Les huiles de colza et de tournesol : une source d'approvisionnement majeure pour les tensioactifs de demain

Colza and sunflower oils: a major source of supply for the surfactants of the future

Oléagineux, Corps Gras, Lipides. Volume 8, Numéro 2, 152-4, Mars - Avril 2001, Dossier : Tensioactifs : savons et détergents

Auteur(s) : Bernard PARANT, Société pour le développement des technologies avancées, Zac de Frégy, BP 32, 77610 Fontenay-Trésigny.

Résumé : Un historique de l'utilisation des matières premières naturelles dans les savons et détergents suivi d'une présentation de la répartition des matières hydrophobes naturelles en fonction de leur origine. Quelques applications de tensioactifs provenant du colza et du tournesol sont décrites.

Mots-clés : tensioactifs, savon, colza, tournesol.

Summary : A chronological view of the use of natural raw material for soaps and surfactants. A survey of the origin of hydrophobic group used in surfactants. Some applications of surfactants show the possibility of use of rapeseed and sunflower.

Keywords : surfactants, soaps, rapeseed, sunflower.

ARTICLE

Cet exposé a pour but d'approfondir les raisons techniques favorables à l'utilisation des huiles de colza et de tournesol dans les tensioactifs.

Tout d'abord, réalisons un historique des matières premières utilisées pour la fabrication des tensioactifs.

C'est le savon qui semble être le premier tensioactif connu. Mais il n'est pas impossible que des plantes comme la saponaire ou une mélastomatacée (*Clidemia hirta*) soient, elles aussi, utilisées depuis fort longtemps.

Les références les plus anciennes sont :

- une tablette d'argile sumérienne [1], datant de 2 800 ans avant Jésus-Christ, trouvée à Babylone, qui décrit un savon pommade servant au nettoyage des tissus ;
- plusieurs textes bibliques font référence au savon, en particulier Jérémie 2-22 : « même si vous vous lavez avec le savon le plus puissant, je pourrai encore apercevoir les traces de vos fautes ».

On peut signaler la légende de la colline de Sapo à Rome. Sur cette colline, les Romains avaient l'habitude de faire brûler de nombreuses offrandes végétales et animales. La pluie entraînait les cendres de bois mêlées aux graisses fondues des animaux sacrifiés et formait ainsi du savon. L'eau savonneuse descendait de la colline et atteignait le Tibre en donnant un aspect jaunâtre et moussant à l'eau. Les femmes romaines faisant leur lessive au bord de la rivière ont très vite remarqué que cette eau jaune et moussante rendait leurs vêtements plus propres.

Roger Leblanc indique que les Gaulois appelaient le savon *sapo* et qu'ils fabriquaient celui-ci en mélangeant des cendres de hêtres avec de la graisse de chèvre (chaîne grasse d'origine animale).

C'est vers 800 après Jésus-Christ qu'apparaît en Syrie le savon d'Alep. Celui-ci est l'ancêtre de nos savons durs puisqu'il fait appel à la caustification : action de la chaux sur les carbonates de soude et de potasse puis réaction de la soude et de la potasse fabriquée avec de l'huile d'olive (chaîne grasse d'origine végétale).

Quatre cents ans plus tard, on retrouve à Gênes la technique syrienne. Elle ne mettra qu'un siècle pour atteindre Marseille. Sous Louis XIV, les savonniers de Marseille sont les premiers exportateurs du royaume. Colbert les encourage à exporter en les aidant fiscalement.

Ce n'est qu'à la fin du XVIII^e siècle qu'apparaît le premier tensioactif synthétique. Un certain Cornette de Dijon traite les huiles essentielles avec de l'acide sulfurique pour obtenir un savon acide.

Jean-Baptiste Dumas prépare en 1836 le premier ester sulfurique de l'alcool cétylique.

Pendant la guerre de 1914, les industriels allemands cherchant à remplacer le savon par manque de matières premières pensent au produit de Jean-Baptiste Dumas. Ils reprennent le procédé de préparation, le perfectionnent pour le rendre applicable industriellement et utilisent des matières premières hydrophobes synthétiques car les produits d'origine naturelle leur font défaut.

On voit donc que, jusqu'au début du XX^e siècle, les matières premières lipophiles d'origine naturelle étaient exclusivement utilisées pour la fabrication des savons et tensioactifs.

