

Le marché des agrosolvants

Hilaire BEWA¹
Carine ALFOS²

¹ ADEME, Direction des énergies renouvelables,
Département Bioressources, 2, Square La Fayette
BP 406, 49004 Angers cedex 01, France
<hilaire.bewa@ademe.fr>

² ITERG, Rue Monge, Parc industriel de Pessac, F
33600 Pessac, France
<c.alfos@iterg.com>

Abstract: Today three series of regulations have a direct impact on reducing the consumption of petrochemical solvents: these are directive 1999/13/EC aimed at reducing emissions of volatile organic compounds (VOCs) due to industrial uses of solvents, and the directives on dangerous substances (67/548/EEC) and on dangerous goods (1999/48/EC) amended in 2002 that pertain mainly to chlorinated solvents (for example, trichloroethylene) and aromatics. The use of molecules derived from agriculture is an attractive alternative, both for agricultural production and in terms of environmental constraints. Companies in France are increasingly interested in biosolvents, with research programmes that receive funding from ADEME (via AGRICE) and are supported by several research laboratories and technical institutes. Three classes of biosolvents possess the technical characteristics that enable them to replace petrochemical solvents: vegetable oil esters (oilseed rape, sunflower, soy); esters of organic acids obtained by fermentation (acetic, citric, gluconic, lactic and succinic acid); ethanol and terpenes, in particular terpene alcohols that are not considered to be VOCs (steam pressure < 10 Pa at 293.15 K). Overall, biosolvents have indubitable advantages. They possess high solvent capacity and low volatility, and are non-inflammable, biodegradable and non-toxic for the environment. They present no health risks, and are favourably rated for the impact classes "non-renewable primary energy" and "greenhouse effect". Depending on the degree of product maturity, the main application sectors for biosolvents are printing inks, plant protection products, manual cold surface cleansing, paints and detergents.

Key words: biosolvents, oil esters, esters of organic acids, VOC, printing inks, paint

Contexte

Trois réglementations ont aujourd'hui un impact direct sur la diminution de la consommation de solvants pétrochimiques :

- La directive 1999/13/CE qui vise la diminution des émissions de composés organiques volatils (COV) provenant d'applications industrielles des solvants. Cette directive, dont la date butoir d'application pour les installations existantes est fixée à octobre 2007, définit les catégories d'activités industrielles concernées, les seuils de consommation de solvants au-dessus desquels le secteur est concerné, et les valeurs limites d'émissions en vue de l'inclusion dans la législation.

- Les directives sur les substances dangereuses (67/548/EEC) et sur les produits dangereux (1999/45/EC) révisées en 2002 concernent essentiellement les solvants chlorés (par exemple : le trichloroéthylène) et aromatiques.

L'utilisation de molécules issues de l'agriculture présente une alternative intéressante directement liée à la fois aux productions agricoles et aux contraintes concernant le respect de l'environnement. En France, de nombreuses sociétés s'intéressent de plus en plus aux agrosolvants, appuyées dans leurs programmes de recherche par l'Ademe (via Agrice) sur le plan du soutien

financier et par plusieurs laboratoires et instituts techniques de recherche.

On assiste donc depuis quelques années à l'émergence sur le marché des agrosolvants soit dans des applications de niche, soit dans des opérations de démonstration ou de faisabilité industrielle.

Le marché des solvants pétrochimiques

Le marché européen des solvants d'origine pétrochimique représentait environ 4,1 millions de tonnes en 2002 (étude Alcimed) [2] pour un chiffre d'affaires estimé à 2,1 milliards d'euros si l'on se limite à la seule industrie des solvants et à plus de 200 milliards d'euros si l'on tient compte des nombreux autres procédés de fabrication dans lesquels interviennent les solvants. Les volumes consommés sont en décroissance, en raison notamment d'une réglementation de plus en plus sévère et d'efforts réalisés par les utilisateurs pour recycler davantage, traiter leurs rejets, modifier leurs procédés. En 2007 ce marché ne devrait plus représenter que 3,8 millions de tonnes. Les plus fortes demandes en solvants émanent à l'heure actuelle des industries des peintures et revêtement, de la pharmacie et de l'imprimerie, avec près de 64 % du marché [1,2,5,6].

