

Tensioactifs et oléagineux

Étude sur les matières premières oléagineuses disponibles sur le marché européen



CONNAÎTRE POUR AGIR
Produits et procédés

ADEME



Agence de l'Environnement
et de la Maîtrise de l'Énergie

AGRIC
AGRICULTURE
POUR LA CHIMIE
ET L'ÉNERGIE

A G R I C E

TENSIOACTIFS ET OLEAGINEUX :

Etude sur les matières premières oléagineuses disponibles sur le marché européen pour la production de tensioactifs

La préservation de l'environnement avec la conservation des ressources fossiles, la réduction des émissions de gaz à effet de serre et l'amélioration de l'innocuité ainsi que de la biodégradabilité des produits sont autant d'arguments pour développer l'utilisation des ressources renouvelables en substitution de celles d'origine fossile.

Les tensioactifs sont des molécules utilisées dans de nombreuses industries (textiles, cuir, métallurgie, etc.) et sont également présents dans les formulations de produits de consommation courante tels que les détergents, les cosmétiques... En 2001, le volume mondial de production de tensioactifs est de 11 millions de tonnes, les dérivés d'origine végétale représentant environ 20 % de cette production. En raison de leur structure, les agrotensioactifs permettent la valorisation de diverses matières premières de cultures oléagineuses (objet de l'étude) et céréalières.

Les sources oléagineuses concernées sont essentiellement des ressources d'origine tropicale (palme, palmiste, coprah, etc.) importées d'Asie du Sud Est. De la ressource au tensioactif, de nombreuses transformations sont nécessaires, les huiles sont notamment converties en intermédiaires chimiques de base. Ces matières premières et leurs fournisseurs, présents en Europe, ont été identifiés. La filière allant de la matière première au produit fini a été décrite. Les sept principaux fournisseurs et leurs produits ont été répertoriés dans le « Catalogue des fournisseurs d'intermédiaires chimiques » venant en supplément de ce document.

L'utilisation de ressources végétales dans l'industrie des tensioactifs est motivée d'une part par leur caractère renouvelable et d'autre part, parce qu'ils présentent des originalités de structure que l'industrie pétrochimique est incapable de reproduire, les doubles liaisons en particulier. Les oléagineux issus de l'agriculture européenne sont utilisés dans des applications de spécialité mettant à profit leurs qualités spécifiques.

Mots clés : AGRICE ; Valorisation non alimentaire des cultures ; Tensioactifs ; Ressources oléagineuses européennes ; Acides gras ; Alcools gras ; Amines grasses.

CHIMIE VEGETALE

ADEME



AGRICE
AGRICULTURE
POUR LA CHIMIE
ET L'ENERGIE

A G R I C E



TENSIOACTIFS ET OLEAGINEUX

*Etude sur les matières premières oléagineuses disponibles
sur le marché européen pour la production de tensioactifs*

Novembre 20001



Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie
Direction de l'Agriculture et des Bioénergies
Centre d'Angers, 2 square La Fayette – BP 406
49004 Angers Cedex 01
Téléphone : 02 41 20 41 20 – Télécopie : 02 41 20 43 01
Web Ademe : www.ademe.fr

AGRICE
AGRICULTURE
POUR LA CHIMIE
ET L'ENERGIE



Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie
27, rue Louis Vicat
75737 Paris cedex 15
Téléphone : 01 47 65 22 47 – Télécopie : 01 47 36 48 83
Web Agrice : www.ademe.fr/partenaires/agrice/index.htm

REMERCIEMENTS

Nous exprimons nos remerciements aux personnes ayant apporté leurs remarques et critiques à la présente version :

Mme Axelos, M. Bernard, M. Bertho, M. Claude, Mme Le Hen Farrenbach, M. Milius, M. Mourcel, M. Parant, M. Plusquellec et M. Queneau.

Nous remercions également les personnes nous ayant fourni les informations présentes dans ce document :

M. André, M. Aubry, M. Boudemanges, M. Charlemagne, M. Colin, M. Costantino, M. Defez, M. Durel, M. Godefroy, M. Laulhé, M. Malher, M. Marshal, M. Miot, M. Mongilardi, M. Nebout, M. Pinon, M. Régnier, M. Ricca, M. Langlois, M. Rivière, Mme Tran et M. Vaillant.

REMERCIEMENTS	2
INTRODUCTION	5
DE LA RESSOURCE ... AU TENSIOACTIF	7
1. LES TENSIOACTIFS	9
1.1. Description	9
1.2. Débouchés	12
Le secteur de la détergence	12
Le secteur de la cosmétique	12
Le secteur des usages industriels et agricoles	13
2. LES MATIÈRES PREMIÈRES RENOUVELABLES	14
2.1. Les principales caractéristiques des huiles	15
Définition d'une huile	15
Propriétés des acides gras	15
2.2. Les principaux corps gras et les capacités de production	17
2.3. Les cultures d'importance secondaire	21
Cultures à potentiel de développement	21
Autres cultures d'intérêt industriel	22
Cultures expérimentales	24
2.4. La répartition des usages des corps gras	26
3. DES TENSIOACTIFS PÉTROCHIMIQUES ET DES AGROTENSIOACTIFS	27
3.1. Un bref historique	27
3.2. La voie de production des tensioactifs synthétiques	27
3.3. De l'huile aux intermédiaires chimiques	28
3.4. La synthèse des agrotensioactifs	30
A partir des alcools gras	30
A partir des acides gras	31
A partir des amines grasses	32
A partir des esters méthyliques d'acides gras	32
4. QUELQUES NOTIONS DE RÉGLEMENTATION	34
4.1. La législation des substances chimiques	34
La législation en vigueur	34
La directive SEVESO	37
Les limites du système actuel et l'évolution de la législation	38
4.2. La biodégradabilité des tensioactifs	38
4.3. Des contraintes supplémentaires par secteurs d'utilisation : exemple de l'homologation des produits phytosanitaires	39

LES AGROTENSIOACTIFS : FILIÈRE ET INTERMÉDIAIRES	41
1. LA FILIÈRE	43
1.1. Les triturateurs	44
1.2. Les producteurs d'intermédiaires chimiques	44
1.3. Les producteurs de tensioactifs	45
1.4. Les formulateurs	46
2. LES DÉRIVÉS DISPONIBLES	47
2.1. Les acides gras et esters méthyliques	47
2.2. Les alcools gras	48
2.3. Les amines grasses	50
2.4. Les grands dérivés européens	51
3. LES DÉRIVÉS NON CONVENTIONNELS	52
3.1. Dérivés d'alcools gras	52
3.2. Dérivés d'acides gras	52
4. ANALYSES	53
4.1. Les matières premières	53
Les avantages des matières premières végétales	53
Une bonne matière première...	54
Quelles matières renouvelables disponibles ?	55
4.2. Les débouchés par secteurs d'activité	55
Le marché de la détergence et des savons	56
Le marché de la cosmétique	57
Le marché des applications techniques	57
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	59
ANNEXES	61
INDEX DES FIGURES	71
INDEX DES TABLEAUX	73
SOURCES BIBLIOGRAPHIQUES	75
ADRESSES UTILES	77

INTRODUCTION

Les filières de nouvelles valorisations des ressources agricoles jouent un rôle croissant dans la préservation de l'environnement en permettant la conservation des ressources fossiles, la réduction des émissions de gaz à effet de serre ainsi que l'amélioration de l'innocuité et de la biodégradabilité des produits. L'ouverture de nouveaux débouchés dans les domaines de l'énergie, de la chimie et des matériaux pour les produits d'origine végétale nécessite des moyens de recherche importants et durables. Cette évolution requiert également une coordination active entre les acteurs aussi variés que les interprofessions, les équipes de recherche, les entreprises agro-industrielles et celles des secteurs utilisateurs (chimie, matériaux, etc.). Dans cet esprit, les pouvoirs publics, associés à des organismes de recherche publics et privés ainsi qu'aux interprofessions agricoles ont créé en 1994 et renouvelé en 2001 le groupement d'intérêt scientifique Agriculture pour la Chimie et l'Energie (GIS AGRICE).

L'objectif du GIS AGRICE est d'utiliser des ressources renouvelables en substitution de celles d'origine fossile pour une large gamme d'applications et de favoriser l'émergence de marchés à haute valeur ajoutée ou l'utilisation de volumes conséquents de matières premières agricoles. Pour cela, il coordonne, finance et évalue via l'ADEME des programmes de recherche et développement portant sur les nouvelles valorisations des agroressources. Les agroproduits recherchés doivent présenter des spécifications en terme de fonctionnalité au moins équivalentes à celles des produits existants et des qualités environnementales supérieures. Les tensioactifs, initialement fabriqués à partir de ressources naturelles puis remplacés au cours du vingtième siècle par des tensioactifs pétrochimiques ou hémipétrochimiques correspondent à ces objectifs. De nombreux travaux de recherches ont été menés pour améliorer le taux de pénétration du marché par des agrotensioactifs parmi lesquels les projets AGRICE listés en annexe n°1.

Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles qui peuvent modifier la tension superficielle des solutions, dissoudre ou extraire des impuretés. Ils sont utilisés dans de nombreuses industries (textile, du cuir, métallurgique, pétrolière etc.) et sont présents dans les formulations de produits de consommation courante tels que les détergents, les cosmétiques... Le volume mondial de production de tensioactifs est aujourd'hui de 11 millions de tonnes et de 2,4 millions pour l'Europe. Les dérivés d'origine pétrochimique, compétitifs en terme de prix, dominent le marché, les tensioactifs d'origine végétale, quant à eux, représentent actuellement environ 480 000 tonnes en Europe soit 20 % du volume total, ratio conservé à l'échelle mondiale.

En raison de leur structure, les agrotensioactifs permettent la valorisation de diverses matières premières pouvant provenir d'une part de cultures céréalières (betterave, blé, maïs, etc.) et d'autre part, de cultures oléagineuses. Les sources oléagineuses concernées sont

essentiellement des ressources d'origine tropicale (palme, palmiste, coprah) importées principalement d'Asie du Sud Est. Suite à ce constat, il est apparu nécessaire de définir les ressources existantes en Europe et d'identifier les débouchés possibles de ces matières premières pour envisager leur valorisation. L'étude qui suit permettra de comprendre les enjeux et le contexte de la filière oléagineuse pour la production de tensioactifs.

Dans un premier chapitre, nous abordons une description générale des tensioactifs (structures, propriétés, débouchés) ainsi que des ressources oléagineuses disponibles dans le monde et en Europe. Les processus de transformation des huiles sont ensuite décrits et les dérivés obtenus, intermédiaires chimiques de base utilisés pour la synthèse des agrotensioactifs, sont caractérisés. Les différentes voies de synthèse des tensioactifs ainsi que les principaux agrotensioactifs existants sont présentés. Ce premier chapitre comprend également les aspects réglementaires impliqués par la commercialisation de ces produits, en effet, il est indispensable de prendre en compte ces contraintes législatives lorsqu'il s'agit de développer ces molécules.

Dans un deuxième chapitre, nous donnons une description de la filière, allant de la matière première au produit fini, ainsi que des principaux acteurs impliqués. Une attention particulière est portée sur les fournisseurs d'intermédiaires chimiques : les dérivés disponibles en Europe et leurs fournisseurs sont recensés. Enfin, une analyse de l'utilisation des ressources oléagineuses pour la production de tensioactifs est développée, les débouchés par secteurs d'activités sont examinés.

Un catalogue des fournisseurs d'intermédiaires chimiques vient en supplément de cet ouvrage. Le profil des sept principaux fournisseurs identifiés y est décrit, un aperçu de leurs gammes de produits commercialisés est donné.

Ce travail a été réalisé en collaboration avec les membres du groupe de travail thématique tensioactifs du GIS AGRICE et s'appuie sur des entretiens réalisés auprès des différents acteurs de cette filière (liste présentée en fin d'ouvrage).

DE LA RESSOURCE ... AU TENSIOACTIF

Les tensioactifs sont des molécules aux propriétés spécifiques (détergente, mouillante, solubilisante, etc.) grâce à leur structure amphiphile. Celles-ci sont mises à profit dans de nombreuses applications industrielles et notamment dans les formulations des détergents et des cosmétiques.

La structure de la molécule permet de valoriser d'une part des matières premières issues de cultures céréalières et d'autre part d'oléagineux, objet de cette étude. Actuellement 110 millions de tonnes d'huiles et graisses sont produites dans le monde. Les dix cultures les plus importantes génèrent 96 % du volume mondial, de nombreuses autres cultures existent et sont cultivées, en faible quantité, pour l'originalité de leur composition permettant des applications particulières. 18 % de ces huiles et graisses est utilisé dans des applications industrielles. La chimie des huiles ou oléochimie a pour opération initiale le fractionnement des huiles pour obtenir les acides gras, principalement caractérisés par la longueur de leur chaîne carbonée et la présence ou non de doubles liaisons.

Depuis le début du 20^{ème} siècle, les tensioactifs sont aussi synthétisés à partir de ressources pétrochimiques, aujourd'hui les tensioactifs d'origine renouvelable représentent environ 20 % de la production mondiale. La moitié des tensioactifs produits actuellement sont des alkylbenzènes, viennent ensuite les tensioactifs synthétisés à partir des alcools gras, voie en expansion. Les alcools gras peuvent provenir de ressources pétrochimiques ou végétales. Les alcools gras d'origine naturelle sont des molécules de base de l'oléochimie à côté des acides gras, des esters méthyliques et des amines grasses. Ces intermédiaires chimiques sont à l'origine des agrotensioactifs.

Les tensioactifs, notamment en tant que substance chimique, sont soumis à une législation spécifique impliquée par leur commercialisation. Lorsqu'il s'agit de développer ces molécules, ces aspects réglementaires doivent être considérés.

1. LES TENSIOACTIFS

1.1. Description

Les tensioactifs ou agents de surface sont des molécules d'origine naturelle ou synthétique possédant d'une part une chaîne à caractère lipophile (ou queue hydrophobe) et d'autre part un groupement à caractère hydrophile (aussi appelé tête polaire) comme illustré sur la figure n°1. Ces composés sont dits amphiphiles.

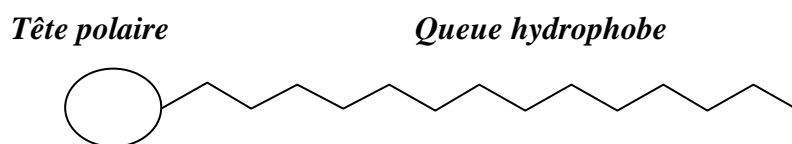


Figure 1 : Schéma simplifié d'un tensioactif

Il existe quatre grandes classes de tensioactifs : les anioniques, les non-ioniques, les cationiques et les amphotères. Quel que soit le groupement hydrophile de la molécule, la queue hydrophobe est constituée par une chaîne alkyle dite chaîne grasse. Si la tête polaire liée de façon covalente à la queue hydrophobe du tensioactif porte une charge négative ($-\text{COO}^-$, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{SO}_4^-$, etc.), le tensioactif est dit anionique. Les savons, les alkylbenzènes sulphonates, les sulfates d'alcool gras, sont anioniques. Si la tête polaire porte une charge positive, l'agent de surface est cationique. Les sels d'ammonium quaternaire constituent un exemple de cette catégorie. Les tensioactifs non ioniques sont constitués d'une tête polaire non ionisable en solution aqueuse. La formation de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et certaines fonctions du groupement hydrophile les rend solubles. Dans cette catégorie, se retrouvent principalement les alcools éthoxylés, les alkylpolyglycosides, les esters de sucre et les alcanolamides. Les amphotères sont des composés ayant une molécule formant un ion dipolaire, c'est le cas des tensioactifs à base d'acides aminés par exemple.

La classe des tensioactifs anioniques est la plus importante, elle représente 60 % de la production mondiale. Les tensioactifs non ioniques, sur le plan du tonnage, sont moins importants, environ 30 %, mais comprennent une variété infiniment plus grande d'espèces chimiques. Quant aux deux autres classes, amphotère et cationique, elles représentent de plus faibles volumes. En Europe, cette répartition est un peu différente, la classe des non ioniques

est prépondérante, elle représente 51 % contre 40 % pour les tensioactifs anioniques. Ces chiffres sont rappelés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Répartition des différentes classes de tensioactifs en Europe et dans le monde en 1999 (Statistiques CESIO, 1999 et Dolkemeyer, 2000)

Classes	Volume de production en Europe (10 ³ tonnes)	Pourcentage en Europe	Pourcentage dans le monde
Anioniques	970	40 %	> 60 %
Non Ioniques	1 245	51 %	30 %
Cationiques	179	7 %	< 10 %
Amphotères	57	2 %	
Total	2 451	100 %	100 %

La structure amphiphile détermine les propriétés des tensioactifs. Ils présentent principalement des pouvoirs mouillant, solubilisant, détergent et émulsifiant.

Leur pouvoir d'adsorption préférentielle en surface et aux interfaces provoque un abaissement de la tension interfaciale. Ceci se traduit concrètement par un pouvoir mouillant qui favorise l'étalement d'un liquide sur une surface (Hô Tan Tai , 1999).

Les tensioactifs peuvent également augmenter la solubilité de certaines matières organiques pratiquement insolubles dans l'eau. Ce phénomène, appelé solubilisation, est dû à l'incorporation de ces matières organiques dans les micelles des tensioactifs tel qu'illustré sur la figure n°2. La formation de ces micelles n'intervient qu'à partir d'une certaine concentration en tensioactifs, elle est appelée concentration micellaire critique ou CMC.

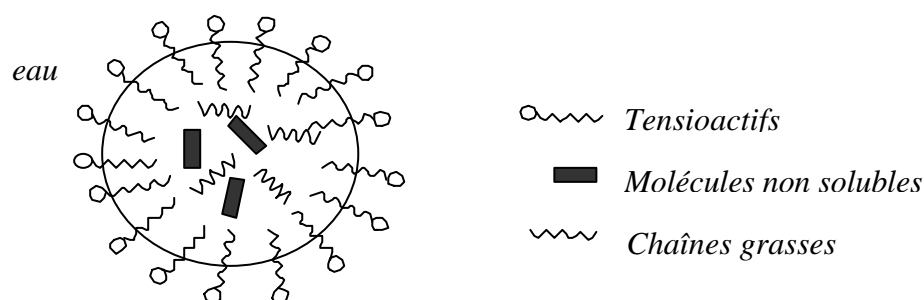


Figure 2 : Solubilisation de molécules insolubles dans les micelles

La capacité d'un agent tensioactif à diminuer la tension interfaciale et la solubilisation induit des propriétés de détergence. Pour obtenir une bonne détergence, il est nécessaire non seulement d'abaisser la tension interfaciale mais aussi d'augmenter la concentration en actifs pour former des micelles.

La notion de solubilisation est à distinguer de celle d'émulsification. Il s'agit de la dispersion de particules liquides dans une autre phase liquide non miscible. Une émulsion intervient à l'échelle microscopique alors que la solubilisation intervient à l'échelle moléculaire, ce phénomène d'émulsification est illustré sur la figure n°3. Le pouvoir émulsionnant est étroitement lié à la polarité de la molécule. Cette polarité est définie par la balance hydrophile/lipophile (HLB) dont les valeurs représentent une échelle arbitraire. Un composé faiblement hydrophile a une HLB faible et inversement.

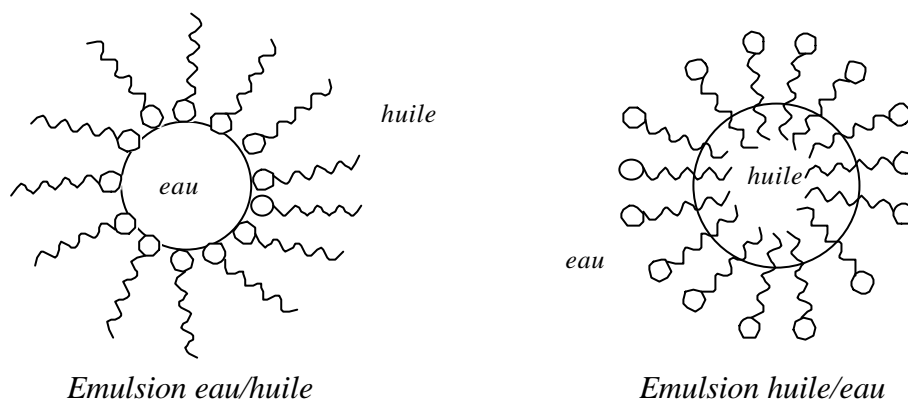


Figure 3 : Dispersion de deux phases liquides non miscibles : principe de l'émulsion

Ces propriétés sont influencées par plusieurs facteurs, d'une part la nature des molécules, d'autre part la formulation globale dans laquelle se trouve le tensioactif, et enfin la température.

Des études ont été réalisées pour essayer de relier les propriétés physiques à la constitution chimique des composés tensioactifs. La longueur de la chaîne lipophile et la nature du groupement hydrophile sont des facteurs très importants. La symétrie de la molécule dépendant de la longueur de la queue hydrophobe et pouvant être modifiée par ramification, a également une influence. Il est généralement admis que :

- les chaînes courtes, de 8 et 10 atomes de carbones, confèrent à la molécule des propriétés mouillantes,
- les chaînes moyennes, de 12 à 16 atomes de carbone, confèrent à la molécule des propriétés mouillantes et détergentes,
- les chaînes longues, de 18 à 22 atomes de carbone, confèrent à la molécule des pouvoirs émulsionnants et adoucissants.

