

## Un nouveau polymère biosourcé équivalent au PET !

**Résumé** Le développement de plastiques durables à partir de gisements de matières renouvelables non alimentaires est l'une des priorités du domaine des polymères. Une stratégie consistant en l'utilisation d'aldéhydes tels que l'acide glyoxylique permet à partir de lignocelluloses de stabiliser le xylose issu de l'hémicellulose d'une part et la lignine d'autre part, et de produire directement des monomères pour la production de bioplastiques.

**Mots-clés** Lignocelluloses, acide glyoxylique, monomères (DGAX, DGMX), polymères (PAX).

**Abstract** A new biosourced polymer, an alternative to PET!

The development of sustainable plastics from abundant renewable and non edible feedstocks is emerging. A strategy that uses aldehydes such as glyoxylic acid stabilizes intermediates during the fractionation of a lignocellulosic biomass, ie the hemicellulose-derived xylose and lignin, and can also produce functional monomers for biodegradable bioplastics production.

**Keywords** Lignocelluloses, glyoxylic acid, monomers (DGAX, DGMX), polymers (PAX).

Lorenz P. Manker du Laboratory of Sustainable and Catalytic Processing (LPDC, dirigé par Jeremy S. Luterbacher) de l'École polytechnique fédérale de Lausanne (EPFL) vient de proposer une voie de synthèse d'un polyester via une fonctionnalisation directe de sucres issus de lignocelluloses non alimentaires, conduisant à un biomatériau dont les performances seraient équivalentes à celles du PET ! [1].

À ce jour, la production mondiale de plastiques est de l'ordre de 400 millions de tonnes (Mt), dont environ 70 Mt en Europe, principalement concernée par les domaines de l'emballage (40 %), de la construction (20 %), de l'automobile (10 %), des équipements électriques et électroniques (6 %) ... Les principaux polymères concernés sont les polyoléfinés (PE et PP)/50 %, le PVC, les polyuréthanes, le PET... [2].

Ces plastiques sont essentiellement issus de carbone fossile puisque selon les professionnels du secteur, 10 % environ seraient issus de carbone renouvelable, parmi lesquels amidon, PLA, PE, polyesters (PET) sont majoritaires [2-3].

Afin d'améliorer l'image de marque négative des plastiques, des propriétés telles que le recyclage et la biodégradabilité doivent impérativement être maintenant proposées, à l'exemple du procédé d'élaboration et de recyclage du PET de Carbios [4].

Néanmoins et en général, comme le soulignent ces chercheurs de l'EPFL, la combinaison des coûts d'une production intensive de ressources renouvelables dédiées et l'absence de performances originales de matériaux plastiques qui en résultent montrent qu'il est encore difficile de trouver des alternatives aux composés issus du carbone fossile !

Cependant, une alternative semblait résulter de la fonctionnalisation appropriée de sucres en nouvelles molécules présentant des propriétés originales de transition vitreuse (Tg), de perméabilité gazeuse. La synthèse de l'acide 2,5 furandicarboxylique (FDCA) à partir de sucre purifié (alimentaire) illustre cette stratégie, mais la réaction directe à partir de la biomasse cellulosique est bien plus complexe puisqu'elle nécessite la dépolymérisation en glucose, l'isomérisation en fructose, la déshydratation en hydroxyméthylfurfural (ou éthers) et une oxydation catalysée (métal). Bien que tout à fait réalisable, la complexité du procédé limite en effet les rendements (à partir de la cellulose) et accroît les coûts de fractionnement,

principal verrou pour la production de poly(éthylène furane dicarboxylate) (PEF).

L'hypothèse de travail des auteurs a donc consisté en la recherche d'une production peu coûteuse de bioplastiques via un procédé plus simple mais aussi productif à partir d'une biomasse abondante non alimentaire, les lignocelluloses étant toujours la priorité.

Récemment, l'équipe du professeur Luterbacher avait proposé une stratégie scientifique conduisant à l'utilisation d'aldéhydes, par exemple le formaldéhyde, pour stabiliser certains intermédiaires de la lignine, cellulose et xylose, sous forme d'acétals lors du fractionnement d'une biomasse lignocellulosique [5].