Les techniques de réduction des émissions de COV

Deux approches de réduction des émissions de COV sont généralement mises en œuvre [4,10] :

- les techniques dites *curatives* consistant en la mise en place d'installations de traitement des rejets. Ces techniques permettent de valoriser les solvants récupérés, soit sous forme énergétique (oxydation thermique, catalytique ou traitement biologique), soit en tant que matière première (absorption, adsorption, condensation) ;
- les techniques *préventives* consistant à utiliser des solvants de substitution (hydrocarbures désaromatisés) ou à changer de technologie pour remplacer les produits habituels par des produits à faible teneur en solvant ou sans solvant (formulations aqueuses, systèmes UV, etc.).

Les agrosolvants

Typologie des agrosolvants

Les agrosolvants se situent dans la catégorie des solvants de substitution aux solvants pétrochimiques. Trois classes d'agrosolvants présen-

tent des caractéristiques techniques leur permettant de se substituer aux solvants d'origine pétrochimique [3,11] :

- Les esters d'huiles végétales. Ils possèdent un haut pouvoir solvant, une faible viscosité, un point d'ébullition et un point éclair élevés. Ils sont non inflammables, biodégradables et non toxiques. De plus ils n'émettent pas de COV. Les acides gras utilisés en vue de l'estérification avec un alcool et donner principalement des esters méthyliques ou éthyliques, proviennent majoritairement d'huiles de colza, de tournesol et de soja.

- Les esters d'acides organiques fermentaires. Ce sont des composés oxygénés et polaires, avec un haut point d'ébullition. Ils sont biodégradables. Ces esters sont obtenus par estérification d'un alcool avec des acides organiques biosynthétisés tels que les acides acétique, citrique, gluconique, lactique, succinique... Ils sont obtenus à partir de la chimie des sucres.

- L'éthanol et les terpènes. Ils ont un haut pouvoir solvant. L'éthanol est obtenu principalement par fermentation de matières riches en sucres comme la betterave et les céréales. Tandis que les terpènes sont des hydrocarbures insaturés extraits du pin (α - et β -pinène) ou des agrumes (d-limonène). Seuls les alcools terpéniques ne sont pas considérés comme étant des COV (tension de vapeur < 10 Pa à 293,15 K).

Globalement, les agrosolvants présentent des avantages indéniables. Ils ont un haut pouvoir solvant, sont peu volatils et non inflammables, biodégradables et non écotoxiques. Ils ne présentent pas de risques pour la santé et possèdent un bilan favorable pour les classes d'impact « énergie primaire non renouvelable » et « effet de serre » [7-9].

Positionnement des agrosolvants

L'étude Alcimed [2] a montré que certains secteurs d'application sont difficilement accessibles pour des solvants de substitution parce que, d'une part, il n'y a pas eu de démarche de recherche de solvants de substitution et, d'autre part, il existe des barrières techniques très fortes. Aussi ces secteurs ont-ils d'ores et déjà majoritairement basculé vers de nouvelles technologies ou ont investi dans des systèmes de traitement des rejets (tableau 1).

Au-delà de ces secteurs inaccessibles, les agrosolvants trouvent leur place à différents stades de développement sur les secteurs qui s'investissent encore dans une démarche de substitution (tableau 2).

Les critères de choix des agrosolvants dans ces secteurs sont soit techniques, soit environnementaux, soit répondent à des besoins spécifiques.

Tableau 1. Secteurs qui ont d'ores et déjà majoritairement basculé vers de nouvelles technologies ou ont investi dans des systèmes de traitement des rejets.

Secteurs	Procédés	Traitement des rejets	Nouvelle technologie
Caoutchouc	Transformation du caoutchouc	Incinération	Sans solvant
Nettoyage à sec	Nettoyage en machine	Machines fermées	
Extraction des huiles	Tourteaux végétaux	Désolvantiseurs	CO ₂ supercritique
Colles et adhésif	Colles et adhésifs		Colles aqueuses, réactives, thermofusibles
Nettoyage de surface	Industriel en machine Manuel à évaporation rapide	Machines fermées étanches	Systèmes lessiviels en bains et machines
Imprimerie	Flexographie Héliographie	Adsorption sur charbon actif ; incinération	Encres aqueuses/ encres UV
Pharmacie	Adjuvant-Excipient	Régénération des solvants	
Peintures	Décoratives grand public Décoratives bâtiment Industrielles	Incinération dans des fours, adsorption sur charbon actif	Peintures aqueuses, peintures haut extrait sec

