

N° 484-485 - MAI-JUIN 2023

# **l'actualité chimique**

LE JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

**CHIMIE  
ET BOIS**

**POLYMÈRES  
ET BIO-INSPIRATION**

**DE LA QUERCITRINE  
À LA QUERCÉTINE**



24 - 25 mai 2023 | Messe Bâle, Suisse

## Rejoignez le lieu de rencontre des professionnels de la chimie fine et spécialisée

Dopez vos listes de contacts et restez à l'affût des solutions sur mesure et autres substances innovantes qui pourraient propulser votre entreprise vers de nouveaux sommets :

- Produits pharmaceutiques
- Produits chimiques fins
- Produits intermédiaires
- Produits agrochimiques
- Synthèse à façon
- Adhésifs et produits d'étanchéité
- Peintures et revêtements
- Colorants et teintures
- Arômes et parfums
- Produits issus de la chimie verte
- Nettoyage domestique et industriel
- Biocatalyseurs
- Produits chimiques d'origine biologique
- Additifs
- Produits cosmétiques
- Polymères
- Tensioactifs
- Produits pétrochimiques
- Produits chimiques pour l'électronique
- Et bien plus encore

Préparez-vous à un programme de séminaires exceptionnel riche en découvertes de haute volée :

- Conférence agrochimique
- Conférence pharmaceutique
- Colloque de la RSC
- Conférence sur les services réglementaires
- Startups innovantes



Inscrivez-vous dès maintenant pour votre visite

[www.chemspeceurope.com](http://www.chemspeceurope.com)

Built by

**RX**

In the business of  
building businesses

## l'actualité chimique

Édité par la Société Chimique de France  
250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris  
Tél. 01 40 46 71 60 – scf@societechimiquedefrance.fr  
www.societechimiquedefrance.fr

**Directeur de la publication** : Stanislas Pommeret

**Partenariats** : CNRS, Fondation de la Maison de la Chimie

### RÉDACTION

SCF, 28 rue Saint-Dominique, 75007 Paris  
Tél. : 01 40 46 71 64 – redaction@lactualitechimique.org  
www.lactualitechimique.org

**Rédactrice en chef** : Patricia Pineau

**Rédactrice en chef adjointe** : Roselyne Messal

### COMITÉ DE RÉDACTION

J. Barrault, X. Bataille, C. Bresson, K. Cariou, P. Colombar, K. Fajerweg, D. Fauque, J.-P. Foulon, J. Fournier, E. Gras, N. Griffete, C. Houée-Levin, F. Launay, J. Livage, E. Marceau, V. Marvaud, C. Monneret, N. Moreau, J.-M. Paris, P. Pichat, A. Picot, A.-V. Ruzette, S. Tencé, H. This, H. Toulhoat, P. Walter, S. Younes

Publication analysée ou indexée par :  
Chemical Abstracts, base de données PASCAL

### ABONNEMENT

SCF, Martine Maman  
250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris  
Tél. : 01 40 46 71 60/66  
abonnement@lactualitechimique.org

### FABRICATION

**MAQUETTE** : Redouane Sahih, sahih.redouane@gmail.com  
Mag Design, www.magdesign.fr, mag.design@me.com  
**IMPRESSION, ROUTAGE** : N. Fortin & ses fils imprimeurs  
94800 Villejuif, fortimprimerie@wanadoo.fr

### PUBLICITÉ

FFE, 15 rue des Sablons, 75116 Paris  
Tél. : 01 53 36 20 40 – www.ffe.fr  
aurelie.vuillemin@ffe.fr

ISSN version papier 0151 9093  
ISSN version électronique 2105 2409

© SCF 2023 – Tous droits de reproduction réservés

Dépôt légal : mai 2023

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, fait sans le consentement de l'auteur, ou des ayants droits, ou ayant cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1er de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal. La loi du 11 mars 1957 n'autorise, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, que les copies et les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective d'une part, et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans le but d'exemple ou d'illustration.



## Chimie et bois : au-delà de la matière

L'Homme et le bois est une trop longue histoire pour que nous tentions de vous la relater. Nous avons choisi de centrer les propos sur l'actualité scientifique et technique, tout en proposant aussi un article d'histoire remontant le temps et les innovations.

Au-delà de la beauté des arbres, les scientifiques, ingénieurs, chercheurs, industriels, ont su valoriser le bois, les espèces, leurs composants..., et développer des procédés pour extraire des substances et ingrédients en veillant à ne pas porter atteinte à la diversité, voire en la valorisant.

### Ce qui a changé

La chimie durable a progressivement valorisé la ressource forestière en transformant la forêt en un gisement de molécules biosourcées. Les bioraffineries ouvrent des perspectives pour le blanchiment puis la valorisation des biomasses lignocellulosiques avec trois

substrats majoritaires – cellulose, hémicelluloses, lignine – et des extractibles. Ces petites molécules peuvent à leur tour devenir des précurseurs, voire des actifs à valeur ajoutée : des ingrédients cosmétiques ou pharmaceutiques par exemple.

### Veiller à la nature des gisements

Nous vivons en symbiose avec notre planète et nous la sauverons grâce à notre prise de conscience, imagination, audace, respect, intelligence et créativité. N'oublions pas que la forêt et le bois sont des ressources fragiles, avec un renouvellement lent : 150 ans de reforestation en 15000 ans d'histoire forestière.

Bonne lecture, et merci à tous nos auteurs,

**Patricia Pineau**  
Rédactrice en chef

<b>ÉDITORIAL</b>	<b>1</b>
Chimie et bois : au-delà de la matière, par <b>P. Pineau</b>	1
<b>CLIN D'ŒIL ÉTYMOLOGIQUE</b>	<b>4</b>
À propos de la quercitrine et de la quercétine, par <b>P. Avenas</b>	4
<b>À PROPOS DE</b>	<b>5</b>
La bio-inspiration : une stratégie d'innovation prometteuse dans le domaine des polymères, par <b>L. Breloy</b>	5
Vous pouvez le dire en français : le vocabulaire de la chimie et de la mécanique quantique, par <b>H. Arribart</b>	8
<b>CHIMIE ET BOIS</b>	<b>11-90</b>
<i>Coordinateurs : Joel Barrault et Jean-Pierre Foulon</i>	
Avant-propos, par <b>J. Barrault</b> et <b>J.-P. Foulon</b>	11
Le bois, une ressource essentielle pour la chimie de demain ?, par <b>P. Maestro</b>	13
La forêt : un gisement privilégié et durable de molécules biosourcées, par <b>E. Montet</b>	14
Chimie du bois et chimie durable : valorisation de la ressource forestière, par <b>D. Sens</b>	24
Fibre Excellence : de l'usine de pâte kraft à la bioraffinerie, par <b>J. Boucher</b> et <b>F. Vessière</b>	32
Les bioraffineries lignocellulosiques : des opportunités pour l'industrie papetière, par <b>C. Chirat</b>	39
Le blanchiment de la pâte à papier a toujours la fibre de l'innovation..., par <b>N. Marlin</b> , <b>J. Marcon</b> , <b>G. Mortha</b> et <b>A. Burnet</b>	45
La valorisation des écorces d'essences champardennaises pour la cosmétique et la pharmacie, par <b>P. Darme</b> , <b>J. Spalenka</b> , <b>J. Cordonnier</b> , <b>S. Remy</b> , <b>S. Escotte-Binet</b> , <b>S. Baud</b> , <b>M. Dauchez</b> , <b>I. Villena</b> , <b>S. Gangloff</b> , <b>F. Reffuveille</b> , <b>M. Colin</b> , <b>D. Aubert</b> , <b>J.-M. Nuzillard</b> , <b>L. Voutquenne-Nazabadioko</b> , <b>J. Hubert</b> et <b>J.-H. Renault</b>	53
Vers la déconstruction du bois en petites molécules : le potentiel des solvants organiques supercritiques, par <b>A.A. Komenan</b> , <b>M. Eternot</b> et <b>N. Essayem</b>	62

La pyrolyse rapide du bois et la conversion catalytique de ses vapeurs, par <b>W. De Rezende Locatel, N. Guilhaume, Y. Schuurman et D. Laurenti</b>	71
Des résines alkydes hydrides aux propriétés ignifugeantes pour la formulation de revêtements, par <b>D. Le Borgne, M. Denis, L. Cubizolles, R. Sonnier, S. Caillol</b> et <b>C. Negrell</b>	78
L'éco-conception d'un ingrédient actif cosmétique : l'exemple du jojoba, par <b>L. Verzeaux, C. Chauprade, C. Soulié, S. Richer, L. Marchand, E. Aymard</b> et <b>B. Closs</b>	83
<b>RECHERCHE ET DÉVELOPPEMENT</b>	<b>91</b>
<i>Principes et substances actifs</i> Nouveaux principes actifs pharmaceutiques et actualités des substances actives phytopharmaceutiques, par <b>J.-M. Paris et J. Fournier</b>	91
<b>HISTOIRE DE LA CHIMIE</b>	<b>93</b>
Histoires de la chimie du bois, par <b>J. Fournier</b>	93
<b>EN BREF</b>	<b>103</b>
<b>LIVRES ET MÉDIAS</b>	<b>114</b>
<b>AGENDA</b>	<b>115</b>
<b>ACTUALITÉS DE LA SCF</b>	<b>117</b>
<b>UN POINT SUR</b>	<b>123</b>
Fiche n° 105 : Synthèse de tensioactifs biosourcés issus de polysaccharides anioniques, par <b>T. Benvegnu</b>	123



**Couverture :**

« Moon bridge surrounded by fall color (Photo by Roman Johnston). »

Conception graphique : magdesign.fr

## À propos de la quercitrine et de la quercétine

Parmi les très nombreuses espèces de chênes, on trouve dans la partie orientale de l'Amérique du Nord un chêne nommé *chêne des teinturiers*, ou *quercitron*, qui est aussi le nom du colorant jaune extrait de son écorce et utilisé pour la teinture jusque dans les années 1940.

### Un chêne tinctorial d'Amérique

Le nom *quercitron* désigne à la fois le chêne, son écorce et la poudre colorante qui en est extraite. Ce nom vient de l'anglais *quercitron bark*, avec *bark*, « écorce », attesté en 1785, ou *quercitron-oak*, avec *oak*, « chêne », attesté en 1803, *quercitron* venant du latin *quercus*, « chêne », et de l'anglais *citron*, « cédrat », d'où « couleur cédrat, jaune citron ». En botanique, c'est le *chêne noir*, en anglais (*eastern*) *black oak*, à cause de son écorce gris-noir, et son nom scientifique est *Quercus velutina*, du bas latin *velutinus*, « velouteux », du latin *villus*, *vellus*, « poil, fourrure », d'où aussi *villosus*, « velu », et *velours*. Ce nom latin est dû à la pubescence duveteuse des bourgeons de l'arbre, ainsi que des cupules de ses glands.



Feuille et glands du chêne quercitron. (F.A. Michaux, *The North American sylvia*, vol. 1, t. 24 (1817-1819) (P. Bessa).

### Du quercitron à la quercitrine

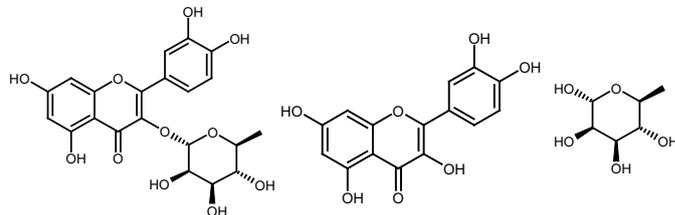
Dans la 30<sup>e</sup> de ses *Leçons de chimie appliquée à la teinture* (1830), Chevreul publie la découverte d'une substance colorante jaune, extraite de l'écorce de quercitron, et qu'il nomme le *quercitrin*, curieusement au masculin. Ce nom sera remplacé rapidement par *quercitrine*, avec le suffixe usuel *-ine*, emprunté par l'anglais *quercitrin* (en 1833) avec le suffixe anglais *-in*, et *Quercitrin* (n.) en allemand.

### De la quercitrine à la quercétine

Le chimiste L. Rigaud montre en 1854 que la quercitrine en solution acide portée à ébullition se décompose en un sirop sucré et une nouvelle substance, d'un jaune plus intense que celui de la quercitrine, qu'il nomme *Quercetin* en allemand. Il n'explique pas la formation de ce nom, visiblement dérivé de *Quercitrin*, donc de *Quercus*, peut-être du latin *quercetum*, « forêt de chênes ». De l'allemand vient *quercétine* en français et *quercetin* en anglais.

Les structures moléculaires de ces substances ont été établies progressivement, en particulier celle du sucre contenu dans le sirop. C'est seulement en 1887 que les chimistes Rayman et Kruis ont identifié un sucre auquel ils ont donné « le nom de rhamnose, qui rappelle en même temps la découverte d'un sucre identique trouvé par M. Liebermann dans le rhamnus ». La plante étudiée par le chimiste allemand Carl Liebermann était un nerprun, arbuste que Linné a classé dans le genre *Rhamnus*,

de son nom latin, emprunté au grec *rhamnos*. Cette plante produit des fruits ressemblant à de petites prunes noires, d'où le nom *nerprun*, du latin populaire *\*niger prunus* « prunier noir ».



Quercitrine

Quercétine

Rhamnose

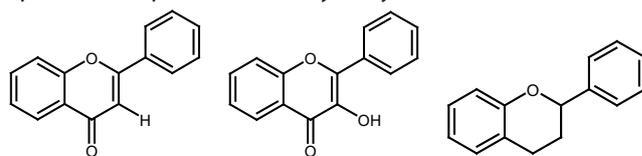
On a pu ensuite déterminer la structure de la quercitrine dont la molécule est formée d'un sucre, dans ce cas le rhamnose, et d'un élément non glucidique, ici la quercétine. Une telle molécule hybride est un *glucoside* au sens strict lorsque le sucre est un glucose. Lorsque, comme ici, le sucre n'est pas un glucose, on emploie encore le terme *glucoside*, au sens large, ou bien plus valablement le terme *hétéroside*.



La quercétine, présente dans de nombreux végétaux, légumes et fruits, est présentée comme complément alimentaire.

### La quercétine est un flavonol

Dans une publication en allemand de 1895, von Kostanecki et Tambor montrent que la quercétine et d'autres substances jaunes analogues d'origine végétale sont dérivées par substitution de molécules de base, qu'ils nomment respectivement *Flavon* et *Flavonol*, du latin *flavus*, « jaune », d'où *flavone* et *flavonol* en anglais et en français. Par la suite, on nomme aussi *flavones* et *flavonols* tous les dérivés de ces molécules de base (jusqu'à sept substituants possibles), comme par exemple la quercétine, qui est un *tétrahydroxyflavonol*.



Flavone

Flavonol

Structure de base flavonoïde

Enfin, on a donné en 1930 le nom de *vitamine P* à une vaste famille chimique incluant les flavones et flavonols, famille finalement exclue des vitamines et nommée aujourd'hui les *flavonoïdes* (attesté en 1949 en anglais, *flavonoid*).

