

Les solvants biosourcés

Opportunités et limitations

Résumé Les solvants occupent une place importante dans notre société et sont utilisés dans de nombreux domaines, notamment en chimie ou pour la formulation de produits d'hygiène et d'entretien, de peintures, d'actifs phytosanitaires, etc. Dans le cadre d'un développement plus durable de notre société, la synthèse de solvants biosourcés, principalement à partir de ressources non alimentaires, et leur utilisation en formulation améliorée font aujourd'hui l'objet de nombreux travaux. Cet article donne une vision critique des potentialités offertes par l'utilisation de ces solvants biosourcés en chimie, en abordant également les contraintes et les limitations associées.

Mots-clés Chimie durable, solvants biosourcés, industrie du futur, innovation, formulation, développement.

Abstract Bio-based solvents: opportunities and limitations

Solvents occupy an important place in our society and are used in many fields of our daily life, particularly in chemistry or for the formulation of personal care ingredients, detergents, crop protection agents, paints, etc. With the progressive transition of our society to a more sustainable development, the production of bio-based solvents, particularly from non-edible raw materials, and their utilization to obtain improved formulations, is the topic of numerous investigations. This article provides a critical view on the potentialities offered by these bio-based solvents in the field of chemistry and also covers the associated constraints and limitations.

Keywords Sustainable chemistry, bio-based solvents, industry of the future, innovation, formulation, development.

Les solvants occupent une place stratégique dans notre société [1]. Dans le domaine des procédés chimiques, ils permettent par exemple de faciliter le contact entre les réactifs, de modifier les performances d'une transformation chimique en stabilisant ou déstabilisant son état de transition, d'augmenter les transferts de matière, de mieux maîtriser les transferts de chaleur, de faciliter la purification des produits de réaction, etc. Les solvants se retrouvent aussi en tant que composant important dans la formulation des peintures, des colles, des vernis, des produits d'hygiène et d'entretien, des phytosanitaires, des parfums, des cosmétiques... Le marché annuel des solvants représente environ vingt millions de tonnes et génère un chiffre d'affaires de plus de dix milliards d'euros. Le quart de la production mondiale est réalisée en Europe [2].

La transition de notre société vers un mode de développement plus durable révolutionne le secteur industriel des solvants qui est aujourd'hui en pleine mutation. Si l'impact environnemental des solvants utilisés en chimie est généralement limité grâce à la mise en place de procédés de recyclage (l'exposition des travailleurs aux solvants restant toutefois toujours un problème dans certains cas), cela devient plus critique lorsqu'ils sont, *in fine*, destinés à être dispersés dans la nature (peinture, colle, cosmétique, détergence, parfumerie...). La mise en place de la législation REACH en Europe [3], ainsi que des évolutions dans la réglementation, ont permis, permettent et permettront une évolution du marché des solvants en privilégiant des produits plus vertueux. Les exemples les plus illustratifs en sont certainement le remplacement des solvants chlorés, de la *N*-méthyl-2-pyrrolidinone et du diméthylformamide par des solvants plus respectueux de l'environnement et de la santé. L'hexane, utilisé à grand échelle pour l'extraction des huiles végétales, soulève également de nombreux débats. L'évolution va aussi vers l'introduction de formulations plus concentrées, c'est-à-dire avec moins de solvants, ou de formulations plus complexes permettant d'utiliser l'eau comme solvant.

Du solvant biosourcé au solvant durable

Limiter l'impact des solvants sur l'environnement et la santé est devenu une priorité pour notre société. Substituer un solvant utilisé industriellement depuis des années par un « solvant durable » n'est pas chose aisée, chaque solvant ayant ses propres propriétés de solvation, mais aussi ses propres caractéristiques physico-chimiques comme le point d'ébullition, le point éclair, etc. Parmi les solutions explorées, la production de solvants biosourcés est devenue un axe de recherche prioritaire et soutenu financièrement depuis de nombreuses années à l'échelle nationale, européenne et internationale. Les solvants biosourcés ont aussi fait l'objet de travaux en vue de l'élaboration d'une norme européenne (CEN/TS 16766:2015). Ils peuvent être produits plus ou moins directement à partir de ressources agricoles (huiles, sucres) ou de déchets de l'agriculture ou de l'industrie forestière, de manière à ne pas rentrer en compétition avec les productions alimentaires de biomasse. Le prix marché de ces solvants (généralement aux alentours de 1-3 €/kg) est bien entendu un critère important et doit être impérativement en phase avec les propriétés visées pour offrir un meilleur ratio coût/performance. Pour un bénéfice durable, deux principaux critères doivent être respectés pour pénétrer le marché, voire en créer de nouveaux [4] :

