

ADS DE CHIMIE

THÈME : LES HUILES VÉGÉTALES EN SYNTHÈSE CHIMIQUE

- Temps de préparation : 2 h
- Temps de présentation devant le jury : 15 min
- Entretien avec le jury : 25 min

DOCUMENTS FOURNIS

Article n°1 : « Les alcanes biosourcés en cosmétique », p 40 à 47, l'Actualité Chimique n°475, juillet-août 2022.

Article n°2 : « Le cardanol : de l'huile de coque de noix de cajou à la chimie verte », p 1 à 6, Techniques de l'ingénieur, avril 2020.

ANNEXE

Une classification périodique des éléments est fournie.

TRAVAIL À EFFECTUER

Présenter un exposé d'une quinzaine de minutes sur « Les huiles végétales en synthèse chimique » en utilisant les textes fournis et en faisant appel à votre culture personnelle.

Les alcanes biosourcés en cosmétique

Chimie conventionnelle versus biologie de synthèse

Résumé Les alcanes d'origine fossile sont depuis longtemps utilisés dans les produits cosmétiques pour leurs propriétés multifonctionnelles. Cependant, ils sont pour la plupart issus des ressources fossiles et contribuent donc au réchauffement climatique. C'est pourquoi l'industrie cosmétique cherche aujourd'hui à les substituer. Dans cet objectif, sont apparus sur le marché des alcanes biosourcés obtenus à partir des huiles végétales ou du sucre, respectivement par des procédés de chimie conventionnelle et de biologie de synthèse. Cet article a pour objet de comparer les procédés d'obtention de ces nouveaux alcanes ainsi que leurs performances environnementales.

Mots-clés Alcanes biosourcés, chimie du végétal, biologie de synthèse, cosmétique, analyse de cycle de vie, impact environnemental.

Abstract Bio-based alkanes in cosmetics: conventional chemistry versus synthetic biology

Fossil-based alkanes have long been used in cosmetic products for their multi-functional properties. However, they are mostly derived from fossil resources and therefore contribute to global warming. This is why the cosmetics industry is now seeking to replace them. To this end, bio-based alkanes obtained from vegetable oils or sugar, respectively by conventional chemistry and synthetic biology have appeared on the market. This article compares the processes for obtaining these new alkanes and their environmental performance.

Keywords Bio-based alkanes, plant chemistry, synthetic biology, cosmetics, life cycle analysis, environmental impact.

Les alcanes d'origine fossile sont utilisés dans les produits cosmétiques depuis de nombreuses années. On les retrouve en effet dans les produits de soin de la peau, du cheveu, ou encore de maquillage sous la forme d'isododécane, d'isohexadécane ou encore de coupes pétrolières purifiées [1]. Ces alcanes pétrochimiques sont des composés multifonctionnels présentant des propriétés physiques et sensorielles intéressantes : propriétés émoullissantes, hydratantes, toucher non gras et soyeux, excellente tolérance cutanée, grande stabilité chimique [2]. Enfin, leur prix est extrêmement compétitif.

Cependant, ils ont aussi leurs défauts : ils sont d'une part issus de matières premières fossiles non renouvelables, génératrices de gaz à effet de serre, et d'autre part les alcanes branchés sont loin d'être totalement biodégradables, induisant une pollution des écosystèmes.

Enfin et surtout, leur dénomination cosmétique INCI (International Nomenclature of Cosmetic Ingredients), directement accessible sur le packaging du produit fini, évoque la chimie de synthèse (ex. C13-C15 Alkane, Isododecane, etc.). C'est pourquoi, les consommateurs d'aujourd'hui, de plus en plus avertis en temps réel grâce à des applications en ligne, repèrent ces substances et se détournent de l'acte d'achat.

Ces dix dernières années sont apparus en effet sur le marché des alcanes obtenus à partir de matières premières biosourcées. Parmi eux, on distingue deux catégories bien distinctes : les alcanes obtenus à partir des huiles végétales par des procédés chimiques conventionnels, et ceux issus de la biologie de synthèse obtenus à partir de sucre.

L'objectif de cet article est ainsi de faire le point sur ces alcanes biosourcés : d'où viennent-ils exactement ? Comment sont-ils obtenus ? Quel est leur impact environnemental ?

Les alcanes biosourcés issus des huiles végétales

Les alcanes biosourcés linéaires et non ramifiés

Les alcanes linéaires biosourcés ont des structures chimiques identiques à leurs homologues pétrochimiques. Ils ont des longueurs de chaînes carbonées comprises entre C12 et C22. Ces alcanes diffèrent par leurs performances techniques, leur procédé d'obtention et leur origine végétale.

Le dodécane/tétradécane biosourcé est obtenu à partir d'alcool gras d'huile de coco (commercialisé sous la marque Vegelight™ 1214 ; dénomination INCI : Coconut Alkanes) [3]. La première étape de son procédé d'obtention est une alcoololyse de l'huile de coco conduisant aux esters méthyliques, lesquels sont transformés en alcools gras par hydrogénolyse catalytique (figure 1, réaction 1). Une étape de distillation fractionnée permet ensuite d'isoler les alcools laurique (C12) et myristique (C14). Ces derniers sont ensuite déshydratés en alpha-oléfines en présence d'un catalyseur solide acide. Les alcènes obtenus sont finalement hydrogénés en alcanes de coco.

Relativement à l'économie d'atomes, critère clé de la chimie verte qui consiste à maximiser le nombre d'atomes de matières premières et de réactifs transformés en produit cible, elle est supérieure à 85 % (tableau I).

Le mélange undécane/tridécane (commercialisé sous le nom de Cetiol Ultimate™ ; dénomination INCI : Undecane (and) Tridecane) est obtenu à partir d'un mélange d'alcools laurique et myristique issus d'huile de palmiste certifiée RSPO (« roundtable on sustainable palm oil ») [4]. L'étape fondamentale du procédé consiste à hydrogéner une coupe d'alcools C12-C14 en alcanes [5]. La réaction d'hydrogénolyse conduit à la rupture des liaisons C-O et C-C et produit des hydrocarbures à nombre impair d'atomes de carbone, principalement

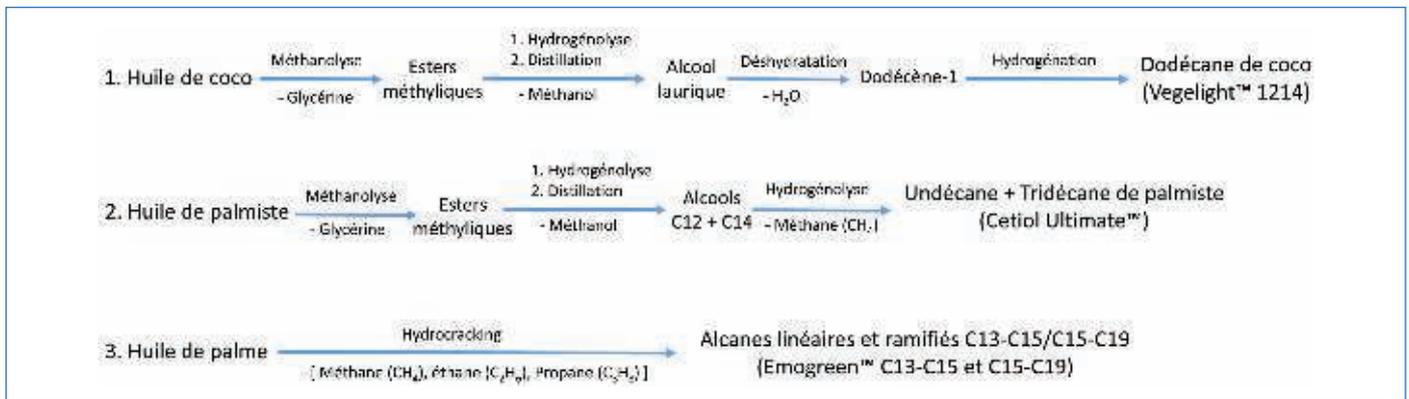


Figure 1 - Procédé de production des alcanes biosourcés linéaires et branchés.

Alcanes biosourcés	Dodécane Tétradécane	Undécane Tridécane	Alcanes C13-C15 et C15-C19 linéaires/branchés	Isododécane biotechnologique	Hémisqualane biotechnologique	Squalane d'olive	Squalane biotechnologique
Origine	Coco	Palmiste	Palme	Betterave	Canne à sucre	Olive	Canne à sucre
Dénomination INCI	Coconut Alkanes	Undécane (et) Tridécane	C15-C16 Alkanes	Isododécane	C13-C15 Alkane C15-C19 Alkane	Squalane	Squalane
Procédé	Chimie conventionnelle	Chimie conventionnelle	Chimie conventionnelle	Biologie de synthèse + chimie	Biologie de synthèse + chimie	Chimie conventionnelle	Biologie de synthèse + chimie
Technologie OGM	Non	Non	Non	Oui	Oui	Non	Oui
Économie d'atomes	85 %	72 %	65 %	25 %	28 %	100 %	26 %
Productivité agro-industrielle t/ha	0,21	0,18	2,47	3,25	1,33	0,025	0,66
Ingrédient « upcyclé »	Non	Non	Non	Non	Non	Oui	Non
Volatilité	Oui	Oui	Non	Oui	Non	Non	Non
Conformité ISO 16128	Oui	Oui	Oui	Non	Non	Oui	Non
Certifié Cosmo	Oui	Oui	Oui	Non	Non	Oui	Non

Tableau I - Comparaison des alcanes biosourcés.

l'undécane (C11). De fait, le coproduit principal de la réaction est le méthane, un gaz présentant un potentiel de réchauffement climatique vingt à vingt-cinq fois plus important que le gaz carbonique. Au final, l'économie d'atomes du procédé dans sa globalité est environ de 72 % (tableau I).

Sur le plan physico-chimique, le dodécane-tétradécane et le mélange undécane-tridécane présentent des points éclair relativement bas (< 82 °C) ; c'est pourquoi ils sont proposés comme substituts des silicones volatiles, notamment dans les produits cosmétiques de maquillage, de soin de la peau et du cheveu [3-4].

Les alcanes branchés

Des mélanges d'alcanes linéaires et branchés sont récemment apparus sur le marché (commercialisés sous le nom de marque Emogreen™ ; INCI : C13-15 Alkane & C15-C19 Alkane) [6]. Ils sont obtenus à partir d'huile de palme certifiée RSPO. Ces paraffines sont obtenues par le procédé HVO (« hydrotreated vegetable oils ») qui consiste à hydrocraquer les huiles végétales (figure 1, réaction 3). Développé en Europe par de nombreuses sociétés pétrolières, ce procédé permet la production de biodiesel de troisième génération en transformant chaque année plus de 2 500 000 tonnes de corps gras divers [7-8]. Les coupes brutes d'hydrocarbures issues du procédé sont ensuite fractionnées pour conduire à des mélanges d'hydrocarbures C13-C15 et C15-C19.