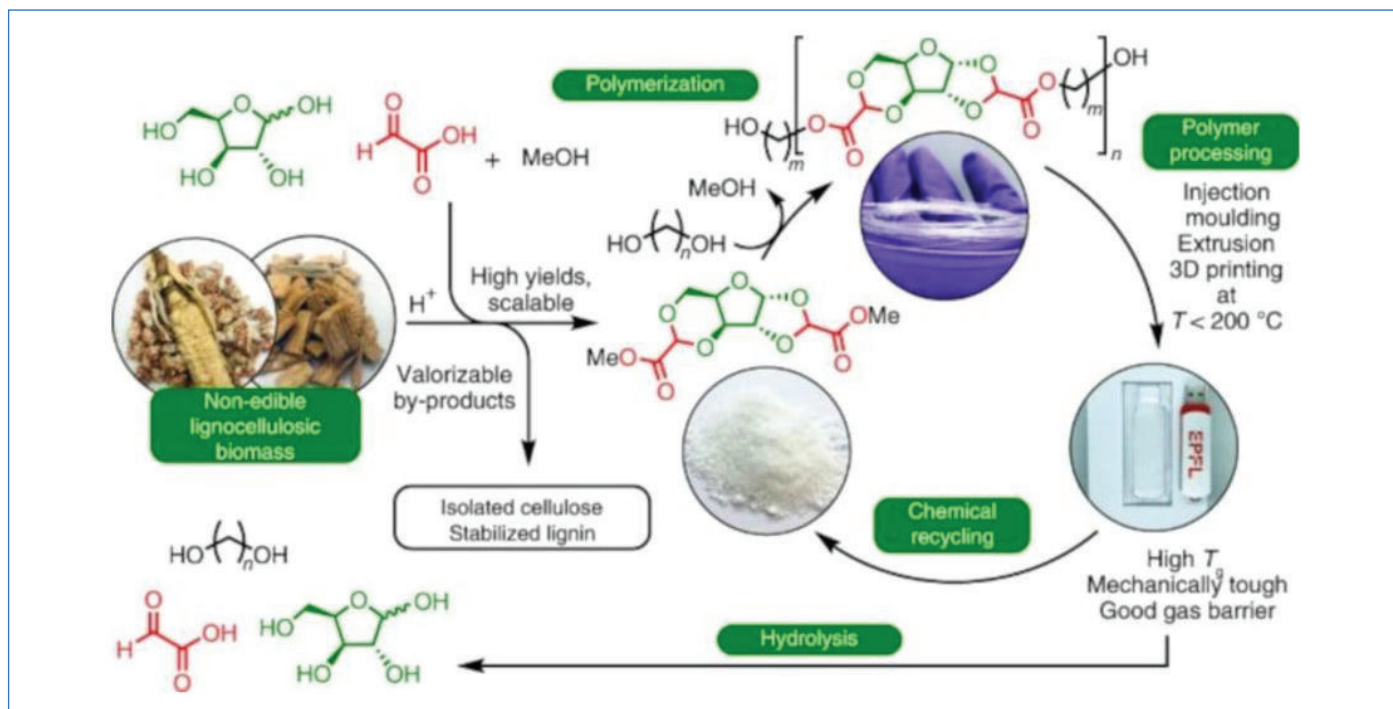
Dans la dernière étude présentée dans cet article, le procédé a été sensiblement amélioré en utilisant des aldéhydes fonctionnalisés. L'exemple présenté est tout à fait démonstratif puisque l'emploi d'acide glyoxylique conduit à un diacide de xylose (DGAX) ainsi qu'à son diester (DMGX, diméthyle glyoxylate de xylose), et ceci directement à partir de xylose ou de biomasse lignocellulosique, avec un rendement élevé et des procédés transposables industriellement.

De plus la polymérisation de DMGX en présence de différents diols permet d'obtenir une famille de polyesters référencés poly(alkylène xylosediglyoxylates) (PAX).

Ces polymères, totalement biosourcés, ont des propriétés tout à fait remarquables : Tg élevée, robustesse, avec des propriétés barrières (gaz) sélectives et une mise en œuvre simple. Ils sont de plus dégradables en solution aqueuse et recyclables par voie chimique !

### Quel procédé ?

À partir de bois de bouleau, l'action de l'acide glyoxylique et d'un acide (HCl ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) en présence (optionnelle) de dioxane à la température de 110 °C est présentée avec les rendements en chacune des fractions (en fonction des conditions opératoires choisies). En outre, d'autres co-produits de l'agriculture riches en cellulose et plutôt peu concentrés en lignine tels que les rafles de maïs sont également facilement utilisables – DGMX a été obtenu en une seule étape (à partir de rafles brutes non séchées) avec un rendement de 83 % par rapport à l'hémicellulose contenue dans le produit de départ.



Produit à partir de biomasse végétale non comestible, le bioplastique affiche les mêmes propriétés que le PET. Il peut en outre être facilement recyclé ou se dégrade sous forme de sucres par simple hydrolyse. © L. Manker *et al.* [7].