- Le solvant biosourcé doit impérativement faire progresser l'application visée, c'est-à-dire apporter un bénéfice systémique et indéniable. Il doit apporter une innovation scientifique et/ou une solution technique pour répondre à un réel besoin. C'est une condition importante qui doit lui permettre de se différencier des solvants d'origine fossile.

- Un solvant biosourcé n'est pas une assurance d'avoir un solvant durable. Il est donc nécessaire d'évaluer le cycle de vie du solvant considéré en le comparant à la solution fossile actuelle pour en mesurer le bénéfice. L'ensemble de la chaîne de valeur doit être prise en compte : filières d'approvisionnement

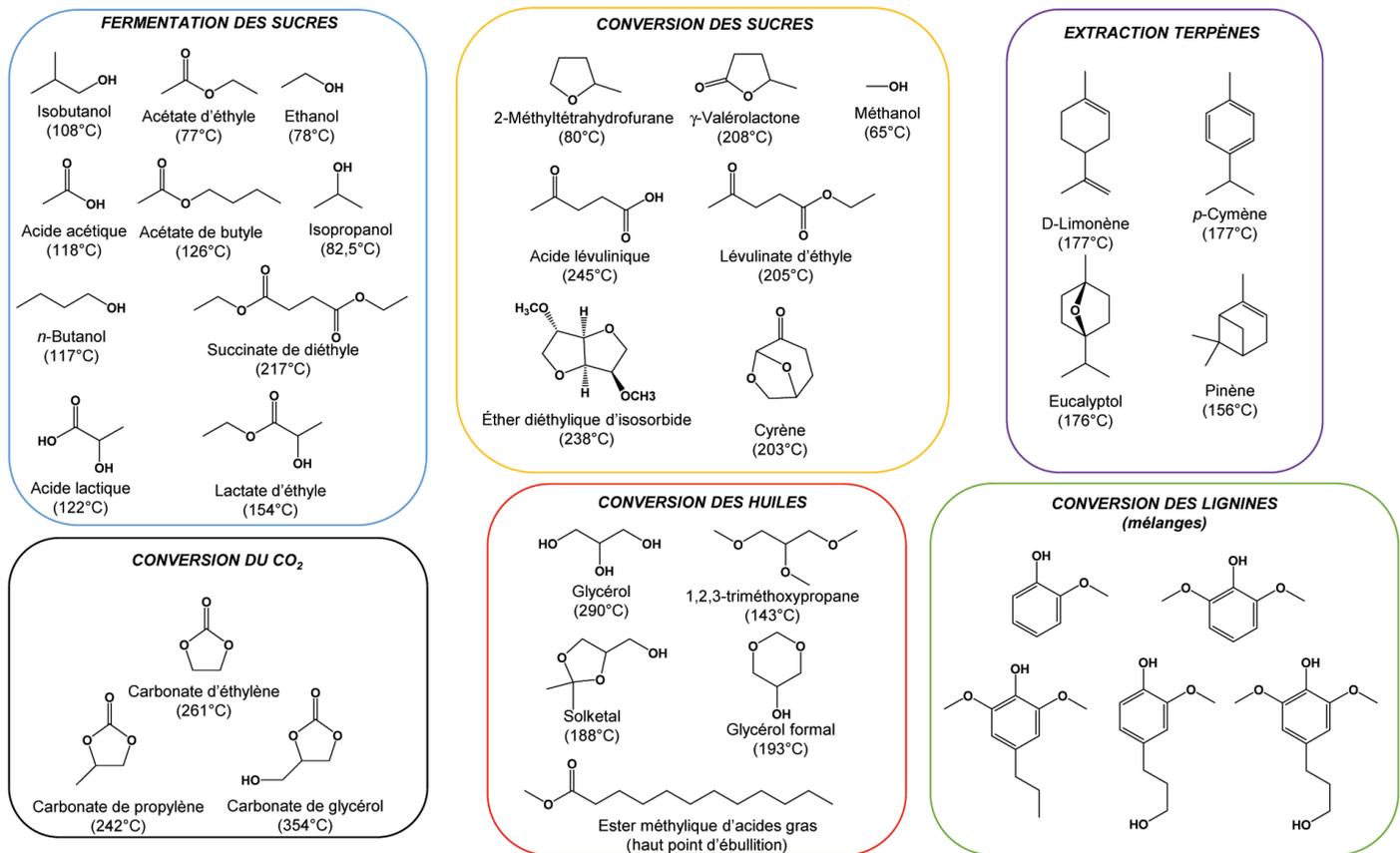


Figure 1 - Les principaux solvants biosourcés étudiés et leurs points d'ébullition.

des matières premières, processus de transformation ou d'extraction, recyclage en fin de vie, stockage, toxicité, biodégradabilité, stabilité chimique, etc.

Actuellement, un grand nombre de publications et de brevets traite des solvants biosourcés. Les principaux solvants qui y sont décrits sont donnés dans la figure 1 [2] ; ils peuvent être classés en six grandes catégories selon leur origine et leurs procédés de synthèse/d'extraction :

- **Catégorie 1** : les solvants issus de la fermentation des sucres. Cette approche permet d'obtenir des acides carboxyliques ou des alcools qui peuvent ensuite être estérifiés pour conduire à une large famille de solvants. À titre d'exemples, on peut citer l'éthanol, le butanol, le lactate d'éthyle, le succinate de diméthyle, l'acétate d'éthyle, qui sont actuellement produits à l'échelle industrielle.

- **Catégorie 2** : les solvants issus de la conversion catalytique ou thermochimique des sucres, parmi lesquels on retrouve le furfural, les esters d'acide lévulinique, la γ -valérolactone, le méthyl- et le diméthyltetrahydrofurane (MeTHF), le pentanediol, le diméthyl isosorbide (DMI), le lévoglucosénone (cyrène), etc. Certains d'entre eux sont déjà disponibles industriellement comme le MeTHF ou le DMI.