Répartition des matières premières hydrophobes naturelles dans les tensioactifs en fonction de leur origine

Sur les 110 millions de tonnes d'huile [2] et de graisse animale et végétale produites annuellement :

- 83 millions de tonnes sont utilisées pour la consommation alimentaire humaine ;
- 20 millions de tonnes pour des applications techniques ;
- 7 millions de tonnes pour l'alimentation animale.

Les applications techniques [3] se répartissent de la façon suivante :

- 7,5 millions de tonnes pour les savons ;
- 11 millions de tonnes pour l'oléochimie ;
- 1,5 million de tonnes pour les applications diverses.

Sur les 110 millions de tonnes d'huile et de graisse produites [4] :

- 19 % sont d'origine animale : suif (8 %), lard (6 %), beurre (5 %) ;
- 81 % sont d'origine végétale : soja (24 %), palme (18 %), colza (12 %), tournesol (9 %), olive (2 %), palmiste (2 %), coprah (2 %), etc.

Les acides gras issus des matières grasses d'origine végétale et animale sont caractérisés par le fait qu'ils ont tous :

- une chaîne hydrocarbonée droite ;
- une chaîne hydrocarbonée contenant un nombre pair d'atomes de carbone ;
- une fonction carboxylique située en fin de chaîne ;
- un nombre total de carbones compris entre 8 et 22 ;
- des chaînes insaturées ayant une configuration *cis* ;

et que l'insaturation se trouve principalement dans les chaînes ayant plus de 14 atomes de carbone.

L'acide gras le plus présent au niveau des matières grasses d'origine animale est l'acide oléique [5] (45 à 60 %), suivi de l'acide palmitique (20 à 30 %) et de l'acide stéarique (5 à 15 %). Au niveau des matières premières d'origine végétale, l'acide oléique et l'acide linoléique se disputent la première place, suivis par l'acide palmitique.

Le *tableau* représente l'origine des sources lipophiles en fonction de la longueur de chaînes recherchée.

Quelques applications importantes des tensioactifs

Assouplissant pour linge

Un million de tonnes d'assouplissant pour linge sont vendues en Europe. Ces assouplissants contiennent plus de 150 000 tonnes de tensioactifs cationiques [6] dont les caractéristiques sont les suivantes :

- la molécule contient un azote quaternaire qui donne aux tensioactifs une charge positive lui permettant d'évacuer les charges négatives qu'ils rencontrent ;
- la molécule contient deux longues chaînes, C 16 et C 18, qui lui donnent un caractère lipophile induisant les propriétés adoucissantes.

Le besoin d'une longue chaîne hydrophobe rend le colza et le tournesol particulièrement intéressant pour le remplacement du suif.

De manière à obtenir les performances requises en fonction du type particulier d'applications visées (type de textiles, produits concentrés, etc.), on pourra jouer sur :

- la longueur de chaînes ;
- la distribution des longueurs de chaînes ;
- le degré d'insaturation ;
- le rapport *cis/trans* des doubles liaisons.

La longueur de chaînes influence les performances assouplissantes. Les meilleurs résultats sont obtenus avec des longueurs de chaînes en C 18.

L'insaturation a une influence extrême sur la flexibilité de la formulation. La présence importante de composés oléiques permet d'obtenir des assouplissants liquides et plus transparents. De plus, les chaînes grasses insaturées vont favoriser le remouillage, ce qui n'est pas le cas des chaînes stéariques. On voit donc l'intérêt considérable des produits à base de colza et de tournesol pour cette application.

Produit de lavage du linge

Six cent mille tonnes de tensioactifs sont utilisées en Europe pour le lavage du linge. Le produit le plus utilisé est le dodécyl benzène sulfate de sodium. Ce produit d'origine pétrolière, qui semblait incontournable dans le domaine des produits de lavage du linge en poudre, est de plus en plus associé à des savons d'origine végétale de manière à compléter ses bonnes performances détergentes.

En ce qui concerne les produits de lavage du linge liquide, les savons, en particulier les savons à forte teneur en oléate, réapparaissent et démontrent par leurs performances leur grand intérêt.

Shampooings et bains moussants

Ils représentent 850 000 tonnes de produits vendus en Europe, dont 130 000 tonnes de tensioactifs. Pour ces produits, sont encore largement utilisés les tensioactifs anioniques du type lauryl éther sulfate très appréciés à cause de leur faible coût et de leur excellent pouvoir moussant. Toutefois les lauryl éther sulfates ont une légère agressivité vis-à-vis de l'épiderme, ce qui a permis à des produits plus doux et tout aussi performants d'apparaître, comme :

- les acyliséthionates (cocoyl iséthionate de sodium) ;
- les taurates (méthyl oleyl taurate de sodium) ;
- les alkyl amidobétaïnes (coco amido propyl bétaïne) ;
- les dérivés de l'imidazoline (imidazoline oléique).