Encres

La tendance à l'utilisation d'encres végétales est née il y a quelques années de pressions réglementaires et d'une prise en compte de la défense de l'environnement venue de l'Europe du nord au travers des labels verts [9]. Le principal domaine d'application concerne les encres offset. Actuellement, ce sont les performances techniques (brillance et intensité des imprimés) et les propriétés d'impression (confort d'utilisation, transfert, stabilité en machine) que les formulateurs cherchent. Les encres végétales actuelles suscitent donc un intérêt de plus en plus fort, en particulier pour une application dans l'emballage alimentaire, sous réserve de diminuer l'odeur.

Produits phytosanitaires

L'émergence des esters méthyliques d'huile de colza dans les adjuvants est liée aux critiques faites de plus en plus aux huiles minérales aromatiques. D'un point de vue environnemental et réglementaire, l'accent est aujourd'hui mis sur l'apport des adjuvants végétaux à une agriculture performante et raisonnée, en particulier au travers de l'élaboration d'une norme Afnor. Quant à l'utilisation d'agrosolvants dans la for-

mulation de produits phytosanitaires, elle reste freinée par l'étape d'homologation des produits et par la faible capacité de solubilisation des principes actifs par les agrosolvants.

Nettoyage de surface manuel à froid

Qu'il s'agisse de nettoyage grossier, de nettoyage d'imprimerie ou de décapage de peinture, les agrosolvants utilisés sont prometteurs sous réserve d'améliorer leur qualité ou leur rapidité d'action.

Peinture

La formulation de peinture avec des agrosolvants comme réactifs suscite un intérêt pour les formulateurs afin de passer sous les limites COV, notamment en ce qui concerne toutes les peintures qui ne peuvent pas passer à l'aqueux (peinture haut brillant, peintures pour les plafonds anti-tache, peintures sur support farinant).

Détergence

Bien que ce secteur ne s'inscrive pas dans une démarche de substitution des solvants, les formulateurs manifestent un intérêt pour tester des agrosolvants dans leurs formulations afin

Tableau 2. Positionnement des applications cibles pour les agrosolvants suivant leur degré de maturité.

Secteurs	Applications industrielles	Applications en développement	Applications opportunistes
Encres	Encres offset quickset		
Phytosanitaires	Adjuvant phytosanitaire	Solvant phytosanitaire	
Nettoyage de surface	Nettoyage grossier, nettoyage d'imprimerie	Nettoyage des façades, décapage	
Peintures		Solvant réactif dans la peinture	
Détergence			Détergence

d'améliorer le caractère environnemental et toxicologique de leurs produits.

Le potentiel de substitution

L'étude a par ailleurs montré que le potentiel de substitution des agrosolvants peut être important selon les secteurs. Ainsi, il est indiqué que dans les secteurs accessibles les plus importants, ce potentiel peut représenter pour la France 18 000 tonnes pour les encres, 14 000 tonnes pour le nettoyage manuel à froid et 5 000 tonnes pour les adjuvants phytosanitaires. Pour les secteurs qui sont considérés actuellement comme marchés de niche, le potentiel est limité mais peut être très important, une fois le projet de règlement Reach mis en place. C'est le cas pour les peintures solvantées (30 000 tonnes) et les solvants phytosanitaires (29 000 tonnes).

Formulation d'encres offset biodégradables et sans odeurs

La Société SICPA, appartenant à un groupe suisse quatrième producteur mondial d'encres et de vernis d'imprimerie (éditions et packaging), détient en France 40 % du marché des encres offset destinées au packaging et, depuis plusieurs années, développe des encres à faible niveau d'odeur pour répondre aux exigences du marché de l'emballage des produits alimentaires. Pour ces applications, en effet, les encres utilisées doivent être totalement neutres vis-à-vis des produits conditionnés (aucun arôme, aucun goût).

La fabrication d'une encre offset fait appel à trois composants essentiels (une résine, un pigment et un diluant lui-même constitué d'un mélange d'huiles minérales et végétales), mis en œuvre dans des conditions spécifiques et pouvant conduire à des modifications de la qualité olfactive du produit fini (soit liées aux ingrédients, soit par synergie au sein de la formulation). Le séchage de l'encre appliquée est assuré à la fois par diffusion au sein du support et, pour l'infime volume qui reste en surface, par polymérisation au contact de l'air (figure 1).