- **Catégorie 3** : les solvants issus de la conversion catalytique de la lignine. Ces procédés, aujourd'hui exploratoires, consistent à réaliser une hydrogénolyse catalytique de la lignine en milieu alcoolique conduisant à la formation d'alkylphénol. Dans ce cas, il ne s'agit pas de solvants purs mais de mélanges. À notre connaissance, ces solvants ne sont pas encore disponibles à l'échelle industrielle.

- **Catégorie 4** : le couplage du CO_2 avec des alcools ou des oléfines qui conduit à une large gamme de carbonates cycliques, parmi lesquels on peut citer le méthyl- et le diéthylcarbonate ou bien encore le carbonate de glycérol régulièrement

mentionné dans la littérature. Bien que ces solvants soient aujourd'hui disponibles à grande échelle, leur synthèse industrielle ne se fait pas au départ du CO_2 en raison des faibles rendements de réaction (thermodynamique très défavorable).

- **Catégorie 5** : les terpènes qui sont essentiellement extraits de la biomasse, comme par exemple le limonène (aussi appelé dipentène) ou le pinène (essence de térébenthine).

- **Catégorie 6** : les solvants dérivés de la chimie des huiles végétales, tels que le glycérol et ses dérivés (esters, éthers, acétals comme la gamme AugeoTM de Solvay), les esters gras comme les EMHV (esters méthyliques d'huile végétale), etc. Ils sont déjà utilisés au niveau industriel dans les peintures, les détergents, etc.

Les freins au développement

Bien que le nombre d'articles et de brevets concernant la synthèse de solvants biosourcés augmente de manière exponentielle depuis une vingtaine d'années, l'émergence de solvants biosourcés sur le marché reste difficile, et ce pour au moins deux raisons principales.