Les sous-produits du procédé sont nombreux et relativement abondants : de l'eau et des gaz légers tels que le méthane, l'éthane et le propane. Là encore un mélange de gaz présentant

un fort potentiel de réchauffement climatique. Concernant l'économie d'atomes (critère de chimie verte), cette dernière s'avère significativement inférieure aux alcanes précédents (65 %, tableau I).

On notera que les paraffines C13-C15 et C15-C19 sont encore trop lourdes pour pouvoir se substituer aux silicones volatiles. En revanche, elles semblent présenter des propriétés sensorielles proches des silicones [6].

Le squalane n'a pas d'homologue pétrochimique. Il s'agit d'un alkane en C30 multibranché (figure 2). Longtemps obtenu à partir de l'huile de foie de requin, on lui préfère aujourd'hui celui extrait d'un coproduit du raffinage de l'huile d'olive. De par ses propriétés remarquables, le squalane est un des émoullissants les plus appréciés des formulateurs de produits cosmétiques.

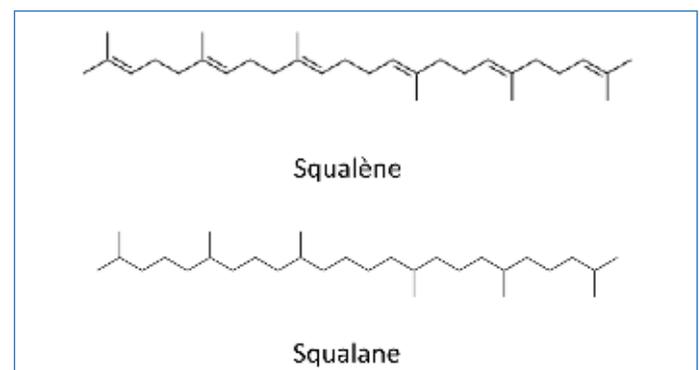


Figure 2 - Structures chimiques du squalène et du squalane.

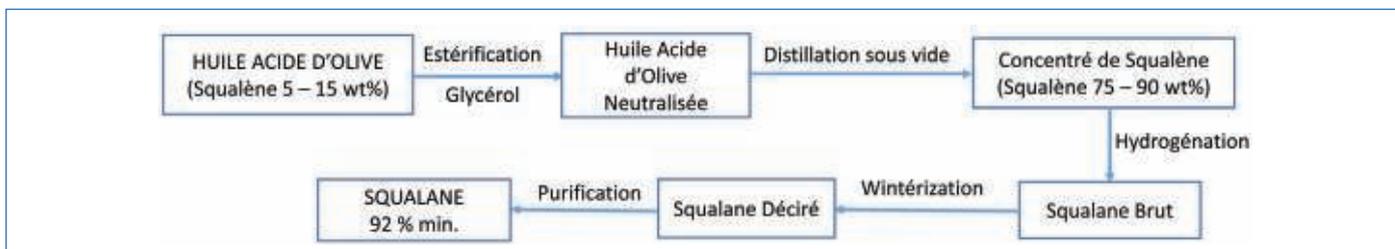


Figure 3 - Procédé de production du squalane d'olive.

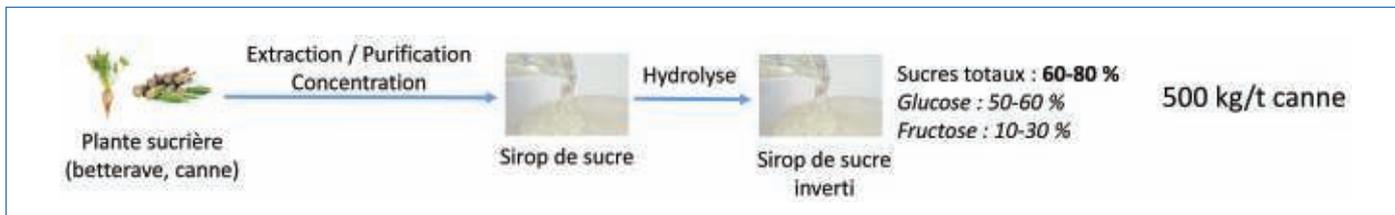


Figure 4 - Procédé de production du sirop de sucre inverti.

Le squalane est aujourd'hui principalement obtenu à partir du squalène végétal (figure 2), une substance abondante dans les insaponifiables d'huile d'olive. Le squalène est l'un des lipides fondamentaux de la peau. Il est synthétisé à partir des glandes sébacées et représente 11 à 13 % des lipides totaux du sébum [9].

De par sa structure moléculaire polyinsaturée, le squalène est très sensible à l'oxydation. C'est pourquoi on lui préfère sa forme totalement hydrogénée [8, 10-11].

Le coproduit du raffinage de l'huile d'olive riche en squalène (5-15 %) est généré au cours de l'étape de désodorisation. Cette matière première s'avère très concentrée en acide gras d'olive. C'est pourquoi la première étape d'extraction du squalène est une estérification des acides gras par le glycérol afin de transformer les acides gras en triglycérides (figure 3). Ces composés, plus lourds que le squalène, vont permettre de concentrer ce dernier par distillation sous vide.

Le concentré est ensuite hydrogéné en présence d'un catalyseur au palladium.

Par conséquent, ce procédé est principalement physique, puisque la molécule de squalène ne subit qu'une seule réaction chimique, l'hydrogénation. En outre, il est intéressant de constater que l'hydrogénation du squalène est tout à fait en phase avec les critères de la chimie verte les plus déterminants [12] : une économie d'atomes de 100 %, la non-utilisation de solvant toxique, la moindre dépense énergétique puisque l'ingrédient est obtenu à partir d'un coproduit.

Enfin, compte tenu de son origine et de son procédé d'obtention, le squalane d'olive (ou d'huile de tournesol) est certifié conforme à la norme ISO 16128 relative aux ingrédients cosmétiques naturels, et est aussi certifié COSMOS (« COSMetic Organic and natural Standard ») (tableau I).

Les alcanes biosourcés issus de la biologie de synthèse

Les alcanes issus de la biologie de synthèse ont tous pour points communs :

- d'être obtenus à partir de sucre issu des grandes cultures sucrières (canne, betterave) ;
- d'être produits par fermentation en présence d'une levure (ou d'une moisissure) ou d'une bactérie génétiquement modifiée ;

- une ou plusieurs réactions chimiques de synthèse consécutives à la fermentation et conduisant aux alcanes finaux.

Le glucose, matière première de la biologie de synthèse

Le glucose est la matière première actuellement indispensable à la biologie de synthèse car il est le nutriment indispensable au métabolisme des organismes génétiquement modifiés utilisés en fermentation. Il assure en effet le double rôle d'apporteur énergétique et de source de carbone pour produire les hydrocarbures recherchés. Les hydrates de carbone utiles à la biologie de synthèse sont donc actuellement produits à partir de plantes sucrières ou de céréales amylacées (maïs, blé, pomme de terre, etc.), généralement sous la forme de sucre inverti (figure 4).

Ce procédé est identique à celui pour obtenir les sirops alimentaires. Cependant, on peut parfois y adjoindre un procédé de purification supplémentaire pour retenir des substances poisons des micro-organismes mis en œuvre dans l'étape de fermentation.

On se doit de rappeler que la canne à sucre est cultivée de façon intensive avec des impacts non négligeables sur la préservation de l'environnement et la biodiversité. Il est aussi connu que cette culture, avec celle du soja, n'est pas sans effet au Brésil sur la déforestation et surexpose les populations aux pesticides [13-14].

L'isododécane

L'isododécane est un solvant pétrochimique utilisé dans de multiples applications industrielles. Son point éclair (45 °C) le classe parmi les composés organiques volatils (COV). Son utilisation en cosmétique dans les formulations de maquillage dites waterproof repose sur deux propriétés [15] : c'est un excellent solvant des substances hydrophobes constitutives des formulations de maquillage, et il présente une volatilité très élevée.

C'est dans l'objectif de remplacer l'isododécane pétrolier que la société Global Bioenergies a développé un procédé d'obtention d'un jumeau pétro-identique mais totalement biosourcé [16]. Ledit procédé repose sur l'utilisation d'une enzyme mutée provenant d'un OGM [17-18]. La matière première mise en œuvre au cours de la fermentation est un sirop de sucre riche en glucose. La réaction de fermentation en présence du micro-organisme conduit à l'isobutène

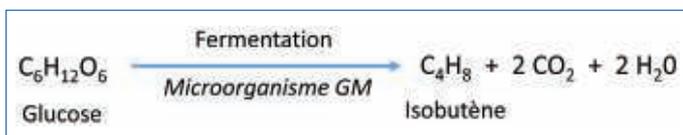


Figure 5 - Production des sirops de sucre inversi.

(figure 5), une oléfine plateforme de la pétrochimie puisqu'elle est l'intermédiaire de synthèse de nombreuses molécules d'intérêt telles que l'isododécane, l'isohexadécane et les polybutènes, ces trois substances étant très utilisées en cosmétique (figure 6).

Le rendement massique de la fermentation annoncé demeure relativement faible (25 %) par comparaison aux procédés chimiques conventionnels. L'économie d'atomes est quant à elle proche de 25 %. On peut noter que ces valeurs sont significativement inférieures à celles des alcanes d'huiles végétales (tableau I).

Enfin, il est connu que les alcanes branchés sont très récalcitrants à la biodégradation, contrairement aux alcanes linéaires C11-C21 [13].

L'hémisqualane et le squalane

L'hémisqualane est un alcane linéaire et ramifié constitué de quinze atomes de carbone. C'est un composé qui n'existe pas à l'état naturel.

Aussi, l'hémisqualane et le squalane sont issus de la biologie de synthèse et obtenus à partir du glucose de canne selon une séquence couplant la biotechnologie fermentaire et la chimie organique de synthèse (figure 7).

La première étape du procédé consiste à fermenter du glucose en présence d'une levure *Saccharomyces cerevisiae* génétiquement modifiée, dans laquelle ont été insérés des gènes codant pour différentes enzymes engagées dans des voies de biosynthèse des isoprénoïdes, en particulier le β -farnésène [19-21]. À ce stade, il est alors possible d'hydrogéner le farnésène pour produire l'hémisqualane (produit actuellement commercialisé par la société Amyris sous le nom de marque Hemisqualane™). La seconde étape du procédé de production du squalane biotechnologique est une réaction chimique de synthèse qui consiste à coupler deux molécules de farnésène. Cette synthèse est réalisée dans l'isopropanol (solvant pétrolier) en présence d'un catalyseur à base de palladium.

Enfin, dans une troisième étape, le squalène obtenu est hydrogéné en squalane, lequel après purification est de haute pureté (92 % minimum). C'est en cela que le squalane de synthèse est différent du squalane d'olive car il est dépourvu d'isomères cycliques. Il contiendrait plutôt des isomères linéaires (iso-squalanes). Par conséquent, les squalanes d'olive et biotechnologiques se différencient par leurs isomères, dont

il a été mis en évidence qu'ils induisaient des propriétés physico-chimiques et sensorielles différentes [22].