1.2. Débouchés

Les domaines d'application des tensioactifs sont multiples. Ils jouent le rôle soit de matière première de base pour la formulation de produits détergents, cosmétiques et autres, soit de produits auxiliaires dans les procédés de fabrication de l'industrie textile, des métaux, du cuir, du pétrole, etc. Principalement trois grands secteurs d'activités, à savoir les secteurs de la détergence, de la cosmétique et des usages industriels sont distingués. Ces secteurs n'ont pas le même poids en terme de volumes d'application, la répartition apparaît dans le tableau 2.

Tableau 2 : *Segmentation du marché mondial des tensioactifs suivant les débouchés*

Applications	Volume mondial de production (10³ tonnes)	Pourcentage (%)
Détergence ménagère	6 160	56
Marché des industries techniques et agricoles	2 970	27
Détergence industrielle	990	9
Hygiène corporelle et cosmétique	880	8

Le secteur de la détergence

Les tensioactifs entrent dans la formulation de tous les détergents, ils représentent en moyenne 20 % de leur composition (Parant, 1999). Le tensioactif est adapté à l'usage et à l'aspect souhaités pour le détergent, il peut se présenter sous forme de poudre ou de liquide.

Il faut distinguer la détergence ménagère et la détergence professionnelle. Cette dernière concerne spécifiquement les industries et les institutions (écoles, hôpitaux, etc.). L'industrie agroalimentaire très préoccupée par les problèmes d'hygiène et de désinfection, représente le plus gros marché. La détergence ménagère, quant à elle, regroupe plusieurs grandes classes de produits : les lessives, les adoucissants, les produits vaisselle et les produits d'entretien. Les secteurs des lessives est le plus gros consommateur de tensioactifs, il représente plus de 50 % du marché.

Le secteur de la cosmétique

Il faut distinguer deux grands domaines d'application : la cosmétique rincée et la cosmétique blanche. La cosmétique rincée englobe les produits d'hygiène lavants tels que les shampooings, gels douches et dentifrices. Dans ce domaine la propriété détergente du tensioactif est recherchée. La cosmétique blanche concerne les produits de beauté en général,

c'est-à-dire, les crèmes, les laits, les maquillages et autres produits de soins. Les tensioactifs sont principalement utilisés pour générer des émulsions, leur pouvoir adoucissant est également fortement sollicité.

Le secteur des usages industriels et agricoles

De nombreux domaines sont concernés : les industries des additifs alimentaires, des céramiques, du cuir, des matières plastiques, métallurgique, minière, du papier, des peintures, du pétrole, routière, textile... Les produits phytosanitaires et les engrais sont également de gros consommateurs de tensioactifs. Ci-après sont donnés quelques exemples d'utilisation technique dans les industries :

- du cuir : les diverses opérations effectuées au cours du traitement du cuir nécessitent l'utilisation des différentes propriétés des tensioactifs (mouillante et détergente), notamment lors de la préparation des peaux au tannage pour mouiller le cuir.
- des matières plastiques : les tensioactifs interviennent dans différentes opérations, notamment au cours des synthèses réalisées par polymérisation en émulsion, dans la formulation des plastisols PVC pour en modifier les caractéristiques rhéologiques, et enfin, comme antistatiques.
- métallurgique : les tensioactifs sont utilisés pour le nettoyage et le dégraissage des matériaux mais également dans les formulations mises en œuvre pour les opérations de formage, d'emboutissage et de découpage fin.
- minière : les tensioactifs sont employés pour la flottation des minerais, technique utilisée lors de l'enrichissement du minerai. La partie noble du minerai à extraire est concentrée dans les mousses de surface obtenues en présence de tensioactifs.
- des peintures : les tensioactifs permettent de stabiliser les formulations, de favoriser le mouillage des pigments et de les maintenir en suspension. Ils donnent également leur caractère hydrophobe aux antirouilles.
- pétrolière : la plupart des opérations de l'industrie pétrolière, du forage au raffinage nécessite l'utilisation d'agents de surface de toute nature (anioniques, non ioniques, cationiques).
- des produits phytosanitaires et des engrais : les tensioactifs permettent de conditionner les engrais sous forme de granulés pour éviter leur agglomération. Ils sont également utilisés pour mettre en suspension les principes actifs phytosanitaires en faisant appel à leurs propriétés mouillantes et dispersantes.
- textile : de larges quantités de tensioactifs sont consommées, essentiellement au cours de l'opération d'ensimage, ou lubrification des fibres, mais aussi au cours du lavage ou de la teinture en fonction du type de fibre traitée.

2. LES MATIERES PREMIERES RENOUVELABLES

Un tensioactif étant composé de deux parties, une queue hydrophobe et un groupement hydrophile, il peut être totalement d'origine pétrochimique ou renouvelable (végétale ou animale) ou mixte. Dans le cas d'une origine végétale, différentes ressources sont impliquées tel qu'illustré sur la figure n°4.

Les composés généralement employés pour le groupement hydrophile sont les suivants : sucres ou co-produits de l'industrie de l'amidon (maïs, betteraves à sucre ou céréales), glycérol, peptides, acides aminés ou nucléotides. La chaîne lipophile est, quant à elle, essentiellement issue d'huiles végétales obtenues par trituration des graines (ou fruits) des plantes oléagineuses.

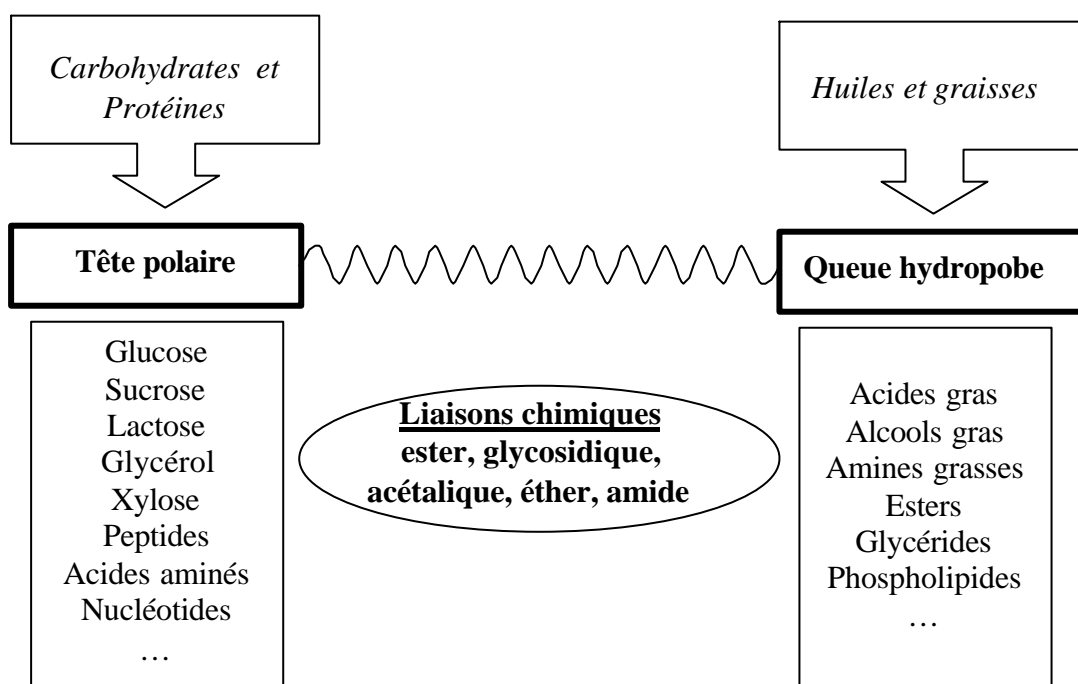


Figure 4 : *Matières premières végétales utilisées pour la synthèse de tensioactifs*

Cette étude s'intéresse particulièrement aux ressources oléagineuses utilisées pour la chaîne lipophile, les paragraphes suivants leur sont dédiés.

2.1. Les principales caractéristiques des huiles

Définition d'une huile

Les huiles sont d'origine végétale, minérale ou animale. Dans les plantes, en général, l'huile est contenue dans la substance dure et ligneuse des graines ou du noyau et se trouve enfermée dans les cellules oléifères sous forme de petites gouttes. Les huiles d'olive et de palme constituent deux exceptions puisqu'elles sont contenues dans l'enveloppe charnue du fruit. Les graisses animales sont également enfermées dans des cellules formant le tissu adipeux. Les huiles végétales et les graisses animales contiennent 98 % de triglycérides qui sont des triesters d'acides gras et de glycérol.

Les techniques d'extraction des triglycérides provoquent une destruction partielle des cellules oléifères et l'entraînement d'autres constituants cellulaires liposolubles. Ces constituants mineurs sont présents dans les corps gras bruts ou raffinés. Il s'agit, entre autres, d'acides gras libres, de triglycérides partiels, de phosphatides, de cérides, et de composants de l'insaponifiable.

Propriétés des acides gras

L'hydrolyse des triglycérides conduit au glycérol et aux acides gras. Les acides gras sont constitués d'une chaîne linéaire d'un nombre pair d'atomes de carbone allant de 8 à 22 atomes sur lesquels se fixent des atomes d'hydrogène.

Ces acides peuvent être classés principalement en trois catégories, à savoir, saturés, mono insaturés ou polyinsaturés. Si leur chaîne carbonée ne comporte aucune double liaison, le nombre d'atomes d'hydrogène fixés est maximum, on dit alors que l'acide gras est saturé. Le point de fusion de ce type d'acide gras est d'autant plus haut que leur nombre d'atomes de carbone est élevé. Si la chaîne carbonée constitutive d'un acide gras comporte une ou plusieurs doubles liaisons, l'acide gras est insaturé (mono insaturé pour une double liaison et polyinsaturé pour plusieurs). L'insaturation se trouve en principe dans les chaînes de plus de 14 atomes de carbone et n'est généralement pas présente en fin de chaîne. Ces doubles liaisons sont fragiles et facilement oxydables pour former des peroxydes puis des acides carboxyliques (Bonjean, 1991).

Une huile est caractérisable par sa composition, elle est en effet constituée de différents acides gras, présents en proportions diverses. Un même acide gras peut se retrouver dans plusieurs corps gras. Le tableau 3 présente la composition des huiles les plus répandues.

Tableau 3 : *Composition des huiles et graisses classiquement utilisées pour des applications industrielles (Karleskind, 1992)*

Acides gras		Palmiste	Coprah	Palme	Olive	Arachide	Colza classique	Tournesol classique	Soja	Coton	Suif de bœuf
caprylique	C8:0	2-5%	6-10%	-	-	-	-	-	-	-	-
caprique	C10:0	3-5%	6-10%	-	-	-	-	-	-	-	-
laurique	C12:0	44-51%	39-54%	traces	-	-	-	-	-	-	0-1%
myristique	C14:0	15-17%	15-23%	1-2%	-	-	0-1%	-	traces	0,5-1,3%	2-6%
palmitique	C16:0	7-10%	6-11%	43-46%	8-14%	8-13%	1-5%	5-7%	8-13%	17-31%	20-33%
stéarique	C18:0	2-3%	1-4%	4-6%	3-6%	3-4%	0,5-2%	4-6%	2-5%	1-3%	14-29%
oléique	C18:1	11-18%	4-11%	37-41%	61-80%	43-66%	50-65%	15-25%	17-26%	13-21%	35-50%
linoléique	C18:2	1-4%	1-2%	9-12%	3-14%	14-28%	15-30%	62-70%	50-62%	34-60%	2-5%
linoléique	C18:3	traces	traces	traces	< 1%	< 0,5 %	6-13%	< 0,2%	4-10%	<1%	0.015
eicosénoïque	C20:1	-	-	-	< 0,4 %	1-2%	1-3%	< 0,5%	< 0,4%	-	-
béhénique	C22:0	-	-	-	< 0,9%	2-4%	0.50%	< 1%	< 0,5%	-	-
érucique	C22:1	-	-	-	-	-	0-5%	-	-	-	-

Les compositions quantitatives présentent des variabilités pour une même origine, c'est ainsi les proportions sont ici données avec des fourchettes. Ces variabilités sont liées aux différences de maturité entre les fruits ou les graines au sein d'une même plante et a fortiori au sein de plantes de la même variété issues de récoltes différentes. En dépit de l'effet d'homogénéisation lié au mélange industriel, des différences quantitatives de composition sont toujours relevées ; elles sont dues à des variations dans les conditions de culture (sol, amendement, climat, hygrométrie, etc.).

Les acides gras sont extrêmement nombreux, ils n'ont pas cependant tous la même importance et peuvent être répartis en trois catégories : les acides gras majeurs, mineurs et inhabituels.

Les acides gras majeurs, très largement répandus, sont en règle générale présents en quantité importante dans les plantes. Ils représentent à eux seuls presque 95 % des acides gras consommés pour l'alimentation ou l'industrie. Il s'agit des acides laurique (C₁₂), myristique (C₁₄), palmitique (C₁₆), stéarique (C₁₈), oléique (C_{18:1}), linoléique (C_{18:2}) et linoléique (C_{18:3}). Les acides oléique et linoléique sont les plus courants comme présenté sur la figure n°5, les répartitions sont évaluées à partir de la composition moyenne des principaux oléagineux rapportée au volume produit dans le monde.

Fréquence (disponibilité en acide gras rapportée à la production mondiale)

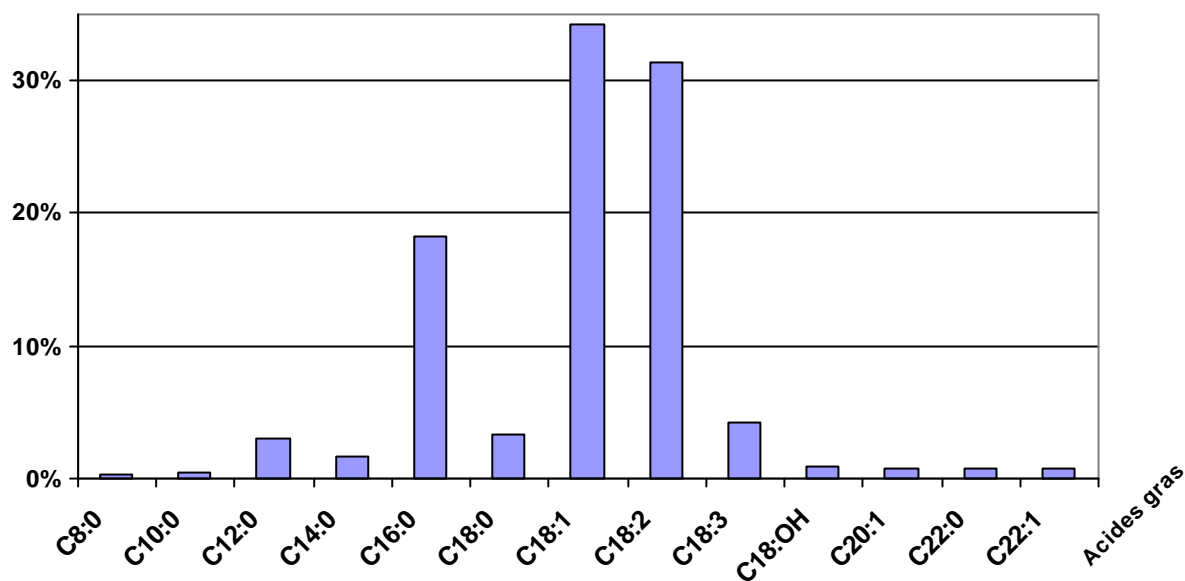


Figure 5 : *Distribution des acides gras dans le règne végétal*

Les acides gras mineurs, sont des constituants secondaires des corps gras. Ils sont homologues ou isologues des précédents, en effet, les acides gras, quelle que soit leur importance, peuvent être classés en séries isologues, reliée entre elles par des caractéristiques communes (longueur de la chaîne carbonée ou position de la double liaison).

Les deux types précédents appartiennent aux séries à chaînes saturées, monoinsaturées et polyinsaturées (à méthylènes centraux). Les acides gras inhabituels sont des acides gras polyinsaturés à doubles liaisons conjuguées ou écartées, des acides gras acétyléniques (à triple liaison) ou encore des acides gras à fonction secondaire. Il s'agit principalement de fonctions alcools, présentes dans l'acide ricinoléique, mais aussi de fonctions cétones, de groupes époxy et d'acides gras cycliques. Ces acides gras sont généralement isolables à partir de sources végétales peu répandues dans lesquelles ils peuvent être le constituant principal (Karleskind, 1992).

2.2. Les principaux corps gras et les capacités de production

La production mondiale d'huiles et graisses n'a cessé d'augmenter et a presque doublé depuis 1981 (Statistiques PROLEA, 2000). En 1999, elle était d'environ 110 millions de tonnes (Pel, 2001) contre environ 58 millions de tonnes en 1981. Cette évolution s'est accompagnée d'une progression des corps gras d'origine végétale dont le marché est étroitement lié à celui des tourteaux protéiques, co-produits dérivés de la trituration des oléagineux.

Les graisses animales, dont le suif de bœuf est la principale source, représentent 20 % de la production mondiale (cf. figure n°6) soit environ 20 millions de tonnes. Le suif est la graisse retirée des parties adipeuses de l'animal et de ses os.

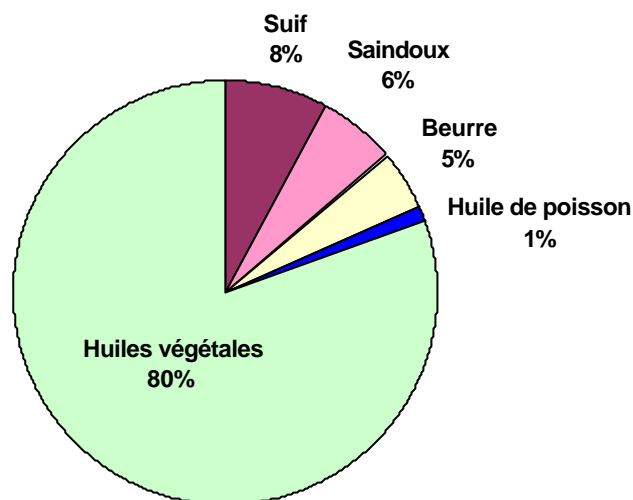


Figure 6 : Répartition de la production mondiale d'huiles végétales et de graisses animales en 1999 (d'après "Oil World Annual" ISTA, 2000).

La trituration des graines de soja, de palme, de colza, de tournesol et de coton fournit l'essentiel des corps gras d'origine végétale. Le soja occupe la première place des huiles produites dans le monde avec 24 millions de tonnes, soit 28 % de la production mondiale. Il est principalement cultivé pour ses tourteaux riches en protéines destinés à l'alimentation animale. La production majoritaire se trouve aux Etats Unis avec 33 %, puis 17 % au Brésil, 12 % en Argentine, 12 % en Europe, 8 % en Chine.

Au cours des dix dernières années, la production mondiale d'huile de palme a été multipliée par deux et occupe le second rang des productions mondiales avec 20 millions de tonnes soit 23 % contre 12 % en 1981. L'introduction du palmier à huile en Indonésie date du début des années 1960. La progression des surfaces cultivées est considérable depuis le milieu des années 1980. Cette évolution s'explique par la grande rentabilité de la culture (Oléoscope, 1999), en effet cette plante a le plus haut rendement de production d'huile du règne végétal (un arbre produit jusqu'à 20 tonnes de fruits par an). Le fruit est composé d'une pulpe dont on extrait l'huile de palme avec un rendement en huile de 40 %. La trituration de la graine à amande conduit à l'huile de palmiste (voir paragraphe ci-dessous). Plus de 50 % de la production d'huile de palme se fait en Malaisie, 30 % en Indonésie, 8 % au Niger et 3 % en Thaï lande.

La production d'huile de colza a connu une forte progression ces dernières années puisqu'elle a presque doublé en 10 ans et se place désormais en troisième position avec 15 %

de la production mondiale soit 13 millions de tonnes, dont environ 30 % produit en Europe. L'utilisation de l'huile de colza a été controversée à cause de sa haute teneur en acide érucique, non comestible pour l'homme. De nouvelles variétés ont été développées avec une faible teneur en acide érucique (< 2 %).

La production de tournesol représente 10 % de la production mondiale dont environ 22 % est cultivé en Europe. Sa graine contient 40 % d'huile et 25 % de protéines ce qui rend son tourteau intéressant pour l'alimentation animale.

Les huiles de palmiste et coprah sont qualifiées d'huiles lauriques pour leur richesse en acide laurique (C₁₂), elles sont également riches en acide myristique (C₁₄). Autrefois la seule source d'acide laurique était le coprah, aujourd'hui, l'huile de palmiste est tout aussi disponible. Elles se font désormais concurrence pour de nombreuses applications industrielles, notamment pour la fabrication de tensioactifs. Ces deux huiles représentent aujourd'hui environ 6 % de la production mondiale. L'huile de palmiste est produite en Malaisie, en Indonésie et au Niger, qui génèrent respectivement 53, 26 et 8 % du volume mondial. La graisse de coprah est fournie par le fruit du cocotier. Les pays producteurs sont les Philippines avec 32 % , l'Indonésie avec 20 % et l'Inde avec 18 %.