Sur la base d'études montrant que les esters méthyliques d'acides gras (Emag) issus d'huiles végétales avaient une bonne capacité de diffusion dans les supports papier ou carton et pouvaient ainsi remplacer les huiles minérales dans la formulation des encres offset pour obtenir des encres dites 100 % végétales, ces dernières sont apparues il y a environ 5 ans dans le nord de l'Europe pour répondre à des considérations environnementales. De telles encres sont actuellement commercialisées avec les avantages majeurs suivants :

– un meilleur respect de l'environnement grâce à la substitution d'un produit d'origine pétrolière par une matière première renouvelable et biodégradable ;

– une toxicité moindre du fait de la suppression des résidus d'hydrocarbures aromatiques contenus dans les huiles minérales, à des niveaux conformes aux limites réglementaires (25 %), mais présents aux différentes étapes du cycle de vie du support imprimé ;

– une grande facilité d'utilisation, avec en particulier une qualité de mise en œuvre en machine supérieure à celle des encres conventionnelles.

Toutefois, ces encres n'ont pas connu en Europe, et particulièrement en France, l'essor attendu, en partie à cause d'un prix de revient supérieur, mais surtout à cause d'un fort niveau odorant excluant leur utilisation pour l'emballage alimentaire.

Malgré ce handicap, ce marché manifeste un grand intérêt pour les encres végétales étant donné leurs atouts (hygiène et sécurité, éco-compatibilité), qui leur confèrent un certain avantage marketing sur les encres traditionnelles.

L'enjeu de l'étude confiée au Département Lipochimie de l'Iterg, dans le cadre d'un programme Agrice, consistait donc à formuler une encre offset à base exclusivement végétale et sans odeur pour répondre au cahier des charges du packaging alimentaire.

Les problèmes d'odeur des encres peuvent avoir trois origines :

– l'utilisation de matières premières odorantes : esters, huiles, polymères ;

– le procédé de mise en œuvre de l'ester qui peut produire des composés de craquage odorants par interactions chimiques huile-résine entre 180 et 200 °C ;

– un phénomène d'oxydation des matières premières utilisées lors du séchage de l'encre.

Les travaux réalisés ont permis de sélectionner un couple Emag/huile végétale et des conditions optimales de mise en œuvre (température, durée) pour obtenir une encre formulée donnant des résultats très satisfaisants lors des tests d'évaluation (test Robinson, « sniff-test ») utilisés industriellement. La mise au point à l'Iterg d'une méthode de contrôle (analyse des composés volatils par DCI/CPC) très bien corrélée aux tests habituels permet d'évaluer rapidement les performances des formulations.

Les essais réalisés en laboratoire, sur presse offset et en conditions industrielles avec tests en clientèle, ont été passés avec succès.

Rappelons qu'en Europe, le marché des encres offset destinées au packaging est estimé à 14 000 tonnes, dont 50 % (7 000 tonnes) pour le marché de l'emballage alimentaire. Avec une concentration moyenne de 40 % de diluant pétrolier dans une formulation, ce secteur

constitue un potentiel de 3 000 tonnes/an pour les Emag, marché de substitution auquel il faut ajouter la partie huile végétale, représentant environ 2 000 tonnes (soit au total 5 000 tonnes de matières premières d'origine végétale pour le secteur de l'emballage alimentaire).

À terme, il est possible d'envisager une substitution plus large des huiles minérales par des esters, en particulier dans toutes les encres destinées au packaging, et jusqu'au marché de l'édition.

Un exemple d'utilisation des solvants d'origine végétale en peinture

L'industrie des peintures et des revêtements utilise, en formulation, des quantités très importantes de solvants organiques et volatils (plus de 5 millions de tonnes de solvants par an en Europe) ; il s'agit le plus souvent de solvants hydrocarbonés. Les récentes perspectives européennes visent à diminuer de plus de 57 % les émissions de solvants organiques volatils.

En Europe, 23 % des *composés organiques volatils* (COV) rejetés dans l'atmosphère proviennent des solvants. Les solvants d'origine végétale, tels que les esters méthyliques modifiés chimiquement ou non, trouvent une place de plus en plus importante comme alternative aux solvants d'origine pétrochimique du fait de leur polarité, de l'absence de composés aromatiques et de leur faible volatilité.