Tout d'abord, depuis plusieurs décennies, la chimie a développé des technologies très performantes pour synthétiser une multitude de solvants à partir de ressources fossiles. La transposition directe de ces technologies à la biomasse n'est pas aisée et, dans de nombreux cas, il est difficile d'atteindre les spécifications industrielles en termes de sélectivité, rendement, productivité, etc [5]. La synthèse de solvants biosourcés à partir de sucres est un exemple typique, quelle que soit la voie privilégiée, chimique, fermentaire ou thermochimique. Dans la plupart des cas, des sélectivités et des rendements de l'ordre de 70-100 % sont obtenus, ce qui est en soit un bon résultat. Malheureusement, afin d'atteindre ces spécifications,

les réactions sont réalisées en milieux très dilués (concentration en sucre typiquement inférieure à 1-5 % en poids). Souvent associées à une désactivation des (bio)catalyseurs, il en résulte dans la plupart des cas une productivité trop faible pour un déploiement compétitif au niveau industriel. C'est d'ailleurs l'une des raisons expliquant pourquoi les coûts de production des molécules biosourcées, dont les solvants, sont généralement supérieurs à ceux des molécules d'origine fossile.

La deuxième raison provient indirectement de la législation européenne REACH qui impose l'enregistrement de toute substance produite ou importée à plus d'une tonne par an auprès de l'Agence européenne des produits chimiques (ECHA). Quelques 14 000 produits ont ainsi été enregistrés depuis 2006, et en 2018, pour la dernière échéance de REACH, ce sont plus de 25 000 substances, incluant les solvants, qui seront enregistrées. Si cette législation permet de mettre sur le marché des solvants toujours plus respectueux de l'environnement et de la santé, les coûts d'enregistrement sont souvent très élevés et les délais d'autorisation de mise sur le marché sont longs. Pour cette raison, de nombreuses stratégies visent à produire des solvants déjà existants sur le marché dans une logique de substitution des ressources fossiles par des ressources renouvelables, plutôt que de réellement concevoir de nouveaux solvants. La probabilité de succès est faible car les prix ciblés sont bas. Cela permettra certes d'abaisser l'empreinte CO₂ des solvants disponibles sur le marché mais cette stratégie n'a que peu d'effet sur l'impact du solvant, qui restera le même au final.

La mise sur le marché de solvants biosourcés se heurte donc à la fois à des problèmes scientifiques ou technologiques, mais également à des enjeux financiers importants.

Focus sur les eutectiques

En 2004, une nouvelle catégorie de solvants biosourcés a été proposée et mérite un focus plus particulier dans cet article : il s'agit des solvants eutectiques profonds (« deep eutectic solvent », DES) [6]. Ils sont obtenus en mélangeant mécaniquement deux composés, généralement d'origine renouvelable, qui ont la particularité de s'associer, souvent par liaison hydrogène ou par interaction de type van der Waals, pour former un eutectique. Cet eutectique est liquide à des températures proches de l'ambiante. Le cas le plus illustratif est très certainement celui du mélange entre le chlorure de choline ($T_{\text{fusion}} = 302\text{ °C}$) et l'urée ($T_{\text{fusion}} = 133\text{ °C}$) (figure 2). Lorsque ces deux composés sont mélangés dans un ratio chlorure de choline/urée de 1/2, il se forme un eutectique dont le point de fusion est de 12 °C.