Les huiles d'arachide, de coton, d'olive et de maïs sont produites en proportions plus faibles, elles représentent respectivement 5 %, 4 %, 3 % et 2 % de la production mondiale. L'arachide est une culture des pays chauds, 44 % de la production se fait en Chine et 30 % en Inde. Le coton est aussi une source importante de protéines végétales, il est cultivé essentiellement en Chine et en Inde, son huile est riche en acide linoléique. L'olivier pousse dans les zones méditerranéennes, 73 % est produit en Europe. L'olive contient une huile à teneur élevée en acide oléique. La présence de squalènes et l' α -tocophérol contribue à sa stabilité vis-à-vis de l'oxygène. Le maïs est cultivé dans toutes les régions tempérées du monde, son huile, riche en acide linoléique, est un « sous-produit » de l'industrie céréalière.

Les autres huiles représentent 6 % de la production. Dans ces 6 % sont comptés environ 700 000 tonnes d'huiles de sésame essentiellement produit en Chine et en Inde, 700 000 tonnes de lin et 500 000 tonnes d'huile de ricin. Toutes les autres cultures oléagineuses (amande, noisette, noix, onagre, bourrache, germe de blé, cacao, illipé de bornéo, karité, jojoba, avocat, etc.) fournissent moins de 2 % la production mondiale.

La figure n°7 illustre ces différentes répartitions.

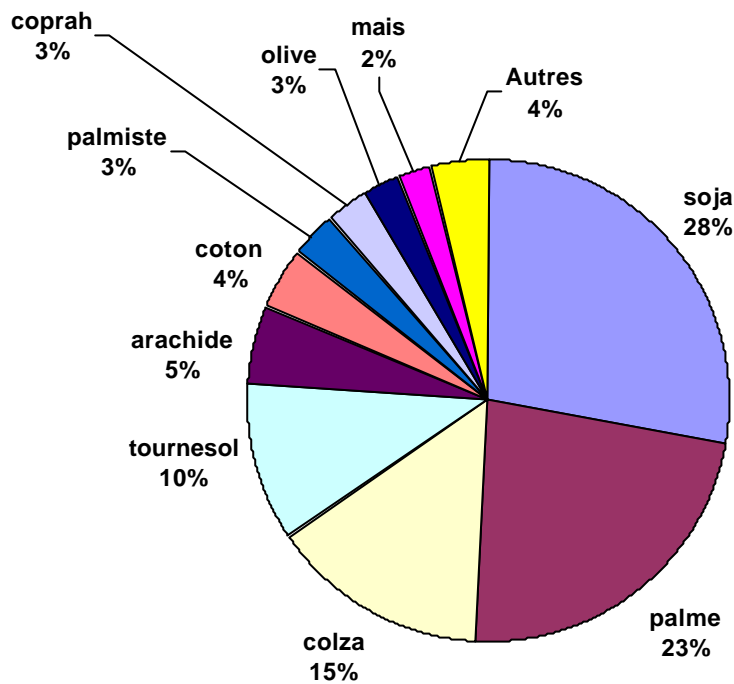


Figure 7 : Production mondiale d'huiles végétales en 1999 (« Oil World Annual » ISTA, 2000)

En 1998, l'Union Européenne et les Etats Unis étaient les premiers producteurs de corps gras (15 % chacun), suivis de la Chine (11 %) et de la Malaisie (9 %) tel qu'illustré sur la figure n°8.

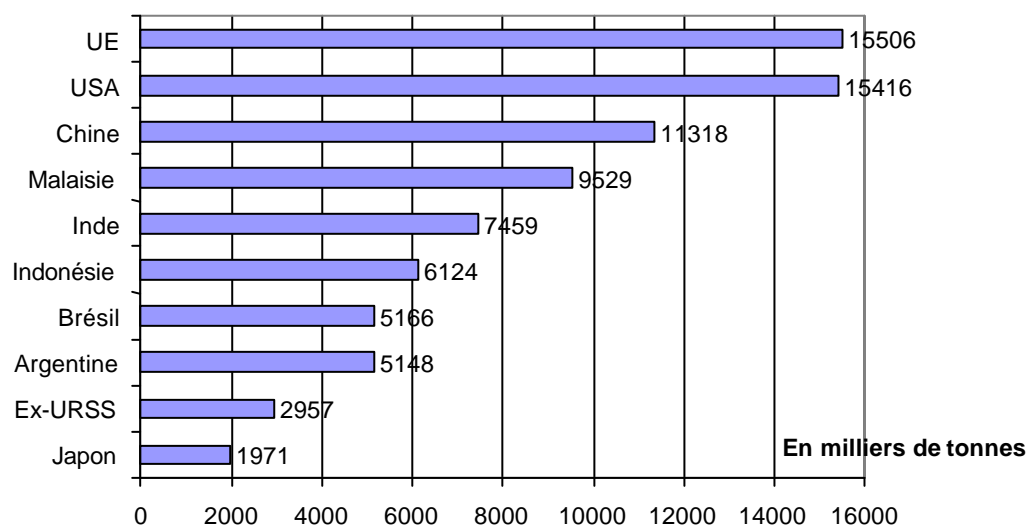


Figure 8 : Principaux pays producteurs de corps gras, toutes origines confondues, dans le monde en 1998 (Statistiques Proléa, 2000)

2.3. Les cultures d'importance secondaire

Il existe un très grand nombre de plantes susceptibles de fournir de l'huile. Comme présenté ci-dessus, la majeure partie de la production mondiale est réalisée par huit d'entre elles, les volumes générés par les autres restent faibles. Certaines de ces cultures, telles que le carthame, sources d'acides gras inhabituels restent anecdotiques puisqu'elles sont dédiées à des applications industrielles très spécifiques. D'autres présentent de réels atouts les promettant à un fort développement, en particulier, les cultures permettant d'extraire une huile ayant un haut degré de pureté, par exemple le tournesol oléique.

La composition en acides gras des huiles extraites de ces différentes cultures est détaillée en annexe n°2.

Cultures à potentiel de développement

Les cultures qui aujourd'hui présentent de réelles perspectives de développement sont le tournesol oléique et le colza érucique et dans une moindre mesure, le colza oléique.

- Le tournesol et le colza oléiques :

Le tournesol et le colza oléiques sont des sources d'oléine à côté du suif et du palmier à huile. La richesse d'une oléine en acide oléique est le paramètre à optimiser en vue d'une valorisation industrielle. Dans le cas du tournesol, l'amélioration de la teneur en acide oléique se fait par optimisation des conditions de culture (température, époque des semences, etc.) et par sélection. Des recherches sont menées actuellement aux Etats-Unis et en Europe sur la sélection de variétés de colza riche en acide oléique (>80 %) (Oléoscope, 1999).

Le tournesol oléique peut contenir 80 % ou plus d'acide oléique contre 67 % pour le tournesol standard qui contient également 20 % d'acide linoléique. L'acide oléique est moins insaturé et plus stable que l'acide linoléique. La sensibilité du tournesol oléique au mildiou a ralenti son développement, la variété la plus résistante cultivée jusqu'à maintenant contient 75 % d'acide oléique, pourcentage de pureté insuffisant pour une utilisation industrielle. Cette matière première reste encore peu disponible et chère. Proléa, plate-forme regroupant les producteurs français d'oléagineux, vient de créer une nouvelle société qui devrait distribuer prochainement une variété de tournesol permettant d'obtenir une huile à 80 % d'acide oléique, maximum que l'on puisse espérer actuellement. Les producteurs d'oléagineux fondent de grands espoirs sur le développement de cette nouvelle variété de tournesol.

- Le colza érucique :

Jusqu'à sa « reconversion «0-érucique » dans les années 1970, pour développer sa valorisation alimentaire, le colza était la source la plus sûre en acide érucique, bien que son huile ne soit pas la plus riche en cet acide (de 45 à 50 % des acides gras totaux). Sa culture était, en effet, bien maîtrisée et ses graines riches en huile. Les autres sources d'acide érucique étaient moins faciles à exploiter, l'huile de poisson en particulier qui est difficile à extraire, ou

moins économiques, comme le crambe qui a un faible rendement de production et dont le tourteau n'a pas de débouché aujourd'hui.

Des efforts de recherche sont aujourd'hui entrepris pour optimiser la teneur en acide érucique et diminuer celle en acide linoléique par optimisation des conditions de culture ou par génie génétique. D'ici quelques années, les semenciers espèrent pouvoir produire des variétés de colza dont les huiles contiendront plus de 85 % voire 90 % d'acide érucique pour des applications industrielles (Oléoscope, 1999). Les principaux pays producteurs sont le Canada, l'Australie et l'Union Européenne.

Le marché existant en Europe est de 65 000 tonnes d'huile de colza érucique avec environ 5 000 tonnes pour la France. Le colza érucique présente de bonnes perspectives de développement. L'acide peut être valorisé pour des applications dans de nombreux domaines industriels, en particulier pour la fabrication de tensioactifs aux propriétés antimousses sous forme de savon, cette application représente déjà aujourd'hui un volume de 10 000 à 15 000 tonnes par an.

Autres cultures d'intérêt industriel

- Le ricin :

Le ricin est originaire d'Afrique tropicale, ses graines renferment 35 à 55 % de lipides. Son huile se distingue par sa forte teneur en acide ricinoléique 85 %, acide gras à 18 atomes de carbone qui possède une insaturation et un groupe hydroxyle adjacent au douzième atome de carbone (C_{18:1-OH}). Les principaux pays producteurs sont le Brésil, la Chine, l'Inde et l'ex-URSS. Bien que l'industrie de l'huile de ricin soit en concurrence avec la pétrochimie, la nature unique de la molécule d'acide ricinoléique confère à cette huile un certain avantage (Bonjean, 1991).

Grâce à son groupe polaire hydroxylé, à ses doubles liaisons et à sa liaison ester, l'huile de ricin peut se combiner à un grand nombre de résines, de polymères et de cires offrant une large gamme d'applications industrielles. Elle entre dans la composition de graisses lubrifiantes, de plastiques et de revêtements ainsi que dans la fabrication de produits pharmaceutiques. L'huile est également utilisée en tant qu'agent dispersant des matières colorantes et des charges en parfumerie et cosmétique. Elle peut aussi être un agent mouillant ou assouplissant dans l'industrie du cuir, un émulsifiant utilisé pour des produits désinfectants, des savons, des encres ou des pesticides...

- Le lin oléagineux :

Son origine géographique est supposée en Asie Mineure, sa culture s'est étendue aux zones tempérées. Selon leur aptitude, les variétés sont classées en lin oléagineux ou lin textile, les conditions climatiques et de culture influencent ces caractères. Le lin oléagineux est

cultivé sur tous les continents, les principaux producteurs sont le Canada, l'Argentine, l'Inde et les Etats-Unis.

La zone de culture a une influence sur la composition en acides gras. Ainsi les lins d'Europe fournissent une huile riche en acide linoléique et peu stable, ce qui limite son utilisation des applications industrielles telles que la production de tensioactifs. Il existe une production de savons de lin d'environ 1 000 tonnes en France. Les propriétés siccatives de cette huile la destinent en particulier à l'industrie des peintures et vernis.

- Le carthame :

Cette plante a toujours été cultivée. Elle a d'abord été réservée à l'usage industriel (peintures et vernis), l'intérêt croissant pour les huiles polyinsaturées lui a ensuite ouvert le marché des huiles alimentaires. Il existe plusieurs variétés de carthame, variétés oléique et linoléique, respectivement riches en acides oléique ($C_{18:1}$) et linoléique ($C_{18:2}$). Les principaux producteurs de carthame sont les Etats-Unis, le Mexique, l'Inde, l'Australie et l'Europe (Espagne et Portugal).

Ses graines ont fait l'objet d'études et de sélections génétiques notamment aux Etats-Unis pour augmenter le rendement de culture et la teneur en huile jusqu'à 43 % aujourd'hui. Les volumes de production en Europe restent faibles, les débouchés aujourd'hui ne présentent que quelques centaines de tonnes (communication personnelle).

- Les pépins de raisin :

L'huile de pépin de raisin, riche en acide linoléique, possède des propriétés nutritionnelles lui offrant des débouchés pour l'industrie alimentaire. Cependant, elle trouve également des applications non alimentaires, en particulier, en cosmétique, en savonnerie (savons liquides) et en lipochimie pour la production d'acides gras. Les tourteaux pauvres en protéines sont utilisés comme combustible, engrais mais peu en alimentation animale.

- Le tall oil :

Le tall oil est un sous produit de l'industrie papetière. Le tall oil brut contient essentiellement des acides gras libres (environ 30 %), des acides résiniques (colophanes) et des matières insaponifiables. Il est fractionné en ses différents composés par distillation. Ceux-ci sont valorisés séparément dans de nombreuses applications industrielles (adhésifs, encres d'imprimerie, chewing-gum, caoutchouc, parfums et arômes, désinfectants et détergents, huiles industrielles, cosmétiques, pharmacie). Les coupes d'acides gras riches en acides oléique (45-55 %) et linoléique (35-40 %) sont isolées, les taux de pureté obtenus peuvent avoisiner 98 %. Le tall oil est une source d'oléine bon marché, en effet, le tall oil brut est également être valorisé comme combustible, son coût est équivalent à celui de l'énergie. Environ 10 000 tonnes par an d'acides gras de tall oil sont produites en France.

Cultures expérimentales

De nombreuses plantes font ou ont fait l'objet de recherches pour évaluer leurs potentialités en terme de débouchés à côté des oléagineux actuels.

Des efforts de sélections et d'améliorations génétiques sont entrepris sur ces plantes pour pallier certaines faiblesses du matériel végétal représentant un frein au développement industriel. En effet, pour des applications industrielles, des productions régulières en volume et qualité sont nécessaires, de plus les prix doivent être compétitifs. En général, l'introduction d'une nouvelle culture est un processus long, hasardeux et coûteux.

Les problèmes auxquels il faut faire face sont de différentes natures : adaptation aux zones tempérées, mécanisation de certaines étapes de culture, productivité annuelle, valorisation du tourteau, toxicité... Les efforts de recherches n'aboutissent pas forcément à des résultats prometteurs. Parmi la quantité de cultures testées, seul un petit nombre ont aujourd'hui des perspectives de développement. La plupart est encore au stade expérimental.

Le paragraphe qui suit présente quelques cultures qui ont suscité ou suscitent encore l'intérêt des agriculteurs, des industriels et des chercheurs. Certaines caractéristiques et propriétés sont mises en avant ainsi que leurs perspectives de développement.

- La caméline :

Cette plante, très longtemps cultivée avant d'être quasiment oubliée, a connu un regain d'intérêt dans les années 1970. Elle est adaptée aux conditions climatiques européennes. Cette culture économe offre de bons rendements en parcelles expérimentales grâce aux efforts de sélection et d'expérimentations entrepris ces dernières années.

Son huile a un profil très particulier parmi les huiles végétales. Elle se caractérise par une teneur élevée en acides gras insaturés : 20 à 40 % d'acide α -linoléique ($C_{18:3}$, $\omega-3$), 10 à 20 % d'acide linoléique ($C_{18:2}$), 12 à 25 % d'acide oléique ($C_{18:1}$), 13 à 21 % d'acide gadoléique ($C_{20:1}$), et 2 à 5 % d'acide érucique ($C_{22:1}$). Elle présente une bonne stabilité malgré sa composition propice à l'oxydation. L'acide gadoléique est relativement rare dans le domaine végétal, sa présence à un taux significatif est une particularité de cette huile.

Des utilisations dans quelques segments de l'industrie sont envisageables, notamment dans les domaines des peintures et des vernis, de la cosmétique (shampooings doux, savons doux), ou encore des lubrifiants (Bonjean, 1999), cependant aujourd'hui, les applications sont très limitées. Malgré les recherches entreprises, cette culture reste expérimentale et ne se développe pas car des problèmes techniques d'extraction des dérivés d'intérêt se posent. De plus son tourteau ne présente pas d'intérêt majeur pour l'alimentation animale.

- Le crambe :

L'huile de crambe est riche en acide érucique ($C_{22:1}$) dont la composition atteint environ 55 à 60 %. Elle peut être cultivée dans toute l'Europe, de plus, de part son origine Méditerranéenne, les cultures s'adaptent aux régions arides (FAIR Programme, 1998).

Cependant ses faibles rendements sont un réel frein à son développement, de plus son tourteau n'est pas valorisable en alimentation animale. Des travaux de recherche ont été entrepris au niveau européen mais sa culture reste expérimentale.

- Cuphea :

L'huile de cette plante trouverait les mêmes usages industriels que les huiles tropicales grâce à sa forte teneur en C₁₀ et C₁₂. Elle peut pousser dans les régions tempérées cependant elle reste encore mal domestiquée et agronomiquement instable. Aucune recherche n'est réalisée en France, par contre de nombreuses études sont en cours aux Etats-Unis. Sa culture pourrait se développer en ayant recours à des améliorations génétiques.

- Euphorbia lathyris :

La teneur en huile de la graine d'Euphorbia lathyris est de 50 % et l'huile contient plus de 80 % d'acide oléique. Cependant des problèmes ont été rencontrés au cours de la trituration de la graine à cause de la présence d'une substance allergisante (Oléoscope, 1993). Cette plante a fait l'objet de recherche au niveau européen mais sa culture reste expérimentale.

- Lesquerella :

Cette plante se trouve à l'état sauvage de l'Alaska à l'Alabama. Sa graine renferme 20 à 35 % d'huile titrant en moyenne 35 à 55 % d'acide lesquerolique (C_{20:1-OH}) et 15 % d'acide ricinoléique. L'acide lesquerolique est un homologue supérieur de l'acide ricinoléique et a donc des applications analogues. Elle est valorisée dans des formulations de lubrifiants et de cosmétiques aux Etats-Unis. Sa production sous contrat a été développée à l'ouest des Etats-Unis. La recherche actuelle concerne les techniques culturales, un développement important reste attendu.

- Limnanthes alba :

Il s'agit d'une plante originaire de la côte ouest des Etats-Unis. Son huile est riche en acide gras à longues chaînes dont l'acide érucique. Des recherches ont été effectuées en Europe mais sa culture reste expérimentale, il n'y a aucune disponibilité d'huile à l'heure actuelle.

- L'œillette :

L'huile d'œillette, sous produit de la culture de pavot, est riche en acide linoléique (C_{18:2}). Originaire d'Asie Mineure, sa culture s'est largement étendue, en particulier en Europe et au nord de la France. Son huile peut être utilisée à des fins alimentaires mais elle trouve surtout des applications dans l'industrie des peintures fines et des vernis. Son tourteau est intéressant pour l'alimentation animale mais son usage reste limité par des problèmes de toxicité.

- Vernonia :

Cette plante est originaire d'Afrique, elle contient 40 % d'huile titrant 80 % d'acide vernolique, acide en C₁₈ monoinsaturé et naturellement époxydé. Cet acide présente un intérêt pour l'industrie des plastiques et des revêtements ou peintures en substitution aux huiles de soja et de lin époxydées dont la viscosité est supérieure. Il y a eu des recherches au niveau européen où sa culture reste expérimentale. Son huile n'est pas stable et sa trituration pose des problèmes.

2.4. La répartition des usages des corps gras

Le principal débouché de ces huiles et graisses est l'alimentation humaine pour environ 76 % soit 81 millions de tonnes (Pel, 2001). Le reste se répartit entre l'alimentation animale (6,5 millions de tonnes) et les applications industrielles (19,5 millions de tonnes). L'essentiel des huiles utilisées pour les applications techniques est consommé par l'industrie lipochimique (ou oléochimie), qui transforme les huiles et graisses en produit industriel. Le reste est majoritairement consommé pour la fabrication des savons, cette répartition est illustrée sur la figure n°9.

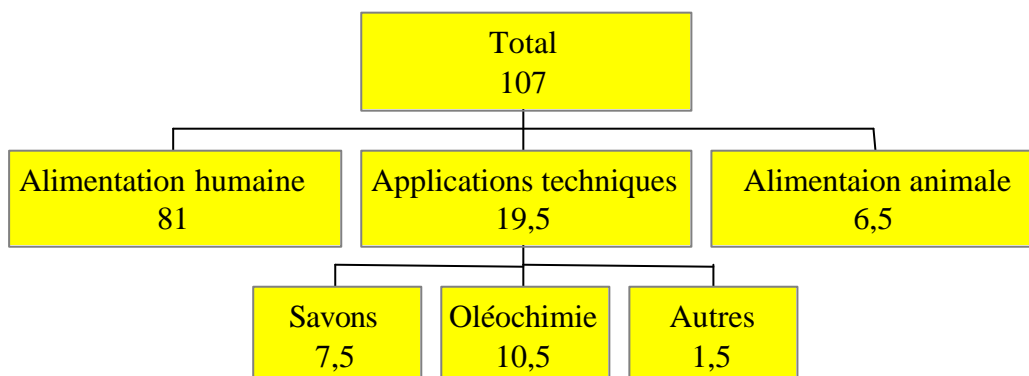


Figure 9 : Répartition de l'utilisation des corps gras dans le monde en millions de tonnes pour l'année 1999 (Pel, 2001)

3. DES TENSIOACTIFS PETROCHIMIQUES ET DES AGROTENSIOACTIFS

3.1. Un bref historique

Le savon semble être le premier tensioactif connu. Le premier produit s'y apparentant est apparu dès l'antiquité. Il était initialement issu d'un mélange de graisses animales et de cendres. Pendant plusieurs millénaires et jusqu'au siècle dernier, il a été le seul tensioactif disponible pour toutes les applications traditionnelles : l'hygiène corporelle, la lessive et les industries techniques. Ce n'est qu'au début du 20^{ème} siècle que le premier tensioactif synthétique a fait son apparition. Pour pallier le manque de matière première naturelle durant la première guerre mondiale, les allemands ont mis au point un procédé industriel de fabrication de tensioactifs utilisant des matières premières synthétiques. Avec le développement de l'industrie chimique, l'industrie des tensioactifs s'est largement diversifiée notamment grâce à l'utilisation de sulfates d'alcool dans les détergents. En Europe en 1942, démarre la première unité de production de ces tensioactifs (Dolkemeyer, 2000).