La société Toyal Europe (fabricant de pâtes pigmentaires d'aluminium) met en place de gros efforts de recherche afin de limiter l'impact de son activité sur l'environnement. Cette nécessité est d'autant plus critique pour Toyal Europe que son site de production est niché dans un lieu particulièrement sensible en termes d'environnement : au cœur de la vallée d'Aspe, l'usine est traversée par le Gave d'Aspe et se situe à quelques kilomètres du Parc national des Pyrénées.

Les pigments aluminium sont traditionnellement obtenus selon le procédé Hall qui consiste à déformer, dans un broyeur à billes, une poudre d'aluminium en présence d'un lubrifiant (acide gras) et d'un solvant aliphatique (white spirit) qui assure la sécurité du broyage (point éclair élevé, volatilité faible...) en limitant les phénomènes d'oxydation (solvant hydrophobe empêchant l'eau d'entrer en contact avec la surface métallique très réactive des pigments). Compte tenu du procédé et des produits chimiques mis en œuvre, il apparaît clairement que le white spirit utilisé lors du broyage, mais aussi au cours des nombreuses autres étapes du procédé (vidange des réacteurs, lavage des lignes de production, etc.), constitue la principale source potentielle de

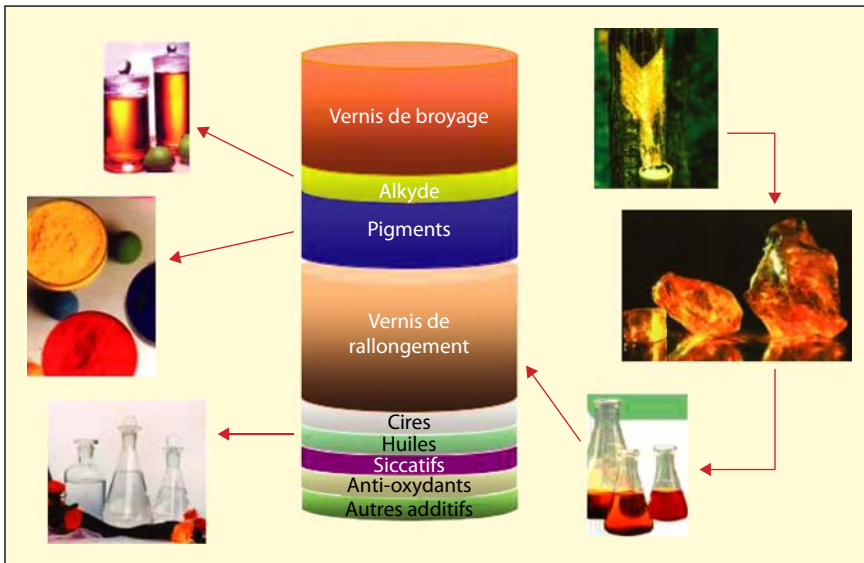


Figure 1. Composition générale d'une encre offset conventionnelle.

pollution. Sa dissémination dans l'environnement peut se faire de façon ponctuelle, en cas de déversement dans la nature (fuites sur une cuve, bidon renversé, etc.) mais c'est la diffusion dans l'atmosphère en cours de production qui est la plus difficile à évaluer et à maîtriser. Le cadre législatif, mis en place à partir de la prise en compte des problèmes environnementaux, impose la maîtrise et la limitation de ces émissions de composés organiques volatils, c'est pourquoi la volonté d'innovation de Toyal Europe, associée à la prise en compte des problèmes écologiques, sont autant de facteurs qui tendent à limiter l'utilisation de solvants aliphatiques, dont les effets sur l'environnement ne sont pas négligeables, en faveur de solvants biodégradables d'origine végétale qui ne soient pas des COV.

Dans cette optique, une étude visant à remplacer les solvants traditionnellement utilisés lors de l'élaboration des pigments aluminium (white spirit, xylène...) par des composés biodégradables d'origine végétale a été engagée par Toyal Europe en partenariat avec le département de lipochimie de l'Iterg (étude cofinancée par l'Onidol dans le cadre du Plan de relance des oléagineux). Elle consiste à mettre en œuvre des esters méthyliques d'oléagineux, qui ont déjà été utilisés avec succès dans le domaine des revêtements routiers et dans l'industrie des peintures.