Il existe aujourd'hui une multitude de combinaisons possibles pour l'obtention de DES. Pour des raisons « écologiques », le choix se porte très souvent sur l'utilisation de sucres ou glycérol, qui, en mélange avec des acides carboxyliques naturels (acide malique, succinique, tartrique, etc.), forment une large librairie d'eutectiques ayant des propriétés physico-chimiques différentes. Bien que très récemment décrits, ces DES sont l'objet de nombreuses études dans le domaine de la synthèse de matériaux, mais également en électrochimie, dans le domaine de la catalyse ou de la synthèse organique [6]. L'avantage de ces systèmes provient de leur synthèse qui consiste à simplement mélanger deux composés dans les bonnes proportions afin d'obtenir un liquide. Ces milieux sont généralement visqueux, mais leur viscosité décroît très rapidement en présence de faibles quantités d'eau. La communauté scientifique

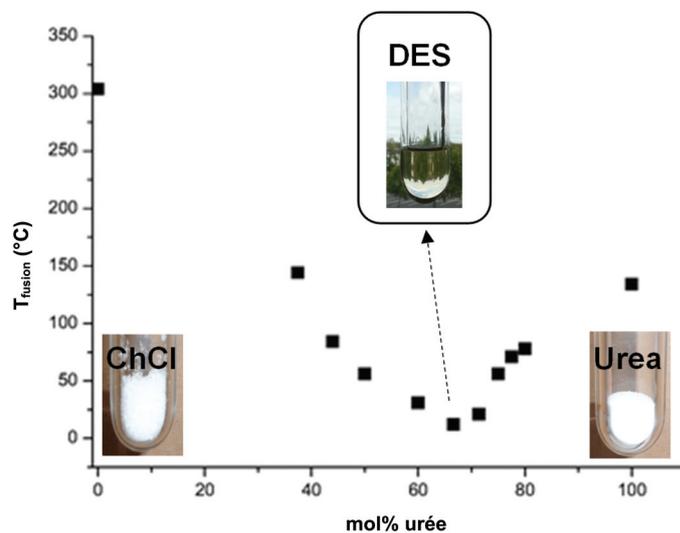


Figure 2 - Exemple d'un solvant eutectique profond (DES) à base de chlorure de choline et d'urée.

à aujourd'hui très peu de recul sur le potentiel offert par ces nouveaux solvants et l'utilisation des DES en chimie reste un nouveau champ de recherche à explorer.

Patience et longueur de temps...

Remplacer un solvant actuel par un solvant biosourcé n'est possible que si ce dernier présente les propriétés physico-chimiques requises pour répondre au cahier des charges à un coût acceptable. Parmi les propriétés requises, comme le point éclair, la toxicité, il y a bien sûr en premier lieu la fonction applicative comme la solubilisation du/des soluté(s) par le solvant. L'approche semi-empirique de Hansen mise au point à partir de l'étude de la solubilisation des polymères dans les solvants permet de définir une sphère de solubilité en fonction de trois indices appelés paramètres de Hansen, représentant la capacité du solvant à établir des interactions à partir des forces de dispersion, des interactions entre dipôles et des liaisons hydrogène [7]. Différents logiciels sont accessibles pour avoir accès à ces indices (méthodes basées sur les contributions de groupes). Des approches basées sur la chimie quantique comme COSMO RS (« conductor-like screening method for real solvent ») sont aujourd'hui plus précises [8].

Les solvants sont généralement classés en fonction de leur polarité et polarisabilité (π^*), de la mesure de leur basicité ou de leur capacité à accepter des liaisons hydrogène (β), et de leur acidité ou de leur capacité à être donneur de liaisons hydrogène (α). Par exemple, les solvants protiques ont un coefficient α supérieur à 0,5, alors qu'à l'inverse, le coefficient α est inférieur à 0,5 pour les solvants aprotiques.

La figure 3 illustre la classification des solvants protiques et aprotiques usuels en fonction de leurs paramètres π^* et β , qu'ils soient pétrosourcés ou biosourcés [9]. Il apparaît très clairement des quatre graphes présentés que certaines zones ne sont pas couvertes par les solvants biosourcés, c'est-à-dire qu'il n'existe pas aujourd'hui de solutions pour remplacer certains solvants indésirables. Par exemple, dans le cas des solvants aprotiques, il manque encore des candidats pour remplacer les amines, l'hexaméthylphosphoramide, les solvants halogénés et certains solvants aromatiques. Il en est de même pour les solvants protiques pour lesquels des solvants alternatifs ne sont pas disponibles, par exemple pour remplacer des solvants tels que l'acide trifluoroacétique, les alcools halogénés et certains dérivés phénoliques.