Suite à la seconde guerre mondiale, le développement de l'industrie pétrochimique a conduit à l'élaboration de nouveaux produits tels que les alkylbenzènes branchés. Ceux-ci sont les premiers tensioactifs de commodité mais présentent un mauvais impact sur l'environnement. Pour répondre à des besoins spécifiques, la diversité des produits n'a alors cessé de s'accroître. L'alkylbenzène linéaire (LAB), plus respectueux de l'environnement que son prédécesseur, lui vient en substitution. Tous ces produits prennent peu à peu la place des savons car ils permettent de respecter des contraintes de lavage en eaux dures. Apparaissent ensuite, les alcools gras éthoxylés et leurs dérivés sulfatés utilisés pour le lavage des fibres synthétiques à basse température. Pour la fabrication de ces produits, les deux sources de matières premières, fossiles et renouvelables, sont interchangeables. De nombreux autres produits ont ensuite vu le jour pour des volumes de production sont plus faibles.

La majorité des tensioactifs produits aujourd'hui est issue de l'industrie pétrochimique. Ces molécules peuvent également être synthétisées à partir d'huiles végétales. Les tensioactifs d'origine renouvelable représentent actuellement 20 % du volume mondial (Parant, 1999).

3.2. La voie de production des tensioactifs synthétiques

Les tensioactifs sont fabriqués à partir des produits de base tels que l'éthylène, le propylène, les benzènes et les paraffines comme illustré sur la figure n°10. La chaîne carbonée lipophile peut être synthétisée à partir d'éthylène via les procédés SHOP (Shell's

Higher Olefin Process) et Ziegler, ou bien être obtenue directement à partir d'oléfines linéaires extraites des paraffines via le procédé Oxo. Ainsi sont obtenus majoritairement des alcools gras à chaîne moyenne (12 et 14 atomes de carbone). Pour former le tensioactif, un groupement hydrophile, sulfate, sulfonate ou éthoxylat, est ensuite greffé.

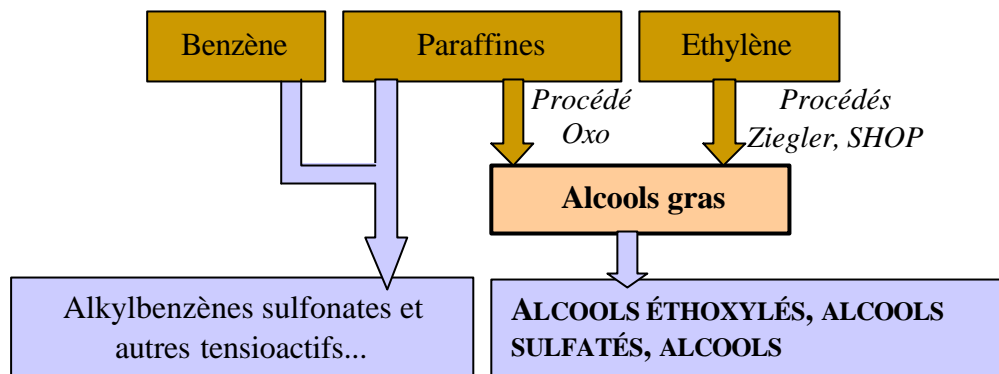


Figure 10 : Voie de synthèse des tensioactifs synthétiques

Les alkylbenzènes sulfonates sont les tensioactifs les plus utilisés, à raison d'environ 50 % de la production totale (Parant, 1999). Les tensioactifs issus d'alcools gras représentent également une part importante (environ 40 %). Les alcools gras constituent un intermédiaire chimique également synthétisé à partir d'huiles végétales.

3.3. De l'huile aux intermédiaires chimiques

Les huiles et graisses issues de la trituration des graines après raffinage sont transformées via diverses réactions chimiques pour fournir des dérivés d'intérêt. Ces dérivés sont tout d'abord des intermédiaires, molécules de bases plus ou moins complexes qui doivent ensuite réagir avec d'autres molécules pour former le tensioactif.

Les intermédiaires chimiques de base utilisés pour la synthèse des tensioactifs sont principalement les acides gras, les esters méthyliques, les amines grasses et les alcools gras tel qu'illustré sur la figure n°11. Il faut noter de récentes mutations concernant l'industrie de ces intermédiaires. En effet, avant 1980, environ 90 % de ces dérivés étaient produits en Europe, en Amérique du Nord et au Japon, les principales matières premières utilisées étaient la graisse de suif et l'huile de coprah. Aujourd'hui, l'industrie oléochimique est marquée par un développement rapide en Asie, en particulier en Malaisie, avec l'utilisation d'huile de palme.

Les acides gras sont issus de l'hydrolyse des triglycérides. Celle-ci génère un produit secondaire, le glycérol, qui peut servir pour le groupement hydrophile. Après le fractionnement de l'huile, les acides gras sont purifiés par distillation. Le mélange d'acides gras obtenu peut être utilisé tel quel pour la fabrication de tensioactifs. Ce mélange peut également être fractionnés en ses différents composés. Le point d'ébullition est liée à la longueur de chaîne des différents acides gras, ainsi, la distillation fractionnée permet de séparer les acides gras en fonction de la longueur de chaîne. De même, le point de figeage est

lié au degré d'insaturation ce qui permet d'isoler les acides gras par cristallisation suivant leurs degrés d'insaturation. Pour une meilleure stabilité ou pour obtenir un point de fusion supérieur, les acides gras peuvent être hydrogénés, partiellement ou entièrement.

Les esters méthyliques d'acides gras sont obtenus par estérification des acides gras ou directement par transestérification des huiles avec du méthanol. Les alcools gras sont principalement synthétisés à partir des esters méthyliques d'acides gras par hydrogénation catalytique à haute pression (environ 250 bars). Suivant les conditions d'hydrogénation, il est possible de préserver les doubles liaisons éventuellement présentes dans la matière première, le procédé conduit ainsi à des alcools gras insaturés de type alcool oléique. L'insaturation est une spécificité des alcools gras d'origine végétale. Ces alcools gras sont ensuite distillés afin d'éliminer les impuretés puis fractionnés pour obtenir des coupes d'alcools gras plus serrées (ne comportant plus que deux types d'alcools) voire des coupes pures.

Il existe différentes voies de synthèse des amines grasses mais celle des acides gras est la plus répandue. Ces derniers sont convertis en nitriles ensuite hydrogénés pour former les amines.

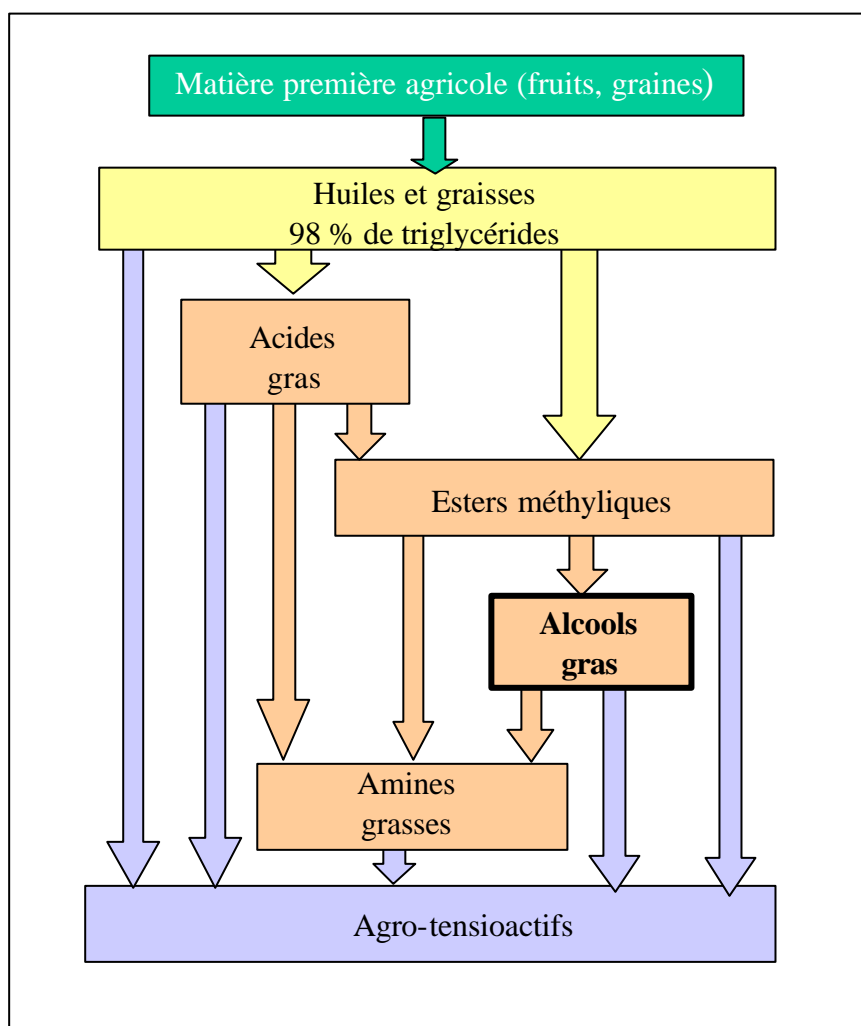


Figure 11 : Les intermédiaires de la synthèse de tensioactifs d'origine végétale

Ainsi, il existe un large choix de matières premières végétales disponibles issues des différents procédés de traitement des huiles. Ces intermédiaires constituent principalement la matière première de la chaîne lipophile du tensioactif comme illustré sur la figure n°12. Pour former le tensioactif, ils réagissent avec des molécules hydrophiles qui peuvent également être d'origine naturelle.

Certains tensioactifs comme les alcanolamides ou les éthoxylats peuvent être synthétisés directement à partir de l'huile végétale. Cette voie prend de l'importance mais des problèmes de coloration du produit fini restent à résoudre (Kerkow et Hagen, 1998). Dans la plupart des cas cependant, les tensioactifs sont synthétisés à partir des intermédiaires décrits ci-dessus.

3.4. La synthèse des agrotensioactifs

A partir des alcools gras

La voie de synthèse issue des alcools gras représente 80 % de la production (hors savons et alkylbenzènes) et est en constante progression (Kerkow et Hagen, 1998). En effet, les alcools gras possèdent une fonction hydroxyle pouvant être sulfatée, alkoxylée ou encore éthérifiée ce qui leur confère une vaste gamme d'applications.

Les **AlkylPolyGlucosides (APG)** sont synthétisés par condensation d'un alcool gras avec du glucose. Les APG sont non toxiques, ils se caractérisent par une résistance exceptionnelle aux agents alcalins et aux sels, enfin, ils sont bien tolérés par la peau. Les APG à chaîne moyenne (C₁₂ et C₁₄) sont moussants et détergents. Ceux préparés à partir d'alcools gras en à 8 et 10 atomes de carbone possèdent un bon pouvoir mouillant. Leur résistance en milieu fortement alcalin leur ouvre des débouchés dans le domaine du nettoyage professionnel et leur résistance aux sels a entraîné leur utilisation dans les formulations de détergents ménagers. Peu agressifs et non toxiques, ils servent également de bases pour shampooings et solutions démaquillantes. Actuellement, le volume mondial de production s'élève à 60 000 tonnes.

Les **glucosamides** sont fabriqués par réaction des alcools gras avec des monosaccharides tels que des hexoses dont le cycle est ouvert par hydrogénation. Ces molécules présentent les mêmes avantages que les APG.

Les **alcools gras éthoxylés** sont préparés par condensation d'oxyde d'éthylène avec des alcools gras. Les dérivés des alcools de coprah ou palmiste sont d'excellents détergents même à basse température. Ils entrent dans les formulations des détergents commerciaux en poudre et liquide. Les alcools de suif ou de palme sont utilisés comme dispersants dans l'industrie textile ou encore en tant qu'émulsionnant pour la préparation des crèmes et laits en cosmétique (palme).

Les **alcools gras éthoxylés et propoxylés** sont issus de la condensation de l'oxyde de propylène sur un alcool gras déjà éthoxylé. L'agent de surface résultant perd une partie de son

pouvoir moussant. De tels produits trouvent des applications comme détergents dans les lave-vaisselles.

Les **alkyléthersulfates** proviennent de la sulfatation d'alcools gras éthoxylés, ainsi l'agent anionique obtenu est plus soluble que l'alkylsulfate. Ils servent de bases moussantes cosmétiques pour la formulation des shampooings et bains moussants ainsi que pour la préparation de détergents liquides pour lavages délicats.

Les **alkylsulfates** sont obtenus par sulfatation des alcools gras dont les plus courants sont les laurylsulfates préparés à partir des fractions C₁₂-C₁₄ d'huile de coprah et palmiste et les alcools sulfatés issus d'huile de palme ou de suif. Ils sont utilisés dans les formulations de détergents doux destinés aux lavages délicats (Karleskind, 1992).

Les **sulfosuccinates** sont des hémiesters de l'acide succinique ayant deux groupes anioniques : carboxylique et sulfonique. Ils sont doux pour la peau et sont inclus dans la préparation des liquides vaisselles ou des shampooings (Hô Tan Tai , 1999).

A partir des acides gras

Les acides gras peuvent être estérifiés pour produire notamment des esters de sucre ou de glycérol. L'essentiel des acides gras est utilisé pour la fabrication de savons.

Les **esters de sorbitan** sont obtenus par réaction d'un acide gras sur les hydroxyles libres des produits de déshydratation du sorbitol (sucre). Ces produits présentent une très faible toxicité, ils permettent la réalisation d'émulsions très stables dans tous les domaines d'application.

Les **esters de glycérol et polyglycérols** sont issus de la réaction entre une molécule de glycérol ou polyglycérol et une molécule d'acide gras. Les polyglycérols proviennent de la condensation du glycérol sur lui-même en milieu acide. Ces esters sont des bases importantes pour la formulation de crèmes en cosmétique et en pharmacie, en effet, elles s'émulsionnent avec grande facilité.

Les **condensats d'acides gras peptides ou acides aminés** sont synthétisés via la réaction de peptides ou acides aminés avec des chlorures d'acide gras. Ces molécules, ménageant la peau et les cheveux, sont utilisées comme base de shampooings doux, dans les formulations de produits de lavage corporel ou dans les préparations des crèmes et produits de beauté.

Les **alkylisethionates** sont obtenus à partir des chlorures d'acides gras. Doux pour la peau et peu solubles, ils trouvent des applications dans les crèmes ou liquides opacifiés (shampooings, bains mousses) et les pains de toilettes.

Les **imidazolines** résultent de la condensation d'un acide gras et d'un dérivé d'éthylènediamine, suivie d'une cyclisation. Ce type d'agent de surface est très utilisé dans les formulations de shampooings car il est non agressif vis-à-vis des muqueuses.

A partir des amines grasses

Les **amines grasses** sont de trois types : amines primaires, secondaires et tertiaires.

Les amines peuvent être salifiées par un agent acide ce qui conduit aux différents **sels d'amines**. Les principales applications de ces sels sont la préparation de bitumes pour les revêtements routiers, l'antimottage des engrais et la flottation des minerais.

Les **amines éthoxylées** sont obtenues par condensation d'oxyde d'éthylène et d'amines primaires ou secondaires. Elles ont un léger pouvoir cationique et sont utilisées comme retardateur de teintures dans les textiles.

Les **aminoxydes** sont issues d'amines grasses tertiaires après réaction avec de l'eau oxygénée. Elles stabilisent les mousses et interviennent comme agents épaississants destinés à la formulation cosmétique ou de produits ménagers.

Les **sels d'ammonium quaternaire** sont synthétisés à partir des amines tertiaires à l'aide d'un agent de quaternisation. Il en existe plusieurs classes, ils entrent essentiellement dans la composition des assouplissants pour le linge sur le continent nord américain.

A partir des esters méthyliques d'acides gras

D'autres tensioactifs peuvent être synthétisés à partir d'esters méthyliques, cette voie restant très minoritaire.

Les esters gras de saccharose ou **sucroesters** sont obtenus par transestérification avec des esters méthyliques. Ce sont d'excellents agents mouillants et dispersants. Le marché mondial actuel peut être estimé entre 8 000 et 10 000 tonnes par an, le marché européen étant inférieur à 2 000 tonnes par an. Ils ont une parfaite innocuité et biodégradabilité, ce qui en font des additifs très recherchés dans les domaines de l'industrie agro-alimentaire et de la cosmétique.

Les **alcanolamides** sont préparés par condensation des esters méthyliques d'acide gras sur les amino-alcools, ils servent de promoteur et de stabilisateur de mousse, ils ont aussi des propriétés épaississantes, nacrantes et adoucissantes.

Les **méthyléthersulfonates** sont issus de la sulfonation de l'ester méthylique. Les meilleures performances étant observées pour des chaînes lipophiles à 16 et 18 atomes de carbone, ils sont utilisés aussi bien dans les poudres détergentes que dans les lessives liquides.

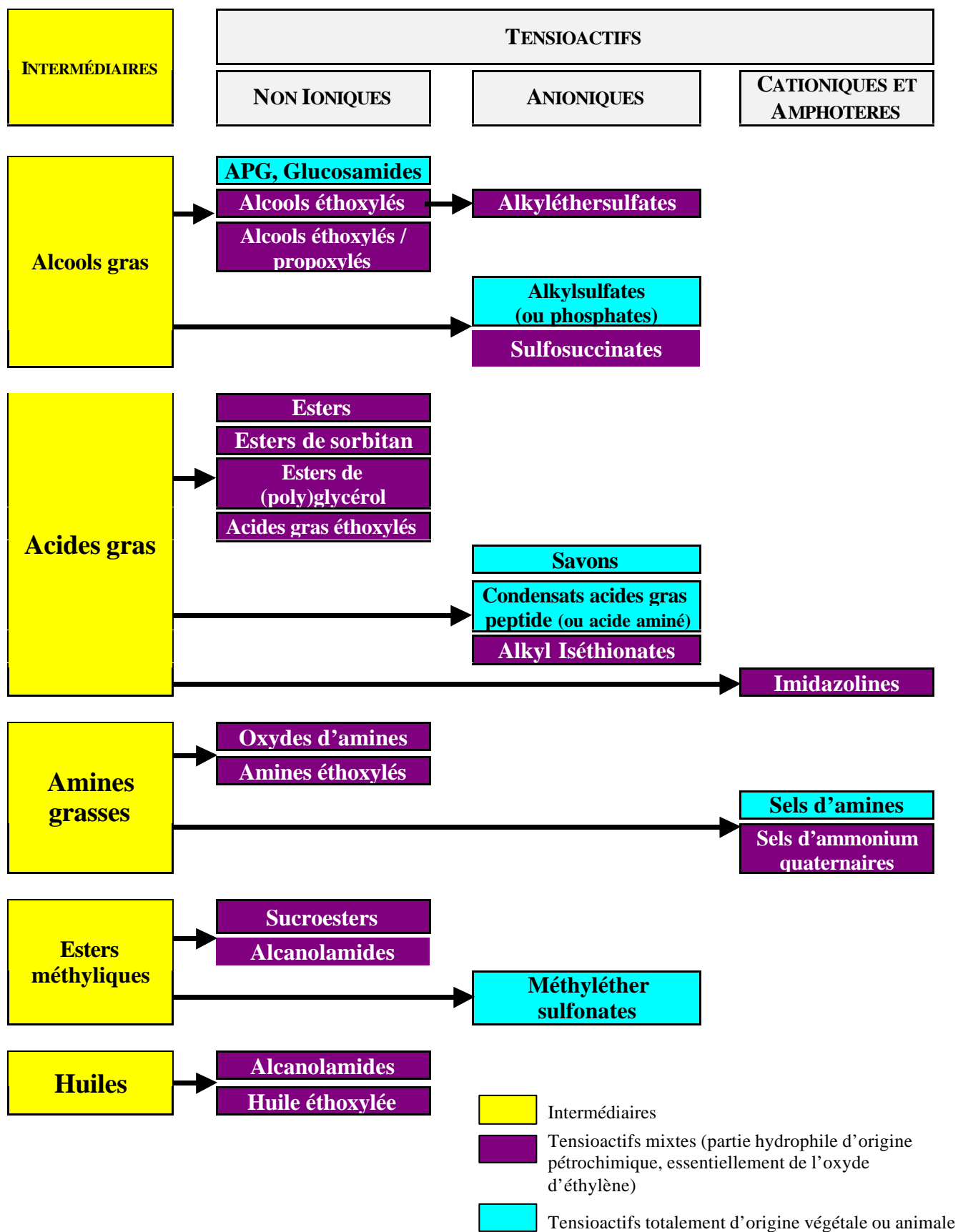


Figure 12 : Synthèse de tensioactifs à partir des différents intermédiaires de l'oléochimie

4. QUELQUES NOTIONS DE REGLEMENTATION

Toute démarche visant à la production et la commercialisation de tensioactifs ne peut être entreprise sans prendre en considération la réglementation en vigueur ou à venir. Les tensioactifs sont, vis-à-vis de la loi, des substances chimiques. En tant que telles, la législation en vigueur concernant les substances chimiques s'applique pour les tensioactifs.

