manipuler et pouvant conduire à la formation de sous-produits indésirables. La substitution de ces tensioactifs cationiques par un nouveau type de produits basés sur des matières premières végétales et selon des procédés propres représenterait un gain environnemental certain.

### Les tensioactifs anioniques

Le marché des tensioactifs anioniques couvre près de 60 % de la production mondiale de tensioactifs, soit plus de 9 millions

de tonnes en 2013 [4]. Ils sont représentés principalement par les alkylbenzène sulfonates, les sulfates d'alcools gras éthoxylés ou non et les dérivés carboxylates [8]. En particulier, les alkylbenzène sulfonates de sodium linéaires (LAS) comportant une chaîne carbonée en C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> d'origine pétrochimique possèdent d'excellents pouvoirs détergents, mouillants et moussants. En raison de leur solubilité élevée, ils sont fréquemment introduits dans les détergents liquides et sont particulièrement efficaces vis-à-vis des salissures polaires et particulières. Cette famille de tensioactifs présente souvent un caractère irritant, comme dans le cas du sodium lauryl sulfate (SLS). Le sodium laureth sulfate (SLES), moins irritant, est néanmoins obtenu par éthoxylation, un procédé polluant qui peut générer lors de sa fabrication du 1,4-dioxane, un contaminant classé potentiellement cancérigène. Comme le SLS, il aurait entre autres une toxicité hépatique [8].

Un autre problème important lié à l'utilisation de ces amphiphiles anioniques réside dans leur impact négatif sur l'environnement (écotoxicité aquatique) et leur biodégradabilité souvent insuffisante. Ainsi, comme pour leurs homologues cationiques, la mise au point de nouveaux tensioactifs anioniques performants et plus « écoresponsables » permettrait de répondre à un marché en attente de produits de rupture.

## Les candidats de la chimie verte/bleue

Le développement de nouveaux agro-tensioactifs 100 % végétaux passe par la mise au point de synthons originaux et de synthèses plus performantes et écoresponsables. Il y a un grand besoin de créativité pour transformer les matières premières existantes et en développer de nouvelles, avec un certain nombre de verrous technologiques à lever : richesse des produits d'origine végétale en oxygène et maîtrise de la chimie des sucres, difficulté à identifier des substrats naturels cationiques ou anioniques susceptibles d'être facilement transformés en tensioactifs cationiques ou anioniques correspondants. Dans ce contexte des travaux de recherche ont été menés au laboratoire pour mettre au point de nouveaux tensioactifs et/ou procédés de chimie verte/bleue. Ces recherches ont concerné la production de tensioactifs cationiques sur base végétale respectueux de l'environnement, notamment pour l'industrie routière et cosmétique, et l'utilisation de polysaccharides d'algues ou de pectines pour la synthèse de molécules tensioactives anioniques pour la détergence ou comme additifs pour le bitume. L'innovation de cet axe de recherche repose sur son positionnement « chimie verte/bleue » (réactions sans solvants, sans rejets, réactifs biodégradables, valorisation de la biomasse végétale terrestre et marine, produits écoresponsables).

### Les tensioactifs cationiques

À l'heure actuelle, le choix en substrats cationiques naturels disponibles à l'échelle industrielle est limité. L'une des sources naturelles potentielles est la choline, présente dans un grand nombre d'organismes tels que les bactéries, les plantes et les animaux. Cette molécule a déjà été utilisée comme matière première pour produire des tensioactifs. Ainsi, des esters gras de choline ont été préparés en faisant réagir le chlorure de choline produit industriellement par voie chimique avec divers acides gras en présence d'un catalyseur acide, par exemple l'acide phosphorique [9]. Cependant, des réactions secondaires ont été mises en évidence dans plusieurs cas, notamment la dégradation d'Hofmann qui consiste en une