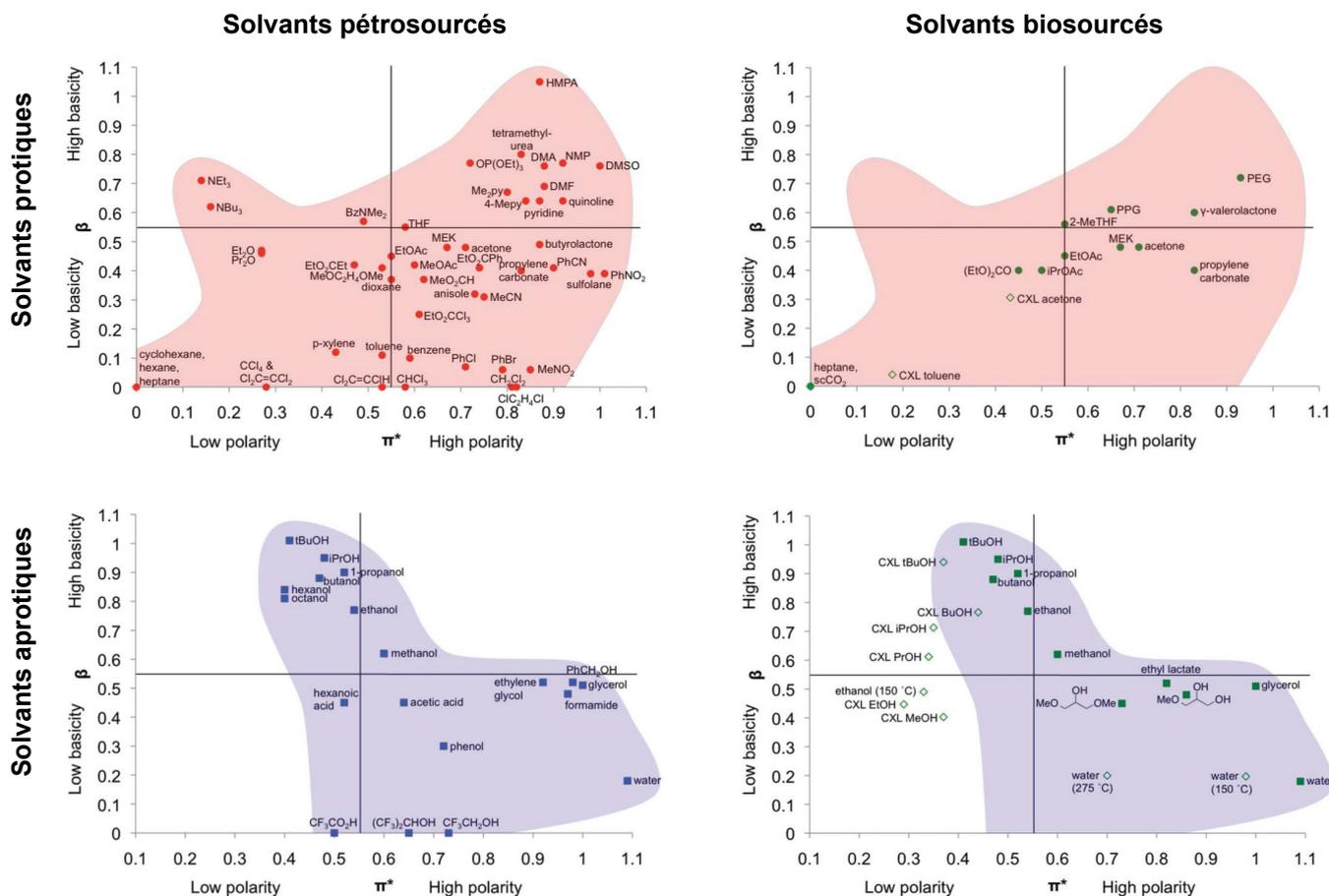


Figure 3 - Comparaison des propriétés physico-chimiques entre des solvants protiques et aprotiques, d'origine fossile ou biosourcée. Adapté de [9a] avec l'aimable autorisation de la Royal Chemical Society.