Concernant les intrants du procédé, la production d'une tonne de squalane biotechnologique nécessite un apport important de sucre et d'auxiliaires de biosynthèse : 13,6 t de glucose, 1 t de levure et 1 000 kg de milieu de culture – milieu constitué d'un cocktail chimique complexe : acétate d'éthyle, heptanol de ricin, éthylènediamine tétra-acétique (EDTA), acide 3-morpholino-1-propanesulfonique (MOPS), acide citrique, chlorhydrate de thiamine, citrate de fer, sulfate d'ammonium, sulfate de magnésium et phosphate de potassium. Le rendement du procédé de fermentation observé en laboratoire est de 35 %. Enfin, relativement à l'économie d'atomes du procédé pris dans sa globalité, c'est-à-dire du sucre de départ aux produits finis, il est de 28 % pour l'hémisqualane et de 26 % pour le squalane (tableau I). On note que cette dernière valeur est nettement inférieure à celle du squalane d'olive.

Après avoir exposé les procédés d'obtention des différents alcanes biosourcés, qu'en est-il de leur impact environnemental ? Impact que l'on peut mesurer grâce à la méthode de l'analyse de cycle de vie.

Évaluation de l'impact environnemental des alcanes biosourcés

L'approche de l'analyse du cycle de vie

L'analyse du cycle de vie (ACV) permet d'évaluer les impacts environnementaux et sur la santé humaine d'un produit ou d'un service dans une approche multicritère en tenant compte des étapes du « berceau à la tombe ». Cette approche couvre en général l'ensemble des étapes de la vie du produit, allant de l'extraction des matières premières jusqu'à l'élimination du produit. Les transports et la phase d'utilisation sont habituellement intégrés dans l'analyse.

L'élimination finale peut être précédée par des solutions de recyclage et de revalorisation de tout ou partie des matériaux impliqués. La méthodologie des ACV repose sur un corpus normatif et académique aujourd'hui bien établi [23-25].

Le cas spécifique des substances cosmétiques

La délimitation des « frontières du système » est un point méthodologique important pour la cohérence de l'étude. Ici, l'étude réalisée est dite « du berceau à la porte » et intègre toutes les étapes du cycle de vie du produit, depuis l'extraction des matières premières jusqu'à la sortie des différents sites de production.

L'absence de données précises sur les transports entre les fournisseurs et les producteurs des quatre substances étudiées ainsi que les emballages utilisés rend leur prise

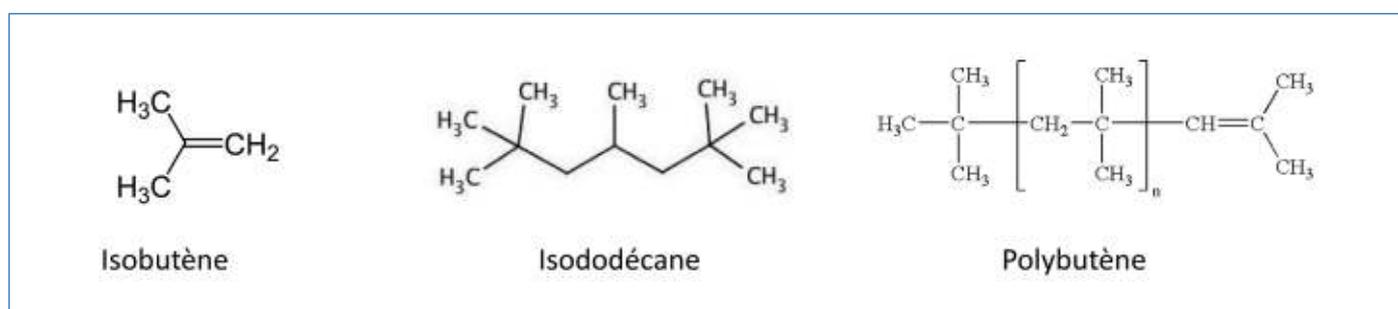


Figure 6 - Dérivés pétrochimiques obtenus à partir de l'isobutène.

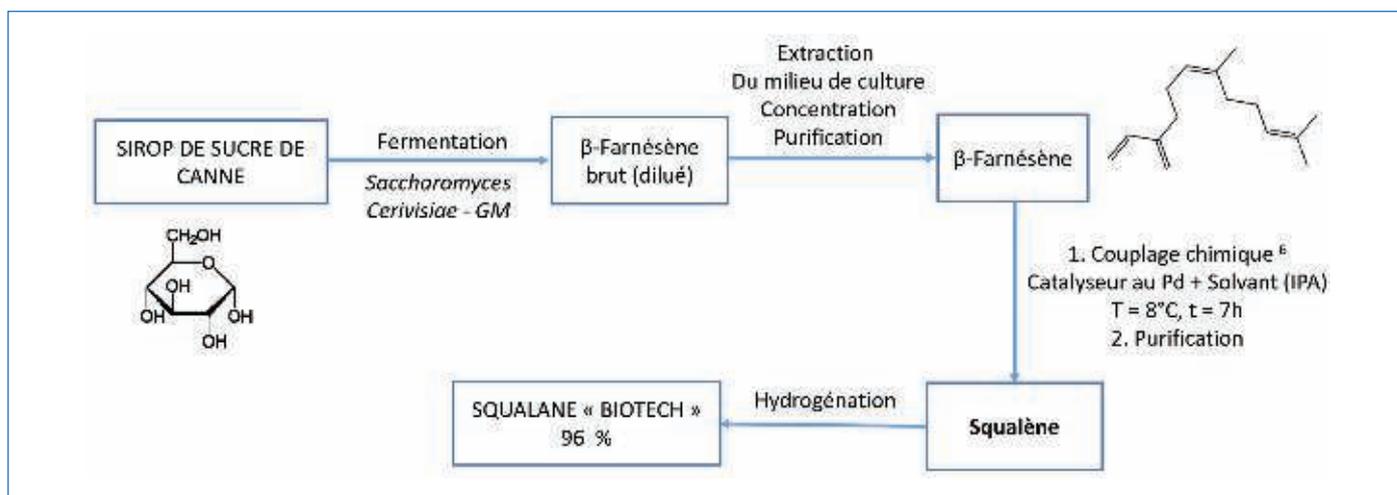


Figure 7 - Schéma de production du squalène biotechnologique.

Catégorie d'indicateur	Unité	Alcanes de coco
Changement Climatique – GWP	kg CO ₂ équ.	2,812E+00
Épuisement ressources – AD	kg Sb équ.	2,130E-02
Acidification des sols – AC	kg SO ₂ équ.	1,506E-02
Eutrophication – EU	kg P équ.	1,964E-04
Disparition de la couche d'ozone - ODP	kg CFC-11 équ.	1,909E-07
Oxydation photochimique - OP	kg NMVOC	1,515E-02
Écotoxicité aquatique - ECOTOX	CTUe	1,656E+00
Consommation d'eau - EAU	Litres	8,486E-03
Consommation d'énergie - NRJ	MJ	4,519E+01

Tableau II - Résultats de l'ACV d'un kg d'alcanes de coco.

en compte impossible dans cette analyse comparative. Par ailleurs, nous pouvons poser comme hypothèse que ces emballages sont assez similaires pour chacune des formulations.

Utilisées comme ingrédients dans la formulation de produits cosmétiques, les différentes substances étudiées pourront être absorbées par la peau dans le cas des produits cosmétiques non rincés, ou rejetées dans les eaux usées dans le cas des produits rincés. Les résidus qui rejoindront les eaux usées après un éventuel rinçage sont difficilement quantifiables et qualifiables.

Néanmoins, bien que l'on ne puisse pas parler de recyclage de ces substances en fin de vie, la valorisation matière ou énergétique des coproduits tout au long des différents procédés de fabrication des quatre ingrédients étudiés est pris en compte dans les bilans environnementaux lorsque cela est justifié.

La synthèse des résultats d'ACV des quatre substances commentées ci-après se base sur deux études réalisées respectivement en 2015 et en 2021 [26-27].

Dodécane/tétradécane d'huile de coco

Aux fins de l'ACV, le dodécane/tétradécane de coco a été modélisé en associant la molécule de dodécane, un ester gras de coco (alkylester) et le dodécanol. Les proportions retenues sont respectivement de 95 et 5 %. Pour constituer l'inventaire

du cycle de vie du dodécane, nous avons eu recours au procédé d'hydrogénation du dodécène. Le tableau II illustre les résultats en valeur absolue de l'ACV d'un kilo de dodécane de coco [28].

Une analyse plus approfondie souligne la part prépondérante du dodécane de coco dans les résultats, à savoir près de 90 % de la moyenne de l'ensemble des indicateurs. Globalement, l'origine principale des impacts réside dans la partie agricole liée à la production de l'huile de coco. Par ailleurs, les procédés de transformation afin d'obtenir du dodécane expliquent en moyenne entre 30 et 40 % des impacts.

Squalane d'olive

L'intérêt environnemental du squalane d'olive réside dans l'origine de ce produit, à savoir des sous-produits du raffinage de l'huile extraite du fruit. Ces sous-produits se répartissent de la façon suivante :

- en « grignons » : de l'ordre de 2,5 kg de peaux, de résidus pulpe et de fragments des noyaux d'olives par kg d'huile d'olive ;
- en « margines » : de l'ordre de 4,5 kg de résidus liquides par kg d'huile d'olive.

L'inventaire du cycle de vie (ICV) de ce squalane n'est pas disponible dans les bases de données accessibles dans SimaPro®, outil de calcul utilisé pour l'étude. Comme cela est possible dans la méthodologie ACV, la donnée « Fatty acids

Indicateur des types d'impact	Unité	Squalane d'olive
Changement climatique - GWP	kg CO ₂ éq.	5,00E+00
Épuisement ressources - AD	kg Sb éq.	3,53E-02
Acidification des sols - AC	kg SO ₂ éq.	2,41E-02
Eutrophication – EU	kg P éq.	1,95E-03
Disparition de la couche d'ozone - ODP	kg CFC-11 éq.	5,82E-07
Oxydation photochimique - OP	kg NMVOC	2,21E-02
Écotoxicité aquatique - ECOTOX	CTUe	1,74E+01
Consommation d'eau - EAU	Litres	1,63E-02
Consommation d'énergie - NRJ	MJ	7,96E+01

Tableau III - Résultats de l'ACV pour 1 kg de squalane d'olive.

Indicateur des types d'impact	Unité	Squalane biotechnologique
Changement climatique - GWP	kg CO ₂ éq.	1,997E+02
Épuisement ressources – AD	kg Sb éq.	1,107E+00
Acidification des sols – AC	kg SO ₂ éq.	1,438E+01
Eutrophication – EU	kg P éq.	5,870E-02
Disparition de la couche d'ozone - ODP	kg CFC-11 éq.	1,392E-05
Oxydation photochimique - OP	kg NMVOC	6,102E+00
Écotoxicité aquatique - ECOTOX	CTUe	1,550E+03
Consommation d'eau – EAU	Litres	5,932E-01
Consommation d'énergie - NRJ	MJ	2,264E+03

Tableau IV - Résultats de l'ACV pour 1 kg de squalane biotechnologique.

from vegetarian oil » d'EcolInvent® a été retenue comme proxy, puis adaptée afin de correspondre au mieux à la réalité industrielle. Il s'agit dans ce cas précis de changer le mélange d'huiles par une huile d'olive à laquelle des coproduits glycérique et insaponifiable ont été ajoutés.