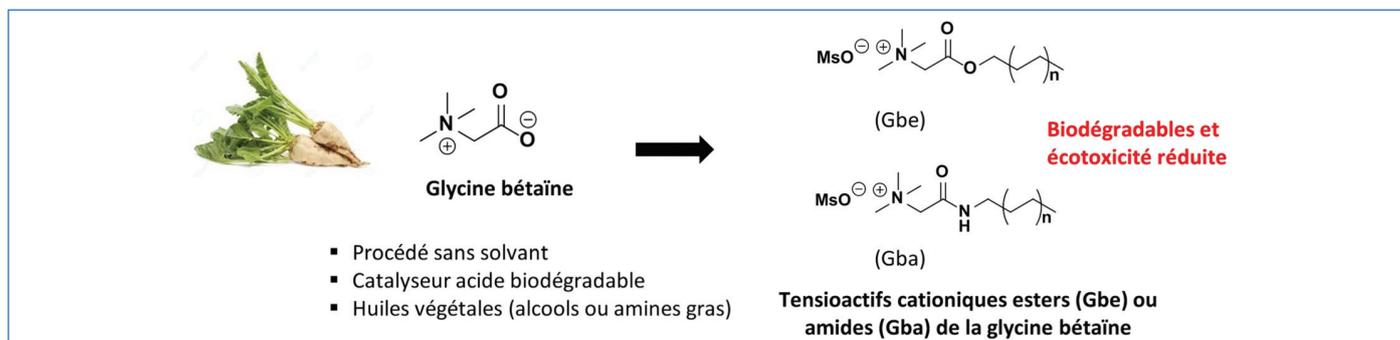


Figure 1 - Tensioactifs cationiques dérivés de la glycine bêtaïne.

réaction de  $\beta$ -élimination du groupement cationique favorisée par la forte température exigée pour la réaction [10]. De plus, une réaction de désalkylation du chlorure de choline, dérivé également utilisé pour la formation des esters, a été observée, formant du *N,N*-diméthylaminoéthanol et du chlorure de méthyle [11]. Ainsi, il s'avère que les composés cationiques présentant un hydrogène en  $\beta$  de la partie cationique ne sont pas de bons candidats pour la synthèse de tensioactifs par la voie de l'estérification, ou par synthèse en milieu basique.

Une deuxième source cationique prometteuse pour la production de tensioactifs à l'échelle industrielle est la *N,N,N*-triméthylglycine, également nommée glycine bêtaïne (figure 1) [12]. Cette molécule est issue du catabolisme de la choline dans le foie et a été observée dans divers organes comme le rein, le cerveau, le pancréas ou le cœur. La glycine bêtaïne se révèle être un agent méthylant important, intervenant, notamment au niveau du foie, dans le cycle de la biosynthèse de la phosphatidylcholine ou de la méthionine. Cette molécule zwitterionique est l'un des principaux constituants azotés de la betterave à sucre, dont elle constitue de 0,15 % à 0,25 % de la masse totale. Dans l'industrie sucrière, la mélasse, mélange très sirupeux obtenu après plusieurs extractions du sucre du jus de betterave, contient du saccharose qui n'a pas pu cristalliser (40-50 %) et de la glycine bêtaïne (jusqu'à 8 %). Cette mélasse est alors passée sur colonne échangeuse d'ions afin de récupérer le sucre encore présent. Durant cette étape est aussi récupérée la glycine bêtaïne sous forme anhydre ou monohydratée. Même si des études ont clairement montré que la glycine bêtaïne pouvait être utilisée dans divers secteurs (formulations cosmétiques, alimentation animale et humaine) et possédait des propriétés thérapeutiques intéressantes, elle constitue encore aujourd'hui un sous-produit important de l'industrie sucrière peu valorisé.

Au laboratoire, une large gamme de dérivés esters et amides gras de la glycine bêtaïne a été préparée selon des procédés de fabrication respectueux de l'environnement [12-13]. La stratégie mise en œuvre pour la synthèse des esters consiste à activer *in situ* le substrat cationique (glycine bêtaïne) en milieu acide (acide méthane sulfonique biodégradable) et à effectuer le couplage avec les alcools gras. La préparation des amides implique l'activation préalable de la glycine bêtaïne sous forme d'ester *n*-butylique suivie du couplage avec les amines grasses. Ces procédés ont été transposés à l'échelle industrielle par SurfactGreen qui propose plusieurs gammes de tensioactifs cationiques couvrant des fonctionnalités modulables (émulsionnant, stabilisant, épaississant, nettoyant...) selon la nature de l'alcool ou amine gras utilisé.

Ces nouveaux tensioactifs cationiques fortement biosourcés sont facilement biodégradables et présentent une écotoxicité

nettement réduite par rapport aux tensioactifs cationiques pétrosourcés du marché.

### Les tensioactifs anioniques

Les principaux groupements fonctionnels chargés négativement présents dans la structure chimique des tensioactifs anioniques du marché sont des fonctions carboxylates, sulfates et sulfonates d'origine pétrochimique. Les tensioactifs anioniques dérivés de sucres sont quasiment absents du marché, contrairement à leurs homologues non ioniques [14]. Ce constat peut notamment s'expliquer par la difficulté à mettre au point des procédés économiquement viables d'introduction contrôlée d'une ou plusieurs fonctions anioniques sur une structure saccharidique. En série carboxylate, les stratégies reposent principalement sur l'oxydation directe ou l'estérification du groupe  $\text{C}_6\text{-OH}$  de polyglucosides d'alkyle (APG). Un alkyl polyglucoside carboxylate Plantapon® LGC Sorb (nomenclature INCI : « sodium lauryl glucose carboxylate (and) lauryl glucoside ») a été introduit sur le marché par Cognis en tant que nouveau tensioactif anionique pour des applications dans les formulations de soins corporels. Dans les shampoings et les gels douche, il apporte un meilleur pouvoir moussant que les tensioactifs non ioniques. Pour les soins du corps, il améliore les propriétés sensorielles.