Notre société doit vite évoluer vers un développement plus durable. Malheureusement, la science n'est pas encore assez mature pour assurer rapidement cette transition. Des innovations scientifiques dans le domaine des solvants sont en cours et d'autres sont attendues, mais comme pour le développement de la pétrochimie, cela prendra du temps. Sur le court terme, il est clair que la mise sur le marché de solvants biosourcés aura un coût financier important. La question à se poser n'est plus le coût de cette transition à court terme mais plutôt qui va payer : le consommateur, les industriels, les gouvernements ? La réponse ne sera pas la même en fonction des marchés. L'apparition de normes sur le contenu biosourcé et sur la naturalité des produits va accroître la sensibilité des pouvoirs publics et des consommateurs et pourrait être un catalyseur pour l'évolution du portefeuille des solvants vers plus de solvants biosourcés à empreinte environnementale bénéfique. Il est urgent de mettre en contact les mondes de la finance, de l'industrie, de la recherche, de la formation et les politiques pour accélérer la mise sur le marché de solvants biosourcés vertueux et compétitifs. Plus généralement, le modèle de notre économie, basé sur des profits à court terme et sur une limitation de la prise de risques, n'est pas bien adapté à ces changements qui nécessiteront des investissements sur le long terme. La mise en place de normes et de réglementations est un levier pour faire évoluer les marchés. Le bénéfice global doit être tangible et sans équivoque pour être durablement accepté.

[1] *Industrial Solvents, Selection, Formulation and Application*, P. Garbelotto (ed.), 2009, Ed. Blucher ; Alfonsi K. et al., *Green chemistry tools to influence a medicinal chemistry and research chemistry based organisation*, *Green Chem.*, 2015, 17, p. 1779.

[2] *Bio-Based Solvents*, F. Jérôme, R. Luque (eds), John Wiley & Sons, 2017.

[3] http://ec.europa.eu/environment/chemicals/reach/reach_en.htm

[4] Marion P., Bernela B., Piccirilli A., Estrine B., Patouillard N., Guillot J., Jérôme F., Sustainable chemistry: how to produce better and more from less?, *Green Chem.*, 2017, 19, p. 4973.

[5] Lange J.-P., Renewable feedstocks: the problem of catalyst deactivation and its mitigation, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54, p. 13186 ; Lange J.-P., Catalysis for biorefineries: performances criteria for industrial operation, *Catal. Sci. Technol.*, 2016, 6, p. 4759.

[6] Zhang Q., De Oliveira Vigier K., Royer S., Jérôme F., Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, p. 7108.

[7] Hansen M., The three dimensional solubility parameter, *J. Paint. Technol.*, 1967, 39, p. 104.

[8] Moity L., Benazzouz A., Molinier V., Nardello-Rataj V., Elmekdem M.K., de Caro P., Thiébaud-Roux S., Gerbaud V., Marion P., Aubry J.-M., Glycerol acetals and ketals as bio-based solvents: positioning in Hansen and COSMO-RS spaces, volatility and stability towards hydrolysis and autoxidation, *Green Chem.*, 2015, 17, p. 1779 ; Durand M., Molinier V., Kunz W., Aubry J.-M., Classification of organic solvents revisited by using the COSMO-RS approach, *Chem. Eur. J.*, 2011, 17, p. 5155.

[9] a) Jessop P.G., Searching for green solvents, *Green Chem.*, 2011, 13, p. 1391 ; b) Jessop P.G., Jessop D.A., Fu D., Phan L., Solvatochromic parameters for solvents of interest in green chemistry, *Green Chem.*, 2012, 14, p. 1245 ; c) Benazzouz A., Moity L., Pierlot C., Sergent M., Molinier V., Aubry J.-M., Selection of a greener set of solvents evenly spread in the Hansen space by space-filling design, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, 52, p. 16585.

Philippe MARION*,

Fellow scientist, Solvay Research & Innovation, Saint-Fons.

François JÉRÔME**,

directeur de recherche en chimie au CNRS, Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers.

* philippe.marion@solvay.com

** francois.jerome@univ-poitiers.fr