Le procédé est donc facile à mettre en œuvre car utilisant un acide minéral comme catalyseur (et un éventuel solvant), et transposable industriellement. L'acide glyoxylique est un produit peu coûteux (1 US\$/kg) obtenu à partir de bioéthanol ou de bioéthylène glycol. Dans le cadre d'un projet OCEAN, Avantium propose de préparer l'acide oxalique et l'acide glyoxylique directement à partir de CO<sub>2</sub>. La démonstration pilote a été réalisée [6], conduisant ainsi à un procédé totalement biosourcé !

La dernière étape de polymérisation a été réalisée à partir de DMGX purifié ou issu de bouleau (pour montrer la faisabilité de la synthèse de polymères à partir de la biomasse), sans modification notable de propriétés. En présence de diols aliphatiques (C2-C6), des polyesters amorphes sont obtenus avec un rendement de 89-96 % (T = 190-200 °C ; 0,1 mbar ; catalyseur Sn(II) 2 hexanoate d'éthyle). Il s'agit par exemple de poly(pentylène xylose diglyoxylate (15-PPTX)), mais également de PEX (poly(éthylène xylose diglyoxylate)) ou de PXP (poly(propylène xylose diglyoxylate)).

### Des propriétés comparables à celles du PET

Ces polymères ont en effet une robustesse remarquable (propriétés mécaniques, résistance à la traction, allongement à la rupture), une bonne stabilité thermique et une viscosité telle que leur mise en forme par divers procédés, y compris l'extrusion, est facilement réalisable (voir figure). De nombreux essais ont permis d'obtenir des fibres, des films pour de nombreuses applications, incluant celles du domaine alimentaire.

Il est à noter que le recyclage chimique de PAX, isolé ou en combinaison dans des plastiques, est facilement réalisable par simple méthanolyse. Par exemple, un PHX moulé a été totalement dépolymérisé et solvaté avec un rendement en DMGX de 96 % après reflux dans le méthanol en milieu acide pendant 4 h. Enfin, s'il n'est pas recyclé, sa dégradation sous forme de sucres sera sans risques majeurs pour l'environnement.

À ce stade de connaissance et à l'échelle envisagée, la production de polymères de type DGMX et dérivés serait facile à mettre en œuvre et plus respectueuse de l'environnement. Les polymères obtenus auraient des propriétés physico-chimiques telles que leur mise en œuvre et applications pourraient concerner de nombreux domaines. Ils remplaceraient ainsi et avantageusement des polymères issus du carbone fossile.

Le coût du DGMX serait de l'ordre de celui de l'acide téréphtalique purifié (800-1 500 US\$/t) et bien inférieur à celui du PLA (1 900-2 300 US\$/t).

L'ACV (« cradle-to-gate ») se révélerait tout à fait favorable, d'autant plus si l'acide glyoxylique à partir du CO<sub>2</sub> était confirmé.

[1] L.P. Manker, J.S. Luterbacher, Sustainable polyesters via direct functionalization of lignocellulosic sugars, *Nat. Chem.*, **2022**, *14*, p. 976-984, DOI:10.1038/s41557-022-00974-5.

[2] T. Hamade, G. Sudre, J.M. Pujol, Les polymères en 2020, *L'Act. Chim.*, **2020-2021**, 456-457-458, p. 22-29.

[3] L. Averous, S. Caillol, Les polymères biosourcés, vecteurs d'innovation et acteurs d'un développement durable, *L'Act Chim.*, **2020-2021**, 456-457-458, p. 95-100.

[4] V. Tournier *et al.*, An engineered PET depolymerase to break down and recycle plastic bottles, *Nature*, **2020**, *580*, p. 216-219.

[5] Y.M. Questell-Santiago, R. Zambrano-Varela, M. Talebi Amiri, J.S. Luterbacher, Carbohydrate stabilization extends the kinetic limits of chemical polysaccharide depolymerization, *Nat. Chem.*, **2018**, *10*, p. 1222-28.

[6] E. Schuler, M. Demetriou, N.R. Shiju, G.-J.M. Gruter, Towards sustainable oxalic acid from CO<sub>2</sub> and biomass, *ChemSusChem*, **2021**, *14*, p. 3636-64.

[7] <https://trustmyscience.com/nouveau-plastique-biosource-aussi-resistant-que-pet>

**Joël BARRAULT,**

Directeur de recherche honoraire CNRS, conseiller scientifique de Valagro recherche.

\* joel2.barrault@gmail.com