### Épilogue

Le jaune en chimie s'inspire du grec *xanthos*, « jaune », pour les *xanthines*, du latin *melinus*, « jaune coing », pour la *mélinité*, du jaune *citron* pour la quercitrine, et plus largement du latin *flavus*, « jaune », pour les *flavonoïdes*, et pour une autre famille importante de molécules aromatiques donnant une coloration jaune, les *flavines*.

Pierre AVENAS,  
ex directeur de la R & D dans l'industrie chimique.  
pier.avenas@orange.fr

## La bio-inspiration : une stratégie d'innovation prometteuse dans le domaine des polymères

Nous ne cessons d'observer et de découvrir la complexité et le génie de la nature. Celle-ci est, en effet, une source inépuisable d'inspiration et de développement pour toutes les sciences et techniques ainsi que pour la conception et la réalisation des objets qui nous entourent. La nature regorge de polymères qui sont des modèles d'ingéniosité. Seulement deux monomères pour les polysaccharides, vingt-deux acides aminés pour les protéines et cinq bases azotées pour l'ADN/ARN sont à la base de la chimie du vivant. Comment obtenir une telle diversité de systèmes biologiques et de fonctions à partir de si peu ? La nature joue sur de multiples aspects : structure multi-échelle, combinaison avec d'autres matériaux, économie des ressources par la multifonctionnalité, conditions minimales de température et pression, tout en s'adaptant et en s'inscrivant dans l'environnement. Une source d'inspiration prodigieuse pour les chimistes, qui cherchent à créer des objets à la fois toujours plus performants et fonctionnels, mais aussi respectueux de l'environnement.

Le Groupe français d'études et d'applications des polymères (GFP) [1] – division Chimie des polymères et matériaux de la Société Chimique de France (SCF) – a organisé le 26 janvier 2023 un atelier dédié à cette thématique intitulé « De la bio-inspiration au biomimétisme – Enjeux pour les polymères ». Cet évènement, qui était à l'initiative du groupe Veille et prospective (V2P) du GFP, s'est tenu à l'École nationale supérieure des Arts et Métiers, sous le pilotage d'Alain Guinault.

Les ateliers V2P ont pour objectif de s'intéresser aux grandes avancées, établies ou prometteuses, impactant le domaine des polymères, afin de générer des réflexions transdisciplinaires et d'y sensibiliser la communauté des polyméristes [2]. En faisant appel à des experts, les précédents colloques ont mis en lumière de nouveaux enjeux (impact environnemental des

microplastiques, intelligence artificielle), l'essor de nouveaux matériaux (biopolymères, vitrimères) ou de nouvelles technologies (fabrication additive).

L'atelier du 26 janvier a été organisé sous la direction scientifique de Laurent Billon, professeur à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour [3], fortement impliqué dans le domaine de la bio-inspiration et membre du Centre d'études et d'expertises en biomimétisme (Ceebios) [4].

Il a regroupé des représentants de la recherche académique comme de l'industrie, avec au programme des discussions autour des différentes stratégies de développement de produits, de matériaux, d'insertion de fonctionnalités spécifiques au travers de présentations d'acteurs industriels très engagés dans ce domaine et de conférences de chercheurs. Les exposés ont illustré leurs démarches tout en dégagant l'important potentiel de ces approches bio-inspirées, en particulier dans le domaine des polymères. Les échanges ont été stimulés par le rôle central du modérateur, Hervé Arribart, ex-directeur scientifique de Saint-Gobain Recherche.

La journée a été introduite par L. Billon, qui a posé le contexte : la nature est capable de créer des matériaux alliant performance, multifonctionnalité, durabilité et circularité. La bio-inspiration apparaît donc comme une stratégie particulièrement prometteuse pour la recherche, soutenue par le développement des techniques d'analyse qui permettent une compréhension accrue du vivant.

Aujourd'hui, la normalisation permet de distinguer bio-inspiration, biomimétique [5] et biomimétisme [6-7] (figure 1). Comparé à la biomimétique et à la bio-inspiration, le biomimétisme ajoute un défi supplémentaire : celui de s'inscrire dans une philosophie de développement durable, prenant en compte l'impact environnemental et socio-économique.

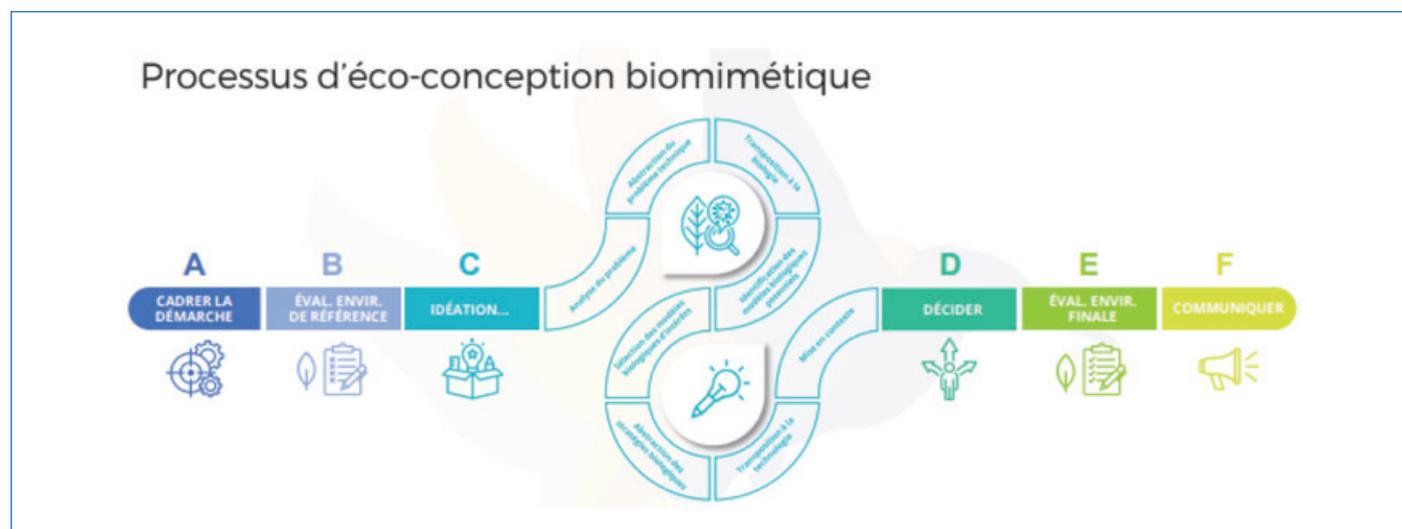


Figure 1 - Étapes de conception suivant une démarche de biomimétisme [4].

Le rôle essentiel du Museum national d'histoire naturelle (MNHN) [8] dans le développement de stratégies bio-inspirées a été mis en évidence grâce à l'intervention de Cécile Bernard, directrice de la recherche du MNHN. En effet, les chercheurs du Museum disposent de ressources et connaissances exceptionnelles sur le monde du vivant. Celles-ci ont une importance capitale dans la compréhension et le recensement de ses mécanismes, afin de les rendre accessibles. L'ordre du jour est donc à la collaboration multidisciplinaire, notamment avec les chercheurs en biologie, écologie, sciences humaines et sociales, mais également entre le monde académique et non académique. Le Museum se positionne également dans une approche réflexive concernant la bio-inspiration qui doit se faire dans le respect de valeurs clés telles que la scientificité, l'éthique pour l'environnement et le bien-être animal.

Une intervention de Dounia Dems a présenté le rôle essentiel du Ceebios dans le domaine [4]. Cette société coopérative d'intérêt collectif à but non lucratif (rôle pivot entre le public et le privé) mène de nombreuses recherches autour de la méthodologie du biomimétisme [9] : quels acteurs regrouper ? Comment faciliter la coopération et le transfert des savoirs ? Comment rendre accessible cette immense base de données qu'est le vivant ? Le Ceebios offre des accompagnements et des formations à une démarche créative et structurée de résolution de problèmes fondée sur la bio-inspiration [10], dédiés à des publics variés allant des étudiants aux industriels... en passant donc, pourquoi pas, par les polyméristes !

Si le fait de s'inspirer de la nature n'est pas une stratégie nouvelle [11], elle a connu un essor considérable ces dernières années avec le progrès des biotechnologies et un souci grandissant pour une chimie plus durable. Ainsi de très beaux exemples de stratégies bio-inspirées liées au domaine des polymères ont été présentés tels que :

- le stockage ultra compact d'information sur ADN, par Marc Antonini [12] : on y apprend comment maîtriser les phases complexes de codage/décodage, illustré par le stockage et sa restitution d'une photographie sur un support de type ADN ;
- les biomatériaux pour la santé, impliquant l'élaboration de macromolécules complexes mais structurellement parfaitement définies pour élaborer des bio-objets semblables à ceux du vivant et allant par étape jusqu'à la création de cellules artificielles douées de fonctionnalités similaires de biotransport et de biosynthèse, par Sébastien Lecommandoux [13] ;
- la modification de surface de biomatériaux et l'étude de la migration de cellules dans des systèmes bi- et tridimensionnels obtenus par polymérisation à deux photons, par Vincent Semetey [14] ;
- la structure de surfaces anti-adhésives par électropolymérisation s'inspirant des plantes et animaux montrant des propriétés de super hydrophobicité, par Frédéric Guittard [15] ;
- l'impression 4D de biocomposites mimant la structuration hétérogène à l'échelle nanométrique de la pomme de pin, permettant de changer de forme en fonction de l'humidité, par Antoine Le Duigou [16] ;
- de nouvelles voies de développement de matériaux composites haute performance et multifonctionnels issues de la démarche d'idéation du Ceebios, par Eléonore Mathis ;

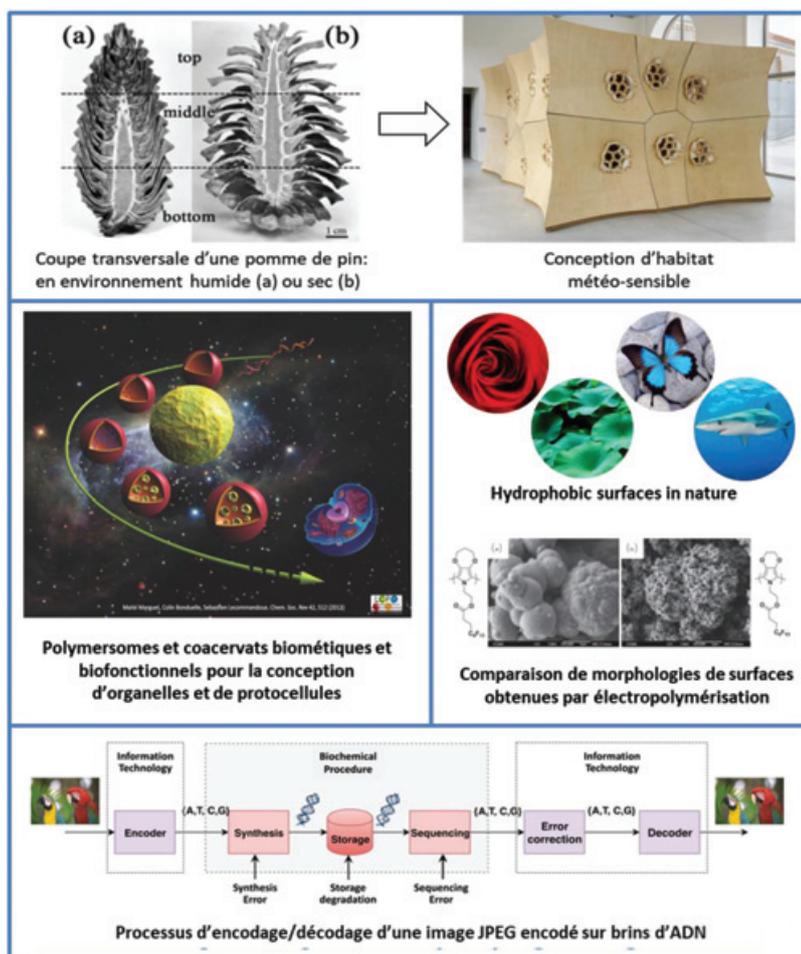


Figure 2 - Quelques exemples représentatifs de la démarche de bio-inspiration présentés lors de l'atelier.

- des principes actifs en cosmétique obtenus par extraction/purification de deux plantes aux propriétés particulières, moringa et *Cistus monspeliensis*, par Florence Henry ;
- la recherche de substituants aux polymères actuels présentant une meilleure biodégradabilité et indice de naturalité plus élevée, par Laurent Pavan.

La variété des projets de recherche présentés ont mis en avant les multiples aspects de la bio-inspiration : la forme, la structure, la fonctionnalité, la composition chimique sont autant de paramètres à prendre en compte et d'opportunités d'innover (figure 2). La forte implication de grands groupes dans ce domaine, comme L'Oréal [17], Solvay [18] et BASF [19], ainsi que le nombre grandissant de sociétés et startups présentées par L. Billon démontrent le potentiel d'expansion de la démarche à l'échelle industrielle.

Une table ronde regroupant des représentants académiques, de l'industrie et des médias a clôturé la journée. Les discussions, menées par Hervé Arribart, ont mis en avant l'importance de communiquer sur les différentes stratégies de bio-inspiration, à la fois pour encourager les scientifiques à s'y intéresser, mais également pour sensibiliser le grand public à ses enjeux. Le terme « bio-inspiration » est en effet associé à des projets extrêmement nombreux et variés, à la fois en chimie et bien au-delà (architecture, design, économie) [20]. Perçu comme un concept vague il y a encore quelques années, il pourrait aujourd'hui devenir un véritable levier d'innovation.

L'intérêt grandissant pour la bio-inspiration, le biomimétisme et la biomimétique soutient fortement leur développement

et leur rayonnement médiatique. L'apparition de groupes de recherche [21], d'évènements [22] et de formations dédiées [23-27], notamment pour les étudiants chimistes, en est la preuve. Les polyméristes, à l'instar des autres membres de la communauté scientifique, ont tout à gagner à s'inspirer du vivant pour progresser dans leurs recherches tout en faisant face aux défis du dérèglement climatique et, en général, de la réduction de l'impact des activités humaines sur l'environnement.