Le transfert s'est accompagné d'une progression des chaînes hydrophobes en C 16 et C 18 (effet volumateur des produits capillaires cationiques) au détriment des chaînes en C 12.

Revêtements routiers

Chaque année dans le monde 100 millions de tonnes d'asphalte sont produites dont environ 90 % sont utilisées pour les revêtements routiers. Les produits tensioactifs contenus dans les revêtements routiers représentent environ 100 000 tonnes. Les chaînes hydrophobes de ces tensioactifs en C 16, C 18 provenaient essentiellement du suif, mais il semble qu'une amorce de substitution par des composés végétaux en C 18 (colza oléique, tournesol) se dessine.

Produits de dégraissage industriels

Les tensioactifs utilisés dans les opérations de dégraissage et de nettoyage industrielles ont des structures adaptées à un certain nombre de facteurs spécifiques.

**** Nature du support de la souillure***

Acier doux, acier inox (304, 316, 316 L, etc.), aluminium (A4, A5, AGS, AU4G1, AU6G1, AU2GN, AG4MC, etc.), cuivre (laiton, bronze, zamac), céramique, matières plastiques (PVC, polystyrène, ABS, polycarbonates, acrylates, etc.).

**** Nature des souillures***

Matières grasses (graisses animales, végétales), paraffines chlorées, produits d'origine pétrolière (polyoléfines, polyalkylènes glycol, alkyl benzène, huiles naphthéniques), huiles siliconées, micro-particules d'alumine, oxyde de fer, particules de carbone, de graphite, de silice, souillures alimentaires (souillures glucidiques et amylacées, caramel), souillures protéiniques (protides, sang, etc.), stérols, sébums, encres, colles, polymères, rouges à lèvres, mascara, peintures, etc.

**** Caractéristiques de l'eau***

L'eau dans laquelle les tensioactifs sont dilués devra être compatible avec ceux-ci (douce dans le cas d'utilisation de savons).

Il faudra aussi tenir compte des conditions d'utilisation des tensioactifs : température d'utilisation, action mécanique utilisée pour le nettoyage (ultra-sons, haute pression, trempage, aspersion, recirculation), concentration d'utilisation, temps de nettoyage.

La multitude des paramètres d'utilisation des tensioactifs explique leur nombre. Si l'on effectue un nettoyage par immersion, on utilisera de préférence un tensioactif anionique couplé avec des tensioactifs non ioniques. Parmi les tensioactifs anioniques utilisés, l'alkyl benzène sulfonate de sodium sera souvent présent, associé avec des oléates d'origine végétale.

CONCLUSION

Il y a 4 800 ans les Babyloniens utilisaient des savons d'origine naturelle (origine végétale ou animale). Cet usage s'est perpétué jusqu'à la fin du xix^e siècle. Le xx^e siècle a été marqué par l'arrivée de produits de synthèse pétroliers qui ont occupé jusqu'à 80 % du marché des tensioactifs. Le xxi^e siècle commence avec le retour des produits naturels d'origine végétale. Dans cette dynamique, il est évident que le colza et le tournesol seront la source de la partie hydrophobe de nombreux tensioactifs si leur prix est compétitif avec les matières premières d'origine tropicale.

REFERENCES

1. SPITZ L (1990). In : *Soap Technology for the 1990's*. Champaign, IL: Am Oil chemists' Soc: 1-47.
2. RÖBBELEN G, DOWNEY RK, ASHRI A (1989). *Oil Crops of the World* ; McGraw-Hill.
3. GRANADOS G (1996). Surfactant raw materials constant evolution and a solid future. In : Proceedings 4th World Surfactant congress. Barcelona, 1 : 100-23.
4. MIELKE (1999). *Oil world statistics update*, 17 December.
5. PEL PA (2000). *Fatty Acids*. Cesio Firenz, Proceedings, 121-32.
6. BAGNOLO G (1999). Surfactants based on renewable raw materials: a look into the future. *Lipid Technol News*, june : 58-63.

Illustrations

Tableau. Origine des chaînes hydrophobes

Chaîne hydrophobe	Nom	Source animale	Source végétale
Chaîne courte C 12	Laurique	Aucune	Coprah, palme
Chaîne longue saturée C 18	Stéarine	Suif	Colza, palme
Chaîne longue insaturée C 18	Oléine	Suif	Tournesol, colza, palme