L'étape de séparation du squalène de la partie insaponifiable a été estimée par l'ajout d'une étape de distillation dont les consommations énergétiques ont été extrapolées à partir de la distillation de l'éthanol [29], comme le montre le *tableau III*; comparativement aux alcanes de coco, l'impact du squalane d'olive est de l'ordre de 40 à 50 % supérieur sur la moyenne des indicateurs.

Nous avons précédemment indiqué que l'huile d'olive utilisée permettait de valoriser les coproduits du raffinage. Certes, mais cette valorisation ne permet pas de compenser le différentiel de rendement à l'hectare entre l'oléiculture et la production de l'huile de coco, avec des impacts croisés lors des itinéraires techniques agricoles.

En termes d'émission de CO₂, le squalane d'olive offre un résultat comparable à celui des alcanes d'huile de coco et est bien inférieur à celui du squalane issu de la biologie de synthèse.

Squalane issu de la biologie de synthèse

Ce squalane « biotech » (nom de marque Neossance™) résulte d'un procédé de biologie de synthèse et utilise du glucose comme matière première de base. Ici, le sirop de glucose provient de la canne à sucre. La modélisation repose principalement sur trois étapes : la fabrication par voie fermentaire

du β-farnésène (C15 ramifié) suivie de la dimérisation du farnésène en squalène, lequel est enfin hydrogéné en squalane (nom de marque Neossance™).

Les résultats en valeur absolue de l'ACV pour un kilo de squalane biotechnologique sont donnés dans le *tableau IV*. L'obtention du squalène (*figure 3*) regroupe une part très significative des résultats d'impacts de l'ACV (de l'ordre de 75 % de la moyenne des indicateurs). Le procédé par voie fermentaire, impliquant une consommation de glucose de canne à sucre et un solvant (l'heptanol), explique en grande partie ce constat.

Alcane biosourcé en C14

L'alcane biosourcé C14 (tétradécane) a été choisi pour mieux le comparer à l'hémisqualane (C15). Cet alcane C14 est considéré dans cette étude ACV comme un alcane biosourcé issu d'un procédé identique à celui qui permet d'obtenir les alcanes de coco (*figure 1*), c'est-à-dire à partir d'une huile végétale raffinée, en l'occurrence de l'huile de palmiste certifiée RSPO (huile riche en C14). L'ACV intègre, outre la phase amont agricole, les étapes de fabrication comme l'alcoololyse de l'huile, l'hydrogénolyse des esters alcools gras, la distillation, la déshydratation des alcools et l'hydrogénation finale (séquence de production d'un alcane en C14, selon la réaction de la *figure 1*).

À l'exception de l'indicateur relatif à « l'épuisement des ressources fossiles », la fourniture en huile de palme représente entre 70 et 95 % des autres indicateurs analysés dans l'ACV.

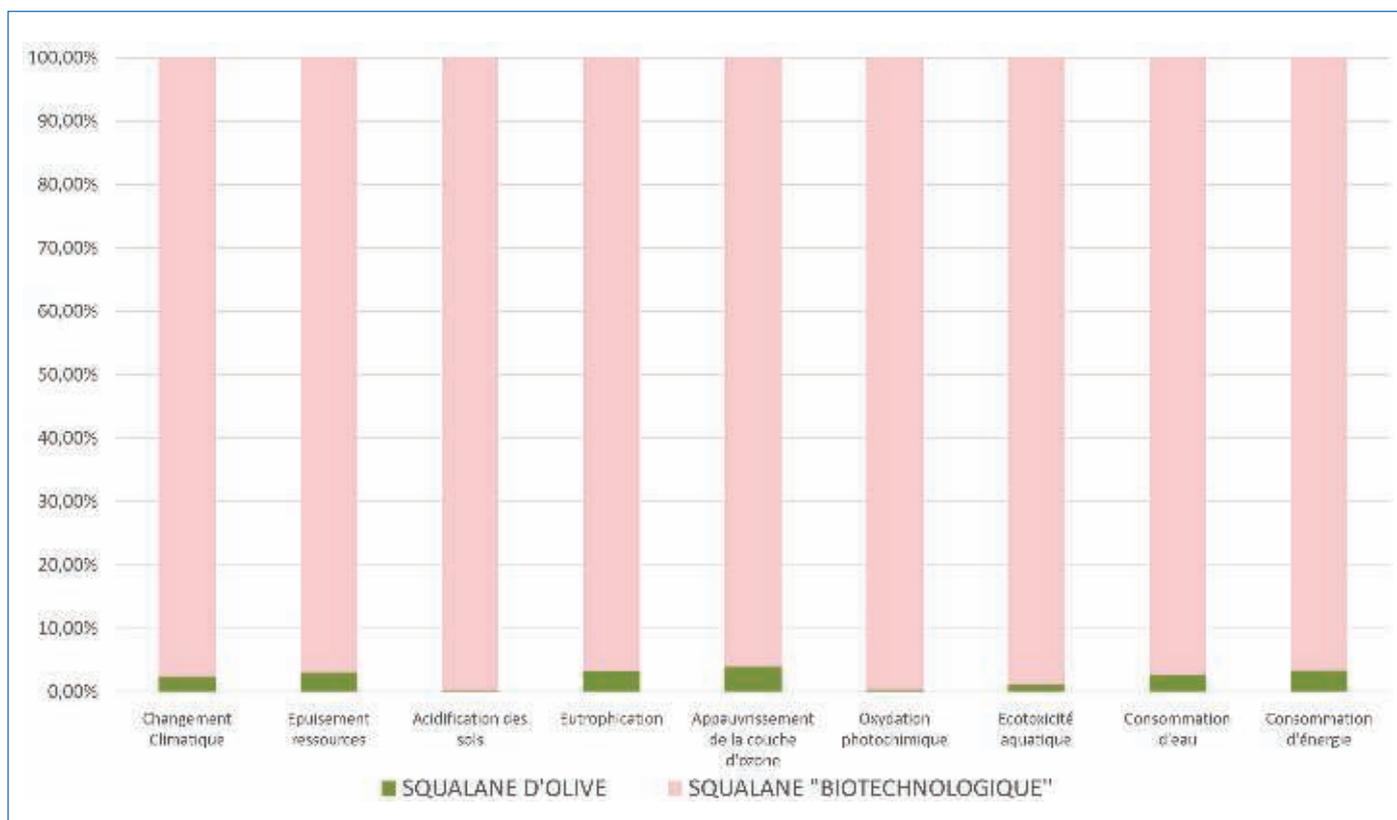


Figure 8 - Comparaison des bilans ACV des squalanes d'olive et biotechnologique.

Alcane biosourcé	Origine	Procédé	Valorisation des coproduits
Squalane d'olive	Olive	Chimie conventionnelle	Oui
Alcanes de coco	Coco	Chimie conventionnelle	Oui
Farnesane (hémisqualane)	Canne à sucre	Chimie conventionnelle + synthèse	Non
Squalane « biotech »	Canne à sucre	Chimie conventionnelle + synthèse	Non
Alcane C14	Palmiste	Chimie conventionnelle	Oui

Tableau V - Éléments d'analyse complémentaire des alcanes biosourcés.

Bilan comparatif

La *figure 8* illustre sans détour l'écart en termes d'impacts environnementaux entre les squalanes d'olive et biotechnologique.

Il convient également de ne pas occulter les points forts des deux autres ingrédients analysés ici. En effet, rappelons que l'alcane biosourcé C14 et les alcanes de coco se démarquent sur la question des gaz à effet de serre avec, respectivement, des émissions comprises entre 2 et 3 kg d'éq. CO₂ par kg.

Le *tableau V* résume quelques aspects qualitatifs inhérents au cycle de vie des alcanes biosourcés étudiés. Bien que l'interprétation de ces informations comporte une certaine part de subjectivité, nous pouvons noter que le niveau potentiel de « durabilité » varie selon les options retenues : olive > huile de palme, chimie conventionnelle > chimie de synthèse ou encore valorisation des coproduits > absence de valorisation. La quantité et la qualité des données primaires collectées par les acteurs de la cosmétique et des experts des ACV vont permettre de gagner en robustesse en vue de réaliser des analyses de plus en plus fines. N'oublions pas enfin que les consommateurs et les institutions françaises et européennes contribuent par leur implication sur les thématiques

environnementales et RSE à inciter ces acteurs à s'engager vers des démarches d'éco-conception de plus en plus ambitieuses.

Des enjeux majeurs pour l'industrie cosmétique

Nous avons pu voir que les alcanes biosourcés ne sont pas des composés naturels au sens littéral du terme mais des substances d'origine naturelle. Ils sont aussi fort différents entre eux, tant au niveau de leur structure chimique, de leurs propriétés, de leur mode d'obtention et de leur impact environnemental. À ce titre et par comparaison à la chimie conventionnelle, la biologie de synthèse des alcanes impacte significativement l'environnement, notamment par le mode intensif de culture du végétal d'origine et par les très faibles rendements en alcanes. La biologie de synthèse des alcanes est encore loin d'atteindre les performances remarquables des glycols biosynthétiques tels que le 1,3 propanediol (DuPont, Metabolic Explorer) et le 1,3 butanediol (Genomatica). Enfin pour l'industrie cosmétique, sélectionner rigoureusement ses matières premières est devenu un enjeu majeur, en essayant désormais de trouver le meilleur compromis entre le prix, la performance et l'impact environnemental.