Non seulement les tensioactifs doivent répondre aux normes régissant les produits chimiques mais, compte tenu de leur condition d'usage traditionnelle, en particulier dans les détergents, ils doivent également être biodégradables. A ce titre, des directives spécifient les normes à respecter.

Les tensioactifs sollicités dans des applications spécifiques, bien que répondant déjà aux impératifs de biodégradabilité et aux normes de la législation des produits chimiques, doivent, de plus, respecter les critères imposés par leur domaine d'application. A titre d'exemple, par la suite, le cas de l'homologation d'un produit phytosanitaire sera donné.

Le système actuel régissant la production et le commerce des substances chimiques sera tout d'abord décrit. La synthèse de tensioactifs pouvant impliquer l'utilisation de substances dangereuses, la norme SEVESO entrant alors en vigueur sera brièvement décrite. Sachant qu'aujourd'hui ce système est remis en question et que de grands changements sont sur le point de s'opérer, ces points seront ensuite abordés et quelques axes de réflexion seront donnés.

Les informations fournies dans ce chapitre sont traitées plus en détail sur le site Internet du bureau européens des produits chimiques (URL : <http://ecb.ei.jrc.it/>). Les directives mentionnées ici peuvent être consultées sur le site web d'EUR-Lex qui décrit l'ensemble des législations et procédures de décision de l'Union Européenne, de la naissance d'un projet à sa conclusion (URL : <http://www.europa.eu.int/eur-lex/fr/index.html>).

4.1. La législation des substances chimiques

La législation en vigueur

Les dispositions législatives, réglementaires et administratives relatives aux substances chimiques appliquées dans les années 1960 par les six états membres de la Communauté Européenne risquaient, à plus ou moins long terme, d'entraver les échanges. Pour éviter cela et en vue d'assurer la protection de la population et notamment des travailleurs en

contact avec ces substances, le Conseil a adopté, en 1967, de la directive 67/548/CEE concernant :

- la classification des substances dangereuses en une ou plusieurs classes définies par les dangers caractéristiques et la gravité des effets que la substance peut causer. Aujourd'hui 15 classes de dangers sont prévues par la directive, parmi lesquelles, les classes « explosive », « très toxique », « cancérigène » ou encore « dangereuse pour l'environnement ». La directive inclue également une liste des substances classées comme dangereuses, cette liste figure en Annexe I de la directive,
- l'emballage des substances dangereuses permettant une protection contre les dangers connus de la substance,
- l'étiquetage des substances dangereuses pour informer de la nature du ou des danger(s) de la substance emballée et des mesures de précaution à respecter pour sa manipulation et son utilisation.

Ces dispositions arrêtées au niveau communautaire permettent l'établissement d'un marché commun des substances chimiques dangereuses, avec entre autre un haut niveau de protection pour la santé humaine. La notion de protection de l'environnement vis-à-vis des effets de ces substances dangereuses n'a été introduite qu'avec le sixième amendement de la directive adoptée en 1979, directive du Conseil 79/831/CEE du 18 septembre 1979. Ce sixième amendement a également introduit la notification du système pour les nouvelles substances et, en conséquence, la nécessité de l'établissement d'une liste des substances existantes. A cet effet, un inventaire européen, « European Inventory of Existing Commercial Substances » (EINECS), recense toutes les substances chimiques commercialisées sur le marché européen entre le 1^{er} janvier 1971 et le 18 septembre 1981. Il s'agit d'une liste close de 100 106 substances chimiques existantes aujourd'hui régies par le règlement CEE n° 793/93. Le système actuel opère donc une distinction entre les substances existantes et les substances nouvelles.

Les substances nouvelles sont les substances qui n'étaient pas en usage dans l'Union européenne avant septembre 1981 et qui ne sont pas inscrites dans l'EINECS. Ces substances doivent être notifiées avant d'être mises sur le marché, après quoi elles sont inscrites dans l'ELINCS, «European List of Notified Chemical Substances ». Cette liste européenne des substances chimiques notifiées contient actuellement environ 2 700 substances et s'allonge à mesure que les autorités compétentes reçoivent notification de la mise sur le marché de substances "nouvelles". Elles sont régies par la directive 67/548/CEE, modifiée par la directive 92/32/CEE

Les substances existantes :

En 1993, le conseil a adopté le règlement CEE n° 793/93 nommé Existing Substances Regulation (ESR) concernant l'évaluation et le contrôle des risques présentés par les substances chimiques existantes, figurant dans l'EINECS. Ce règlement prévoit une évaluation et un contrôle des risques des substances chimiques en quatre étapes.

▪ **Etape 1 : collecte de données**

Le processus de collecte de donnée a été réalisé en trois phases distinctes.

La première phase de collecte, terminée en juin 1994, concernait les substances chimiques produites en grandes quantités (HPV : High Production Volume), c'est-à-dire mises sur le marché européen en quantités supérieures à 1 000 tonnes par an. Les substances concernées appartenaient à la liste présentes en Annexe I de la directive 67/548/CEE. Pour ces substances, un résumé complet de toutes les informations disponibles devait être fourni.

La deuxième phase, terminée en juin 1995, visait la collecte des données concernant les autres HPV, c'est-à-dire, celles ne figurant pas en annexe I. Le même degré d'information était exigé.

Au cours de la troisième phase, d'une durée de deux ans à compter de juin 1996, les compagnies produisant ou important des substances existantes en petites quantités (LPV : Low Production Volume), comprises entre 10 et 1 000 tonnes par an, ont dû également fournir des données concernant ces produits, cependant, moins exhaustives.

Toutes ces données ont dû être transmises dans un format électronique spécifique, « Harmonised Electronic DataSET » (HEDSET), ce qui a permis la mise en place d'une base de données : « International Uniform Chemical Database » (IUCLID). Les fabricants et les importateurs ayant communiqué des informations à la Commission sur une substance sont, de plus, tenus de les mettre à jour au moins une fois tous les trois ans.

▪ **Etape 2 : Etablissement de listes prioritaires**

L'article 8 de la réglementation prévoit que la commission, après consultation des Etats Membres, dresse régulièrement des listes de substances prioritaires nécessitant une attention immédiate du fait des effets potentiels qu'elles pourraient avoir sur l'homme ou l'environnement. Les données collectées au cours de l'étape 1 sont utilisées pour sélectionner ces substances prioritaires. Depuis 1994, quatre listes prioritaires ont été publiées. Elles comptent respectivement, 42, 36, 32 et 30 substances.

▪ **Etape 3 : Evaluation du risque**

Les substances présentes sur les listes prioritaires doivent subir une évaluation approfondie des risques encourus par le travailleur ou le consommateur ainsi que par l'environnement. L'évaluation des risques obéit à la procédure établie en commission de régulation 1488/94 et détaillée dans le guide technique sur l'évaluation des risques pour les nouvelles et substances existantes (Technical Guidance Document – TGD). L'avant-projet de l'évaluation du risque est rédigé par les Etats Membres qui ont un rôle de rapporteur. Sur la base de l'évaluation des risques et de la stratégie recommandée par le rapporteur, la Commission soumet une proposition de résultats de l'évaluation des risques des substances prioritaires ainsi que, si nécessaire, une recommandation de stratégie appropriée pour limiter ces risques. Les résultats de l'évaluation des risques des substances prioritaires, ainsi que la stratégie recommandée, sont adoptés au niveau communautaire et publiés par la Commission.

▪ **Etape 4 : Réduction du risque**

L'évaluation du risque peut conclure que la substance concernée nécessite des mesures de réduction du risque supplémentaires. Dans ce cas une stratégie de réduction du risque doit être développée. L'élaboration d'une telle stratégie s'appuie sur le « Guide Technique sur la Réduction des Risques ». La directive 76/769/CEE sur la restriction de la vente et l'utilisation des substances dangereuses est un des outils légal que l'on invoque pour gérer le risque identifié par l'évaluation.

Les substances nouvelles

La directive 92/32/CEE, régissant actuellement les substances nouvelles, exige que les principes de l'évaluation du risque soient appliqués. Elle introduit également des principes uniformes pour cette évaluation et exige qu'une fiche de données de sécurité sur les substances dangereuses soit mise à la disposition des utilisateurs professionnels.

Pour la notification des nouvelles substances, le dossier technique à transmettre aux autorités compétentes doit contenir les informations précisées dans la directive 67/548/CEE, modifiée par la directive 92/32/CEE. Le dossier doit fournir notamment, les résultats des analyses des propriétés physiques et chimiques, le rapport des tests toxicologiques et écotoxicologiques, une proposition du classement et d'étiquetage, les précautions d'usage recommandées, le rapport de l'évaluation des risques. Le degré d'information à fournir est croissant suivant les quantités de substance produites par an et par producteur, avec notamment des tests toxicologiques et écotoxicologiques plus poussés pour des quantités excédant 100 ou 1 000 tonnes par an et par producteur.

La directive SEVESO

La directive SEVESO constitue un autre volet de la législation concernant les produits chimiques. Elle ne s'applique pas à l'ensemble des industries chimiques, elle ne concerne que les entreprises utilisant des produits chimiques présentant un risque sérieux lié au volume de production et/ou à leur dangerosité. La directive SEVESO, directive n° 82/501/CEE du 24 juin 1982, a vu le jour, suite au rejet accidentel de dioxine en 1976 sur la commune de Seveso en Italie. Elle a été établie par les Etats Européens pour prévenir les risques industriels majeurs pouvant impliquer des populations. L'application de cette directive nécessite la mise en place d'un système de gestion de la sécurité détaillé, incluant les voisinages.

La directive SEVESO a été modifiée à diverses reprises et son champ d'application a été progressivement étendu, notamment à la suite de l'accident de Bâle en 1986 (incendie des entrepôts des usines Sandoz entraînant la pollution du Rhin par 30 tonnes de pesticides mercuriels). La directive 96/82/CE, directive SEVESO II, remplace la directive SEVESO depuis le 3 février 1999. Cette dernière renforce la notion de prévention des accidents majeurs en imposant notamment à l'exploitant la mise en œuvre d'un système de gestion et d'une organisation de la sécurité proportionnés aux risques inhérents aux installations. Son champ

d'application a été élargi à certaines activités : fabrication et stockage d'explosifs, installation d'élimination des déchets dangereux, installations nucléaires présentant des risques d'origine chimique. En France, le nombre total d'usines soumises à la directive SEVESO I était de 372, et passerait à 460 après application de la nouvelle directive.

Les limites du système actuel et l'évolution de la législation

Certaines défaillances ayant été constatées, le système actuel est remis en question, notamment la distinction entre les substances existantes et les substances nouvelles. De plus, il existe une méconnaissance générale des propriétés et des utilisations des substances existantes liée à la lourdeur du système d'évaluation des risques. En effet, la décision de poursuivre des essais est soumise aux autorités et n'est prise que si la preuve est faite que la substance peut présenter un risque sérieux. Enfin le partage des responsabilités est inadéquat car la responsabilité incombe aux autorités chargées de l'évaluation des substances et non pas aux entreprises qui les importent, les produisent ou les utilisent.

Pour assurer un niveau élevé de protection de la santé humaine et de l'environnement, ce système est reconsidéré notamment à travers l'élaboration du Livre Blanc. Il définit les grands axes d'une nouvelle politique qui pourra être mise en œuvre, une fois approuvée par le Conseil et le Parlement européen. L'extrait du communiqué de presse relatant l'annonce de ce projet figure en annexe n°3 du présent document.

4.2. La biodégradabilité des tensioactifs

La réglementation relative à la biodégradabilité des tensioactifs présents dans les détergents est régie par plusieurs directives, entre autres la directive 73/404/CEE du 22 novembre 1973 concernant le rapprochement des législations des États Membres relatives aux détergents. Elle prévoit, selon les articles 2 et 4, un seuil critique de biodégradabilité et préconise une tolérance pour prendre en compte les incertitudes de mesures.

« Article 2 :

Les états membres interdisent la mise sur le marché et l'emploi des détergents lorsque la biodégradabilité moyenne des agents de surface qu'ils contiennent est inférieure à 90 % pour chacune des catégories suivantes : anioniques, cationiques, non ioniques et ampholytes. L'emploi d'agents de surface dont le taux moyen de biodégradabilité est au moins égal à 90 % ne doit pas, dans des conditions normales d'emploi, porter préjudice à la santé de l'homme ou de l'animal.

...

Article 4 :

Le respect des exigences de l'article 2 est constaté sur la base de méthodes de contrôle définies dans d'autres directives du Conseil qui, pour tenir compte des incertitudes de ces méthodes, fixent les tolérances appropriées. »

La directive 73/405/CEE concerne les tensioactifs anioniques (70 % du marché) et reconnaît les incertitudes de mesure des tests de biodégradabilité, elle exige que ces tensioactifs soient biodégradables à au moins 80 %.

D'autres directives (82/242/CEE, 82/243/CEE, 86/94/CEE) prévoient que le contrôle de la biodégradabilité soit effectué d'après une méthode de référence commune, elles introduisent également des clauses de dérogation pour certains agents tensioactifs peu biodégradables mais indispensables pour des raisons techniques ou pour éviter d'autres effets défavorables sur le plan de la santé et de l'environnement.

De nouvelles directives devraient être mises en place en vue d'un élargissement de leur champ d'application et d'un renforcement des critères de biodégradabilité.

4.3. Des contraintes supplémentaires par secteurs d'utilisation : exemple de l'homologation des produits phytosanitaires

Comme les médicaments, les produits de protection des plantes doivent obtenir une autorisation de vente avant leur mise sur le marché. La réglementation instaurée dès 1943 en France garantit que les produits mis sur le marché soient efficaces, sélectifs pour la culture concernée et qu'ils présentent un risque minimum clairement évalué pour l'utilisateur, le consommateur et l'environnement. Entrée en vigueur en juillet 1993, la directive européenne d'homologation 91/414/CEE poursuit le même objectif.

Pour être autorisées, les matières actives doivent être inscrites sur une liste positive communautaire, annexe I de la directive mentionnée ci-dessus. En revanche pour les spécialités commerciales (produits formulés), l'autorisation de vente est accordée par chaque état.

La demande d'inscription d'une matière active sur la liste positive doit être présentée avec un dossier toxicologique et écotoxicologique conforme aux exigences de l'annexe II de la directive. Ce dossier doit être accompagné des dossiers toxicologique, écotoxicologique et biologique conformes aux exigences de l'annexe III de la directive pour au moins un des produits formulés commercialisés.

Le dossier toxicologique évalue les effets les plus divers du produit sur l'homme et le dossier écotoxicologique précise le comportement et le devenir des produits dans l'environnement. Cette étude de l'impact sur l'environnement est une des grandes caractéristiques de l'étude des produits avant leur mise sur le marché, c'est une spécificité des produits phytosanitaires. Le dossier biologique fait la preuve de l'efficacité et de la sélectivité du produit vis à vis de la culture concernée.

Au plan communautaire, le Comité Phytosanitaire Permanent se prononce sur la base de ces dossiers, lorsque la matière active reçoit un avis favorable, son inscription à l'annexe I de la directive est valable pour une période de 10 ans renouvelable.

Le dossier toxicologique et écotoxicologique des spécialités est examiné quant à lui au niveau de chaque état membre, de même le dossier biologique faisant preuve de l'efficacité et de la sélectivité du produit vis-à-vis de la culture concernée. L'autorisation de mise sur le marché est accordée, ou non, par chaque état selon les conditions agronomiques et phytosanitaires de son territoire.

LES AGROTENSIOACTIFS :

FILIERE

ET

INTERMEDIAIRES

La filière des agrotensioactifs s'organise autour de quatre acteurs principaux : les triturateurs, les producteurs d'intermédiaires chimiques, les producteurs de tensioactifs et les formulateurs. Les intermédiaires chimiques, dérivés de l'oléochimie, disponibles en Europe pour la fabrication de tensioactifs sont les acides gras (environ un million de tonnes produites actuellement en Europe), les esters méthyliques, les alcools gras (625 000 tonnes produites en 1998 en Europe) et enfin, les amines grasses. Des dérivés non conventionnels sont également disponibles, en plus faible volume et à coût plus élevé.

Les agrotensioactifs, issus de ressources renouvelables, présentent un meilleur impact sur l'environnement et des propriétés écotoxicologiques supérieures à celles des dérivés pétrochimiques. Le coût de la matière première végétale reste encore un frein au développement de ce type de molécules. Malgré cela, leur incorporation dans les formulations est en augmentation en raison de la plurifonctionnalité ou de la spécificité qu'ils peuvent avoir. Ces différents arguments n'ont pas le même poids suivant les secteurs d'applications considérés : la détergence et les savons, la cosmétique ou enfin les applications techniques.

1. LA FILIERE

La filière, de l'huile au tensioactif, est constituée de quatre acteurs principaux représentés à l'amont par le tritrateur, à l'aval par les formulateurs en passant par le producteur d'intermédiaires chimiques et le producteur de tensioactifs comme illustré sur la figure n°13 (un schéma détaillé est donné en annexe n°4).

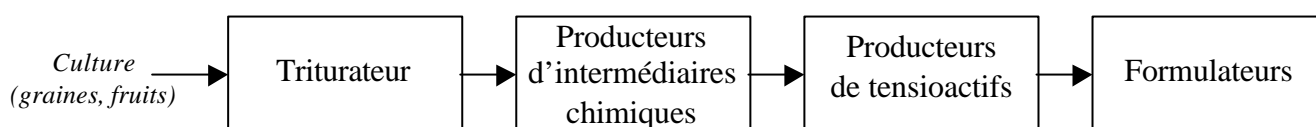


Figure 13 : Structure de la filière de production d'agrotensioactifs

Cette filière est coordonnée par des associations et des syndicats propres à chaque spécialité. En particulier, l'ONIDOL, Organisation Nationale Interprofessionnelle des Oléagineux, regroupe les principales associations et fédérations professionnelles concernées par la production, la commercialisation et l'utilisation des oléagineux. Elle a pour vocation de promouvoir le développement et l'utilisation des productions d'oléagineux (colza, tournesol, soja, etc.). Pour la partie hydrophile permettant de valoriser des carbohydrates (sucres, dérivés de blé, etc.), des organismes qui coordonnent ces filières existent également, il s'agit en particulier de la CGB, Confédération Générale des planteurs de Betteraves, et de l'AGPB, Association Générale des Producteurs de Blé et autres céréales.

Les producteurs d'intermédiaires chimiques, les producteurs de tensioactifs et les formulateurs sont représentés par des syndicats et associations actifs au niveau européen. En particulier, nous pouvons citer l'APAG (The European Oleochemicals and Allied Products Group) qui regroupe les producteurs d'intermédiaires chimiques issus de l'oléochimie (acides gras, alcools gras et amines grasses), le CESIO, Comité Européen des Agents de Surface et de leurs intermédiaires Organiques et son homologue en France, l'ASPA (Syndicat National des Fabricants d'Agents de Surface et de Produits Auxiliaires Industriels) et l'AISE, Association Internationale de la Savonnerie, de la Détergence et des Produits d'Entretien qui gère les intérêts des formulateurs de lessives et de détergents. Ces entités ont pour intention, d'une part, de structurer l'activité qu'elles représentent, d'autre part, de défendre les intérêts de leurs membres, par exemple, pour mettre en place des législations, pour régler des situations de crises (contamination suite aux problèmes de « vache folle », biodégradation des tensioactifs, etc.) ou encore pour gérer les relations entre syndicats.

1.1. Les triturateurs

Le premier intervenant est le triturateur qui extrait l'huile de la graine ou du fruit selon la matière première concernée. Un raffinage est souvent couplé à l'étape de trituration. Les deux étapes de trituration et de raffinage sont réalisées dans des unités de grande capacité (industrie lourde) qui fonctionnent en continu pratiquement tous les jours de l'année. Elles sont alimentées par des organismes stockeurs conservant les graines confiées par les agriculteurs. Sont triturées indifféremment des graines importées (en particulier des graines de soja) et des graines issues de productions locales.

Trois grands groupes de trituration opèrent en Europe : Cargill, Archer Daniels Midlands (ADM) et Eridania Beghin Say (EBS). Les débouchés de ces huiles sont principalement alimentaires, environ 20 % est actuellement voué à l'industrie.

1.2. Les producteurs d'intermédiaires chimiques

L'huile brute ou raffinée (triglycérides) est ensuite transformée en différents dérivés qui serviront d'intermédiaires chimiques (acides gras, esters méthyliques, alcools gras et amines grasses). La transformation des triglycérides en ces différents intermédiaires constitue l'opération de base de l'oléochimie. En 1998, les capacités de production d'acides gras en Europe étaient de 900 000 tonnes, ce qui représente environ 18 % de la capacité mondiale. Les capacités de production d'alcools gras étaient de 625 000 tonnes, soit 40 % de la capacité mondiale comme illustré dans le tableau 4.