- [1] [www.gfp.asso.fr](http://www.gfp.asso.fr)  
 [2] [www.gfp.asso.fr/veille-et-prospective](http://www.gfp.asso.fr/veille-et-prospective)  
 [3] [www.univ-pau.fr](http://www.univ-pau.fr)  
 [4] <https://ceebios.com>  
 [5] [www.iso.org/fr/standard/62500.html](http://www.iso.org/fr/standard/62500.html)  
 [6] [www.iso.org/fr/standard/62499.html](http://www.iso.org/fr/standard/62499.html)  
 [7] [www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/innovation-th10/ingenierie-de-l-innovation-42833210/biomimetisme-et-supports-methodologiques-in218](http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/innovation-th10/ingenierie-de-l-innovation-42833210/biomimetisme-et-supports-methodologiques-in218)  
 [8] [www.mnhn.fr/fr/quand-la-nature-nous-inspire](http://www.mnhn.fr/fr/quand-la-nature-nous-inspire)  
 [9] E. Graeff *et al.*, Biomimetics from practical feedback to an interdisciplinary process, *Res. Eng. Des.* **2021**, 32, p. 349-375.  
 [10] <https://ceebios.com/formations-enseignement>  
 [11] J.M. Benuys, *Biomimicry: Innovation Inspired by Nature*, Harper Collins, **1997**.  
 [12] Demopoulou *et al.*, *arXiv:2103.09616*; Pic *et al.*, *arXiv:2203.09981*.  
 [13] M. Marguet, C. Bonduelle, S. Lecommandoux, Multicompartmentalized polymeric systems: towards biomimetic cellular structure and function, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, p. 512-529; C. Bonduelle, S. Lecommandoux, Synthetic glycopolypeptides as biomimetic analogues of natural glycoproteins, *Biomacromolecules*, **2013**, 14, p. 2973-83

- [14] A. Chauhan *et al.*, Preventing biofilm formation and associated occlusion by biomimetic glycolaldehyde polymer in central venous catheters, *J. Infect. Dis.*, **2014**, 210, p. 1347-56; Mussard *et al.*, *Angew. Chem.*, **2011**, 123(46), p. 11063-66.  
 [15] F. Guittard, T. Darmanin, *Bioinspired Superhydrophobic Surfaces: Advances and Applications with Metallic and Inorganic Materials*, Jenny Stanford Publishing, **2017**.  
 [16] A. Le Duigou, M. Castro, Evaluation of force generation mechanisms in natural, passive hydraulic actuators, *Sci. Rep.*, **2016**, 6, 18105; C. De Kergariou *et al.*, The design of 4D-printed hygromorphs: state-of-the-art and future challenges, *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, 33, 2210353.  
 [17] [www.loreal.com/en/beauty-science-and-technology/beauty-research-and-innovation](http://www.loreal.com/en/beauty-science-and-technology/beauty-research-and-innovation)  
 [18] [www.solvay.fr/innovation](http://www.solvay.fr/innovation)  
 [19] [www.basf.com](http://www.basf.com)  
 [20] Biomim'Book, [www.flickr.com/photos/biomimexpo/albums/72157718879047022](http://www.flickr.com/photos/biomimexpo/albums/72157718879047022)  
 [21] <https://gdr-biomim.com>  
 [22] <https://biomimexpo.com>  
 [23] [www.supbiotech.fr/ecole-ingenieurs-biotechnologies](http://www.supbiotech.fr/ecole-ingenieurs-biotechnologies)  
 [24] <https://formation.univ-pau.fr>  
 [25] <https://formation-continue.ensci.com/developpement-durable/nature-inspired-design>  
 [26] [www.blue-eco-formations.com/formation-biomimetisme](http://www.blue-eco-formations.com/formation-biomimetisme)  
 [27] [www.futurs-souhaitables.org/nos-formations](http://www.futurs-souhaitables.org/nos-formations)

**Louise BRELOY,**

Post-doctorante à l'ESPCI Paris-Université PSL.

\* [louise.breloy@gmail.com](mailto:louise.breloy@gmail.com)

Théranostique  
 Biosourcé  
 Rhéologie  
 Recyclage  
 Structure  
 Transition Environnement  
 Énergie Dynamique  
 Journée Spéciale Industriels  
 Intelligence Artificielle & Polymères  
 Bioraffinerie & Polymères

**20-24 novembre 2023 – Bordeaux (Talence)**

<https://gfp2023.sciencesconf.org>

## Vous pouvez le dire en français...

### Le vocabulaire de la chimie et de la mécanique quantique

La Commission d'enrichissement de la langue française (CELF) est une assemblée française de personnalités bénévoles au centre d'un dispositif interministériel dont la mission est de favoriser l'enrichissement de la langue française. Sa mission, outre l'enrichissement du vocabulaire spécialisé par la création terminologique et la néologie, est de favoriser l'utilisation de la langue française, notamment dans les domaines économique, juridique, scientifique et technique. Elle est chargée d'approuver, en liaison avec l'Académie française, les termes nouveaux proposés par des groupes

d'experts. Parmi ces groupes d'experts, il y en a un qui est dédié à la chimie et aux matériaux. Ce groupe déborde souvent sur la physique, car il n'y a pas de groupe d'experts en physique. Issue des travaux de ce groupe, la liste de termes suivante, qui se rapporte à la physique quantique, a récemment été publiée au *Journal officiel*.

**Hervé Arribart,**

Président du groupe d'experts Chimie-Matériaux  
(herve.arribart@espci.fr)

### Vocabulaire de la chimie et de la mécanique quantique : liste de termes, expressions et définitions adoptés (NOR : CTNR2209345K)

#### Termes et définitions

##### - boîte quantique

*Domaine* : Physique-Chimie/Mécanique quantique.

*Définition* : Région de l'espace dans laquelle une particule est en confinement quantique dans les trois dimensions de l'espace.

*Note* :

1. Un cristal nanométrique de semiconducteur peut être une boîte quantique pour les électrons.
2. On trouve aussi l'expression « point quantique », qui est déconseillée.

*Voir aussi* : confinement quantique, feuillet quantique, fil quantique, puits quantique.

*Équivalent étranger* : quantum dot.

*Attention* : cette publication annule et remplace celle du *Journal officiel* du 19 septembre 2015.

##### - case quantique

*Domaine* : Physique-Chimie/Mécanique quantique.

*Définition* : Élément graphique schématique, généralement un carré ou un cercle, qui est associé à une orbitale atomique et permet de représenter l'état d'occupation, par les électrons, de la région de l'espace correspondant à cette orbitale.

*Note* :

1. La configuration électronique d'un atome ou d'un ion est décrite par un ensemble de cases quantiques.
2. Une case quantique est vide ou occupée par un ou deux électrons, figurés par des flèches dirigées vers le haut ou vers le bas selon le moment cinétique de spin de ces électrons dans un champ magnétique.
3. Une case quantique est caractérisée par trois nombres quantiques qui résultent de la quantification, pour les électrons qui l'occupent, de l'énergie, du module du moment cinétique orbital et de la direction spatiale de ce dernier.

*Voir aussi* : orbitale.

*Équivalent étranger* : orbital box.

##### - confinement quantique

*Domaine* : Physique-Chimie/Mécanique quantique.

*Définition* : Situation dans laquelle se trouve une particule lorsque, dans une, deux ou trois des dimensions de l'espace, ses déplacements sont restreints à des distances plus petites ou du même ordre de grandeur que la longueur d'onde associée, par la relation de de Broglie, à la quantité de mouvement de cette particule.

*Note* : Le confinement quantique confère aux nanomatériaux semiconducteurs leurs propriétés électriques et optiques spécifiques.

*Voir aussi* : nanomatériau.

*Équivalent étranger* : quantum confinement.

##### - feuillet quantique

*Domaine* : Physique-Chimie/Mécanique quantique.

*Définition* : Région de l'espace dans laquelle une particule est en confinement quantique dans une des dimensions de l'espace.

*Note* : La couche centrale de certains semiconducteurs multicouches, par exemple une couche de silicium entre deux couches d'un alliage silicium-germanium, peut être un feuillet quantique pour les électrons.

*Voir aussi* : boîte quantique, confinement quantique, fil quantique, puits quantique.

*Équivalent étranger* : quantum sheet.

##### - fil quantique

*Domaine* : Physique-Chimie/Mécanique quantique.

*Définition* : Région de l'espace dans laquelle une particule est en confinement quantique dans deux des dimensions de l'espace.

*Note* : Des atomes métalliques contenus dans un nanotube de carbone peuvent constituer un fil quantique pour les électrons.

*Voir aussi* : boîte quantique, confinement quantique, feuillet quantique, nanotube, puits quantique.

*Équivalent étranger* : quantum wire.

##### - puits de potentiel

*Domaine* : Physique-Chimie.

*Définition* : Région de l'espace à une, deux ou trois dimensions, où le potentiel associé à un champ de force présente un minimum notable.

Voir aussi : boîte quantique, confinement quantique, feuillet quantique, fil quantique, puits quantique.

Équivalent étranger : potential well.

- **puits quantique**

Domaine : Physique-Chimie/Mécanique quantique.

Définition : Puits de potentiel dans lequel une particule est en confinement quantique.

Voir aussi : confinement quantique, puits de potentiel.

Équivalent étranger : quantum potential well, quantum well.

## Table d'équivalence

A. TERMES ÉTRANGERS		
TERME ÉTRANGER <sup>(1)</sup>	DOMAINE/SOUS-DOMAINE	EQUIVALENT FRANÇAIS <sup>(2)</sup>
orbital box	Physique-Chimie/Mécanique quantique	<b>case quantique</b>
potential well	Physique-Chimie	<b>puits de potentiel</b>
quantum confinement	Physique-Chimie/Mécanique quantique	<b>confinement quantique</b>
quantum dot	Physique-Chimie/Mécanique quantique	<b>boîte quantique</b>
quantum potential well, quantum well	Physique-Chimie/Mécanique quantique	<b>puits quantique</b>
quantum sheet	Physique-Chimie/Mécanique quantique	<b>feuillet quantique</b>
quantum well, quantum potential well	Physique-Chimie/Mécanique quantique	<b>puits quantique</b>
quantum wire	Physique-Chimie/Mécanique quantique	<b>fil quantique</b>
<p>(1) Il s'agit de termes anglais, sauf mention contraire.            (2) Les termes en caractères gras sont définis dans la partie I (Termes et définitions).</p>		
B. TERMES FRANÇAIS		
TERME FRANÇAIS <sup>(1)</sup>	DOMAINE/SOUS-DOMAINE	EQUIVALENT ÉTRANGER <sup>(2)</sup>
<b>boîte quantique</b>	Physique-Chimie/Mécanique quantique	quantum dot
<b>case quantique</b>	Physique-Chimie/Mécanique quantique	orbital box
<b>confinement quantique</b>	Physique-Chimie/Mécanique quantique	quantum confinement
<b>feuillet quantique</b>	Physique-Chimie/Mécanique quantique	quantum sheet
<b>fil quantique</b>	Physique-Chimie/Mécanique quantique	quantum wire
<b>puits de potentiel</b>	Physique-Chimie	potential well
<b>puits quantique</b>	Physique-Chimie/Mécanique quantique	quantum potential well, quantum well
<p>(1) Les termes en caractères gras sont définis dans la partie I (Termes et définitions).            (2) Il s'agit d'équivalents anglais, sauf mention contraire.</p>		

**Congrès Général des 150 ans**  
**de la Société Française de Physique**  
**du 3 au 7 juillet 2023**

[www.sfp2023.fr](http://www.sfp2023.fr)

# 70e

CONGRÈS NATIONAL  
des professeurs de physique  
et de chimie



# VOYAGE AU CŒUR DE LA MATIÈRE

CLERMONT-FERRAND  
Du 28 au 31 octobre 2023

## Avant-propos

Les bois et forêts ont contribué de tout temps au bon équilibre de la planète Terre, même si l'histoire de la forêt française (voir la *figure*) met en évidence des fluctuations importantes au fil des années !

Combustibles, construction, industries navale et militaire..., l'exploitation de la forêt ne connaît pas de répit jusqu'au début du XIX<sup>e</sup> siècle au cours duquel elle atteint son minimum historique. L'utilisation du charbon, puis du pétrole et du gaz, l'augmentation constante des rendements agricoles et une politique active de renouvellement forestier inversent alors la tendance. Ce renouvellement est encadré par le Code forestier qui instaure, depuis les ordonnances de Brunoy en 1346 et de Colbert en 1669 la gestion durable de la forêt française. Depuis 1850, le stock de bois de la forêt métropolitaine a doublé : la surface forestière atteint maintenant 17 millions d'hectares, soit environ 31 % du territoire, et continue d'augmenter [1].

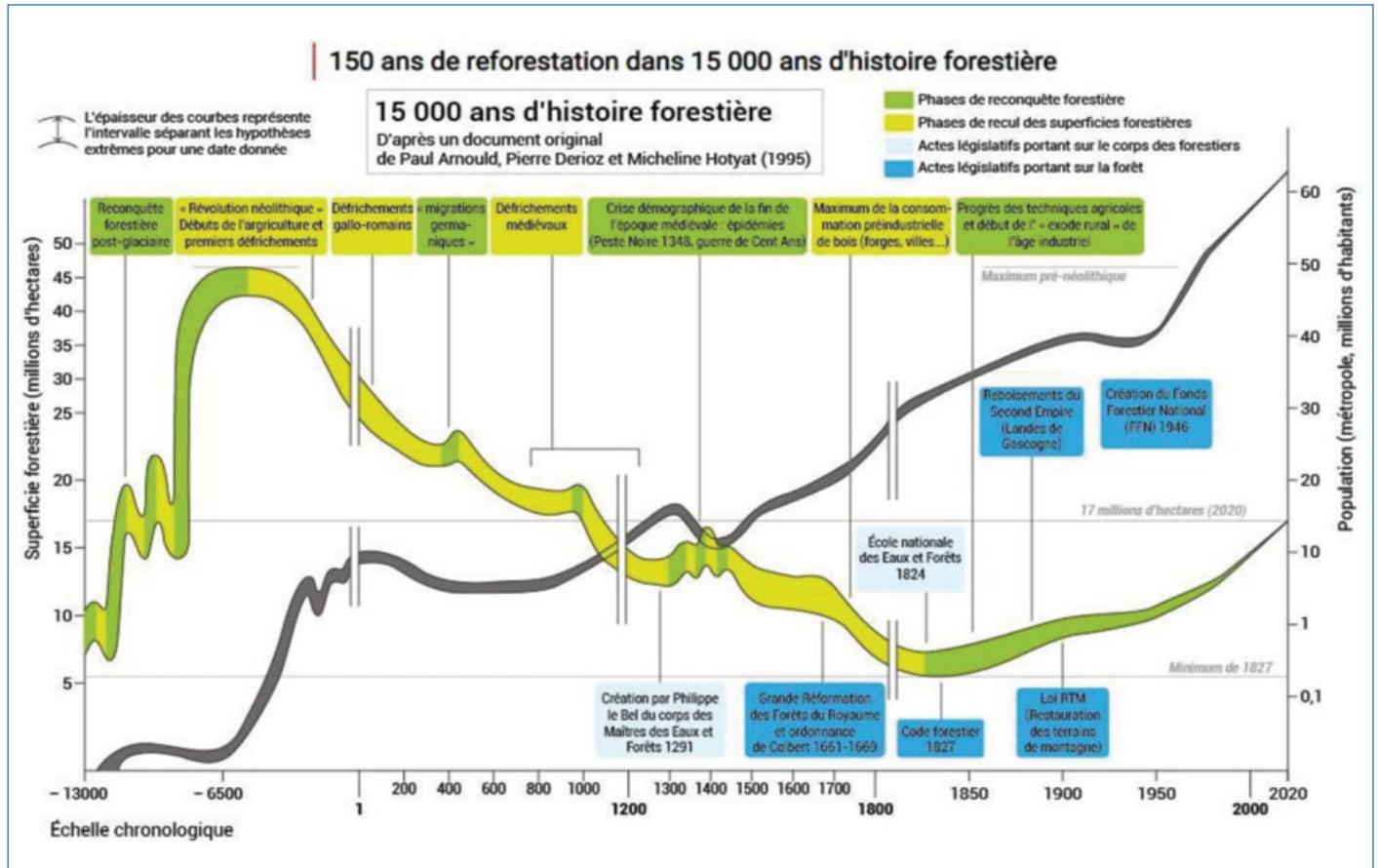
Il ne faut pas pour autant en déduire que l'on dispose d'un gisement excédentaire de ressources renouvelables pour envisager de nouvelles et nombreuses applications puisque la propriété (trois quarts privée et un quart publique), la gestion

et les essences de la forêt française demandent encore une certaine optimisation, sans oublier la contribution essentielle à l'adaptation au changement climatique !