À notre connaissance, il existe peu ou pas de voies d'accès à des tensioactifs carboxylates provenant de carbohydrates naturels possédant les fonctions anioniques dans leur structure ; cette voie, développée par l'ENSC de Rennes, présente l'avantage majeur d'éviter le recours à des réactifs toxiques pour l'introduction contrôlée des motifs carboxylate. Ainsi, les tensioactifs à base de sucres anioniques naturels sont 100 % biosourcés et « sulfate-free », et ils utilisent comme matières premières hydrophiles des pectines ou des polysaccharides d'algues tels que les alginates (figure 2) [15-16].

Les pectines sont des polysaccharides hétérogènes complexes rencontrés dans la paroi cellulaire primaire de la plupart des plantes. Elles sont principalement extraites de fruits et légumes issus de sous-produits de l'industrie agroalimentaire, 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 non, reliées entre elles par des liaisons  $\alpha$ -(1→4). La 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. Les pectines utilisées pour la production des tensioactifs sont préférentiellement extraites d'écorces de citron et sont faiblement méthylées, c'est-à-dire qu'elles contiennent moins de 50 % d'esters méthyliques.

Les alginates sont des polysaccharides présents dans la paroi des algues brunes ; ils sont formés de ponts glycosidiques

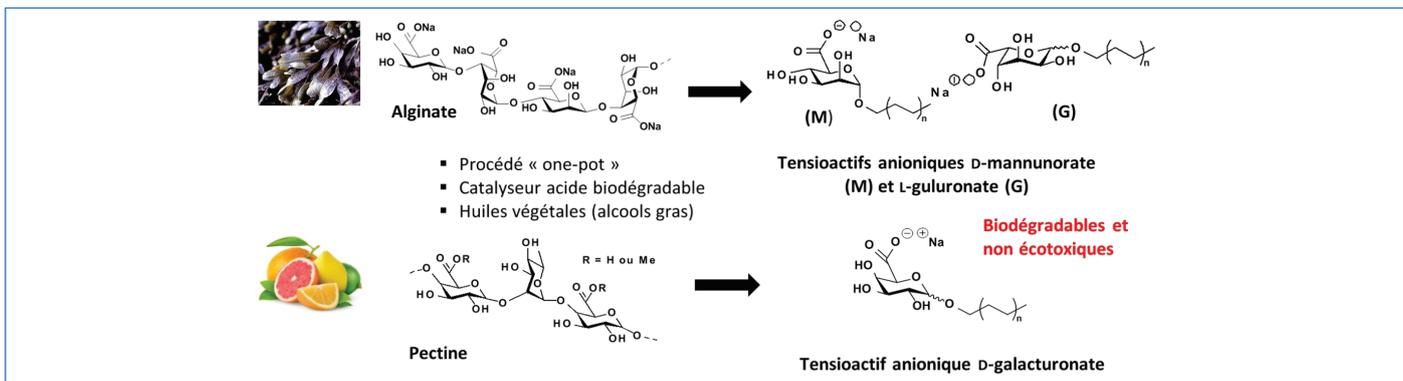


Figure 2 - Tensioactifs anioniques issus d'alginate et de pectines.

(1→4) entre les deux monomères  $\beta$ -D-mannuronate (M) et son épimère en C-5, le  $\alpha$ -L-gulonate (G). Ces motifs M et G sont arrangés d'une façon irrégulière par des blocs homopolymères (MMMM ou GGGG) séparés par des blocs alternés (MGMG) tout le long de la chaîne de l'alginate. Les synthèses mises au point reposent sur des procédés « one-pot », sans isolement ni purification des intermédiaires réactionnels, permettant de transformer directement les polysaccharides ou leurs oligomères en tensioactifs monosaccharides constitués d'un motif D-galacturonate (série pectine) ou D-mannuronate et/ou L-gulonate (série alginate). Cette technologie met en jeu une succession de réactions chimiques telles que la dépolymérisation par hydrolyse acide des poly(oligo)saccharides, l'estérification, la glycosylation, la transestérification, la transglycosylation et la saponification. Plusieurs gammes de tensioactifs anioniques dérivés de pectines ou d'alginate issus de ces procédés verts/bleus ont été développées en tant qu'agents solubilisants, moussants, nettoyants et émulsifiants. Ces nouveaux produits présentent un excellent profil écotoxicologique avec une absence d'étiquetage de toxicité.