Tableau 4 : *Capacités de production des principaux dérivés issus de l'oléochimie en 1998* (Source : www.aomg.org.my ASEAN Oleochemicals Manufacturers Group)

Dérivés	Europe	Amérique du Nord	Asie	Monde
Acides gras totaux (10 ³ t)	900	1 000	2 000	5 000
Alcools gras naturels (10 ³ t)	375	175	450	950

Ces dérivés (acides gras, esters méthyliques, alcools gras et amines grasses) constituent la matière première de base pour la synthèse de la partie lipophile des agrotensioactifs. Ils servent également de base à l'élaboration d'intermédiaires chimiques plus complexes, possédant une réactivité ou des propriétés originales, pour la synthèse d'agrotensioactifs via de nouvelles voies. Ces dérivés, plus élaborés, sont appelés intermédiaires de spécialité. Ils sont généralement produits en faible quantité et à des coûts encore élevés. Ils sont présentés plus en détail dans le paragraphe 3 « Les dérivés non conventionnels ».

La majeure partie de la production d'intermédiaires chimiques est réalisée, en Europe, par quelques grands producteurs. En effet, cette industrie n'est rentable que pour des volumes de production conséquents, les investissements pour de telles unités étant considérables. Peu

nombreux sont les acteurs recensés (sept) ; ils fournissent un ou plusieurs intermédiaires chimiques, comme illustré dans le tableau 5.

Les principaux producteurs d'acides gras et esters méthyliques sont Cognis (ancienne filiale de Henkel), Uniqema (filiale d'ICI), Oleon NV (ex-Oleofina) et Akzo Nobel. Les producteurs d'alcools gras sont Cognis et Sasol (ex-Condea). Sasol, dont une partie de la production est d'origine pétrochimique, est un des rares acteurs sur la scène mondiale à réaliser une production mixte d'alcools gras. Enfin, les principaux producteurs d'amines grasses sont Akzo Nobel, Clariant et Ceca. L'activité de ces sept acteurs ne se limite pas à la production de ces dérivés, ils synthétisent également des tensioactifs à partir de ces intermédiaires.

Tableau 5 : Principaux producteurs d'intermédiaires oléochimiques en Europe

	Acides gras	Esters méthyliques	Alcools gras	Amines grasses
Sasol (<i>ex Condea</i>)			X	
Cognis	X	X	X	
Uniqema	X	X		
Oleon (<i>ex Oleofina</i>)	X	X		
Akzo Nobel	X	X		X
Ceca				X
Clariant				X

1.3. Les producteurs de tensioactifs

Les producteurs de tensioactifs constituent le troisième maillon de la filière. Les acteurs de cette catégorie sont nombreux, ceci étant essentiellement lié à la diversité des domaines d'application des tensioactifs. En Europe, en 2000, 180 producteurs de tensioactifs ont été recensés, contre 100 en Amérique du Nord et 200 en Asie. Toutes les catégories d'entreprise, de la multinationale aux PME, sont présentes sur le marché. En 2000, le volume total de tensioactifs vendus dans le monde représentait 11 millions de tonnes (Dolkemeyer, 2000).

Il faut distinguer les tensioactifs de commodité et les tensioactifs de spécialité. Les tensioactifs de commodité représentent environ 80 % du marché total et concernent les marchés de masse tel que celui de la détergence. Les marchés des tensioactifs de spécialité sont très divers, leur production porte sur de plus faibles volumes.

Les producteurs de tensioactifs s'intéressent aux différentes ressources existantes, naturelles et pétrochimiques. Le marché, avant tout, détermine l'utilisation de l'une ou de l'autre, puis la politique de l'entreprise intervient. Certains acteurs ont fait le choix d'utiliser uniquement des ressources végétales et se positionnent sur des marchés très spécifiques.

Les producteurs de tensioactifs (toute origine confondue) prédominants en Europe et aux Etats Unis, sans prendre en compte les restructurations en cours, sont présentés dans le tableau 6. Les changements connus à l'heure actuelle concernent Condea, qui au 1^{er} mars 2001 a été racheté par Sasol, industrie chimique sud africaine. De même Albright & Wilson, appartient à Huntsman depuis le début du mois d'avril 2001, lui permettant ainsi de se positionner sur le marché européen. A l'heure actuelle, il est trop tôt pour évaluer le poids économique de ces nouveaux acteurs.

Tableau 6 : *Principaux acteurs positionnés sur le marché des tensioactifs en Europe et aux Etats-Unis avant les récentes restructurations*

	En Europe	Aux Etats-Unis
Classement des producteurs de tensioactifs	1) Condea 2) Cognis 3) Albright & Wilson 4) Shell 5) BASF 6) Manro 7) Clariant 8) Lever 9) Akzo Nobel 10) Procter & Gamble	1) Stepan 2) Shell 3) Procter & Gamble 4) Witco 5) Dow 6) Huntsman 7) Clariant 8) Cognis 9) Condea
Volume produit en 10³ t	3 100	3 200

Il existe de nombreux autres producteurs de tensioactifs, de taille plus modeste. Ils évoluent en général sur des marchés de spécialités.

1.4. Les formulateurs

Les formulateurs interviennent tout à fait en aval de la chaîne. Les tensioactifs produits peuvent être utilisés directement en industrie dans les procédés de fabrication ou encore être incorporés dans les formulations des produits de consommation courante (détergents, produits cosmétiques, phytosanitaires, etc.). Les formulateurs jouent un rôle important dans la filière puisqu'ils fixent les spécifications des tensioactifs. Ils recherchent en premier lieu une propriété au meilleur coût, dans certains cas toutefois, l'origine de la matière première est un critère de choix. Le premier secteur utilisateur de tensioactifs est celui de la détergence, avec notamment les lessives. En Europe, les trois producteurs principaux de ce domaine se partagent 70 % du marché. Par ordre d'importance, en terme de quantités de tensioactifs utilisées, viennent ensuite les formulations phytosanitaires, les produits de forages pétroliers, puis les produits de l'hygiène et de la cosmétique.

2. LES DERIVES DISPONIBLES

Ce paragraphe présente brièvement les différents fournisseurs d'intermédiaires chimiques et les produits commercialisés. Une description détaillée est donnée dans le « Catalogue des fournisseurs d'intermédiaires chimiques » venant en supplément de cet ouvrage. Il contient une fiche d'identification de chaque fournisseur et un aperçu, par type de dérivé, des différents produits disponibles.

2.1. Les acides gras et esters méthyliques

Les acides gras sont commercialisés sous plusieurs formes, acides gras distillés, coupes de composition spécifique (stéarines et oléines) et également acides gras fractionnés.

Suite au fractionnement de l'huile, les acides gras sont purifiés par distillation. Des coupes sont disponibles dès ce stade du traitement. Ces acides gras, dits « distillés », sont généralement issus des huiles de coprah, palmiste, palme et du suif. Certains fournisseurs proposent également ces produits à partir des huiles de colza ou d'olive, il s'agit en particulier d'Akzo Nobel, Oleon et Uniqema (cf. le « Catalogue des fournisseurs d'intermédiaires chimiques »).

Il existe des coupes d'acides gras de composition spécifique : les stéarines et les oléines. Les stéarines sont des coupes riches en acides gras à 16 et 18 atomes de carbone et les oléines des coupes riches en acide oléique, à 18 atomes de carbone avec une insaturation. Sont disponibles également des coupes riches en acides gras polyinsaturés généralement issues d'huile de soja, de lin ou de tournesol.

Enfin, est également produite une gamme d'acides gras dits « fractionnés », c'est-à-dire des coupes présentant de grandes puretés en un ou deux acides gras avec des chaînes grasses allant de 6 à 22 atomes de carbone. Ces coupes sont obtenues par distillation des mélanges d'acides gras issus du fractionnement des l'huiles. Les corps gras traités sont d'origines diverses, graisses animales (suif en particulier) et huiles végétales (palme, soja, palmiste, coprah, colza, tournesol, ricin, etc). L'origine des huiles utilisées pour la préparation de telles coupes n'est pas toujours garantie par le fournisseur. En effet, les différents acides gras constituant ces coupes sont assimilés à la longueur de leur chaîne carbonée et non pas à leur origine. Il est donc difficile d'identifier spécifiquement une coupe d'acides gras d'origine métropolitaine (cf. paragraphe 2.4 concernant « Les grands dérivés européens »). Cette remarque est aussi valable en ce qui concerne les coupes d'alcools gras, abordées au paragraphe suivant.

En Europe environ un million de tonnes d'acides gras est produit actuellement. Les quatre principaux producteurs d'acides gras et esters méthyliques réalisent la majeure partie de la production. Il s'agit d'Uniqema, le plus gros producteur d'acides gras en Europe, de Cognis, d'Oleon et d'Akzo Nobel. Le tableau 7 récapitule les profils de ces quatre acteurs.

Tableau 7 : Principaux producteurs d'acides gras et d'esters méthyliques en Europe

	Volume d'acides gras (10³ t/an)	Origine	Prix ⁽²⁾ (euros/kg)
Uniqema	750 ⁽¹⁾	coprah, palmiste, palme, arachide, colza, tournesol,	0,90 en moyenne
Cognis	200	coprah, palmiste, palme, soja, colza, colza érucique, tournesol	non communiqués
Oleon (ex Oléofina)	170	coprah, palme (30 %), ricin, soja, colza (<10 %), tournesol, poisson, suif (50 %)	non communiqués
Akzo Nobel	non communiqués	coprah, palmiste, palme, ricin, soja colza, tournesol, lin	non communiqués

(1) acides gras et esters méthyliques confondus

(2) donnés à titre indicatif, variables en fonction de la qualité exigée et du volume de la commande

Diester Industrie est également producteur d'esters méthyliques dont la majeure partie est destinée à la fabrication du Diester, biocarburant. En France, il produit et commercialise respectivement 300 000 tonnes et 70 000 tonnes par an d'esters méthyliques de colza et de tournesol, toute utilisation confondue, ainsi que des quantités encore modestes d'esters méthyliques de tournesol oléique et de colza érucique.

2.2. Les alcools gras

Les alcools gras sont synthétisés à partir des esters méthyliques. Les alcools gras présentent la particularité d'être disponibles à partir de ressources naturelles et pétrochimiques.

En Amérique du Nord, la capacité de production d'alcools gras pétrochimiques est prédominante, elle représentait en 1998 plus de 70 % de la capacité totale. Aujourd'hui cette capacité atteint 76 %. Les plus gros producteurs d'alcools synthétiques sont Shell, Amoco et Condea Vista (aujourd'hui Sasol). Les alcools naturels sont produits par Procter & Gamble et Cognis.

Depuis le début des années 80, en Asie, le développement de l'activité oléochimique basée sur les ressources disponibles dans ces pays est impressionnant et conduit à la production d'huile à des prix compétitifs. Aujourd'hui ces régions produisent 40 % du volume mondial d'huile dont 26 % pour la Malaisie. L'activité de production des alcools gras s'est fortement développée à partir des huiles lauriques (huiles de palmiste) dont les prix sont devenus compétitifs par rapport aux dérivés pétrochimiques. En Asie, la capacité de production d'alcools naturels représentait, en 1998, 75 % de la production totale, ce chiffre atteint aujourd'hui 90 % (communication personnelle). Les plus gros producteurs sont le Groupe Salim et Kao Soap Corp.

En Europe en 1998, 60 % de la production était basée sur des ressources naturelles (cf. tableau 8), ce chiffre atteint aujourd'hui 67 %.

Tableau 8 : *Capacités de productions d'alcools gras naturels et pétrochimiques mondiales et par zones géographiques en 1998*
(Source : ASEAN Oleochemicals Manufacturers Group)

	Europe	Amérique du Nord	Asie	Monde
Alcools gras naturels (10³t)	375	175	450	950
Alcools gras pétrochimiques (10³t)	250	450	150	950
Total (10³t)	625	625	600	1 900
Pourcentage d'origine naturelle	60 %	28 %	75 %	50 %

En Europe, le plus gros producteur est Condea, racheté par Sasol début mars 2001. Sasol produit actuellement dans le monde environ 500 000 tonnes d'alcools gras et utilise les deux types de ressources. Le deuxième gros producteur est Cognis dont la production est basée exclusivement sur des ressources naturelles. Les autres producteurs importants d'alcools d'origine pétrochimique sont BASF, ICI, EXXON et Shell.

Le tableau 9 décrit le profil des deux principaux producteurs européens d'alcools gras. Ces alcools gras se présentent sous la forme de coupes plus ou moins riches en un ou plusieurs alcools. Les prix sont variables, ils dépendent de la qualité exigée du produit ainsi que des volumes d'alcools gras commandés, les prix appliqués à de petites commandes sont beaucoup plus élevés que pour des achats en vrac. Nous pouvons noter cependant que les « coupes C₁₂/C₁₄ » sont vendues plus chères que les « coupes C₁₆/C₁₈ », et que les coupes d'alcools gras à 22 atomes de carbone sont elle-même plus chères que ces deux types de produits.

Tableau 9 : Principaux producteurs européens d'alcools gras

	Volume (10 ³ t/an)	Origine	Prix (euros/ kg)
Cognis	> 260	coprah et palmiste (60-70 %), palme, soja, colza, tournesol, colza érucique	non communiqués
Sasol (<i>ex Condea</i>)	non communiqué	pétrochimie, huiles végétales	non communiqués

2.3. Les amines grasses

Les amines grasses sont des produits élaborés qui acquièrent un pouvoir tensioactif une fois salifiées. Elles conduisent essentiellement à la fabrication de tensioactifs cationiques. Les entreprises produisant les amines grasses de bases ainsi que leurs dérivés sont présentées dans la tableau 10.

Tableau 10 : Principaux producteurs européens d'amines grasses

	Volume (10 ³ t/an)	Origine	Prix ⁽¹⁾ (euros/kg)
CECA	30	palme (80%), coprah, palmiste, suif	de 1,5 à 7,5
Akzo Nobel	non communiqué	palme, coprah, suif	non communiqués
Clariant	non communiqué	palme, coprah, soja, colza, suif	non communiqués

(1) donnés à titre indicatif, variables en fonction de la qualité exigée et du volume de la commande

2.4. Les grands dérivés européens

Les cultures métropolitaines européennes prépondérantes sont les cultures de colza, tournesol, tournesol oléique et colza érucique. Ces cultures fournissent essentiellement des chaînes insaturées à 18 atomes de carbone et 22 atomes de carbone pour le colza érucique. Les dérivés d'acides gras, esters méthyliques et alcools gras sont issus de toutes les ressources en huiles disponibles, d'origine tropicale et métropolitaine. Les procédés mis en œuvre pour obtenir ces dérivés ne permettent pas toujours d'identifier spécifiquement les dérivés d'origine métropolitaine.

▪ Les acides gras et esters méthyliques européens :

L'origine de l'huile utilisée pour préparer les coupes d'acides gras n'est pas mentionnée dans tous les cas, le fournisseur n'étant pas toujours en mesure d'en fournir la garantie. En effet, il s'intéresse plus à la composition en acides gras du produit final qu'à l'origine des matières premières utilisées. Cette remarque est vraie pour les coupes d'acides gras fractionnés qui subissent de nombreux traitements avant d'atteindre les degrés de pureté exigés. Toutefois, d'autres catégories de produits, en particulier les coupes d'acides gras distillés, sont référencées par rapport à la matière première utilisée, en l'occurrence il existe des coupes d'acide gras distillés de colza, de colza érucique ou d'olive. L'origine de ces coupes est mentionnée dans le catalogue des producteurs (Cf. Akzo Nobel, Oleon et Uniqema référencés dans le « Catalogue des fournisseurs d'intermédiaires chimiques »). Il existe également des produits présentant des profils riches en acides gras polyinsaturés qui proviennent généralement d'huile de lin ou de tournesol mais aussi de soja.

Dans le cas des esters méthyliques, le même problème quant à l'origine de l'huile peut se poser, cependant nous avons pu identifier des produits spécifiquement métropolitains. En effet, la société Diester Industrie commercialise des esters méthyliques issus exclusivement d'huiles métropolitaines.

▪ Les alcools gras européens :

Pour les mêmes raisons avancées plus haut, l'origine des coupes d'alcool gras n'est pas mentionnée, nous ne sommes donc pas en mesure de référencer des coupes d'alcools gras spécifiquement d'origine métropolitaine. Nous pouvons cependant souligner qu'il existe des coupes riches en alcools gras à 18, 20 et 22 atomes de carbone ainsi que des coupes d'alcools gras insaturés c'est-à-dire des alcools gras oléiques ou éruciques. Nous rappelons ici que l'obtention de ces alcools gras insaturés implique la mise en œuvre d'une technologie particulière et ne peuvent pas être obtenus par voie de synthèse pétrochimique. Parmi les fournisseurs recensés, Cognis est le seul à les commercialiser.

3. LES DERIVES NON CONVENTIONNELS

Les dérivés de base qui viennent d'être décrits peuvent être modifiés pour générer des intermédiaires chimiques plus élaborés. Ces dérivés non conventionnels offrent un nouveau potentiel de réaction et/ou de nouvelles propriétés. Ils sont obtenus par modification d'alcools gras ou d'acides gras et sont dits « dérivés de spécialité ». Ils sont produits en plus faible quantité que les dérivés « classiques » et leur coût est beaucoup plus élevé. Ce chapitre décrit très brièvement ces dérivés.

3.1. Dérivés d'alcools gras

Les huiles naturelles contenant des acides gras insaturés, avec un groupe hydroxyle ou autre groupement fonctionnel, peuvent être convertis en diols. Ces alcools gras bi-fonctionnels sont essentiellement utilisés pour produire des polyesters et polyamides. Ces diols sont produits par Cognis. Il existe également des alcools gras branchés, alcools isostériques et isooléiques produits également par Cognis.

3.2. Dérivés d'acides gras

Il existe des acides gras branchés comme l'acide isostérique caractérisé par la présence d'un groupement méthyle sur l'avant dernier atome de carbone de la chaîne principale. Celui-ci présente l'avantage d'être liquide à température ambiante (contrairement à l'acide stérique) sans inconvénient de sensibilité à l'oxydation lié aux doubles liaisons. Cet acide est commercialisé par Cognis, Oleon NV et Uniqema. D'autres acides gras branchés sont disponibles, notamment, Uniqema commercialise une gamme d'acides gras saturés ou insaturés avec des taux de branchement de 15 %, 65 % et 100%.

Les acides gras dimérisés et trimérisés sont commercialisés par Cognis et Uniqema.

Des acides gras à nombre impair de carbones sont obtenus à partir de produits de scission d'acides gras insaturés à longue chaîne carbonée, il s'agit en particulier de l'acide pélargonique qui est un acide gras à 9 atomes de carbone utilisé pour la fabrication d'esters lubrifiants. Cet acide gras est commercialisé par Cognis.

Il existe également des chlorures d'acides gras, très réactifs contrairement à un acide gras non fonctionnalisés. Les chlorures d'acides gras sont commercialisés par Akzo Nobel.

4. ANALYSES

Cette analyse vise d'une part à identifier les avantages et les débouchés potentiels des matières premières végétales et d'autre part, à comparer les importances relatives et les perspectives de développement des ressources renouvelables. Ainsi, la première partie de cette analyse soulignera les avantages des agroressources, la seconde s'intéressera plus particulièrement aux débouchés.

4.1. Les matières premières

Les industries de l'oléochimie et de la pétrochimie vivent une cohabitation compétitive avec des évolutions respectives dictées principalement par une plus grande satisfaction du consommateur. La sensibilité croissante pour l'environnement et la santé humaine permet une nette progression de l'oléochimie.

Les avantages des matières premières végétales

Au niveau environnemental, l'avantage indéniable de ces matières premières est leur caractère renouvelable. En effet, leurs productions sont liées aux activités humaines contrairement aux ressources pétrochimiques vouées à l'épuisement à plus ou moins long terme. De plus, l'utilisation de ressources naturelles sous entend généralement une limitation des émissions de gaz à effet de serre, en particulier de CO₂, avantage non négligeable à l'heure du respect du protocole de Kyoto.

Les agroressources présentent un caractère biodégradable, associé à la structure, qui, dans certain cas, les fait préférer aux dérivés issus de la pétrochimie. En effet une meilleure biodégradabilité des chaînes grasses linéaires est constatée par rapport aux cycles aromatiques qui caractérisent grand nombre de tensioactifs d'origine pétrolière (Parant, 1999). Les tensioactifs mis en œuvre pour la détergence sont inévitablement rejetés dans les circuits des eaux usées, leur caractère biodégradable devient alors une nécessité. Certaines normes ont d'ailleurs été mises en place pour écarter du circuit de distribution les produits ne répondant pas aux critères stricts de biodégradabilité. Les nouvelles réglementations tendent à établir des législations où les méthodes de mesure de biodégradabilité sont spécifiées et les substances devraient obtenir un score minimum de 90 % pour être qualifiées de biodégradables.

Les agrotensioactifs présentent de bonnes biocompatibilités, c'est-à-dire qu'ils sont caractérisés par leur non toxicité et leur innocuité pour les aliments et les personnes, que ce soit par ingestion directe ou par contact cutané répété. De plus, ils possèdent une écotoxicité

très réduite vis-à-vis des écosystèmes, c'est-à-dire qu'ils n'altèrent pas les milieux naturels dans lesquels ils sont rejetés.