En effet, la photosynthèse à l'origine de la séquestration et du stockage de carbone ainsi que l'utilisation rationnelle du bois en substitution du carbone fossile ont des contributions déterminantes pour atténuer les émissions de gaz carbonique (130 Mt/an CO<sub>2</sub>).

À ce jour, 60 000 entreprises sont impliquées en France dans l'exploitation et la valorisation de ces gisements forestiers, créant ainsi 440 000 emplois directs et générant un chiffre d'affaires de 55 milliards d'euros (Md€) – avec environ 25 Md€ de valeur ajoutée [1]. Il est important de noter, en relation avec la nature des essences et la propriété des gisements, que ceci résulte de l'exploitation d'une dizaine d'essences sur environ 20 % de la surface forestière française [2] !

Les perspectives forêt-bois qui ont récemment résulté de ces constats ont conduit à une politique nationale et à un programme d'actions forêt-bois-climat-énergie [3] dont les orientations ont été reprises, par exemple, par des pôles de



D'après P. Arnould, P. Derioz, M. Hotyat, Chap. 3 La forêt, in R. Brunet, F. Auriac (dir.), Atlas de France, vol. 6 : Milieu et Ressources, 1995. GIP Reclus, La Documentation Française, p. 53-72. Chiffres 2020 : INSEE et inventaire forestier de l'IGN. Adaptation : JBB Géoconfluences, 2021 [1].

compétitivité tels que Xylofutur [4] et des filières professionnelles telles que France Bois Industries Entreprises (FBIE) [5].

Parmi les objectifs de cette politique ambitieuse, il faut noter :  
- une gestion durable des forêts, en affectant des moyens indispensables et pérennes pour leur maintien et leur renouvellement (200 000 ha/an) tout en préservant la biodiversité ;  
- la réponse à la forte demande en bois d'œuvre, d'industrie et d'énergie, tout en adaptant la forêt française au changement climatique ;  
- le développement du bois, source de fibres et de matières premières de la chimie biosourcée, qui implique toutes les étapes de fractionnement sélectif, d'extraction et de purification pour l'obtention de molécules plateformes (cellulose, hémicellulose, lignines) et d'extractibles à haute valeur ajoutée : les premières sont exploitées par de nombreux secteurs industriels – certains spécifiques comme les industries du papier, du carton..., d'autres en substitution de molécules à propriétés équivalentes issues de gisements fossiles – ; les secondes sont plutôt demandées par les secteurs

de la santé, de la cosmétique, des parfums, de l'agroalimentaire...

Les approches présentées dans ce numéro illustrent particulièrement certaines des stratégies et travaux réalisés pour des applications du bois et de ses dérivés dans des domaines industriels à valeur ajoutée. D'autres résultats seront présentés dans une prochaine édition.

**Joel BARRAULT et Jean-Pierre FOULON**

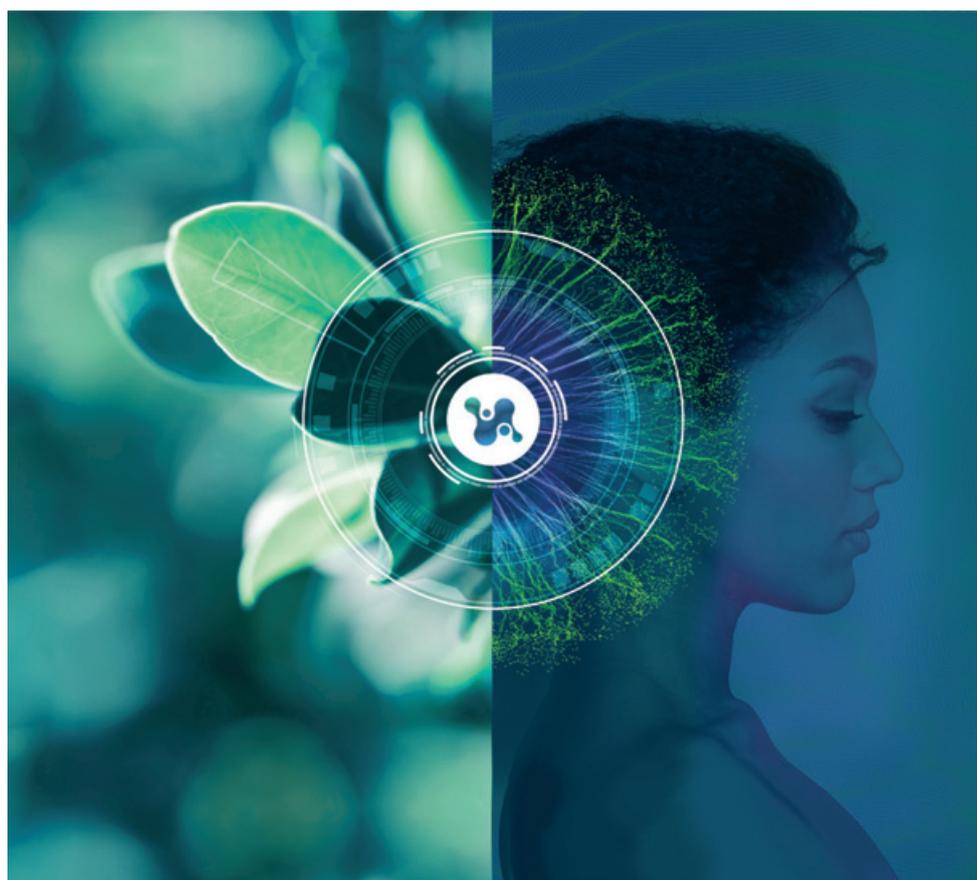
[1] <https://franceboisforet.fr/la-foret/la-foret-francaise-en-chiffres>

[2] [https://cibe.fr/wp-content/uploads/2021/03/2021-05-18-JBE\\_TR3\\_RESSOURCE\\_FBF-Michel-Druilhe.pdf](https://cibe.fr/wp-content/uploads/2021/03/2021-05-18-JBE_TR3_RESSOURCE_FBF-Michel-Druilhe.pdf)

[3] A. Colin, M. Simon, Analyse comparée des études de disponibilités régionales en biomasse forestière. Rapport, Ademe/IGN, 2020, <https://librairie.ademe.fr/energies-renouvelables-reseaux-et-stockage/312-analyse-comparee-des-etudes-de-disponibilites-regionales-en-biomasse-forestiere.html>

[4] <http://xylofutur.fr/le-pole/feuille-de-route-pole-3-0>

[5] <https://fbie.org/foret-bois-filiere-davenir-france>



**Silab**

**Leader mondial  
des actifs naturels  
cosmétiques  
et dermo-cosmétiques**

Forte de sa maîtrise du naturel et de son innovation scientifique reconnue depuis plus de 35 ans, SILAB propose des ingrédients actifs naturels, efficaces et sûrs.

Guidée par de fortes valeurs humaines, SILAB s'investit activement dans une politique globale et volontariste de développement durable.

indépendance  
excellence qualité

Z.I. de la Nau - 19240 Saint-Viance  
[www.silab.fr](http://www.silab.fr) ---    

l'ingénierie des actifs naturels

## Le bois, une ressource essentielle pour la chimie de demain ?

Depuis déjà de nombreuses années, les industriels investissent sur la diminution de leur contribution à l'émission de gaz à effet de serre, via le contrôle des matières premières, des procédés de transformation, avec des efforts sur les rendements, sur la diminution des coproduits, sur l'utilisation d'énergie renouvelable avec le développement de l'électrification. L'industrie chimique est parmi les leaders dans le domaine, tournée vers le futur et en particulier vers la prise en compte de la diminution de l'impact environnemental de ses produits, des procédés de fabrication, et de la capacité d'offrir à ses clients et au consommateur final des solutions réellement respectueuses de l'environnement.

Il faut donc agir à toutes les étapes de la fabrication des produits et de leur transformation vers une offre de solution durable au niveau des formulations ou des matériaux, et en tout premier lieu sur l'origine de la matière première. À ce niveau, l'utilisation de la biomasse est une option largement envisagée, à condition que cette biomasse soit accessible pour l'industrie chimique, en quantités suffisantes, stables et pérennes, avec une grande fiabilité au niveau des spécifications, et enfin à des prix accessibles ! Il faut bien entendu que l'accès à cette biomasse et les procédés de sa transformation en molécules d'intérêt n'aient pas eux-mêmes un impact environnemental. Ce sont bien toutes ces contraintes qui limitent encore aujourd'hui l'utilisation de dérivés de la biomasse comme matière première pour la chimie.

Aujourd'hui, quelques polymères de performance, des solvants, des tensioactifs, des épaississants et surtout des arômes d'origine biosourcée apparaissent sur le marché. Leur proportion reste faible mais tous les industriels, chimistes et leurs clients, ont initié des programmes importants, avec les producteurs et transformateurs de biomasse et souvent en partenariat avec le monde académique, pour l'accès à plus de molécules plateformes.

Les grands enjeux pour la chimie de spécialité – rappelés dans un précédent document<sup>(1)</sup> – se trouvent à différents niveaux :

- accès à des monomères biosourcés, pour les polymérisations ;
- accès à des produits minéraux biosourcés, comme la silice par exemple ;
- accès à des solvants, dispersants, tensioactifs... ;
- procédés d'extraction de molécules naturelles ;
- composés phénoliques ;
- matériaux fonctionnels directement issus de la biomasse, comme des fibres végétales, alternative à des fibres de carbone ou de verres, ou transformables en fibres de carbone biosourcées.

Parmi les types de biomasses potentiellement disponibles, le bois est probablement une de celles qui présente le plus d'intérêt. Les industries du bâtiment, de l'ameublement, du papier, de l'emballage... en sont de gros consommateurs,

mais génèrent aussi des coproduits tout à fait valorisables pour la chimie. La chimie des terpènes en est un bel exemple. Les coproduits de l'industrie papetière recèlent également des quantités de molécules intéressantes, si elles peuvent être séparées et isolées avec une pureté suffisante. Le bois est en effet une source importante de polysaccharides et de molécules phénoliques, mais il est encore difficile d'extraire ces molécules des hémicelluloses ou de la lignine. Cependant, les enjeux pour la chimie sont suffisamment importants pour que des recherches et des collaborations soient soutenues dans le domaine.

Des industriels se tournent maintenant vers la bioraffinerie, une orientation d'avenir si les acteurs de la chaîne de valeur s'entendent pour collaborer à long terme.

Bien sûr, cela suppose également une intensification des travaux sur des procédés permettant d'isoler et de fonctionnaliser ces molécules, et des échanges entre les acteurs pour identifier et soutenir les bons projets plutôt que ceux jugés non viables. Le couplage chimie-procédés – procédés écoresponsables avec des matières premières sourcées durablement – apparaît donc comme une priorité. Les usines du futur devraient donc être construites autour de procédés intensifiés, automatisés, économes en énergie, intégrant de nouvelles technologies, comme les activations physiques (ultrasons, micro-ondes, plasmas, photo/électrochimie...) ou/et faisant appel aux biotechnologies.

Enfin, il est important d'évaluer précisément l'impact environnemental de l'utilisation de la matière biosourcée utilisée, par une analyse complète du cycle de vie. Quelle que soit la biomasse mise en œuvre, il faudra d'abord démontrer que son usage pourra avoir un impact positif en matière d'empreinte carbone sur l'ensemble de la chaîne de transformation, jusqu'à l'application et la fin de vie du produit.

La chimie issue du bois, qui existe aujourd'hui industriellement plutôt sur des niches, peut donc avoir dans les années qui viennent un développement très important. C'est en progressant par des collaborations entre industriels de la chaîne de valeur et chercheurs académiques, et en tenant compte des enjeux sociétaux, que cette « ère du bois » pourrait réellement voir le jour.

<sup>(1)</sup> F. Jérôme, P. Maestro, *Chimie durable : quels sont les besoins en recherche pour les dix-quinze prochaines années ?*, *L'Act. Chim.*, 2021, 467, p. 33-34.

**Patrick MAESTRO**,  
Membre de l'Académie des technologies.

\* [patrickmaestro@gmail.com](mailto:patrickmaestro@gmail.com)

## La forêt : un gisement privilégié et durable de molécules biosourcées

**Résumé** La forêt est un écosystème naturel avec lequel l'être humain est en interaction depuis la nuit des temps. L'exploitation des forêts pour la production de bois est une activité qui permet en particulier la substitution du carbone fossile lorsque le bois vient remplacer des matériaux issus de l'industrie du pétrole. Sur ce point, la chimie du bois a un immense rôle à jouer : la cellulose, les hémicelluloses, la lignine et les extractibles ont tous des voies de valorisation multiples et concernant de nombreux marchés. Les innovations en développement dans la recherche académique et la R&D industrielle, les synergies possibles entre chaînes de valeur actuelles, nouvelles transformations et bois énergie laissent entrevoir l'accroissement de l'usage des molécules issues du bois dans notre société.

**Mots-clés** Chimie du bois, forêt, lignocellulose, cellulose, hémicelluloses, lignine, extractibles, molécules-plateformes, chimie biosourcée, innovation.

**Abstract** **Forests: a favourable and sustainable source of biobased molecules**

Forests are natural ecosystems human beings have always been in interaction with. Forest management for wood production enables carbon substitution when wood-based products replace petroleum-based materials. Wood chemistry can play a key role here : cellulose, hemicelluloses, lignin and extractives can undergo plenty of valorisation routes for multiple end-uses. The ongoing innovations in both academic and industrial research labs and the possible synergies between current forest biomass value-chains, new processes and bioenergy suggest an incoming increase in the use of wood-based molecules in our society.

**Keywords** Wood chemistry, forest, lignocellulosics, cellulose; hemicelluloses, lignin, extractives, platform molecules, biobased chemicals, innovation.

L'un des leviers importants pour la lutte contre le dérèglement climatique est celui de la séquestration du carbone ; rôle que la forêt joue à merveille en étant le plus grand puits de carbone terrestre [1]. Néanmoins, si une partie du carbone doit être durablement séquestrée, la partie restante doit être utilisée pour remplacer le carbone d'origine fossile que nous utilisons pour l'énergie, la chimie et les matériaux... Les marchés de la construction, du textile, des biocarburants, des produits chimiques plateformes, de l'emballage papier et des bioplastiques sont considérés comme étant les vecteurs de développement prometteurs pour le bois dans un futur proche et tous concernent la chimie. L'occupation de ces marchés par le bois permettrait une augmentation des revenus de la filière forêt-bois de l'ordre de 17 à 43 % [2]. Ainsi de nombreux acteurs industriels de la chimie, sensibles au « verdissement » de leurs activités, perçoivent les gisements de biomasses (agricole, agro-alimentaire, marine, forestière...) comme une ressource renouvelable pouvant se substituer aux ressources fossiles... Une pression de plus en plus importante sur ces gisements de biomasses est donc à prévoir [3].