- [1] <https://specialfluids.totalenergies.com/fr/produits-et-services/sciences-de-la-vie/gemseal-notre-gamme-dediee-la-cosmetique>
- [2] W. Johnson Jr *et al.*, Safety assessment of isoparaffins as used in cosmetics, *Int. J. Toxicol.*, **2013**, 31 (suppl. 3), p. 2695-2955.
- [3] www.artchem.eu/wp-content/uploads/2013/11/Vegelight-scheda-tecnica.pdf
- [4] https://carecreations.basf.us/files/pdf/Cetiol-Ultimate_PRES_September2017.pdf
- [5] US Patent n° US 2010/0183536 (Cognis, BASF).
- [6] S. Duprat-de-Paule, Augmented bio-based lipids for cosmetics, *OCL*, **2018**, 25(5), p. 2-12.
- [7] Neste Oil – Hydrotreated Vegetable Oil (HVO). Premium Renewable Biofuel for Diesel Engines, mars **2014**.
- [8] www.statista.com/statistics/983241/biodiesel-producer-production-capacity
- [9] K.R. Smith, D.M. Thiboutot, Thematic review series: skin lipids. Sebaceous gland lipids: friend or foe?, *J. Lipid Res.*, **2008**, 49, p. 271-281.
- [10] J.C. Le Joliff, Histoire du squalane, végétal ou pas !, 22 juillet **2020** ; www.cosmetotheque.com
- [11] S. Sabetay, Perhydrosqualene, *Revue Fr. Corps Gras*, **1956**, 3, p. 26-30.
- [12] P.T. Anastas, J.C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, **1998**.
- [13] S. Filoso, J.B. Carmo, S.F. Mardegan, S.R. Machado Lins, T.F. Gomes, L.A. Martinelli, Reassessing the environmental impacts of sugarcane ethanol production in Brazil to help meet sustainability goals, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2015**, 52, p. 1847-56.
- [14] "You don't want to breathe poison anymore", The failing response to pesticide drift in Brazil's rural communities, HRW, 20 juil. **2018**.
- [15] <https://cosmetotheque.com/2021/08/06/les-huiles-volatiles-2-volonte-ou-opportunit>
- [16] L. Mathis, Plant-based cosmetics ingredients to replace hydrocarbons & silicones, <https://www.tresor.economie.gouv.fr/Articles/4be02113-5cfa-406a-b363-a0a2acf1beac/files/6d49eaeef-2156-4a2f-9329-51e238aa1b92>
- [17] P. Marlière, P. Allard, Bioproduction fermentaire de l'isobutène, *L'Act. Chim.*, **2017**, 415, p. 44-49.
- [18] Brevet WO 2010/001078 (Global Bioenergies).
- [19] Brevets WO 2009/042070 et WO 2011/146837 (Amyris).
- [20] V.Y. Yu, M.C.Y. Chang, High-yield chemical synthesis by reprogramming central metabolism, *Nature Biotechnol.*, **2016**, 34(11), p. 1128-29.
- [21] EP 2 574 187 (Amyris).
- [22] A. Piccirilli, T. Bernoud, J. Magne., A new opportunity for squalene alternatives, *Personal Care Mag. Europe*, **2017**, p. 161-166.
- [23] General guide for life cycle assessment - Provisions and action steps, *International Reference Life Cycle Data System (ILCD) Handbook*, **2011**.
- [24] ISO 14040: « Management environnemental - Analyse du cycle de vie - Principes et cadre », **2006**.
- [25] PEF: « Product Environmental Footprint » ; https://ec.europa.eu/environment/eusss/smgp/dev_methods.htm
- [26] « Eco-Profil de deux matières premières cosmétiques issues de la chimie verte », *Enviro-Stratégies*, **2015-2016**.
- [27] « Analyse de cycle de vie comparative de productions d'alcane biosourcés », **2021** (confidentiel).
- [28] N. Jungbluth *et al.*, Life cycle inventories of bioenergy, *Ecoinvent report No. 17*, Swiss Centre for Life Cycle Inventories, Dübendorf, **2007**, p. 387.
- [29] C.A. Rocha, A.M. Pedregosa, F. Laborda, Biosurfactant-mediated biodegradation of straight and methyl-branched alkanes by *Pseudomonas Aeruginosa* ATCC 55925, *AMB Express*, **2011**, 1, art. 9, www.amb-express.com/content/1/1/9

Antoine PICCIRILLI*, consultant Chimie du végétal, VG Chem Consulting, et Didier LANQUETIN, consultant Éco-conception, Enviro-Stratégies.

* anpiccirilli@yahoo.fr

Colloque organisé à Reims par la Division Transversale de Chimie Durable de la SCF

LES PROCÉDÉS

au service de la

CHIMIE DURABLE

29 & 30 SEPT. 2022



SCF Société Chimique de France
Le réseau des chimistes

URD ABI
Association des Universités de Reims

CNRS

ICMR

UNIVERSITÉ DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE

<https://jcd2022.sciencesconf.org>

Le cardanol : de l'huile de coque de noix de cajou à la chimie verte

par **Sylvain CAILLOL**

Ingénieur ENSCM, Docteur ès Sciences
Directeur de recherche CNRS

Institut Charles Gerhardt Montpellier, UMR 5253, Montpellier, France

1. Huile de coque de noix de cajou	CHV 4 023 - 2
1.1 Extraction du CNSL.....	— 2
1.2 Raffinage du CNSL.....	— 3
1.3 Composition du CNSL	— 3
1.4 Fournisseurs de CNSL	— 3
1.5 Méthodes de purification et de séparation	— 3
2. Sites réactifs du cardanol	— 4
3. Applications du cardanol dans la chimie	— 5
3.1 Polymères	— 5
3.1.1 Oligomérisation thermique	— 5
3.1.2 Oligomérisation enzymatique.....	— 6
3.1.3 Résines cardanol-formaldéhyde	— 6
3.1.4 Résines époxy	— 8
3.1.5 Résines vinyl esters	— 8
3.1.6 Cyanate esters	— 8
3.1.7 Polybenzoxazines.....	— 9
3.1.8 Polyols pour polyuréthanes	— 9
3.1.9 Durcisseurs phénalkamines	— 11
3.1.10 Monomères pour la polymérisation en chaîne	— 11
3.1.11 Monomères difonctionnels pour la polymérisation par étapes...	— 11
3.1.12 Usages divers	— 12
3.2 Additifs.....	— 13
3.2.1 Plastifiants	— 13
3.2.2 Surfactants.....	— 14
3.2.3 Agents dopants	— 15
3.2.4 Antioxydants	— 15
3.2.5 Additifs pour caoutchouc	— 16
4. Conclusions et perspectives	— 16
5. Glossaire	— 16
Pour en savoir plus	Doc. CHV 4 023

L'utilisation des ressources renouvelables pour l'élaboration de substances chimiques et de matériaux représente un sujet actuel très important et a attiré l'attention des chercheurs du monde entier, issus des secteurs académiques et industriels. En effet, depuis le tout début des années 2000, la synthèse de monomères et de polymères à partir de ressources renouvelables est l'objet d'importants efforts de recherche en raison de la volatilité des prix des produits pétroliers, associée à l'accroissement des préoccupations environnementales. Les ressources renouvelables, appelées aussi biomasse, font référence à tout matériau présentant une origine biologique récente, y compris les matières végétales, les matières animales, les cultures agricoles et même les coproduits et les déchets fermentescibles. Les matières premières

renouvelables les plus largement utilisées pour l'élaboration de substances chimiques et de matériaux sont le bois, les protéines, la cellulose, la lignine, les tanins, les amidons, les substances oléochimiques, telles que les huiles végétales, et les ressources animales comme la chitine et le chitosan...

Une grande variété de substances chimiques ont déjà été préparées à partir de ces matériaux dérivés de la biomasse et certaines d'entre elles sont industrialisées et commercialisées. Les huiles végétales telles que les huiles de soja, de tung, de lin, de colza, de ricin conduisent notamment depuis de longues années à de nombreux produits pour une grande variété d'applications.

Parmi ces huiles, l'huile de coque de noix de cajou ou *Cashew Nut Shell Liquid* (CNSL) est un co-produit agricole abondamment disponible dans de nombreuses parties du monde dont la structure chimique est unique, car elle contient un fragment phénolique avec une chaîne latérale non saturée à 15 carbones. Le CNSL n'est pas comestible, donc son utilisation en tant que matière première pour la chimie n'exerce aucune compétition avec la chaîne d'approvisionnement alimentaire, contrairement à d'autres matières premières renouvelables telles que les huiles alimentaires. Les trois principales classes de composés phénoliques issus de ressources renouvelables sont la lignine, les tanins extraits du bois et le CNSL. Si la lignine et les tanins sont massivement disponibles dans la biomasse, leur disponibilité commerciale est limitée au regard de celle du CNSL. Ainsi, le CNSL peut potentiellement remplacer le phénol dans de nombreuses applications avec des résultats équivalents voire meilleurs. Une plus grande utilisation du CNSL comme matière première pour la chimie et l'élaboration de polymères est envisageable, compte tenu de sa production importante (> 900 kt. par an), de son faible coût et de sa structure chimique ouvrant la voie à de nombreuses réactions. Plusieurs revues ont été publiées, décrivant notamment la composition, les réactions ou les applications du CNSL. Le présent article propose de présenter les divers aspects de l'utilisation du CNSL pour la chimie en s'intéressant notamment à l'accès au CNSL, aux différentes réactions envisageables et aux produits dérivés. Cet article présente notamment le CNSL comme un précurseur pour la synthèse de divers produits tels que des monomères, des polymères et des additifs.

Le lecteur trouvera en fin d'article un glossaire des termes utilisés.

1. Huile de coque de noix de cajou

De nombreux travaux de recherche se sont focalisés sur l'élaboration de monomères, polymères, matériaux et additifs à partir de ressources renouvelables [1]. Ces travaux s'intéressent ainsi à la valorisation de la biomasse, en particulier les huiles végétales, les dérivés ligno-cellulosiques et les polysaccharides issus de divers procédés agricoles [2] [3] [4] [5] [6] [7] [8]. Cependant, la valorisation des co-produits issus de l'industrie de la noix de cajou occupe une place à part [9] [10] [11] [12]. Le liquide contenu dans la coque de noix de cajou est appelé « Huile de coque de noix de cajou » ou « *Cashew Nut Shell Liquid* » (CNSL) et est un sous-produit de l'industrie du cajou. Le CNSL se présente sous la forme d'une substance visqueuse jaune verdâtre liquide présente dans l'épaisseur de la coque de la noix de cajou (figure 1). La noix de cajou est un produit de l'arbre anacardier, *Anacardium occidentale* [25] [26] [27], originaire du Brésil et abondamment disponible dans de nombreuses régions du monde, telles que le Brésil, l'Inde, le Bangladesh, la Tanzanie, le Kenya, le Mozambique, les régions tropicales de l'Afrique, de l'Asie du Sud-Est et l'Extrême-Orient. Dans certains de ces pays, la noix de cajou est un produit agricole populaire, alors que d'autres importent des noix de cajou pour leur transformation. Le CNSL appartient à la famille des phénols

hydrocarbonés à longue chaîne, qui sont des lipides phénoliques présents dans les plantes de ces familles, telles que les *Anacardiaceae* [10]. La plante peut atteindre 12 m de hauteur. Les noix de cajou sont les cultures marchandes produites par l'arbre, mais il produit également des pommes de cajou (comestibles), une gomme semblable à la gomme arabique et le bois est utilisé pour la construction de bateaux ou l'élaboration de charbon de bois. La pomme de cajou est utilisée dans les boissons, les confitures et gelées. Le jus de pomme de cajou possède des propriétés antitumorales et antimicrobiennes [28]. La noix de cajou est gris verdâtre et attachée à la pomme de cajou, qui, à maturité, devient jaune vif ou rouge. Le péricarpe de la noix est constitué d'un épicarpe coriace, d'un mésocarpe spongieux et d'un endocarpe. Le noyau est à l'intérieur de la coque et recouvert d'une peau brune appelée testa. La noix est en forme de rein et sa taille varie de 2,5 à 4 cm. Le CNSL constitue 18 à 27 % du poids total des noix brutes [28].