Le travail expérimental et bibliographique réalisé au cours de ce projet a permis de montrer qu'il est possible de produire en toute sécurité des pigments aluminium par broyage dans un solvant « vert ». La substitution du white spirit par du laurate de méthyle ne modifie pas de façon fondamentale les « règles » régissant le broyage (temps de broyage, ratio poudre/

solvant, etc). L'étude a montré que la régénération du solvant pouvait être réalisée par simple filtration, procédé moins coûteux en temps et en énergie que la distillation habituellement employée pour le white spirit. Outre la simplification du procédé de production industrielle, une meilleure stabilité des pâtes pigmentaires au cours du temps a pu être mise en avant qui permet de garantir une durée de vie d'au moins 12 mois.

Les résultats très prometteurs obtenus au cours de cette étude, ainsi que les retombées potentielles de l'utilisation des solvants pour le broyage des pigments aluminium, ont motivé la décision de Toyal Europe de déposer un brevet pour protéger cette invention. Toyal Europe souhaite maintenant valider l'utilisation des pigments « verts » pour l'ensemble de ses clients, qui sont principalement des fabricants de peintures destinées au marché automobile, mais désire faire connaître ces nouveaux produits par le biais de marchés plus faciles d'accès tels que les peintures anticorrosion ou les peintures industrielles.

Perspectives

L'étude de marché a indiqué qu'il y a différents niveaux d'avancement pour les cinq applications cibles sélectionnées pour l'implantation des agrosolvants. Certaines de ces applications demandent de la recherche, d'autres sont arrivées au stade du développement. Enfin, pour certaines d'entre elles, il faut de la promotion et de la communication. Des programmes de recherche doivent être poursuivis pour identifier de nouveaux agrosolvants à séchage rapide dans les applications comme les encres, les peintures ou le nettoyage. Ces recherches

devront s'ouvrir vers des molécules autres que les esters d'huiles végétales. Il existe un potentiel important dans la voie fermentaire et biotechnologique à travers laquelle il est possible d'exploiter de nombreuses ressources végétales glucidiques et la lignocellulose pour produire quantité de molécules susceptibles de rentrer dans les applications solvantes. Ce serait par exemple le cas de la substitution des solvants chlorés, dont la date butoir d'interdiction est fixée à 2007, par les solvants oxygénés qui pourraient être produits par le biais de cette voie. Par ailleurs, le projet de règlement Reach appelé à réglementer les substances chimiques et les préparations aura probablement un impact sur certaines applications non concernées par la directive COV comme les peintures décoratives dans lesquelles les agrosolvants pourraient être utilisés comme solvants réactifs. Cela pourrait être aussi le cas des secteurs de la pharmacie et de la cosmétique.

RÉFÉRENCES

1. BEWA H, TAVARES M, GADRAT P. AGROSOLVANTS : des perspectives d'évolution positives. *Info Chimie Magazine* novembre 2002 ; 443.
2. ALCIMED. Analyse des marchés potentiels des agro-solvants. Rapport d'étude. Avril 2002.
3. ADEME. Biomasse catalyse et solvants. Journées techniques organisées les 16 et 17 mai 2000 par l'Ademe au Fiap à Paris.
4. CITEPA-IFARE. Impact économique de la directive COV/solvants en France. Février 2000.
5. FIPEC. Rapport d'activité et statistiques 1998. 1999.
6. EUROPEAN INDUSTRIAL SOLVENTS MARKETS. Frost & Sullivan, 1998.
7. LEGRAND J. Performing lubricants and solvents based oleochemicals. *European Conference on renewable raw materials*. 6-8 octobre 1998, Gmunden (Autriche).
8. VOFAPRO. *Research on vegetable oil based cleaning agents in industry*. Hambourg : Edition Kooperationsstelle, 1997.
9. SUBSPRINT. *substitution of organic solvents in printing industry*. Hambourg : Kooperationsstelle, 1997.
10. ADEME-MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT. *La réduction des émissions de composés organiques volatils dans l'industrie*. Edition « Connaître pour Agir ». Guides et cahiers techniques. 1997.
11. CLUB CRIN. Étude des perspectives de développement des solvants industriels issus du fractionnement et de la transformation des produits d'origine agricole. Étude réalisée pour l'Ademe. Octobre 1999.