Les forêts représentent la réserve la plus importante de carbone sur pied en France. La biomasse forestière qui en résulte, en particulier le bois, et ses différents composants chimiques assurent donc un gisement de carbone renouvelable remarquable. Pour ce développement, la chimie du bois peut profiter de l'intérêt croissant de certaines molécules et matériaux dans de nouveaux secteurs d'activités. En effet, de nombreux projets industriels naissants offrent plusieurs stratégies envisageables pour valoriser au mieux le bois et ses dérivés dans l'industrie chimique. L'importance de l'innovation dans ce secteur en plein essor laisse entrevoir la mise en place d'une véritable filière forêt-bois-chimie intégrant tous les acteurs concernés.

### Le bois et ses dérivés : un gisement de molécules variées

#### Composés pariétaux et molécules extractibles du bois

Le bois qui compose l'arbre est un matériau hétérogène et anisotrope. Il peut être anatomiquement séparé en couches formées de cellules, pour la plupart regroupées sous le terme de « fibres », différenciées : duramen, aubier, cambium, écorce, etc. Au centre de la cellule, le cytoplasme renferme les organites essentiels au fonctionnement de l'arbre. Mais c'est la paroi cellulaire qui apporte ses propriétés mécaniques remarquables au bois et qui représente la source principale de trois polymères naturels : la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. Les caractéristiques des deux premiers seront brièvement présentées alors que celles des lignines ou des extractibles, fractions encore peu utilisées, seront décrites plus précisément.

La cellulose est un homopolymère linéaire constitué d'un enchaînement d'unités de glucose (cycle à six atomes de carbone). Ces chaînes de cellulose s'associent entre elles via des liaisons hydrogène, constituant des microfibrilles de cellulose, elles-mêmes regroupées en fibrilles élémentaires ou macrofibrilles. La longueur des chaînes de cellulose diffère d'une espèce végétale à l'autre. Elle peut atteindre 9 000 unités monomériques dans le bois et diminue généralement lorsque ce dernier subit des procédés chimiques ou mécaniques intenses (1 400 unités dans une pâte kraft blanchie).

Les hémicelluloses sont des hétéropolymères ramifiés, formés de monomères osidiques divers – cycles à cinq (xylose, rhamnose, arabinose) ou six carbonés (glucose, mannose, galactose). De plus petites tailles que la cellulose, les chaînes hémicellulosiques (de 500 à 3 000 monomères) sont

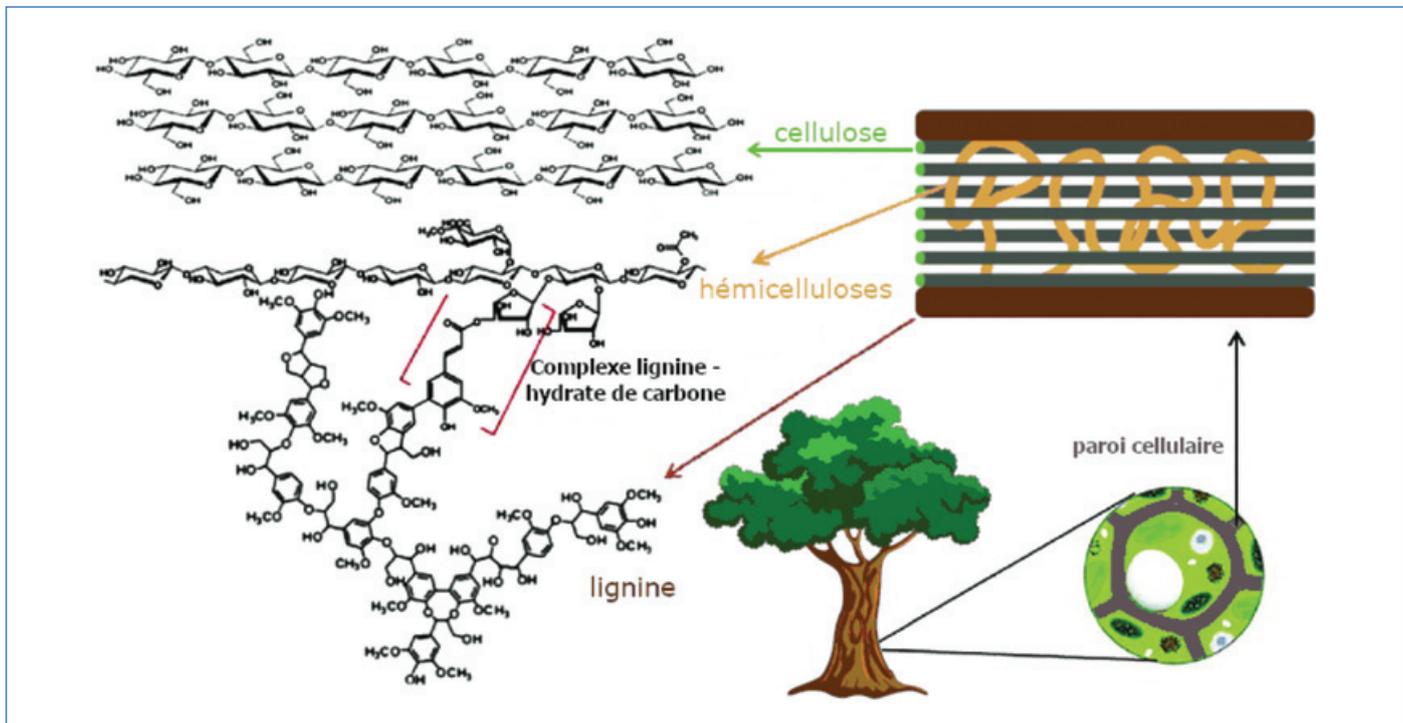


Figure 1 - Structure moléculaire des parois cellulaires des fibres de bois. Les microfibrilles de cellulose sont représentées entourées d'hémicelluloses et de lignine. Ensemble, ces trois polymères forment la matrice lignocellulosique.

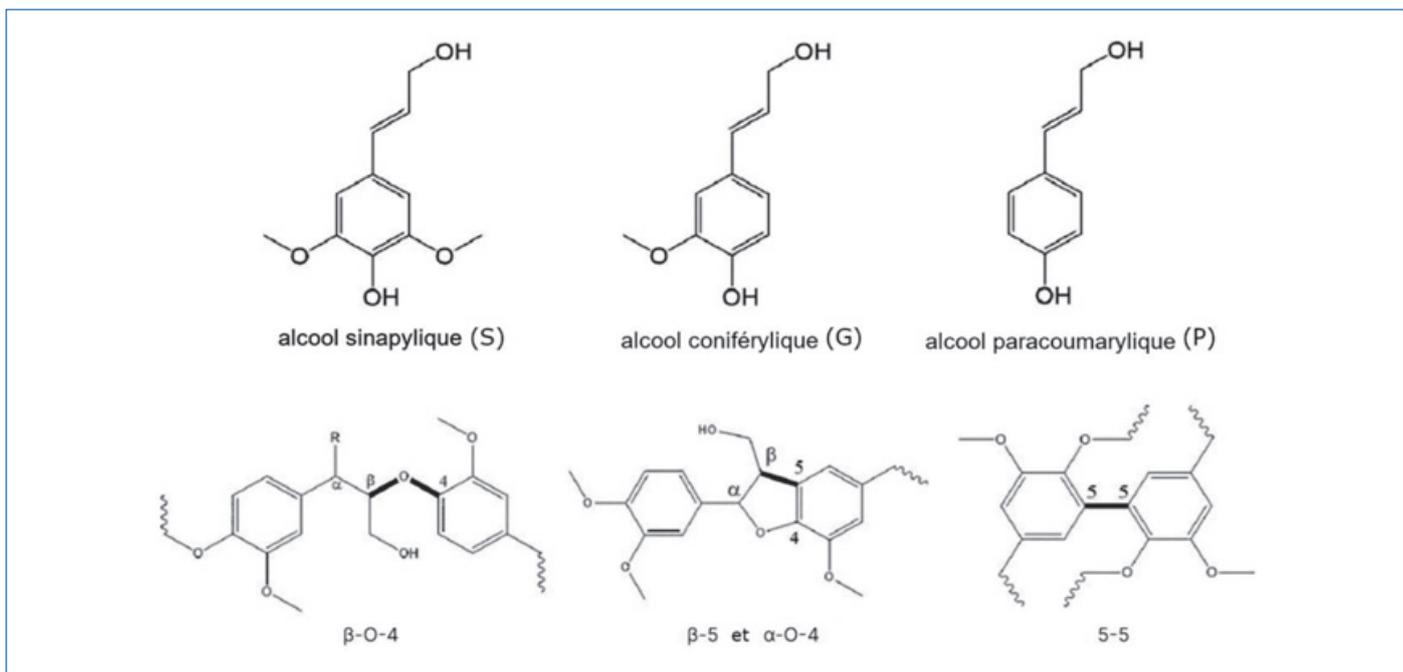


Figure 2 - Les monomères de lignine S, G et P ainsi que trois types de liaisons covalentes que l'on retrouve communément dans la lignine :  $\alpha$ -O-4,  $\beta$ -O-4 et 5-5.

entrelacées autour des fibrilles élémentaires et en contact avec la lignine (figure 1).

Le dernier composant liant les microfibrilles de cellulose dans les parois végétales est la lignine. C'est un polymère réticulé aléatoirement généré lors de la croissance de l'arbre à partir de monomères phénoliques : les unités phénylpropane que sont les alcools coniférylique (G), paracoumarylique (P) et sinapylique (S) (figure 2). La lignine est particulièrement concentrée dans la lamelle moyenne, à l'interstice des parois des fibres, assurant la cohésion des cellules entre elles. Il a été prouvé que lignine et hémicelluloses sont partiellement liées par des liaisons covalentes, formant des complexes lignine-hydrate de

carbone (figure 1). Les proportions d'unités monomériques G, P et S sont variables parmi les familles de végétaux. Cela influe sur la nature des liaisons covalentes entre groupements chimiques, et donc sur la possibilité et la rapidité avec laquelle certains procédés peuvent, ou non, « délignifier » la matrice ligno-cellulosique. Les liaisons entre unités phénylpropane qui sont coupées en premier lieu dans les procédés de cuisson du bois sont les liaisons  $\alpha$ -O-4 et  $\beta$ -O-4 (figure 2). Un contre-exemple est donné par les liaisons C-C qui sont préservées, telles que les liaisons 5-5.

Il existe une dernière famille de molécules, minoritaire certes (< 9 % en masse dans les essences métropolitaines), mais non

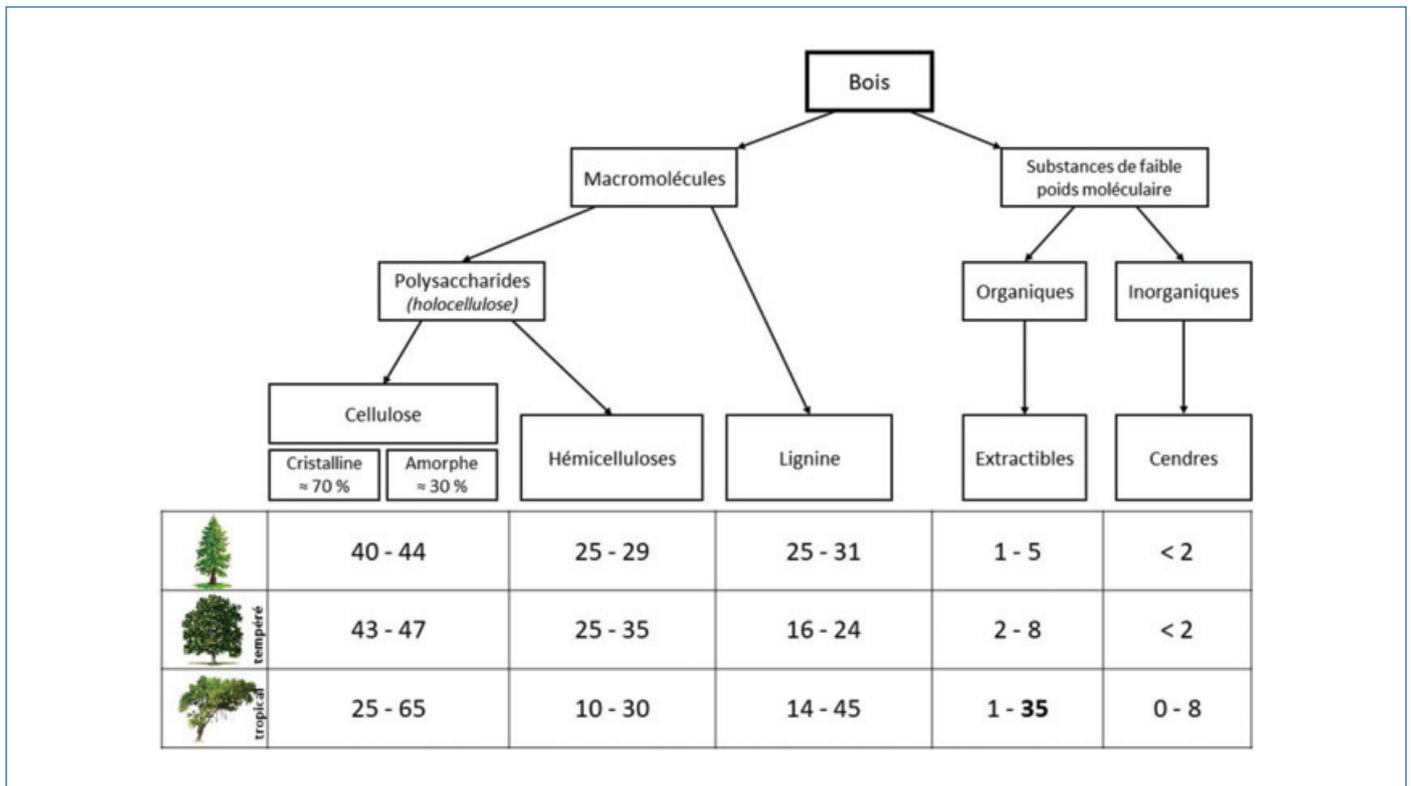


Figure 3 - Composition chimique des différentes familles d'essences de bois (résineux, feuillus tempérés, feuillus tropicaux). Données extraites de [4-5].

négligeable ; c'est celle des extractibles qui comprend :

- les terpénoïdes : monoterpènes, polyterpènes, sesquiterpènes... que l'on retrouve principalement chez les résineux, mais aussi dans certaines essences de feuillus tels que l'eucalyptus ;
- les composés phénoliques : phénols simples, polyphénols, flavonoïdes, tanins (gallotanins, ellagitanins, tanins condensés, tanins complexes) ;
- d'autres composants, minoritaires : « oses » simples (glucose, fructose...), amidon, acides gras, minéraux.