1.1 Extraction du CNSL

Traditionnellement, un certain nombre de méthodes ont été utilisées pour extraire le CNSL des noix de cajou, deux procédés sont principalement : le **procédé à l'huile chaude** et le **procédé de torréfaction** dans lequel le CNSL suinte de la coque [29] [30]. L'extraction de l'huile utilise des solvants tels que le benzène, le

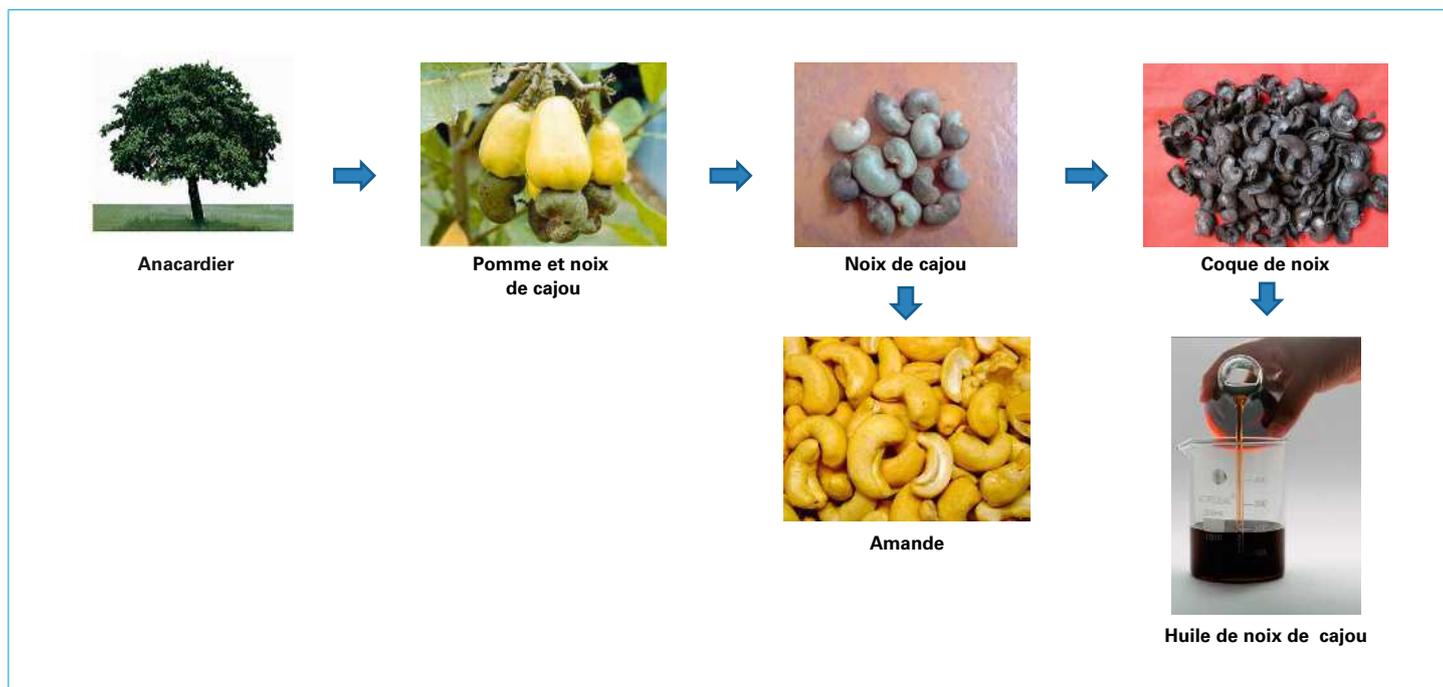


Figure 1 – De l'anacardier à l'huile de coque de noix de cajou

toluène, des hydrocarbures pétroliers ou des alcools [31]. D'autres techniques sont aussi envisagées comme l'utilisation d'un mélange de CO₂ supercritique et d'alcool isopropylique [32].

1.2 Raffinage du CNSL

La présence de sulfures, de matières azotées et de minéraux contenus dans le CNSL brut affecte directement la qualité de l'huile. Le CNSL est donc souvent soumis à un traitement préliminaire avec des composés tels que des sulfates d'hydrocarbures et de l'acide sulfurique avant son utilisation industrielle. Des solutions aqueuses d'acides comme l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide acétique, l'acide chloroacétique ou l'acide phosphorique, ou des sulfates d'acide, tels que l'hydrogénosulfate de sodium, sont utilisées à cet effet. Cela produit deux effets principaux : la **précipitation des sels minéraux** d'ammonium, de calcium et de potassium, ainsi que la **réduction de la teneur en vésicant cutané** présent dans le CNSL comme l'urushiol. Le traitement chimique s'accompagne du dégagement d'hydrogène sulfuré. On a constaté que la réduction de la teneur en sulfure correspond grossièrement à l'élimination de l'agent responsable de l'irritation de la peau. Un traitement avec des amines ou des hydroxydes de métaux du groupe IA ou II a été identifié pour réduire la teneur en cardol. Le CNSL raffiné peut être facilement distillé sous pression réduite ou hydrogéné, les deux procédés conduisant à des produits avec une bonne stabilité de la couleur. On a constaté, que le traitement à la vapeur de CNSL avec H₂SO₄, suivi d'une distillation, désodorisait l'huile dans une large mesure [10]. Au cours des procédés d'extraction ou de raffinage, l'acide anacardique présent dans le CNSL est décarboxylé en cardanol [33].

1.3 Composition du CNSL

Les premiers travaux concernant la composition de l'huile de coque de noix de cajou ont été publiés par Stadeler [34]. Depuis lors, de nombreux chercheurs ont étudié les composants du CNSL [16] [35]. À l'état naturel, le CNSL contient quatre composants princi-

paux : l'acide anacardique, le cardanol, le cardol et le 2-méthyl cardol. Ce sont tous des mono-phénols ou des diphenols possédant une chaîne aliphatique en position méta. La figure 2 représente les structures chimiques de ces composés. Le CNSL de qualité commerciale ne contient pratiquement pas d'acide anacardique en raison de la réaction de décarboxylation intervenant au cours du processus de torréfaction, qui convertit l'acide anacardique en cardanol [36]. Les composants du CNSL sont eux-mêmes des mélanges de quatre constituants différant par le nombre d'insaturations de la chaîne latérale. En effet, cette chaîne peut être saturée (5 à 8 %), ou sous forme de monoène (48 à 49 %), diène (16 à 17 %) ou triène (29 à 30 %) [37]. La composition des CNSL naturels et techniques a été étudiée par plusieurs chercheurs [38] [39] [40] [41] [42] [43]. En utilisant principalement des techniques chromatographiques, Tyman et al. [36] [44] [45] ont rapporté la présence d'oligomères et de polymères dans des CNSL naturels et techniques. La composition du CNSL [14] naturel et technique est donnée dans le tableau 1.

1.4 Fournisseurs de CNSL

La société Cardolite Corporation (Bristol, PA, États-Unis) est le leader mondial du développement, de la fabrication et de la commercialisation de produits issus du CNSL. Palmer International est l'un des principaux fournisseurs de CNSL en Amérique du Nord. En Inde, plusieurs entreprises sont impliquées dans la production du CNSL et de produits dérivés telles que Satya Cashew Chemicals Ltd., Adarsh Industrial Chemicals, Akshar Cashew Industries. Depuis le début des années 2010, de nouveaux acteurs apparaissent tels que Senesel en Pologne ou Orpia en France.

1.5 Méthodes de purification et de séparation

Différentes méthodes de distillation ont été utilisées en vue de l'obtention du **cardanol**, mais ces méthodes de distillation ne conviennent pas si le **cardol** doit en plus être récupéré, car ce

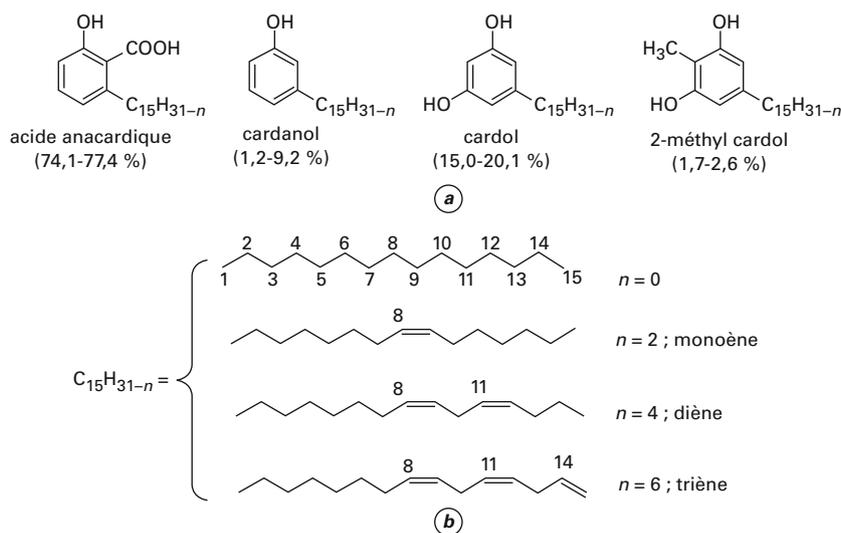


Figure 2 – Composition du CNSL

Tableau 1 – Composition phénolique du CNSL

Composant (en %)	CNSL Naturel	CNSL grade technique
Cardanol	1,2	62,9
Cardol	11,3	11,3
2-méthyl cardol	2,1	2,1
Acide anacardique	64,9	-
Polymères	20,3	23,8

dernier a un point d'ébullition élevé et n'est pas stable au chauffage. Ainsi, pour le cardol également qui présente des applications prometteuses comme marqueur biologique, les méthodes de chromatographie sont préférées [46]. La distillation permet de récupérer le cardanol directement à partir du CNSL à une température comprise entre 210 et 280 °C, sous une pression de 2 à 8 mm Hg [47]. Le produit obtenu est jaune pâle et noircit pendant le stockage [48]. Après une seconde distillation, il est possible d'obtenir 90 % d'un mélange de cardanol mono- et di-ène. Enfin, après une série de distillations/ séparations chromatographiques, le mono-cardanol peut être isolé [23]. La séparation du cardanol et des produits secondaires a été étudiée par diverses techniques de chromatographie (papier, couche, colonne, etc.) [49]. Pour séparer les molécules de cardanol en fonction de leur degré d'insaturation, il est nécessaire d'utiliser des méthodes d'argentation [46], [50]. La chromatographie sur papier utilise du papier comme phase stationnaire et du chloroforme comme éluant ; le produit obtenu en bas est le cardol puisqu'il est le composant le plus polaire ; le cardanol, quant à lui, migre le long du papier avec l'éluant, le cardanol tri-insaturé migre plus rapidement que le mono-insaturé.