La protection de l'environnement n'est pas la seule raison qui peut inciter les industriels à se tourner vers les produits d'origine naturelle. En effet, la nature met à disposition de l'homme des molécules qui, en l'état ou après transformation, offrent des caractéristiques techniques parfois supérieures à celles des bases pétrolières conventionnelles. Les huiles végétales sont des matières premières présynthétisées, déjà élaborées, alors que les matières premières pétrolières nécessitent de lourdes transformations pour atteindre le même degré de complexité. De plus, les huiles végétales et leurs dérivés ont des qualités spécifiques intéressantes pour l'industrie : des insaturations et une disponibilité en chaînes longues, C₁₈ et plus. Des agrotensioactifs peuvent également être qualifiés de plurifonctionnels et permettre une simplification des formulations. En effet, le pouvoir émulsifiant peut-être associé à un pouvoir hydratant ou adoucissant par exemple.

Les acides gras d'oléagineux présentent une grande diversité, ils portent parfois des fonctions chimiques offrant un grand potentiel de réactions. Nous pouvons citer en particulier l'huile de ricin, riche en acide ricinoléique caractérisé par sa fonction hydroxyle, de même l'acide vernolique issu de la vernonia, naturellement époxydé. Il faut noter que les matières renouvelables ont un caractère évolutif en terme de qualité. Grâce à des efforts de sélections, les rendements sont améliorés, les coûts de production diminués et de nouvelles propriétés peuvent être obtenues, le cas du développement du tournesol oléique peut être rappelé à titre d'exemple.

Une bonne matière première...

Une bonne matière première est définie selon certains critères de base. En premier lieu, il faut que la matière soit disponible. Les quantités de corps gras aujourd'hui disponibles sont loin d'être négligeables, elles représentent environ 110 millions de tonnes. Le niveau de production évolue en fonction des besoins et demandes, rappelons que la production de matière grasse a presque doublé en 20 ans.

Il faut également une garantie de qualité, c'est-à-dire une constance des matières premières pour ne pas perturber les procédés de fabrication. Des variations de composition des huiles d'une espèce à l'autre et d'une récolte à l'autre sont observées. Les procédés de fractionnement des huiles s'efforcent de garantir les spécifications attendues de la matière première en terme de pureté et composition. Malgré cela, il arrive que des coupes s'en écartent et obligent le fabricant de tensioactifs à modifier son procédé de fabrication.

Le dernier critère qui influence le choix d'une matière première est le critère économique. En effet, à performances égales, le prix rend une matière première compétitive par rapport à une autre. Le prix doit être le plus bas possible et ne doit pas trop fluctuer. Pour certains secteurs d'activité, notamment celui de la détergence, les ressources d'origine pétrochimique, meilleur marché que les huiles végétales, sont majoritairement utilisées. Ainsi, la recherche s'efforce de diminuer les coûts de revient tout en conservant les avantages des

ressources renouvelables. La production d'agrotensioactifs se tourne aujourd'hui uniquement vers les marchés permettant une valeur ajoutée suffisante.

Quelles matières renouvelables disponibles ?

Les principales huiles aujourd'hui disponibles pour l'industrie sont celles de soja, palme, colza, tournesol, coprah et palmiste. Le suif, d'origine animale, est encore largement utilisé pour des applications industrielles. D'autres cultures à grande échelle sont susceptibles de voir le jour mais elles doivent d'abord répondre à des critères de disponibilité et de rentabilité.

La disponibilité d'une huile dépend fortement des valorisations envisageables pour les coproduits issus de la trituration des graines. Par exemple, la culture de soja et sa trituration sont avant tout motivées par la production de tourteaux protéiques destinés à l'alimentation animale. La culture d'un oléagineux dont le tourteau, après trituration de sa graine, n'est pas valorisable, a peu de chance de se développer sauf s'il présente un profil d'acides gras unique.

Les coproduits issus du fractionnement de l'huile doivent également être valorisés. Une huile peut présenter un intérêt pour sa richesse en un acide gras précis mais une fois celui-ci extrait et purifié, il faut que les acides gras restants, également présents dans l'huile, puissent entrer dans la fabrication d'autres produits. Enfin, les valorisations possibles de ces cultures doivent représenter de gros volumes de production ou pouvoir absorber des prix de vente conséquents.

4.2. Les débouchés par secteurs d'activité

Les différents secteurs de l'industrie concernés par l'utilisation des tensioactifs offrent une large variété de débouchés aux ressources disponibles. Quatre critères motivent le choix de la matière première : la sécurité, la performance, le coût et l'image. La priorité est toujours donnée à la sécurité puis à la performance. Les arguments en faveur du coût ou de l'image de la matière première déterminent ensuite le choix.

Il faut tout d'abord bien faire la distinction entre les marchés de masse et les marchés de spécialité ou de niche. Les marchés de masse concernent le domaine de la détergence et des agents de surface, des phytosanitaires, des formulations pour les différentes industries, du cuir, des forages pétroliers etc. Ce sont des marchés de grande consommation, le produit final est commercialisé à bas prix. Les secteurs des cosmétiques et des applications techniques de spécialité se positionnent sur des marchés de niche qui concernent de faibles volumes et pour lesquels les produits ont une haute valeur ajoutée.

Dans l'analyse qui suit nous distinguerons trois grands secteurs d'activité, tout d'abord le marché des détergents, ensuite le marché des cosmétiques et enfin celui des applications techniques.

Le marché de la détergence et des savons

Ces marchés proposent des produits de consommation courante à bas prix, de 0,60 à 1,5 euros, pour lesquels le coût de la matière première est un critère ayant une forte influence sur le prix du produit fini. Pour cette raison, les ressources végétales subissent fortement la concurrence des ressources pétrolières. Il est difficile actuellement d'établir un ratio entre les tensioactifs d'origine végétale et pétrochimique car, tant que les produits respectent les normes de biodégradabilité et que leur innocuité pour l'homme est garantie, les formulateurs ne s'intéressent pas à ces statistiques. Le secteur de la détergence regroupe essentiellement les lessives, les produits de lavage de la vaisselle, les détergents ménagers et les adoucissants.

Les détergents pour le linge sont la principale application des tensioactifs. Les alkylbenzènes sulfonates, tensioactifs anioniques d'origine pétrochimique, rentrent dans la majorité des formulations. Des agrotensioactifs tels que les alkylsulfates, les alcools éthoxylés et les alkyléthersulfates, sont également présents dans les lessives. Il semblerait que la part de marché des tensioactifs d'origine végétale dans ce secteur soit de 30 à 40 %. Les propriétés recherchées pour ces applications sont obtenues avec des tensioactifs à chaînes grasses de 12 et 14 atomes de carbone issues d'huiles de palmiste et de coprah. Il n'existe pas encore de tensioactifs performants pour les lessives, fabriqués à partir d'huiles de colza ou de tournesol. Des alkylpolyglucosides et des glucosamides, entièrement d'origine végétale, sont également incorporés dans les formulations mais représentent moins de 5 % du marché, ceci étant lié à leur coût encore élevé. Toutefois aujourd'hui, ils remplacent de plus en plus fréquemment les alkylbenzènes linéaires (LAB) grâce à leurs propriétés de détergence et à leur résistance en milieu fortement alcalin tel que développée au paragraphe 3.3 du chapitre « De la ressource...au tensioactif ».

Les adoucissants, initialement constitués par des sels d'ammonium quaternaire, sont aujourd'hui composés de diamidoamines quaternarisées, d'imidazolines grasses ou d'esterquats. Ces tensioactifs, synthétisés à partir d'acides gras, n'ont pas d'équivalents pétrochimiques en raison de la complexité de la synthèse. Les chaînes grasses sont essentiellement issues du suif, en effet les coupes d'acides gras à 16 et 18 atomes de carbone répondent parfaitement aux critères de performances exigés. De par son faible coût, le suif est utilisé prioritairement par rapport à l'huile de palme de composition proche, mais plus chère.

L'industrie des savons est fortement consommatrice d'acides gras. Les savons sont fabriqués à partir d'un mélange d'huiles d'origine animale (en particulier du suif), pour 80 %, assurant la dureté et l'insolubilité du savon, et d'huiles lauriques (palmiste ou coprah), à raison de 20 %, pour obtenir les propriétés moussantes. Depuis quelques années, le secteur de la savonnerie s'intéresse aux huiles végétales en remplacement du suif pour des raisons essentiellement sanitaires et marketing. La stéarine de palme, sous-produit du fractionnement de l'huile, prend de l'importance mais ne substitue pas encore massivement le suif. Certains industriels européens cherchent à utiliser les huiles de colza, essentiellement pour une meilleure maîtrise de leur approvisionnement, mais des problèmes d'odeurs et de tenue du savon restent encore à résoudre.

Le marché de la cosmétique

Ce marché concerne de plus faibles tonnages que celui de la détergence, mais permet d'envisager de plus haute valeur ajoutée. Ici, l'argument du coût de la matière première a beaucoup moins d'importance. L'utilisation de matière première végétale est fortement liée à une question d'impact positif sur les consommateurs, notamment en terme d'innocuité. Les produits d'origine pétrochimique sont associés à une image négative auprès du public et ne fournissent pas toujours les propriétés recherchées. Les produits d'origine animale, notamment le suif de bœuf, bien que très performants, ont un mauvais impact médiatique suite à la crise de la « vache folle ». Les cosméticiens évitent désormais les produits d'origine animale. Les tensioactifs entrant dans la composition des produits cosmétiques sont donc majoritairement d'origine végétale, de 75 à 95 %.

Rappelons qu'il existe deux types de cosmétique, la cosmétique blanche et la cosmétique rincée. La cosmétique rincée englobe les gels douches, les shampooings et tous les produits lavants. Elle fait appel aux propriétés de détergence des tensioactifs, elle constitue le plus gros marché du secteur cosmétique global. La cosmétique blanche concerne les produits de soins, crèmes et laits corporels, elle utilise principalement les propriétés émulsionnantes des tensioactifs. Le choix de la matière première se fait en fonction des performances recherchées. Les chaînes à 12 et 14 atomes de carbone des huiles lauriques (coprah et palmiste) confèrent aux molécules les propriétés détergentes recherchées pour la cosmétique rincée ; les huiles européennes ont, à ce jour, un faible développement dans ce secteur. Ces dernières peuvent en revanche satisfaire les besoins de la cosmétique blanche, pour laquelle les propriétés apportées par les huiles lauriques sont trop agressives. En effet, une action adoucissante pour la peau et les muqueuses est recherchée. Les chaînes longues apportent aux molécules cette caractéristique, en particulier la stéarine de palme, présentant des coûts et une disponibilité tout à fait satisfaisants pour cette application. Il faut noter que l'huile de tournesol oléique, appréciée pour sa richesse en acide oléique, et l'huile de colza érucique, riche en acide gras à chaîne à 22 atomes de carbone, trouvent également un débouché dans ce domaine.

Le marché des applications techniques

Les applications techniques des tensioactifs, très variées, concernent les agroindustries, les industries des additifs alimentaires, des céramiques, du cuir, des matières plastiques, métallurgique, minière, du papier, des peintures, du pétrole, routière, textile... La performance du tensioactif et le coût de production guident en premier lieu le choix de la matière première. Les ressources végétales sont de plus en plus fréquemment sollicitées, ceci alors que les problèmes d'image et d'innocuité vis-à-vis des consommateurs ne sont pas les critères déterminants.

Les agrotensioactifs ayant un coût de revient en général supérieur à celui des tensioactifs d'origine pétrochimique, le choix des ressources naturelles pour leur fabrication se justifie par l'apport de performances originales ou d'une simplification des formulations. L'intérêt pour les agrotensioactifs est également lié à leur impact réduit sur l'environnement. Cet argument

n'est pas suffisant pour provoquer des substitutions spontanées mais de nouvelles réglementations peuvent aider les agroproduits à pénétrer ces marchés. Considérons par exemple les formulations de produits phytosanitaires, pour lesquels l'efficacité de la matière active et les quantités nécessaires peuvent être optimisées par l'incorporation d'agrotensioactifs. L'utilisation de produits d'origine végétale présente également dans ce cas une meilleure sécurité pour l'utilisateur (innocuité) et un meilleur impact sur l'environnement (retour au sol de produits non toxiques). Les fluides utilisés en mer pour le forage sont une autre illustration de ces applications techniques. L'incorporation aux formulations de tensioactifs végétaux permet en cas de fuite ou d'accident de réduire considérablement les pollutions. Ces agrofluides connaissent à l'heure actuelle un fort développement.

Les acides gras à 16 et 18 atomes de carbone, sont les profils recherchés pour ces applications. Il s'agit des huiles de palme, tournesol et colza qui subissent encore dans ces secteurs, où les problèmes de contamination ne se posent pas, la concurrence du suif. Le suif est utilisé dans un grand nombre d'applications industrielles, sa richesse en oléine et son coût le rendant très compétitif. L'huile de palme présente le profil le plus proche, les huiles européennes rivalisant quant à elles difficilement en terme de coût. Toutefois, l'huile de tournesol oléique, grâce à sa richesse en acide oléique, laisse entrevoir de bonnes perspectives de développement. Les autres huiles végétales, telle que celle de colza érucique, sont en général utilisées pour des applications de spécialité pour lesquelles des performances spécifiques sont attendues. En effet, les chaînes éruciques sont très recherchées, notamment pour leur pouvoir antimousse.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Cette étude a permis d'identifier les ressources oléagineuses existantes en Europe pour la production de tensioactifs et de comprendre les enjeux et le contexte de cette filière.

La production mondiale d'huiles et graisses est aujourd'hui de 110 millions de tonnes et croît régulièrement. Environ 20 % est destiné à l'industrie oléochimique dont sont issus les agrotensioactifs. Certaines cultures offrent un réel potentiel de développement pour cette industrie mais, afin d'améliorer leur compétitivité, des paramètres tels que les rendements, la valeur nutritionnelle du tourteau, etc. restent à optimiser. Aujourd'hui les huiles principalement utilisées sont celles de soja, palme, coprah, palmiste, colza et tournesol.

Les tensioactifs peuvent être pétrochimiques, naturels ou hémipétrochimiques. En effet, ces molécules synthétisées à partir d'intermédiaires chimiques, d'origine naturelle ou pétrochimique, sont en deux parties. Les tensioactifs possèdent une tête polaire associée à une queue hydrophobe constituée d'une chaîne lipophile caractérisée par sa longueur.

Les alkylbenzènes, entièrement d'origine fossile, représentent 5,5 millions de tonnes, soit 50 % de la production mondiale de tensioactifs. Le reste est principalement synthétisé à partir d'alcool gras. Cet intermédiaire chimique en fort développement est issu pour 50 % de ressources naturelles.

Outre les alcools gras, les principaux intermédiaires chimiques d'origine naturelle pour la fabrication de tensioactifs sont les acides gras, les amines grasses et les esters méthyliques. Cette étude a prouvé que ces dérivés pouvaient être issus d'huiles de colza ou de tournesol, mais que cette origine n'est pas toujours mentionnée. En effet, les catalogues de producteurs d'intermédiaires chimiques ne précisent pas dans tous les cas l'origine des produits, les coupes étant décrites en fonction des longueurs de chaînes lipophiles des dérivés qui les composent.

Les intermédiaires chimiques d'origine naturelle ont l'avantage d'être, d'une part renouvelables et de présenter d'autre part des originalités de structure que l'industrie pétrochimique est incapable de reproduire, les doubles liaisons en particulier.

L'utilisation de ressources agricoles doit permettre notamment le développement de produits aux qualités environnementales et écotoxicologiques supérieures en comparaison à celles des produits d'origine pétrochimique. La production agricole à des fins industrielles doit aussi prendre en compte le développement d'une agriculture raisonnée. De même, le développement des organismes génétiquement modifiés, soumis à polémique, doit être contrôlé pour préserver la « bonne image » du végétal.

Aujourd'hui, les arguments et la demande en faveur du végétal s'accroissent, ceci étant directement lié à l'image positive qu'il véhicule. Cette réalité s'illustre notamment dans le

secteur de la cosmétique et des produits de l'hygiène corporelle. Les agrotensioactifs trouvent également des applications dans les secteurs de la détergence et des industries du forage pétrolier, du cuir, du textile... Leur coût de production reste cependant encore élevé par rapport à celui des tensioactifs pétrochimiques. Ceci peut être contrebalancé pour les produits de grande consommation (lessives, produits phytosanitaires) par les performances spécifiques apportées par les agrotensioactifs. En continuant à démontrer l'originalité des propriétés spécifiques de la matière végétale et en diminuant les coûts de production, la filière des agrotensioactifs poursuivra son expansion. Une substitution totale des produits existants par des produits d'origine renouvelable pourrait être ainsi envisagée d'ici une vingtaine d'années (Johansson, 2000).

ANNEXE 1 : *Les projets AGRICE concernant les tensioactifs*

ANNEXE 2 : *Le Livre Blanc : communiqué de presse de la commission*

ANNEXE 3 : *Composition d'autres huiles utilisées à des fins industrielles*

ANNEXE 4 : *La filière « tensioactifs »*

ANNEXE 1 : Les projets AGRICE concernant les tensioactifs***Année 2000***

- Production de liposucres par voie enzymatique
- Tensioactifs dérivés d' α -hydroxy acides
- Synthèse sélective de polyglycérol et d'ester de polyglycérol
- Application d'un nouveau procédé de cristallisation en mousse de sucres pour l'élaboration de tensioactifs issus de matières premières végétales
- Nouveaux agents solubilisants écologiques issus de coproduits agricoles de plantes de grandes cultures
- Nouveaux tensioactifs issus d'huiles végétales métropolitaines pour la formulation du glyphosate
- Effet des huiles végétales sur la protection des plantes par addition de terpènes naturels
- Modifications enzymatiques d'APG
- Préparation par oxydation de la cellulose, d'oligomères d'acide glucuronique...

Année 1999

- Réactions d'estérification et de transestérification sélectives. Augmentation de la qualité du produit
- Développement de tensioactifs trimodulaires 100% végétaux
- Développement d'applications industrielles pour de nouveaux tensioactifs dérivés de coproduits de blé

Année 1998

- Nouveaux tensioactifs d'origine végétale. Préparation et formulation de nouveaux tensioactifs dérivés de sucres
- Fluides viscoélastiques de fracturation à base de nouveaux tensioactifs dérivés du colza
- Synthèse par activation sur micro-ondes de tensioactifs
- Réactions d'estérifications et de transestérification sélectives

Année 1997

- Réactions d'amidation et d'estérification sélectives en catalyse hétérogène : Synthèse de nouvelles molécules de tensioactifs et de lubrifiants
- Production par voie enzymatique et caractérisation de nouveaux tensioactifs : des esters de sucres et d'acides gras
- Corrélation entre structures chimiques et huiles végétales modifiées et activité biologique des matières actives phytosanitaires
- Nouveaux émulsionnants dérivés du blé pour des applications en cosmétique et agrochimie
- Biovectorisation d'acides gras essentiels et de leurs dérivés

Année 1996

- Production de biopolymères amphiphiles à partir de polysaccharides végétaux pour l'inclusion et la libération de principes actifs hydrophobes
- Production et évaluation de surfactants à caractère anti-microbien
- Valorisation simultanée de protéines et de sucres réducteurs pour des applications dans le domaine des tensioactifs
- Synthèse, évaluation et développement de nouveaux amphiphiles bola formes pour la cosmétique, la santé et l'agrochimie

Année 1995

- Mise au point d'un procédé de production de tensioactifs tri modulaires à base de sucre, protéines et acides gras de longueur variable
- Production de tensioactifs par bioconversion

Année 1994

- Production de bio détergents par des bactéries thermophiles
- Co-production de tensioactifs et d'éthanol à partir de blé
- Production de tensioactifs à partir de betterave

Année 1993

- Polymères amphiphiles à base de fragments polysaccharidiques utilisables comme agents tensioactifs

ANNEXE 2 : Composition d'autres huiles utilisées à des fins industrielles

		Tournesol oléique	Tall oil	Mais	Lin	Ricin	Colza éricique
caprylique	C8:0	-	-	-	-	-	-
caprique	C10:0	-	-	-	-	-	-
laurique	C12:0	-	-	-	-	-	-
myristique	C14:0	-	-	< 0,1	-	traces	0-1,5%
palmitique	C16:0	2-3%	traces	8-13%	4-6%	1-2%	1-4%
stéarique	C18:0	4-6%	5-7%	1-4%	2-3%	1-2%	0,5-2%
oléique	C18:1	76-82%	45-50%	24-32%	10-22%	< 8,5%	11-24%
linoléique	C18:2	9-13%	45-50%	55-62%	12-18%	3-6%	11-29%
linolenique	C18:3	traces	traces	< 2%	56-71%	traces	6-13%
ricinoléique	C18:OH	-	-	-	-	86-92%	-
eicosénoïque	C20:1	-	-	< 0,5%	-	-	5-12%
béhénique	C22:0	-	-	< 0,5%	-	-	0,5-1,5%
éricique	C22:1	-	-	-	-	-	40-55%

(Source : Karleskind, 1992)

ANNEXE 3 : *Le Livre Blanc : communiqué de presse de la commission*

Bruxelles, le 13 février 2001

La commission ouvre la voie vers une utilisation durable des substances chimiques

La Commission a adopté aujourd'hui un livre blanc exposant la stratégie pour une future politique communautaire dans le domaine des substances chimiques. Le principal objectif de la nouvelle stratégie est d'assurer un niveau élevé de protection de la santé humaine et de l'environnement, tout en garantissant le bon fonctionnement du marché intérieur et en stimulant l'innovation et la compétitivité de l'industrie chimique. Commentant l'adoption de ce document, Margot Wallström, commissaire chargée de l'environnement, a déclaré: "Il s'agit là de l'une des plus importantes initiatives prises par la Commission dans la sphère du développement durable. Nous avons opté pour une démarche par étape pour éliminer progressivement et remplacer les substances les plus dangereuses - celles qui provoquent des cancers, s'accumulent dans notre organisme et dans l'environnement et altèrent nos capacités de reproduction. Cette décision est cruciale pour les générations à venir". Erkki Liikanen, commissaire de tutelle de la direction générale "Entreprises", a également indiqué: "La décision qui intervient aujourd'hui est fondamentale puisque nous allons obtenir, grâce à elle, des informations utiles et fiables sur la base desquelles nous pourrions commencer à analyser les nombreuses substances chimiques qui sont présentes sur le marché et dont nous ne connaissons pas les effets sur l'environnement ni sur la santé humaine. Mais c'est aussi une décision importante car elle nous permettra de constituer un véritable marché intérieur pour les substances chimiques et, par conséquent, des conditions de concurrence équitables pour l'industrie chimique européenne. Le plan que nous avons approuvé aujourd'hui contribuera également à stimuler l'innovation et fournira à l'industrie un cadre clair pour développer sa compétitivité vis-à-vis d'autres acteurs mondiaux."