Les extractibles du bois sont en partie facilement extraits par infusion (eau ou éthanol, ou bien d'autres solvants). Ils forment le système de défense de l'arbre en raison de leur fort pouvoir anti-oxydant, ce qui en fait des molécules de choix pour la formulation de produits pharmaceutiques, nutraceutiques, l'alimentation animale et humaine, le biocontrôle et les biosolutions.

La composition des molécules extractibles dépend grandement de l'essence de bois. Les extractibles sont très faiblement présents dans le hêtre : pas plus de 2 % en masse, ce qui explique sa grande putrescibilité en conditions extérieures. En revanche, d'autres essences « tanniques » comme le châtaignier en contiennent une grande quantité, jusqu'à 9 %. Enfin, différentes essences tropicales évoluant donc dans des conditions extrêmes (chaleur humide, diverses maladies et insectes xylophages) en détiennent le plus fort taux, dépassant parfois 30 % en masse (figure 3).

Les compositions en polysaccharides (cellulose et hémicelluloses) présentent moins de différences entre espèces. Néanmoins, les hémicelluloses sont en partie de nature différente si l'on compare les résineux (glucomannanes) aux feuillus (glucuronoxylanes), là où la cellulose est invariablement un polymère de glucose quelle que soit l'essence. La lignine est un peu plus concentrée et comprend plus d'unités d'alcool coniférylique dans les résineux que dans les feuillus.

### Les gisements existants dans la filière forêt-bois

Le bois est un matériau utilisé principalement pour la production de chaleur et pour la construction. Aujourd'hui, le bois collecté dans les forêts sert avant tout les secteurs de la construction, l'ameublement, les panneaux, le papier, le bois énergie.

Le bois de plus grande qualité est le bois d'œuvre (BO) utilisé pour la construction (charpentes, planches...), l'ameublement et la tonnellerie. Il représente environ 32 % de la masse de bois prélevée en forêt [6]. Les menus bois formés des branchages et du houppier rentrent dans les catégories du bois d'industrie (BI) servant aux industriels des panneaux et des papiers, ou bien du bois énergie (BE) comprenant les combustibles que sont le bois bûche, les plaquettes forestières et les granulés bois. Un schéma général des voies de valorisation des différentes parties de l'arbre est présenté figure 4.

La matière issue de l'abattage, laissée sur place, prend différentes formes : souches, menus bois, parfois écorces ou bien aiguilles qui constituent les rémanents forestiers. Cette matière peut représenter une source de nutriments pour le sol forestier dans une logique de retour au sol, ou encore abriter une biodiversité utile à l'équilibre de l'écosystème forestier. Elle est parfois exploitée au moyen d'une opération industrielle de déchiquetage formant les plaquettes forestières (BI ou BE).

D'autre part, les activités de première transformation des grumes (sciage, déroulage, tranchage, fendage) et de seconde transformation comme la menuiserie génèrent des co-produits appelés connexes de transformation. Ce sont principalement des particules de bois (aubier ou duramen) de différentes tailles et formes. Dosses, délignures, chutes, copeaux, plaquettes de scierie, sciures rentrent dans cette catégorie, mais aussi les écorces qui ne sont pas du bois à proprement parler. Ces connexes sont généralement valorisés en trituration pour la production de pâte à papier ou de panneaux (OSB, MDF, HDF...) ou bien en bois énergie.

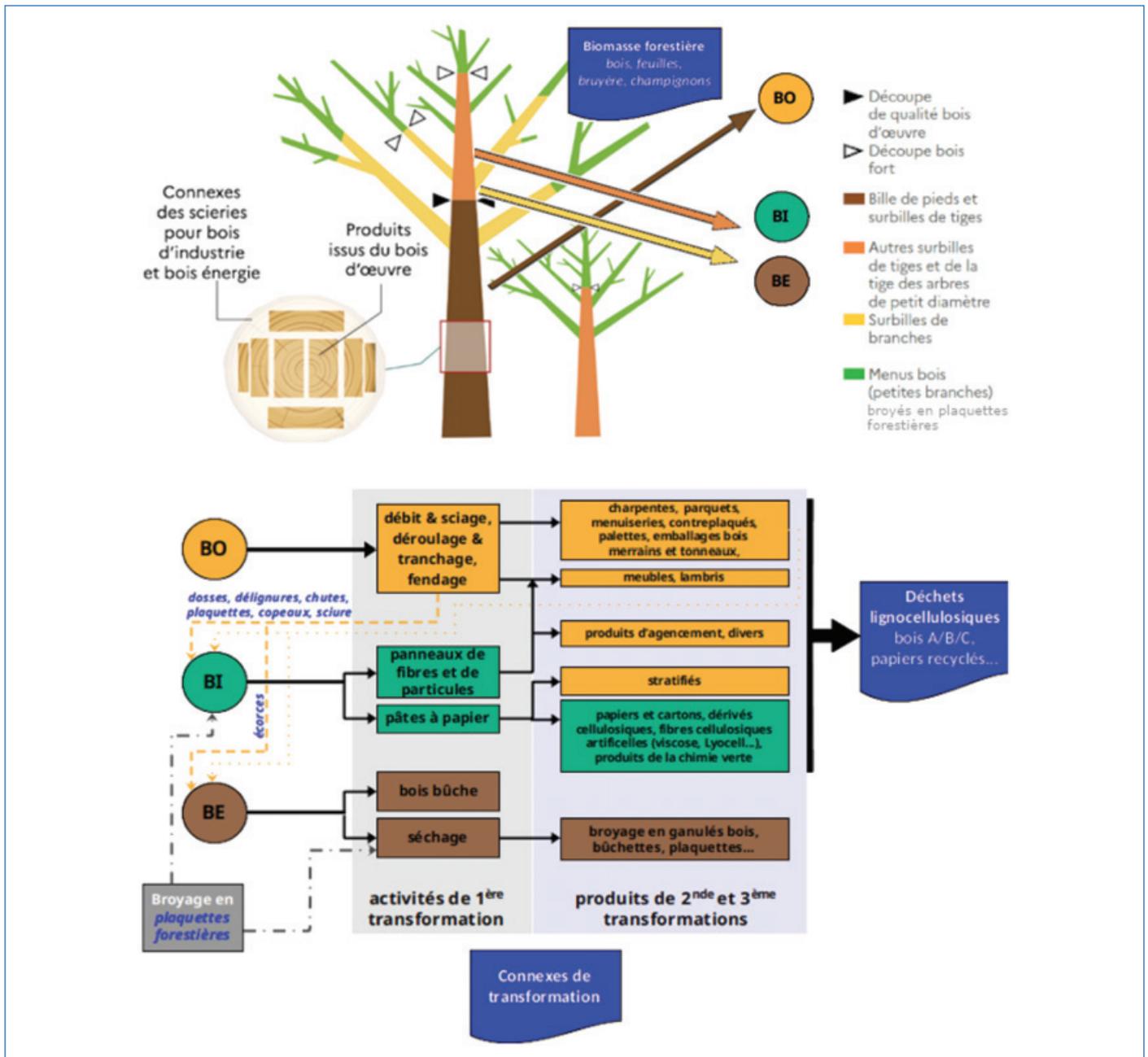


Figure 4 - Principales activités de transformation du bois en fonction de la catégorie (bois d'œuvre, bois d'industrie ou bois énergie) de bois issu de la découpe. Trois types de gisements pour la chimie du bois sont indiqués en bleu. Adapté de [7-8].

Enfin, un troisième gisement dans la filière est celui du bois déchet. Plus de 16 millions de tonnes de produits en bois seraient accumulées rien qu'en France. Trois classes de bois ont été définies pour distinguer les bois non traités (classe A : palettes, caisses, cagettes, planches...), traités mais non dangereux (classe B : panneaux, bois d'ameublement...), traités et dangereux (classe C : bois traité à la créosote, autoclavés, imprégnés de sels métalliques...).

## Relever les défis de l'intégration plus large du bois dans l'industrie chimique

### De l'usine de pâtes à papier à la véritable bioraffinerie forestière

Aujourd'hui, la chimie du bois est principalement représentée par l'industrie papetière. La chimie du papier fait partie intégrante de la chimie du bois, et en constitue même le cœur. Les seuls producteurs de cellulose au monde sont les

papetiers. Ils ont depuis longtemps mis au point des procédés permettant de séparer la lignine du bois de ses hydrates de carbone. Ainsi, des procédés mécaniques, chimiques mais aussi, dans une moindre mesure, thermomécaniques et semi-chimiques sont actuellement employés dans des centaines d'usines dans le monde. La part de chacun de ces procédés dans le mix de pâte globale est représentée figure 5.

Étant utilisé dans plus de 95 % des usines chimiques de pâtes de bois, le procédé kraft est le plus répandu. Il bénéficie de la grande qualité mécanique des fibres produites, du recyclage quasi total des réactifs chimiques utilisés et de la production d'énergie associée à la combustion de la lignine, souvent excédentaire et donc revendue en partie sur le réseau public en tant qu'électricité verte.

Durant la cuisson kraft, la quasi-totalité de la lignine des copeaux de bois se retrouve solubilisée dans la liqueur de cuisson ; mélange de soude et de sulfure d'hydrogène appelé « liqueur blanche » transformée en « liqueur noire » en raison

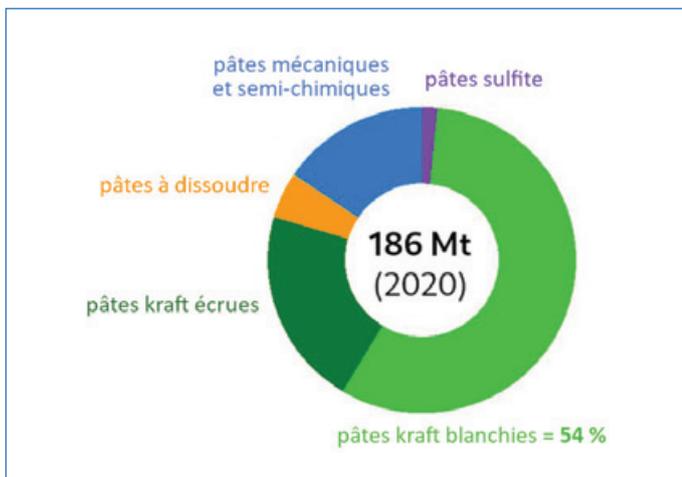


Figure 5 - Parts des différents procédés de production de pâtes de bois dans le monde pour un total de 186 millions de tonnes produites en 2020. Données extraites de [9].

des groupements chromophores bruns formés sur la lignine kraft. La liqueur noire est ensuite concentrée par évaporation puis brûlée dans la chaudière de régénération. Une usine kraft moderne peut produire sa propre électricité et vapeur nécessaires à son fonctionnement, le plus souvent même en surplus, tout en reconstituant près de 99 % de la liqueur blanche. Le produit de la cuisson est la pâte kraft non blanchie, ou pâte écruë, valorisable dans les emballages ou encore dans les stratifiés. Le rendement massique total est de l'ordre de 50 % : deux tonnes de bois donneront une tonne de pâte kraft. La pâte kraft écruë, contenant entre 4 et 8 % de lignine, peut être purifiée par une séquence de blanchiment faisant intervenir différentes unités réactionnelles alternant l'emploi d'un oxydant fort (dioxyde de chlore, ozone...) et celui de soude à chaud pour extraire la lignine oxydée. L'objectif est de retirer totalement la lignine kraft résiduelle, assez récalcitrante.

Dans les pâtes dites papetières, c'est-à-dire destinées à la production de cartons et papiers, on retrouve une fraction non négligeable d'hémicelluloses, jusqu'à 25 % dans une pâte blanchie. Une partie d'entre elles est perdue dans le procédé de cuisson, fournissant un apport calorifique modeste lors de la combustion en chaudière en comparaison à celui apporté par la lignine. D'aucuns remarquent, à juste titre, que ces sucres complexes pourraient être valorisés autrement.

Dans les pâtes à dissoudre, les hémicelluloses sont à éliminer au côté de la lignine afin d'obtenir une cellulose pure. Le procédé sulfite est en ce sens mieux doté que le procédé kraft, même si actuellement de nombreuses usines kraft amorcent une conversion vers la production de pâtes à dissoudre en incorporant une étape de préhydrolyse des hémicelluloses, en amont de la cuisson des copeaux de bois. Les pâtes à dissoudre sont utilisées pour la production de fils textiles (viscose, Lyocell...) et d'additifs utiles aux industries agroalimentaire et chimique. Ainsi, l'usine RYAM de Tartas, en France, fabrique des agents de texturation, épaississants, vernis, etc. à partir de celluloses de hautes puretés obtenues par le procédé au sulfite. On est loin de la simple usine à papier.

Globalement, la lignine est valorisée en énergie par combustion directe du bois auquel elle apporte son haut pouvoir calorifique ou indirectement par la

combustion de la liqueur noire concentrée en usine kraft, comme décrit précédemment. Cependant, l'énergie n'est pas le seul débouché industriel de la lignine. En réalité, selon le procédé utilisé pour délignifier le bois, on retrouve plusieurs lignines dites « techniques » récupérables dans les liqueurs de cuisson (figure 6). Les lignines techniques ont chacune des caractéristiques (taille/masse molaire, teneur en phénols...) qui leur sont propres et qui leur ouvrent différents marchés [12]. Elles sont aussi plus ou moins difficiles à extraire des liqueurs de cuisson. La masse molaire et la quantité d'OH phénoliques sont les caractéristiques essentielles selon les applications commerciales visées [13].

Les lignosulfonates obtenus par le procédé sulfite sont déjà valorisés dans l'industrie en mortiers et ciments de béton, tensioactifs, dispersants, antimoussants [14]. Les lignines kraft et organosolv ont en général une plus faible masse moléculaire que les lignosulfonates et suscitent de l'intérêt chez les industriels (voir encadré).

Enfin, non présentées ici mais qui méritent d'être citées, il existe les lignines obtenues par explosion à la vapeur, hydrolyse (enzymatique ou acide), solvant eutectique profond (DES), solvant ionique, qui affichent des propriétés variées et ont l'avantage d'être associées à des procédés considérés verts mais non encore industriels.

Cependant, de nombreux projets de montée en échelle d'extraction et valorisation de lignine sont proches de l'industrialisation. Une des voies les plus prometteuses actuellement est la production de polyols à partir de lignine pour une incorporation dans des matériaux polymères comme le polyuréthane, par exemple [16-17]. Ainsi, la lignine représente le plus grand gisement de phénols renouvelables au monde et pourrait donc répondre à la demande en phénols biosourcés par l'industrie chimique.