La séparation du cardanol pur et du cardol à partir de cardanol technique par chromatographie en couche mince est effectuée en utilisant un mélange de benzène et d'acétate d'éthyle comme

éluant [49]. L'éther de pétrole (C60 – C80), un mélange de pétrole et d'éther diéthylique, du méthanol [46], un mélange d'hexane et chloroforme [51] ou un mélange de toluène et de chloroforme pourraient également être utilisés comme éluants [49] [50] [51]. La chromatographie sur colonne est généralement effectuée sur de la silice avec un éluant similaire à celui de la chromatographie en couche mince [46]. Cependant, elle a également été réalisée avec du chitosane comme phase stationnaire et de l'hexane comme éluant. La pureté du cardanol obtenu selon les techniques de chromatographie atteint 98 % [52]. Des méthodes d'extraction au solvant sont également utilisées pour obtenir du cardanol avec une pureté de 93 % [52]. Dans ce cas, le CNSL est dissous dans le méthanol ou l'ammoniac ; le cardanol est extrait avec de l'hexane et le cardol peut être extrait en utilisant un mélange d'acétate d'éthyle et d'hexane.

2. Sites réactifs du cardanol

Le cardanol est très difficile à obtenir selon des voies conventionnelles de synthèse chimique dans la mesure où la chaîne latérale aliphatique se trouve dans la position méta par rapport au groupe phénol, qui oriente en général toutes les substitutions en positions ortho et/ou para. Le cardanol se prête à de nombreuses fonctionnalisations pour conduire à des propriétés spécifiques d'intérêt pour des polymères de haute valeur ajoutée. Les modifications structurales peuvent être réalisées au niveau du groupe hydroxyle, sur le cycle aromatique et sur la chaîne latérale (figure 3).

Au cours des processus d'extraction ou de raffinage, l'acide anacardique se décarboxyle en cardanol par simple chauffage (figure 4d) [32]. L'hydrogénation (figure 4e) est généralement réalisée en utilisant de l'hydrogène et des catalyseurs tels que le cuivre, le nickel, le palladium ou le platine [33]. Le cardanol hydrogéné peut être séparé par distillation, comme pour le CNSL brut (figure 4). Perdriau et al. [53] ont effectué une conversion intéressante des polyènes du CNSL en monènes par hydrogénation par transfert catalysée par RuCl_3 . Les dérivés du CNSL peuvent être également être sulfonés pour donner des acides alkylarylsulfoniques ou leurs sels métalliques (figure 4c) [14] [54]. La

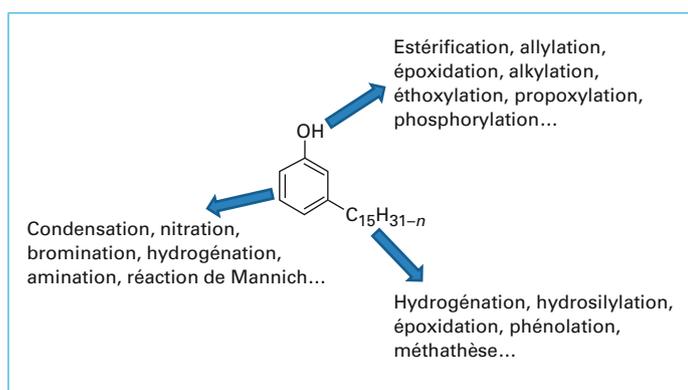


Figure 3 – Sites réactifs du cardanol

nitration directe du cardanol hydrogéné conduit à des dérivés nitrés, qui sont des produits très utiles (figure 4d) [55]. L'halogénéation du CNSL peut être accomplie très facilement. Par exemple, on peut faire passer du chlore gazeux à travers une solution de CNSL dans du kérosène pour obtenir 15 % (masse) de chloration [56]. La réaction du cardanol avec des chlorures d'acide en présence d'une base peut conduire aux esters de cardanyl correspondants (figure 4e) [57]. L'époxidation du cardanol (figure 4f) peut être réalisée en utilisant l'épichlorohydrine en présence de soude caustique comme catalyseur [58] [59]. Enfin, une éthérification a également été rapportée avec divers halogénures d'alkyle (figure 4g) [14] [53]. Diverses techniques peuvent également être utilisées pour polymériser le CNSL et obtenir diverses résines. La présence de la chaîne aliphatique latérale donne à ces résines un caractère hydrophobe prononcé, qui est une propriété précieuse pour de nombreuses applications comme la résistance aux solvants polaires.

3. Applications du cardanol dans la chimie

Le cardanol possède **des propriétés intrinsèques antioxydantes et antimicrobiennes**. Il est ainsi utilisé pour ces propriétés, mais également comme additif dans de nombreuses formulations (tensioactifs...). Les polymères dérivés de CNSL ont certaines propriétés exceptionnelles, qui les rendent uniques pour de nombreuses applications [11] [19] [60]. Les polymères dérivés présentent une flexibilité due à la « plastification interne » résultant de la présence d'une longue chaîne latérale, qui confère également un caractère hydrophobe aux matériaux. Le cardanol est de plus compatible en mélange avec une grande variété de polymères tels que les alkydes, les mélamines, les polyesters permettant d'obtenir des formulations homogènes [14].

3.1 Polymères

3.1.1 Oligomérisation thermique

Le cardanol peut être polymérisé soit par condensation avec des aldéhydes ou par polymérisation en chaîne en utilisant directement les insaturations de la chaîne [61]. Le chauffage direct, à partir de 200 °C, est la méthode de polymérisation directe la plus simple du CNSL. Des agents cationiques, anioniques ou des oxydants peuvent être ajoutés pour accélérer le processus [14]. Lorsque la polymérisation est amorcée directement par la chaleur, les sels présents dans le CNSL peuvent aussi la catalyser. Les bases peuvent également être utilisées comme catalyseurs pour la polymérisation de CNSL. Dans ce cas, la première étape est généralement la réaction de l'hydroxyle phénolique avec la base, et le composé ainsi obtenu joue le rôle de catalyseur pour la polymérisation. Manjula et al. [62] ont ainsi étudié la cinétique et le méca-

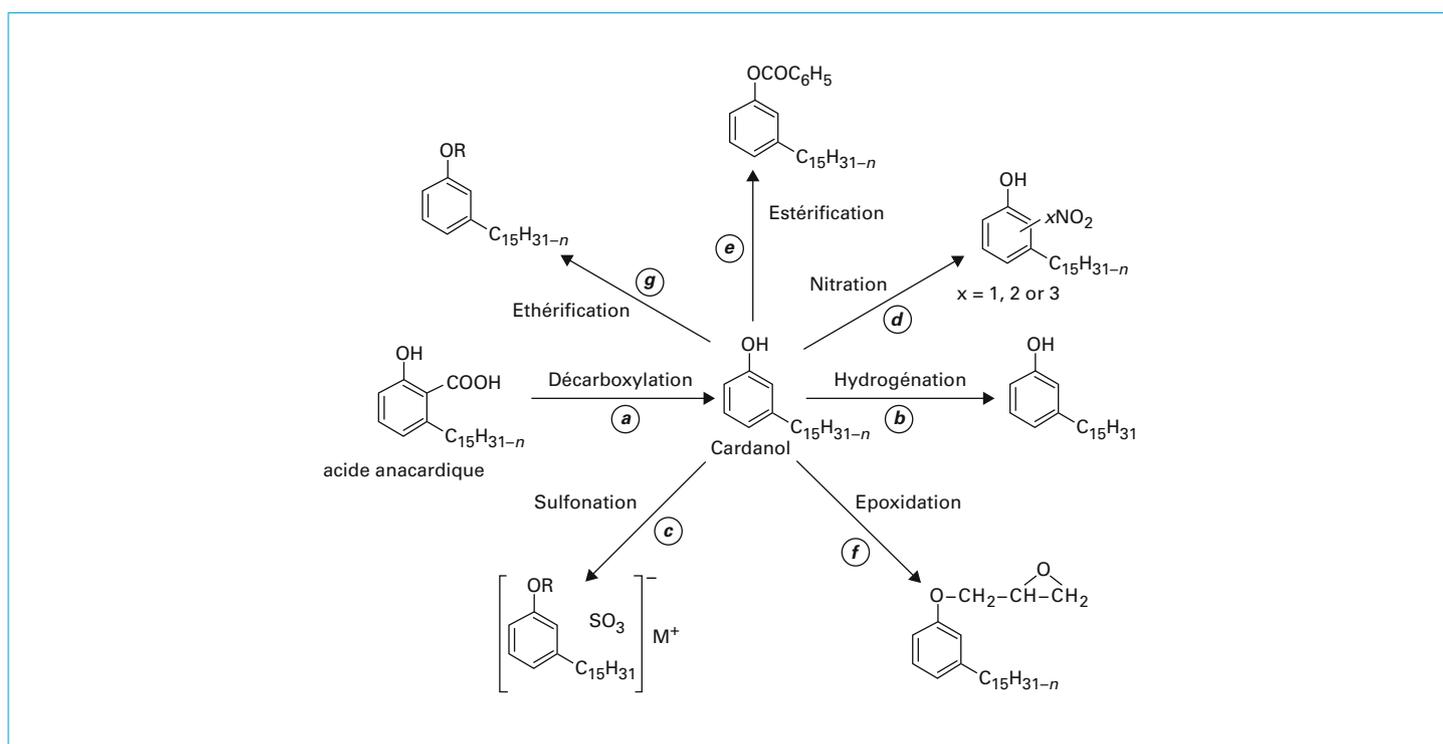


Figure 4 – Réactions sur le cardanol

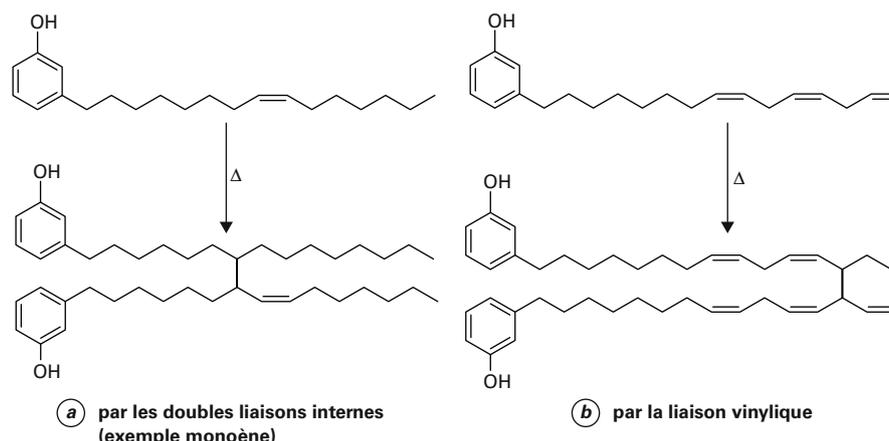


Figure 5 – Réactions de dimérisation du cardanol

nisme d'oligomérisation du cardanol avec des catalyseurs acides. Rodrigues et al. [63] ont étudié la cinétique d'oligomérisation thermique du cardanol sans aucun catalyseur à 140 °C. La réaction se produit par polymérisation des insaturations de la chaîne latérale, quelles que soient leurs positions dans la chaîne aliphatique. Des études rhéologiques ont montré que le dimère était le principal oligomère formé. Les deux réactions de dimérisation possibles sont présentées dans la figure 5.