Le livre blanc concilie l'impératif d'entretenir et de dynamiser la compétitivité de l'industrie chimique de l'Union européenne à la nécessité fondamentale de protéger la santé humaine et de favoriser un environnement non contaminé. Il répond également aux besoins de transparence accrue en améliorant l'accès à l'information sur les substances chimiques et en rendant le processus décisionnel plus transparent. L'Union s'efforcera d'intégrer sa politique aux efforts consentis au niveau international dans ce domaine, car la mondialisation de la production et des échanges et l'impact transfrontalier de certains produits chimiques ont fait de la sécurité chimique une préoccupation internationale. La ligne directrice de cette politique est le principe de précaution et l'un de ces principaux objectifs est d'encourager le

remplacement des substances dangereuses par des produits qui le sont moins lorsqu'il existe des possibilités de substitution appropriées.

Les principaux éléments de la nouvelle stratégie sont les suivants :

- Un cadre réglementaire unique efficace et cohérent, permettant d'obtenir des informations équivalentes sur les dangers que présentent les substances commercialisées avant et après septembre 1981 (substances "existantes" et "nouvelles") et sur leurs utilisations, afin d'assurer une cohérence des niveaux de protection.
- Un transfert des responsabilités, des autorités compétentes à l'industrie, en ce qui concerne la mise à l'essai et l'évaluation des risques des substances chimiques.
- La promotion de l'innovation et de la compétitivité sans compromettre le niveau élevé de protection.
- L'introduction d'un système d'autorisation spécifiquement adapté prévoyant un contrôle rigoureux pour les substances les plus dangereuses.
- Davantage de transparence et d'informations sur les substances chimiques.

Le livre blanc vise à convertir le double système actuel, qui distingue substances existantes et substances nouvelles au regard des exigences d'essais, en un système unique efficace et cohérent pour assurer le traitement de la majorité des substances chimiques. La stratégie aborde les difficultés qui caractérisent le système actuel d'évaluation des risques et de gestion des risques et cherche, en particulier, à résoudre le problème posé par les kyrielles de substances existantes présentes sur le marché et dont les effets sur la santé humaine et sur l'environnement sont en grande partie inconnus. En vertu du nouveau régime, l'industrie productrice d'une substance déterminée aura la responsabilité de fournir des données concernant cette substance et les autorités compétentes interviendront pour évaluer ces données et décider, sur propositions de l'industrie, de programmes d'essais spécifiquement adaptés. Des responsabilités accrues seront également assignées aux utilisateurs tout au long de la chaîne de fabrication (formulateurs et utilisateurs en aval), lesquels devront fournir des données concernant les utilisations particulières qu'ils font d'une substance.

Le nouveau système proposé pour l'évaluation des substances existantes et nouvelles est dénommé REACH. Il se compose des trois éléments suivants:

- **Enregistrement** dans une base de données centrale des informations de base fournies par les entreprises pour environ 30 000 substances (toutes les substances existantes et nouvelles produites en quantités supérieures à 1 tonne). On estime que l'enregistrement sera suffisant pour environ 80 % des substances.
- **Évaluation** des informations enregistrées pour toutes les substances produites en quantités supérieures à 100 t (environ 5 000 substances, soit 15 %) et, en cas de doute, également pour les substances commercialisées en quantités moindres. L'évaluation sera réalisée par les autorités et supposera la mise au point de

programmes d'essais spécifiquement adaptés aux substances, ciblés sur les effets d'une exposition à long terme;

- **Autorisation** des substances cancérogènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction (CMRs) et les polluants organiques permanents (POP).

Les substances nécessitant des recherches supplémentaires

Les PBT(1) (excluant les POP mentionnées ci-dessus) et les UPVB(2) seront identifiés par des recherches supplémentaires. La Commission décidera à un stade ultérieur comment ces substances dotées de ces propriétés seront traitées.

Délais d'enregistrement

Les délais proposés pour la remise des dossiers d'enregistrement, moyennant certaines conditions, sont les suivants pour les substances dont le volume de production dépasse:

- 1 000 tonnes - au plus tard à la fin 2005,
- 100 tonnes - au plus tard à la fin 2008,
- 1 tonne - au plus tard à la fin 2012.

Prochaines étapes

La prochaine étape sera la présentation du livre blanc au Conseil et au Parlement européen. Les parties prenantes seront invitées à des conférences, tant à Bruxelles que dans les États membres, dont le but sera de lancer le livre blanc, d'en expliquer les implications et de débattre des suites à lui donner. Ensuite seulement on pourra s'atteler à la tâche principale qui consistera à traduire cette stratégie, ainsi que les principes qui la sous-tendent et les objectifs ambitieux qu'elle contient, en une législation d'application.

Contexte

Le système actuel applicable aux produits chimiques industriels généraux opère une distinction entre les "substances existantes", c'est-à-dire toutes les substances commercialisées déclarées en septembre 1981, et les "substances nouvelles", c'est-à-dire les substances mises sur le marché depuis cette date.

Il existe environ 2 700 substances nouvelles. Pour pouvoir être commercialisées en quantités supérieures à 10 kg, ces substances doivent faire l'objet d'essais et d'une évaluation des risques pour la santé humaine et l'environnement. Pour les quantités supérieures, des essais plus approfondis, ciblés sur les effets chroniques et à long terme sont requis.

Les substances existantes, elles, représentent plus de 99% du volume total des substances se trouvant sur le marché et ne sont pas soumises aux mêmes exigences d'essai. Le nombre de substances existantes déclaré en 1981 était de 100 000 environ; on estime actuellement à 30 000 le nombre de substances existantes commercialisées en quantités supérieures à 1 tonne.

Il y a une méconnaissance générale des propriétés et des utilisations des substances existantes. La procédure d'évaluation des risques est lente et consommatrice de ressources, et ne permet pas un fonctionnement efficace et rentable du système. Le partage des responsabilités est inadéquat car ce sont les autorités qui sont chargées de l'évaluation au lieu des entreprises qui produisent, importent ou utilisent les substances.

De ce fait, il est difficile d'obtenir des informations sur les utilisations des substances, et les informations disponibles sur l'exposition qui résulte des utilisations en aval sont généralement très limitées.

La décision de soumettre des substances à des essais complémentaires ne peut être prise que par le biais d'une longue procédure de comité et l'industrie ne peut faire une demande en ce sens qu'après que les autorités ont prouvé qu'une substance peut présenter un risque sérieux. Cependant, en l'absence de résultats d'essai, il est quasiment impossible d'apporter une telle preuve. C'est la raison pour laquelle nous ne disposons d'évaluations des risques définitives que pour un petit nombre de substances.

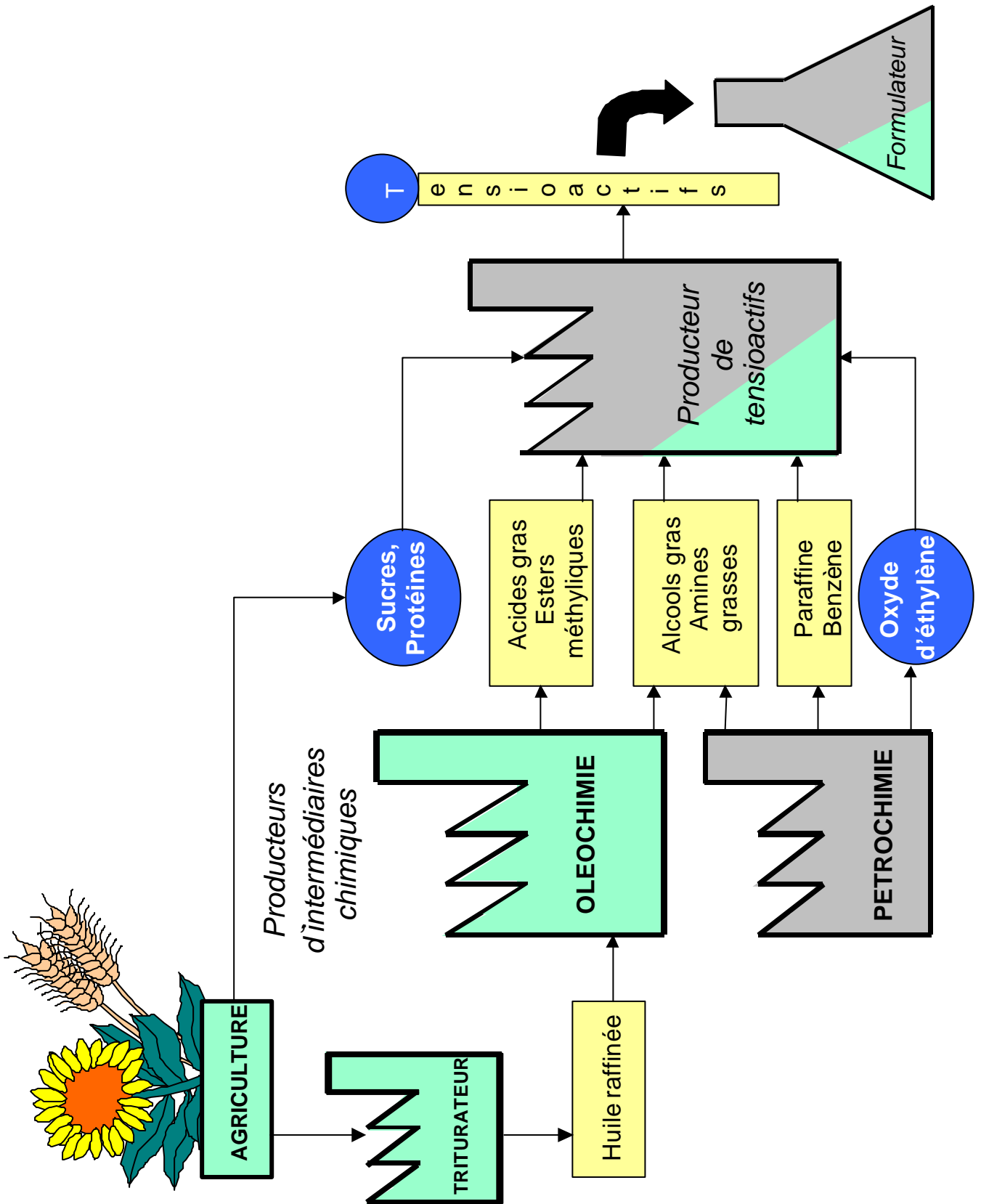
Informations complémentaires

On trouvera le livre blanc ainsi que d'autres informations à l'adresse suivante :

<http://www.europa.eu.int/comm/environment/chemicals/index.htm>

⁽¹⁾PBT = substances qui sont persistantes, bioaccumulatives et toxiques

⁽²⁾UPVB = substances qui sont très persistantes et très bioaccumulatives

ANNEXE 4 : La filière « tensioactifs »


<u>Figure 1 :</u>	<i>Schéma simplifié d'un tensioactif</i>	9
<u>Figure 2 :</u>	<i>Solubilisation de molécules insolubles dans les micelles</i>	10
<u>Figure 3 :</u>	<i>Dispersion de deux phases liquides non miscibles : principe de l'émulsion</i>	11
<u>Figure 4 :</u>	<i>Matières premières végétales utilisées pour la synthèse de tensioactifs</i>	14
<u>Figure 5 :</u>	<i>Distribution des acides gras dans le règne végétal</i>	17
<u>Figure 6 :</u>	<i>Répartition de la production mondiale d'huiles végétales et de graisses animales en 1999</i>	18
<u>Figure 7 :</u>	<i>Production mondiale d'huiles végétales en 1999</i>	20
<u>Figure 8 :</u>	<i>Principaux pays producteurs de corps gras dans le monde en 1998</i>	20
<u>Figure 9 :</u>	<i>Répartition de l'utilisation des corps gras dans le monde en millions de tonnes pour l'année 1999</i>	26
<u>Figure 10 :</u>	<i>Voie de synthèse des tensioactifs synthétiques</i>	28
<u>Figure 11 :</u>	<i>Les intermédiaires de la synthèse de tensioactifs d'origine végétale</i>	29
<u>Figure 12 :</u>	<i>Synthèse de tensioactifs à partir des différents intermédiaires de l'oléochimie</i>	33
<u>Figure 13 :</u>	<i>Structure de la filière</i>	43

<u>Tableau 1 :</u>	<i>Répartition des différentes classes de tensioactifs en Europe et dans le monde en 1999</i>	10
<u>Tableau 2 :</u>	<i>Segmentation du marché mondial des tensioactifs suivant les débouchés</i>	12
<u>Tableau 3 :</u>	<i>Composition des huiles et graisses classiquement utilisées pour des applications industrielles</i>	16
<u>Tableau 4 :</u>	<i>Capacités de production des principaux dérivés issus de l'oléochimie en 1998</i>	44
<u>Tableau 5 :</u>	<i>Principaux producteurs d'intermédiaires oléochimiques en Europe</i>	45
<u>Tableau 6 :</u>	<i>Principaux acteurs positionnés sur le marché des tensioactifs en Europe et aux Etats-Unis avant les récentes restructurations</i>	46
<u>Tableau 7 :</u>	<i>Principaux producteurs d'acides gras et d'esters méthyliques en Europe</i>	48
<u>Tableau 8 :</u>	<i>Capacités de productions d'alcools gras naturels et pétrochimiques mondiales et par zones géographiques en 1998</i>	49
<u>Tableau 9 :</u>	<i>Principaux producteurs européens d'alcools gras en 2001</i>	50
<u>Tableau 10 :</u>	<i>Principaux producteurs européens d'amines grasses</i>	50

- ADEME, Bilan d'activité 1994-2000, www.ademe.fr/partenaires/agrice/index.htm.
- ASEAN Oleochemicals Manufacturers Group, 1998. www.aomg.org.my.
- Bonjean A. et Le Goffic F., 1999. La Cameline - *Camelina sativa* (L) Cretz : une opportunité pour l'agriculture et l'industrie européennes, OCL, Vol. 6, n°1 : 28-33.
- Bonjean A., 1991. Le ricin une culture pour la chimie, Galileo/ONDOLM, 85-87.
- Dobson B., 2000. The oleochemicals opportunity, CESIO 2000, 39-55.
- Document ASPA, Syndicat National des Fabricants d'Agents de Surface et de Produits Auxiliaires Industriel, 1990.
- Dolkemeyer N., 2000. Surfactant on the Eve of the Third Millenium – Challenges and opportunities, Cesio 2000, 39-43, 48-55.
- Evrard J., 1993. Valorisation industrielle des acides gras des huiles végétales, Oléoscope, supplément au bulletin du CETIOM, n° spécial, n°11 : 12-17.
- FAIR Programme, 1998. Diversification with Crambe ; an industrial oil crop, FAIR6-CT98-4333.
- Ho Tan Tai L., 1999. Détergents et produits de soins corporels. Ed Dunod, 15-54.
- Johansson D., 2000. Renewable Raw Material – A way to reduce greenhouse gas emissions for the EU industry?, DG Entreprise/E.1.
- Kerckow B. et Hagen M., 1998. CTVO-net – First Workshop on Surfactants, Conclusions of the discussions, Gülzow (Germany).
- Karleskind A., 1992. Manuel des Corps Gras, LAVOISIER, Vol 1 et 2 : 65-78, 115-241, 1072-1089, 1433-1459.
- Oléoscope, 1999. Le bulletin du CETIOM, n°49 : 29-30.
- Parant B., 1999. Etude exploratoire des voies permettant d'augmenter la pénétration des tensioactifs d'origine végétale, ADEME.
- Pel A., 2001. Fatty acids : A versatile and sustainable source of raw materials for the surfactants industry. OCL, Vol. 8, n°2 : 145-151.
- Proléa, 2000. Statistiques des oléagineux et protéagineux 1999-2000, 78-81.

1) Rédacteurs de l'ouvrage

ADEME

2, square La Fayette B.P. 406
490004 Angers Cedex 01
Tél : 02 41 20 43 26 – Fax : 02 41 20 43 10
Email : magali.rocher@ademe.fr
<http://www.ademe.fr/partenaires/agrice/index.htm>
(Sabine HOST et Magali ROCHER)

2) Membres du groupe de travail thématique tensioactif du GIS AGRICE

Atofina

10, Immeuble Iris 92062 Paris
La Défense Cedex
<http://www.ceca.fr>
(Daniel BERNARD)

ARD

route de Bazancourt
51110 POMACLE
<http://www.soliance.com>
(Jean-Noël BERTHO)

Cognis

185, AV.Fontainebleau BP 4
77981 Saint Fargeau Ponthierry
<http://www.cognis.fr>
(Catherine LE HEN FARRENBACH)

CNRS-Béghin Say

27, bd du 11 Novembre 1918
BP 2132 69603 VILLEURBANNE
<http://www.cnrs.fr>
(Yves QUENEAU)

DTA

Rue Lafayette ZAC de Fregy
77610 FONTENAY TRESIGNY
(Bernard PARANT)

ENSCR

Av. du Général Leclerc
35700 RENNES
(Daniel PLUSQUELLEC)

Hypred

55 Bd Jules Verger - BP 10180
35803 DINARD cedex
<http://www.hypred.fr>
(Philippe MOURCEL)

INRA

Centre de Recherche Agro-
Alimentaire
BP 71627 44316 NANTES Cedex 3
<http://www.inra.fr>
(Monique AXELOS)

ONIDOL

12, Ave George V
75008 PARIS
<http://www.prolea.fr>
(Sylvain CLAUDE)

SEPPIC

75 Quai d'Orsay
75007 PARIS
<http://www.seppic.com>
(Alain MILIUS)

3) Autres représentants de la filière tensioactif

Akzo Nobel Chemicals SARL

Z.I. de Venette P.O. Box 217
60202 Compiègne Cedex
<http://www.surfactantseurope.akzonobel.com>
(M. BOUDEMANGES)

AISD

118, Av. Achille Peretti
92200 NEUILLY SUR SEINE
<http://www.aise-net.org>
(M. MIOT)

ASPA

14, rue de la République
92800 Puteaux Le Diamant A
92909 PARIS La Défence Cedex
(M. COLIN)

Brakerli

228-230, boulevard Raspail
75014 PARIS
(M. DUREL)

Clariant

Route de Lyon
69530 BRIGNAIS
<http://www.surfactants.clariant.com>
(M. MONGILARDI)

Dior

Laboratoire de Biologie
45804 St Jean de Bray
<http://www.dior.com>
(M. ANDRE)

DRT

Usine Le Bourg
40560 VIELLE ST GIRONS
<http://www.drt.fr>
(M. LAULHE)

Gattefossé

36, chemin de Genas - BP 603
69804 Saint Priest
<http://www.gattefosse.com>
(M. MALHER)

Henkel France

rue Léon Faucher
51100 REIMS
<http://www.henkel.fr>
(M. RIVIERE)

Huntsman

Saint Mihie SA le Champ Colas
55300 HAN SUR MEUSE
<http://www.huntsman.com>
(M. VAILLANT)

Novance

Venette - BP 609
60206 COMPIEGNE cedex
<http://www.novance.com>
(M. CHARLEMAGNE)

Oleon NV

Vaartstraat 130
B-2520 Oelegem Belgium
<http://www.oleon.com>
(M. PINON)

Procter & Gamble France

96, Avenue Charles de Gaulle
92200 NEUILLY SUR SEINE
<http://www.pg.com>
(M. COSTANTINO)

Rhodia

52, rue de la Haie Coq
93308 AUBERVILLIERS
<http://www.hcpcii.rhodia.com>
(M. LANGLOIS)

Sasol

14, rue Christine de Pisan
75 017 PARIS
<http://www.sasol.de>
(M. NEBOUT)

Savonnerie et Parfumerie Bernard

1, rue des Chevaliers
BP 2015 44 406 Rezé Cédex
<http://www.spbernard.com>
(M. MARCHAL)

Stearinerie Dubois

Scoury 36300 Ciron
(M. DEFEZ)

Stepan Europe

Chemin Jongkind
38340 VOREPPE
<http://www.stepan.com>
(M. GODEFROY)

Uniqema

84-88, Bd de la Mission Marchand
92411 Courbevoie Cedex
<http://www.uniqema.com>
(M. REGNIER)