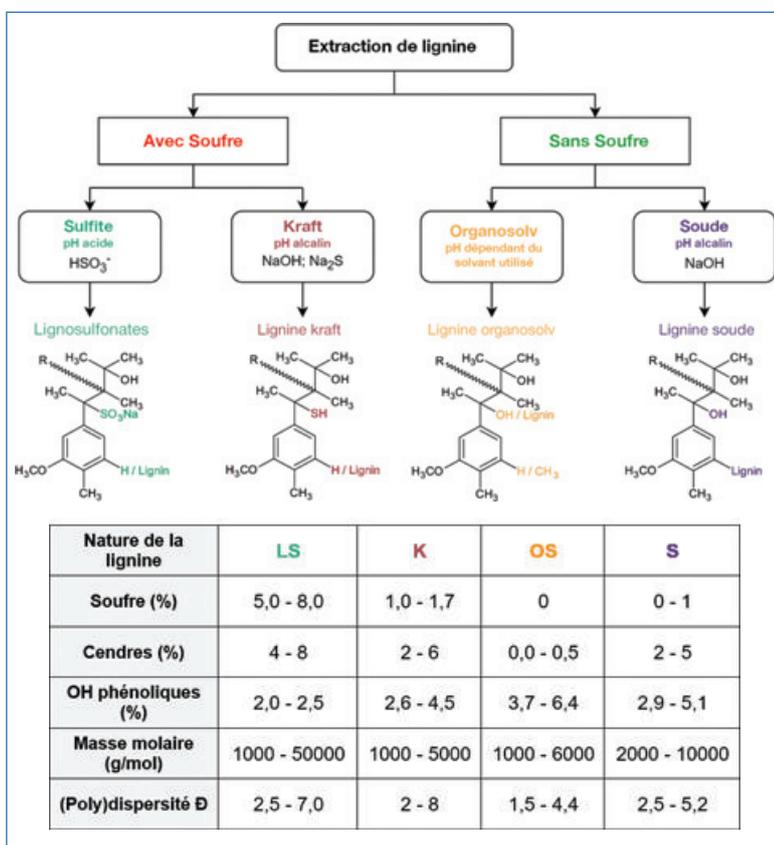


Figure 6 - Principales lignines techniques et leurs caractéristiques (schéma adapté de [10-11]). LS : lignosulfonate ; K : kraft ; OS : organosolv ; S : soude.

## Encadré

### Lignines kraft et organosolv

Il existe plusieurs procédés industriels de production de lignine kraft. Les plus réputés sont LignoBoost et LignoForce, obtenus à partir de la précipitation de la lignine par abaissement du pH de la liqueur noire par ajout de CO<sub>2</sub> ou d'acide, respectivement. Les papetiers ont ainsi une voie de valorisation de leur lignine kraft en chimie et matériaux. Néanmoins, la variation du coût de l'énergie interroge sur la priorité à donner aux voies de valorisation énergétique et chimique de la lignine. Ceci ne facilite pas le passage de la première à la seconde malgré un intérêt certain pour les phénols biosourcés. Cela explique la production encore marginale de lignine kraft à l'échelle industrielle, environ 265 000 tonnes produites en 2018 contre 1,32 million de tonnes de lignosulfonates la même année [15]. Dans le Sud-Ouest de la France, un consortium d'usines de pâtes à papier, de centres technologiques et d'un laboratoire académique se sont associés à travers le projet BASILICA pour valoriser de la lignine de résineux sous forme de fibres de carbone performantes et économiques.

Une lignine technique de qualité considérée supérieure est la lignine organosolv. Non soufrée, cette dernière présente également une plus grande concentration en OH phénoliques que les autres lignines ainsi qu'un faible taux de cendres [13]. Les procédés organosolv existent depuis près d'un demi-siècle et présentent l'avantage (après résolution de nombreux problèmes techniques) de séparer la biomasse lignocellulosique en ses trois fractions (cellulose, hémicelluloses, lignine) et sans soufre. Toutefois ils ne bénéficient toutefois pas de la chaudière de régénération de l'usine kraft et sont mis en œuvre, en général, avec des solvants organiques (alcools ou acides) coûteux qu'il est impératif de recycler. De plus, les procédés organosolv sont limités aux plantes annuelles et aux feuillus, les unités d'alcool conférylique des résineux diminuant la performance du procédé sur la délignification. Cependant, à partir de co-produits agricoles, de nombreux pilotes et démonstrateurs présentent maintenant des bilans d'intérêt avec une qualité particulière de lignine. Ces résultats pourraient conduire prochainement à l'installation de nouvelles unités industrielles.

Il est possible d'approvisionner durablement l'industrie chimique par des molécules plateformes, ou synthons, issues du bois. Une liste non exhaustive de synthons biosourcés d'intérêt inclut : le méthanol, l'éthanol, la vanilline, le naphthalène, le sorbitol, le xylitol, le glycérol, différents acides organiques comme l'acide itaconique ou bien l'acide 2,5-furanedicarboxylique [18-19]. Parmi eux, les dérivés de furane et de furfural sont des produits de dégradation des sucres et de bons intermédiaires chimiques pour différentes synthèses organiques. Ils peuvent aussi être convertis en acide lévulinique, une autre molécule plateforme (figure 7).

Les hémicelluloses sont d'intérêt pour la production de furfural, mais « extraire les hémicelluloses avec une caractéristique souhaitée comme le degré de polymérisation, la réactivité, la pureté et la solubilité reste un défi » (traduit de [20]). Aujourd'hui, outre les procédés existants d'extraction à la soude, c'est la préhydrolyse kraft, déjà mentionnée dans cet article, qui est le sujet de beaucoup d'attention. Ainsi, de nombreuses usines de pâtes dites « papetières » planifient des reconversions en usines de pâtes à dissoudre pour lesquelles on peut noter un intérêt grandissant depuis les années 2010 [21]. Les hémicelluloses restent la fraction de la biomasse lignocellulosique la moins valorisée actuellement mais très prometteuse quant à la production de molécules d'intérêt via des transformations chimiques ou biologiques. Le nombre de projets de recherche et de R&D autour de l'extraction des

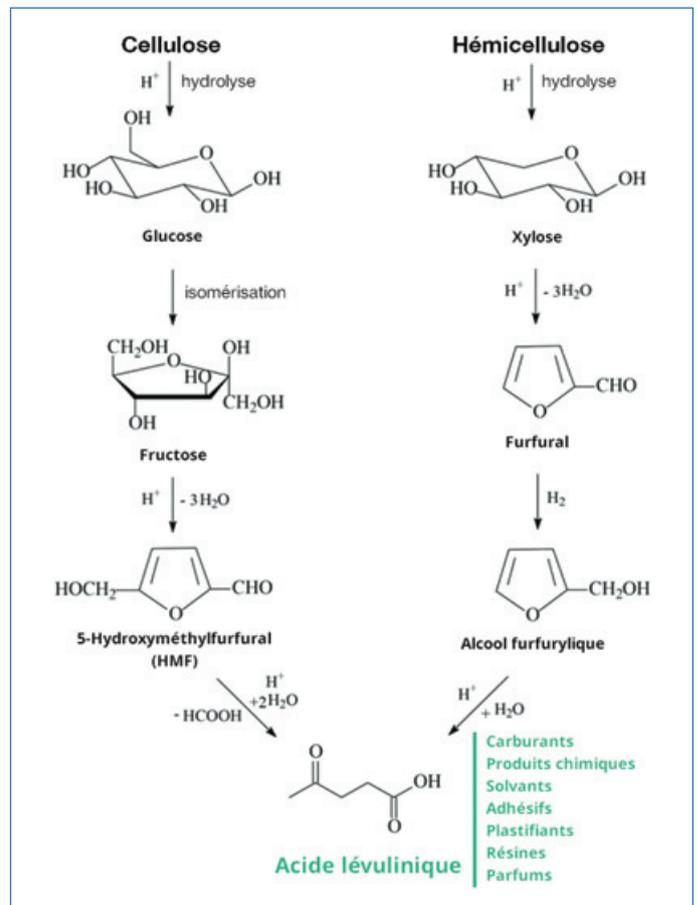


Figure 7 - Des hydrates de carbone à l'acide lévulinique, synthon biosourcé utilisé dans de nombreux secteurs en passant par deux autres molécules plateformes d'intérêt : le furfural et le 5-hydroxyméthylfurfural (HMF).

hémicelluloses au sein d'usines de pâtes à papier ou bien dans des nouveaux modèles de bioraffinerie est élevé tant les marchés accessibles sont variés : cosmétiques, nutraceutiques, alimentation, emballages...

Pour donner suite à l'extraction des hémicelluloses et de la lignine, des procédés chimiques peuvent être utilisés pour solubiliser la cellulose et la régénérer sous forme de fils textiles. Les procédés les plus communs pour réaliser ces opérations sont les procédés viscose et Lyocell. Cependant, les réactifs utilisés sont particulièrement nocifs et volatils (CS<sub>2</sub> dans le cas de la viscose) ou bien très coûteux (N-méthylmorpholine-N-oxide dans le cas du Lyocell [22]). Ainsi des procédés alternatifs, plus verts, sont en cours de développement. En Finlande, une robe pour la première dame a été conçue il y a quelques années à partir du pilote de l'Université Aalto à Helsinki fonctionnant avec le procédé Ioncell. En France, le projet de recherche RegenCell mené par trois laboratoires et un centre technique (Pagora INP - LGP2, UniLaSalle - Transformations & Agroressources, ENSAIT - Gemtex et Centre Technique du Papier) ambitionne de fonctionnaliser puis solubiliser la cellulose dans un solvant aqueux à température ambiante avant régénération sous forme de filaments.

### • Les nanocelluloses

Une autre voie de valorisation prometteuse pour les hydrates de carbone est la production de nanocelluloses. En effet, les fibres cellulosiques peuvent être réduites en taille par des traitements mécaniques, chimiques et enzymatiques, formant des microfibrilles (MFC) et nanofibrilles (NFC), ou bien des nanocristaux (NCC) de cellulose, selon les traitements

employés. Produites à partir de pâte à papier, les nanocelluloses peuvent également être fonctionnalisées avec des groupements chimiques particuliers pour viser de nombreuses applications. Un exemple d'utilisation innovante de ce matériau, directement issu d'une démarche de biomimétisme, est celui de la startup Sparxell fondée par Benjamin Droquet. La conception des pigments de couleur est le résultat de l'agencement structurel des nanocristaux de cellulose et de leur interaction avec la lumière, selon un procédé d'interférence. Ce mécanisme chromatique forme des couleurs dites structurales, obtenues à partir de cellulose. Ces pigments biosourcés sont demandés par le secteur de la cosmétique, mais également ceux de la mode, de l'emballage et des peintures. Aujourd'hui, le coût de fabrication des nanocelluloses est le principal frein de leur industrialisation car elles sont confectionnées à partir de la pâte blanchie. Néanmoins, de nombreux travaux de recherche sur les procédés de fractionnement de fibres sont en cours. On peut ici citer les travaux d'A. Villares (unité Biopolymères, interactions et assemblages - INRAE), sur le développement de nouvelles méthodes de fabrication de MFC/NFC fonctionnalisées. L'innovation réside dans la réduction du nombre d'étapes permettant de défibriller et de fonctionnaliser les nanocelluloses, conduisant à une économie d'énergie et à une réduction globale des coûts de production [23]. À l'Université Grenoble Alpes, une chaire de recherche dédiée aux emballages cellulotiques éventuellement renforcés par des nanocelluloses a été inaugurée en 2022. Intitulée « Cellulose Valley », elle réunit les acteurs de l'emballage Citeo, DS Smith, Ahlstrom Munksjö et Alphaform, entreprise du groupe Guillin, et Pagora INP. Elle soutient la recherche sur les propriétés barrière (O<sub>2</sub>, graisses...) de matériaux pour le contact alimentaire et sur la recyclabilité des emballages cellulotiques.

#### • Les extractibles et le tall oil

Les extractibles du bois sont généralement source de problèmes dans l'industrie des pâtes (consommation non souhaitée des réactifs chimiques, formation de dépôts indésirables et de composés organo-chlorés, contribuant au jaunissement du papier...). Dans le cas des résineux transformés dans une usine kraft, ils représentent une manne moléculaire non négligeable sous la forme du tall oil, un co-produit dérivé de la résine. L'entreprise landaise DRT (Dérivés Résiniques et Terpéniques) et sa filiale Action Pin, aujourd'hui au sein du groupe Firmenich, ont depuis longtemps valorisé les composants du tall oil, la colophane et les terpènes, à travers un panel de molécules ayant une place dans de nombreux secteurs : pneumatiques, peintures, parfumerie, boissons, cosmétiques, entre autres. En Scandinavie, le tall oil est aussi transformé en naphta et biodiesel de seconde génération. Le tall oil représente la plus grande source de molécules extractibles du bois actuellement valorisée dans le monde.

#### Créer de nouvelles chaînes de valeur ou se greffer à celles existantes

Outre la chimie papetière, il existe aujourd'hui des exemples industriels de chimie du bois concernant d'autres secteurs et produisant eux aussi des synthons et matériaux xylosourcés. Contrairement aux usines de pâtes de cellulose souvent installées depuis des décennies et ayant sécurisé leur approvisionnement en bois, les autres entreprises de la chimie du bois ont dû – et doivent toujours – trouver un accès à la matière première, dans une filière où presque toute la matière est

valorisée. En effet comme présenté précédemment, tout le bois récolté est valorisé dans les différentes filières actuelles, y compris les connexes de transformation et rémanents forestiers. Tout nouveau projet de chimie du bois se retrouvera donc confronté à ce problème, dans un contexte d'accaparement des connexes de transformation du bois, notamment lors de crises énergétiques comme celle que nous traversons actuellement.

Une première stratégie est donc de considérer les gisements peu (écorces, aiguilles...) ou pas exploités (feuilles, nœuds et gales riches en extractibles, pommes de pin...). Par exemple, Pearl commercialise des tapis de dépollution des eaux captant les métaux lourds, réalisés à partir d'écorces. L'entreprise Biolandes a su parfaitement s'intégrer dans l'écosystème industriel du massif des Landes de Gascogne pour en valoriser deux co-produits par distillation : les aiguilles de pins issues des opérations d'éclaircies pour le secteur de la parfumerie, les écorces obtenues en scierie pour l'élaboration de produits nutraceutiques. Autre exemple, la startup Bio Stratège Guyane profite des forts taux d'extractibles des essences guyanaises pour concevoir des produits de biocontrôle (phytosanitaires et biocides) à partir de ces molécules d'intérêt. Ses activités permettent de valoriser les connexes de transformation des scieries guyanaises.

On retrouve d'autres exemples industriels de production d'extraits de certaines essences feuillues et résineuses pour les nutraceutiques.

Dans le monde, l'application principale des extractibles hors tall oil est la production d'adhésifs à partir de tanins condensés polyflavonoïdes, souvent extraits à l'eau. Ainsi, près de 200 000 tonnes de tanins sont produits dans le monde, à partir d'essences telles que l'acacia noir et le quebracho en Argentine [24]. En France, les tanins sont principalement produits à partir de châtaignier et de chêne pour le tannage du cuir et l'œnologie, respectivement [25].

De nouvelles chaînes de valeur peuvent être créées à partir de filières basées sur d'autres produits de la forêt.