Il existe de nombreuses combinaisons de réactions menant à des structures dimères, trimères ou tétramères. Ainsi, une réaction (figure 5a) conduit à l'observation d'une diminution du nombre de doubles liaisons et d'une augmentation de motifs $(CH_2)_n$, une autre (figure 5b) conduit en revanche à l'augmentation du nombre de groupes CH_3 due aux pertes de liaisons vinyliques terminales. Dans tous les cas, l'augmentation de la viscosité du cardanol avec le temps de chauffage peut être attribuée à l'augmentation du poids moléculaire par oligomérisation. Avec 40 h de chauffage, le poids moléculaire moyen n'augmente que de 46 %. On peut observer de grandes différences dans les courbes thermogravimétriques de stabilité thermique du cardanol, qui sont aussi reliées à l'oligomérisation du cardanol avec le temps de chauffage.

3.1.2 Oligomérisation enzymatique

Le cardanol a déjà été utilisé pour élaborer de nombreux polymères ou résines pour des liants industriels, des matériaux pour des applications variées. De nouvelles applications pourraient être également envisagées, si le cardanol pouvait être polymérisé directement en utilisant des technologies enzymatiques, dans des conditions douces, sans utilisation de réactifs toxiques (tels que formaldéhyde). La polymérisation enzymatique du cardanol dépend de manière significative de la nature de l'enzyme utilisée, ainsi que des éventuels solvants organiques. Ainsi, la polymérisation enzymatique du cardanol et du cardanol hydrogéné a été réalisée dans une microémulsion eau/dioxane à l'aide de peroxydase de raifort (*HorseRadish Peroxidase*, HRP) par Alva et al. [64] [65] [66]. Les chaînes aliphatiques du cardanol et du cardanol hydrogéné ont conduit à une organisation des monomères à l'interface des gouttelettes eau/dioxane de la microémulsion, créant un environnement micellaire. Kim et al. [67] ont étudié la polymérisation du cardanol en utilisant la peroxydase de soja (*Soya Bean Peroxidase*, SBP) et le polycardanol réticulé a montré une excellente activité anti-encrassement par rapport à d'autres

polymères tels que le polypropylène. Certains auteurs décrivent également la polymérisation oxydative du cardanol à l'aide de peroxydase de champignons provenant de *Coprinus cinereus* (CiP) [68]. La structure et le poids moléculaire du polycardanol synthétisé par CiP sont comparables à celles produites par SBP. D'autres auteurs ont étudié plus avant la synthèse enzymatique et la réticulation de polycardanols portant un groupe époxyde dans la chaîne latérale [59]. Des polycardanols époxydés ont ainsi été synthétisés en utilisant une combinaison de peroxydase et de lipase *via* deux voies (figure 6).

La voie *n* implique la polymérisation du cardanol en utilisant de la peroxydase, suivie par l'époxydation des groupes insaturés de la chaîne latérale avec la lipase. Dans la route *m*, le cardanol subit une époxydation par la lipase avant d'être polymérisé à l'aide de la peroxydase. Par rapport à la polymérisation du cardanol, la polymérisation du cardanol époxydé (voie *m*) est plus rapide et conduit à des rendements supérieurs (96 %) [69]. Les radicaux phénoxy produits par CiP dans le cas du cardanol époxydé se combinent entre eux, ce qui conduit à un polymère sans perte de groupes insaturés et peut expliquer le rendement plus élevé du polymère obtenu dans ce cas. Les doubles liaisons insaturées sont connues pour être sensibles à l'oxydation et à la formation de liaisons covalentes, ce qui peut conduire à la réticulation du polycardanol portant des doubles liaisons insaturées. Le polycardanol réticulable a été synthétisé par polymérisation oxydante de CNSL catalysée au Fe(salen) [70] [71]. La polymérisation de CNSL dans le 1,4-dioxane ou sans solvant a conduit à des polymères solubles d'un poids moléculaire de plusieurs milliers de $g \cdot mol^{-1}$ avec de bons rendements. La réticulation du polycardanol se fait par oxydation catalysée par le naphthénate de cobalt dans l'air ou avec un filtre thermique (150 °C pendant 2 h) pour donner un film transparent jaunâtre, qui présentait de bonnes propriétés élastiques comparable aux revêtements à base de cardanol-formaldéhyde.

3.1.3 Résines cardanol-formaldéhyde

Le groupe phénol du cardanol lui permet de réagir avec le formaldéhyde dans diverses conditions pour former des résines de type réséole ou novolaque [72] [73] [74] [75] [76] [77] [78]. Par rapport aux résines phénoliques (phénol-formaldéhyde) conventionnelles, les résines cardanol-formaldéhyde ont une plus grande souplesse (en raison de l'absence de « rétrofixation interne » dû à la chaîne latérale C15), conduisant à une meilleure processabilité. La chaîne latérale confère par ailleurs un caractère plus hydrophobe

Classification Périodique

légende

masse atomique en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (1)

numéro atomique

nom

symbole (2)

notes : (1) basé sur le ^{12}C

(2) état physique du corps pur simple à 25°C et 1,013 bar :

Fe = solide ; O = gaz ; Br = liquide ; Te = préparé par synthèse

période	Classification Périodique																																														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																													
I	1 1,0 H Hydrogène																	2 4,0 He Hélium																													
II	3 6,9 Li Lithium	4 9,0 Be Béryllium											5 10,8 B Bore	6 12,0 C Carbone	7 14,0 N Azote	8 16,0 O Oxygène	9 19,0 F Fluor	10 20,2 Ne Néon																													
III	11 23,0 Na Sodium	12 24,3 Mg Magnésium											13 27,0 Al Aluminium	14 28,1 Si Silicium	15 31,0 P Phosphore	16 32,1 S Soufre	17 35,5 Cl Chlore	18 39,9 Ar Argon																													
IV	19 39,1 K Potassium	20 40,1 Ca Calcium	21 45,0 Sc Scandium	22 47,9 Ti Titane	23 50,9 V Vanadium	24 52,0 Cr Chrome	25 54,9 Mn Manganèse	26 55,8 Fe Fer	27 58,9 Co Cobalt	28 58,7 Ni Nickel	29 63,5 Cu Cuivre	30 65,4 Zn Zinc	31 69,7 Ga Gallium	32 72,6 Ge Germanium	33 74,9 As Arsenic	34 79,0 Se Sélénium	35 79,9 Br Brome	36 83,8 Kr Krypton																													
V	37 85,5 Rb Rubidium	38 87,6 Sr Strontium	39 88,9 Y Yttrium	40 91,2 Zr Zirconium	41 92,9 Nb Niobium	42 95,9 Mo Molybdène	43 99 Tc Technétium	44 101,1 Ru Ruthénium	45 102,9 Rh Rhodium	46 106,4 Pd Palladium	47 107,9 Ag Argent	48 112,4 Cd Cadmium	49 114,8 In Indium	50 118,7 Sn Étain	51 121,8 Sb Antimoine	52 127,6 Te Tellure	53 126,9 I Iode	54 131,3 Xe Xénon																													
VI	55 132,9 Cs Césium	56 137,3 Ba Baryum	57 138,9 La Lanthane	72 178,5 Hf Hafnium	73 180,9 Ta Tantale	74 183,9 W Tungstène	75 186,2 Re Rhénium	76 190,2 Os Osmium	77 192,2 Ir Iridium	78 195,1 Pt Platine	79 197,0 Au Or	80 200,6 Hg Mercure	81 204,4 Tl Thallium	82 207,2 Pb Plomb	83 209,0 Bi Bismuth	84 210 Po Polonium	85 210 At Astate	86 222 Rn Radon																													
VII	87 223 Fr Francium	88 226 Ra Radium	89 227 Ac Actinium	<table border="1"> <tr> <td>58 140,1 Ce Cérium</td> <td>59 140,9 Pr Praséodyme</td> <td>60 144,2 Nd Néodyme</td> <td>61 145 Pm Prométhium</td> <td>62 150,4 Sm Samarium</td> <td>63 152,0 Eu Europium</td> <td>64 157,3 Gd Gadolinium</td> <td>65 158,9 Tb Terbium</td> <td>66 162,5 Dy Dysprosium</td> <td>67 164,9 Ho Holmium</td> <td>68 167,3 Er Erbium</td> <td>69 168,9 Tm Thulium</td> <td>70 173,0 Yb Ytterbium</td> <td>71 175,0 Lu Lutétium</td> </tr> <tr> <td>90 232,0 Th Thorium</td> <td>91 231,0 Pa Protactinium</td> <td>92 238,0 U Uranium</td> <td>93 237,0 Np Neptunium</td> <td>94 242 Pu Plutonium</td> <td>95 243 Am Américium</td> <td>96 247 Cm Curium</td> <td>97 247 Bk Berkélium</td> <td>98 251 Cf Californium</td> <td>99 254 Es Einsteinium</td> <td>100 253 Fm Fermium</td> <td>101 256 Md Mendélévium</td> <td>102 254 No Nobélium</td> <td>103 257 Lr Lawrencium</td> </tr> </table>																58 140,1 Ce Cérium	59 140,9 Pr Praséodyme	60 144,2 Nd Néodyme	61 145 Pm Prométhium	62 150,4 Sm Samarium	63 152,0 Eu Europium	64 157,3 Gd Gadolinium	65 158,9 Tb Terbium	66 162,5 Dy Dysprosium	67 164,9 Ho Holmium	68 167,3 Er Erbium	69 168,9 Tm Thulium	70 173,0 Yb Ytterbium	71 175,0 Lu Lutétium	90 232,0 Th Thorium	91 231,0 Pa Protactinium	92 238,0 U Uranium	93 237,0 Np Neptunium	94 242 Pu Plutonium	95 243 Am Américium	96 247 Cm Curium	97 247 Bk Berkélium	98 251 Cf Californium	99 254 Es Einsteinium	100 253 Fm Fermium	101 256 Md Mendélévium	102 254 No Nobélium	103 257 Lr Lawrencium
58 140,1 Ce Cérium	59 140,9 Pr Praséodyme	60 144,2 Nd Néodyme	61 145 Pm Prométhium	62 150,4 Sm Samarium	63 152,0 Eu Europium	64 157,3 Gd Gadolinium	65 158,9 Tb Terbium	66 162,5 Dy Dysprosium	67 164,9 Ho Holmium	68 167,3 Er Erbium	69 168,9 Tm Thulium	70 173,0 Yb Ytterbium	71 175,0 Lu Lutétium																																		
90 232,0 Th Thorium	91 231,0 Pa Protactinium	92 238,0 U Uranium	93 237,0 Np Neptunium	94 242 Pu Plutonium	95 243 Am Américium	96 247 Cm Curium	97 247 Bk Berkélium	98 251 Cf Californium	99 254 Es Einsteinium	100 253 Fm Fermium	101 256 Md Mendélévium	102 254 No Nobélium	103 257 Lr Lawrencium																																		

(H Bépa, chimie PCSI)