## L'apport de SurfactGreen

SurfactGreen est une start-up française qui conçoit, produit et commercialise des tensioactifs majoritairement ou totalement biosourcés. S'appuyant sur dix brevets et vingt ans de recherche, elle propose de nouveaux tensioactifs biodégradables, innovants et performants, peu dangereux pour les humains et l'environnement, sans impact sur le prix des matières premières alimentaires. Sa plus-value est d'offrir des produits performants avec beaucoup moins d'impact sur le personnel, leur famille et l'environnement.



Production d'échantillons à l'échelle du laboratoire.

Le marché des tensioactifs biosourcés représente seulement 10 % du marché mondial, principalement à cause du manque de performance de l'offre composée principalement jusqu'à maintenant du traditionnel savon et de tensioactifs non ioniques. Grâce à la chimie innovante de SurfactGreen, ses clients peuvent entrer rapidement et durablement dans le marché florissant du « vert », sans compromis sur les performances de leurs produits finis.

- [1] Rosen M.J., *Surfactants and Interfacial Phenomena*, John Wiley & Sons, **2004**.  
 [2] *Surfactants from Renewable Resources*, M. Kjellin, I. Johansson (eds), John Wiley & Sons, **2010**.  
 [3] Benvegno T., Plusquellec D., Lemiègre L., *Surfactants from Renewable Sources: Synthesis and Applications In Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, M.N. Belgacem, A. Gandini (eds), Elsevier, **2008**.  
 [4] Source : D&Consultants d'après Reportlinker, valbiom 2012, Formule Verte **2012**, Chemeurope.  
 [5] *Cationic Surfactants: Analytical and Biological Evaluation*, J. Cross, E.J. Singer (eds), Surfactant Science Series, vol. 53, Marcel Dekker, **1994**.  
 [6] Punched R., Krings P., Sandkuehler P., A new generation of softeners, *Tenside Surface Det.*, **1993**, 30, p. 186.  
 [7] Corazza M. et al., Surfactants, skin cleansing protagonists, *J. Eur. Acad. Dermatol. Venereol.*, **2010**, 24, p. 1.  
 [8] Stache H., *Anionic Surfactants: Organic Chemistry*, Surfactant Science Series, vol. 56, Marcel Dekker, **1995**.  
 [9] Bergfeld M. et al., Procédé de préparation de composés quaternaires d'esters, Brevet WO 1997047588 A1, **1997**.  
 [10] Ryzhkov Y.A., Voronchikhina L.I., Synthesis and thermal stability of cationic surfactants-derivatives of dimethylaminoethanol, *Zh. Prikl. Khim.*, **1994**, 67, p. 821.  
 [11] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5<sup>th</sup> ed., vol. A7, Wiley-VCH, **1986**.  
 [12] Goursaud F. et al., Glycine betaine as a renewable raw material to "greener" new cationic surfactants, *Green Chem.*, **2008**, 10, p. 310.  
 [13] Antoine J.P. et al., Surfactant composition method for production thereof and cosmetic comprising said composition, Brevet WO 2005/121291, **2005**.  
 [14] *Sugar-Based Surfactants: Fundamentals and Applications*, C.C. Ruiz (ed.), CRC Press, **2008**.  
 [15] Benvegno T. et al., Process for obtaining D-galacturonic acid derivatives from pectins via acid-catalyzed hydrolysis, Brevet WO 2016/146941, **2016**.  
 [16] Benvegno T. et al., Process for preparing compositions comprising alkyl(alkyl-glucoside)uronates, said compositions and use thereof as a surfactant, Brevet WO 2017/098175 A1, **2017**.

**Thierry BENVENU\***,  
 professeur à l'ENSC de Rennes, Équipe CORINT.  
**Daniel PLUSQUELLEC\***,  
 professeur émérite à l'ENSC de Rennes, Équipe CORINT.  
**Xavier ROUSSEL\*\***,  
 « chief executive officer » de SurfactGreen.

\* Courriels : thierry.benvegno@ensc-rennes.fr ;  
 daniel.plusquellec@ensc-rennes.fr  
 \*\* SurfactGreen, Centre R & D, 11 allée de Beaulieu, CS 50837,  
 F-35708 Rennes Cedex 7.  
 Courriel : xavier.rousseau@surfactgreen.com  
[www.surfactgreen.com](http://www.surfactgreen.com)