La jeune société vosgienne Biolie produit des extraits de faînes de hêtre, d'aiguilles et d'écorces de sapin, ou encore de l'huile de graines de sapin pour la nutraceutique et les cosmétiques. Une activité bien connue pratiquée depuis des siècles et jusque dans les années 1980, le gemmage, en particulier sur le pin maritime, pourrait être réactivée grâce à l'initiative de l'entreprise Holiste et du programme Biogemme. Cette filière de récolte de résine est en cours de reconstruction et permet la distillation de la gemme donnant une colophane et une essence de térébenthine de qualité pour des valorisations à haute valeur ajoutée. Des startups telles que Seve the Planet et Arrosia développent ainsi de nouveaux matériaux éco-responsables à base de cette colophane naturelle.

Les gisements non exploités peuvent servir à d'autres valorisations industrielles que celles des extractibles. Ainsi, la startup ukrainienne Re-leaf Paper, qui s'est récemment installée en France, propose de produire des emballages à partir de feuilles mortes collectées dans les grandes zones urbaines, réduisant au passage la demande en énergie et en eau normalement nécessaires à la fabrication d'emballages papier.

Une autre stratégie consiste à intégrer l'activité de chimie du bois au sein d'une chaîne de valeur déjà existante. Les extractibles se prêtent bien à ce genre de schéma car le co-produit d'extraction est du bois humide dont on n'a retiré qu'une maigre fraction de son poids en molécules. Le co-produit peut ensuite être valorisé en tant que bois d'industrie ou bois



Figure 8 - Insertion d'une étape de valorisation des extractibles du bois en amont de plusieurs chaînes de valeur existantes. Ce type de schéma est applicable à l'extraction des autres composants chimiques du bois.

énergie dans les chaînes de valeur habituelles ou bien via d'autres étapes de transformation selon le concept de bioraffinage, ou même en énergie, comme présenté figure 8. Cette stratégie a été savamment employée par l'entreprise King Tree qui produit des tanins de châtaignier par extraction aqueuse, mais aussi des panneaux de particules à partir du co-produit d'extraction des tanins dans leur usine tarnaise.

On pourrait utiliser la même stratégie pour la valorisation d'autres molécules, comme les hémicelluloses ou la lignine à partir de procédés d'extraction dédiés (avec un choix de solvant approprié !). Ainsi, multiplier les étapes de transformation dans une logique de bioraffinerie du bois est complexe, d'autant plus que les quantités de molécules produites doivent être en accord avec les marchés visés et la valeur ajoutée des produits finis.

Par ailleurs, plutôt que d'opposer le bois énergie au bois chimie, on pourrait tenter de voir dans le premier un potentiel levier de développement pour le second. En effet, dans un contexte énergétique instable tant au niveau des coûts que de l'approvisionnement, une entreprise désireuse de développer un projet de chimie du bois pourrait bénéficier de la sécurité et de l'autonomie offerte par une production d'énergie en interne. D'autant plus que le bois énergie ne se limite pas à la simple combustion en chaudière : la multiplication actuelle des projets autour des procédés de pyrolyse et de gazéification laisse entrevoir la possibilité de valoriser le carbone du bois et de ses dérivés en différents produits : biochar, huile pyrolytique, syngaz pour former du méthane ou de l'hydrogène... Certains procédés comme la méthanisation ou la gazéification hydrothermale développée activement par le CEA se prêtent aussi au traitement d'effluents contenant des composés organiques, ce qui peut présenter un atout conséquent pour une usine.

## La chimie du bois peut s'appuyer sur une filière unie

### La recherche scientifique : un levier de développement important pour la chimie du bois

De nombreux exemples cités dans cet article concernent des innovations technologiques issues de laboratoires académiques.

Que ce soit à travers des collaborations entre industriels et laboratoires ou via la création de startups à l'issue de travaux de recherche prometteurs, la recherche scientifique est un outil essentiel de développement de la chimie du bois à court, moyen et long termes. Ces relations peuvent être facilitées par les pôles de compétitivité (Bioeconomy For Change, Fibres-Energivie, Vegepolys Valley, Xylofutur...), les clusters (ACD Nouvelle Aquitaine, Eco-Bâtiment, Novabuild, Novachim...), les CCI ou les agences régionales d'innovation (Agence de Développement et d'Innovation de la Nouvelle-Aquitaine, Guyane Développement et Innovation...), résulter d'initiatives de chercheurs académiques ou d'industriels, et par les Instituts Carnot.

En chimie de la biomasse, les instituts 3BCAR, Chimie Balard, Cirimat, Icéel, I2C et PolyNat regroupent un ensemble de laboratoires et de centres techniques présentant de larges compétences et expertises particulières dans ce domaine.

Les « LabCom », autre structure de collaboration, résultant d'un partenariat recherche académique/industrie, sont actuellement soutenus, comme CarBioLab créé entre le groupe Bordet et l'Institut Jean Lamour en région Grand Est. Son objectif essentiel est de développer le biochar et les charbons actifs pour la fabrication d'électrodes de supercondensateurs utilisés pour les batteries et piles à combustibles, ou comme purificateur de biogaz.

Enfin, dans le domaine du bois, les laboratoires académiques français sont regroupés au sein du groupement de recherche (GDR) Sciences du Bois.

Hors de ce GDR, on assiste à un foisonnement de projets de recherche autour de la chimie du bois et issus de laboratoires académiques variés. Le projet GLUCONIC soutenu par l'ANR en est un bon exemple puisqu'il vise à employer l'électrolyse pour valoriser le glucose en acide gluconique et en sorbitol, deux molécules plateformes importantes.

### Des structures dédiées à l'innovation

Globalement, l'innovation a permis à la filière forêt-bois de se développer et d'accentuer son rôle dans la décarbonation de notre société. De plus, une bonne communication à travers la filière est d'intérêt et les acteurs de la chimie s'intéressant

au bois auront avantage à échanger avec les institutions que sont les interprofessions (France Bois Forêt, Fibois France...), France Bois Industrie, le Comité Stratégique de Filière (CSF) bois, et Xylofutur, le pôle de compétitivité dédié à la filière pour trouver un cadre propice à l'implantation des innovations apportées [26].

Les SATT (Société d'accélération du transfert de technologies) sont des structures proposant un panel d'outils à disposition de la recherche et des entreprises et utiles à la création de startups, de dépôt de brevet, de financement de projets de maturation technologique. À noter que de nombreuses startups mentionnées dans cet article sont issues de la recherche académique et ont été créées suite à une innovation particulière, parfois dite de rupture.

Les communautés de startups comme la ChemTech ou la WoodTech, le service startup de Xylofutur, sont aussi des moyens apportés aux entrepreneurs pour renforcer leur visibilité et leur stratégie. La WoodTech a entre autres permis à plusieurs de ses startups de présenter leurs activités lors du Salon international de l'agriculture à Paris lors des éditions 2022 et 2023. Elle organise aussi un concours d'innovation aux côtés de Forinvest Business Angels, l'École Supérieure du Bois et Fibois France, nommé Canopée Challenge.

Enfin, pour les entreprises de toutes tailles, un des problèmes rencontrés lors du développement de projets innovants technologiques est la montée en échelle. Les centres techniques (CRT, CTI, plateformes technologiques...) peuvent mettre à disposition des équipements de taille pilote ou semi-industrielle et des prestations afin de valider la montée en échelle des procédés ou technologies proposées à l'échelle du laboratoire.

## Vers une filière forêt-bois-chimie grâce à l'attrait des molécules xylosourcées

Les composants chimiques, les fibres du bois et plus globalement les molécules issues de la biomasse forestière peuvent grandement participer à la décarbonation de notre société. De nombreux marchés aujourd'hui dominés par les dérivés pétrosourcés sont (ou pourraient être) accessibles via la bois-chimie.

Les travaux de recherche ou de développement portant sur les procédés d'extraction et de valorisation des composants chimiques du bois doivent se poursuivre de manière à produire des matériaux et des molécules de qualité à prix compétitif.

La cellulose, polymère naturel le plus abondant sur Terre, peut servir de matière première, sous forme de fibres éventuellement fonctionnalisées ou bien sous forme de composés chimiques. Elle est actuellement produite en masse par l'industrie papetière, acteur principal de la chimie du bois, mais des innovations portant sur de nouveaux dérivés cellulosiques pourraient transformer en profondeur cette industrie.

La lignine, de par sa nature phénolique, intéresse de plus en plus d'acteurs de la chimie. Annoncée depuis des années, la production de lignines techniques pour des applications en chimie et matériaux semble devenir une réalité industrielle à mesure qu'elle intéresse de plus en plus des secteurs qui cherchent à se verdifier (colles et adhésifs, par exemple). Extraite du bois, la lignine peut être fragmentée chimiquement jusqu'à

l'échelle monomérique conduisant au concept de « lignin-first biorefineries », c'est-à-dire des bioraffineries valorisant en premier lieu la lignine. Alors que dans les co-produits agricoles la lignine est contenue principalement dans certaines parties des plantes (ex : paille de blé, anas de lin, chènevotte du chanvre...), elle reste un composant essentiel du bois. Dans un contexte d'arbitrage des usages de la biomasse, la lignine pourrait alors être un marqueur différenciant majeur pour le bois vis-à-vis des autres types de biomasse.

Les hémicelluloses, encore peu valorisées, vont sûrement connaître un essor car contrairement à la lignine, leur valorisation énergétique est peu intéressante dans les procédés papetiers.

Les extractibles du bois (dont l'extraction est envisageable par des solvants aqueux) sont des molécules à haute valeur ajoutée maintenant recherchées par de nombreux secteurs. Des initiatives régionales comme les projets ExtraFor\_Est (Grand Est) et Kemyos (Bourgogne-Franche-Comté) peuvent initier le déploiement d'activités industrielles innovantes autour des extractibles [27-28]. Les molécules extractibles se retrouvent surtout dans les nœuds et les écorces, des parties peu valorisées de l'arbre.

Outre les procédés chimiques, les traitements thermochimiques peuvent apporter une réponse intéressante à la problématique des déchets ou effluents industriels quand la voie de la biochimie semble devenir une réalité industrielle à mesure que l'efficacité des technologies enzymatiques augmente et que leurs coûts diminuent. Aussi, les procédés de collage et de traitement du bois sont un segment non négligeable de la chimie du bois et employant encore trop souvent des produits toxiques. L'innovation portée par la startup Woodtech est un exemple de traitement du bois plus respectueux de l'environnement et de la santé humaine [29].

À côté des filières bien en place utilisant des bois d'industrie et des bois énergie, un autre type de biomasse forestière ou des co-produits peu ou pas exploités pourraient bien compléter le panel industriel existant, comme les écorces, déjà citées. D'autres matières peuvent être envisagées pour des valorisations chimiques, mais il faut bien garder en tête que dans les forêts, les « déchets » ont souvent un rôle majeur dans la fertilisation des sols et le maintien de la biodiversité. Ainsi, on privilégiera l'utilisation des co-produits industriels de la filière bois et des déchets en bouts de chaînes, tout en gardant la production et l'utilisation de bois d'œuvre comme fer de lance de la filière.

La demande de biomasse bois et de co-produits et déchets va probablement être amenée à croître de façon soutenue dans les décennies à venir. Elle est déjà visible aujourd'hui via les projets bois-énergie. Cependant, même si la forêt française est en expansion depuis plusieurs décennies, elle reste fragile, principalement en raison du dérèglement climatique en cours. Sécheresses, incendies, tempêtes et insectes xylophages sont en effet autant de menaces qui pèsent sur la durabilité de l'écosystème forestier. L'exploitation du bois et de ses dérivés, pour la construction, la menuiserie ou la chimie, doit tenir compte de la santé du gisement, et donc veiller à ne pas aller au-delà de sa capacité à se régénérer.

Le rôle clé de la recherche scientifique et des différentes structures de R&D sera de conduire un développement raisonné de ce segment de la chimie biosourcée et l'évolution de la filière forêt-bois-papier en direction d'une véritable filière forêt-bois-chimie.

- [1] T. Tagesson *et al.*, Recent divergence in the contributions of tropical and boreal forests to the terrestrial carbon sink, *Nat. Ecol. Evol.*, **2020**, 4(2), p. 202-209.
- [2] E. Humeikoski *et al.*, Diversification of the forest industries: role of new wood-based products, *Can. J. For. Res.*, **2018**, 48(12), p. 1417-32.
- [3] A. Barbaux, Bioplastiques, fibres végétales, huiles usagées... Il n'y aura pas assez de bioressources pour tout le monde !, *L'Usine Nouvelle*, 5 sept. **2022**.
- [4] H. Sixta, H.-U. Suess, A. Potthast, M. Schwanninger, A.W. Krottscheck, Pulp bleaching: Sections 7.1-7.3.5, In H. Sixta (ed.), *Handbook of Pulp*, vol. 2, Wiley-VCH, **2006**, p. 609-708.
- [5] H. de Cherisey, ADEME, *État de l'art sur la production de molécules chimiques issues du bois en France*, **2015**.
- [6] SER, *Bois bûche : structurer la filière pour développer l'emploi et améliorer la qualité de l'air*, **2019**, [https://ser-evenements.com/IMG/pdf/ser-filiere-boisbuche\\_vf.pdf](https://ser-evenements.com/IMG/pdf/ser-filiere-boisbuche_vf.pdf)
- [7] ADEME, FCBA, *Mémo plaquettes forestières*, **2010**.
- [8] ADEME, *Forêts et usages du bois dans l'atténuation du changement climatique*, **2021**.
- [9] FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations), *Forestry production and trade*, **2020**, [www.fao.org/faostat/en/#data/FO](http://www.fao.org/faostat/en/#data/FO)
- [10] A. Lisý, A. Ház, R. Nadányi, M. Jablonský, I. Šurina, About hydrophobicity of lignin: a review of selected chemical methods for lignin valorisation in biopolymer production, *Energies*, **2022**, 15(17), 6213.
- [11] S. Mastrolitti *et al.*, Sustainable lignin valorization. Technical lignin, processes and market development, **2021**, <https://library.wur.nl/WebQuery/wurpubs/fulltext/558093>
- [12] M. Kienberger, S. Maitz, T. Pichler, P. Demmelmayr, Systematic review on isolation processes for technical lignin, *Processes*, **2021**, 9(5), 804.
- [13] J. Gendron, I. Stambouli, C. Bruel, Y. Boumghar, D. Montplaisir, Characterization of different types of lignin and their potential use in green adhesives, *Ind. Crops Prod.*, **2022**, 182, 114893.
- [14] S. Laurichesse, L. Avérous, Chemical modification of lignins: towards biobased polymers, *Prog. Polym. Sci.*, **2014**, 39(7), p. 1266-90.
- [15] L. Dessbesell, M. Paleologou, M. Leitch, R. Pulkki, C. Xu, Global lignin supply overview and kraft lignin potential as an alternative for petroleum-based polymers, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2020**, 123, 109768.
- [16] L.B. Dornelles, R.M. Filho, A.P. Mariano, Organosolv fractionation of eucalyptus: economics of cellulosic ethanol and chemicals versus lignin valorization to phenols and polyols, *Ind. Crops Prod.*, **2021**, 173, 114097.
- [17] L. Ou *et al.*, Techno-economic analysis of sugar production from lignocellulosic biomass with utilization of hemicellulose and lignin for high-value co-products, *Biofuels, Bioprod. Biorefin.*, **2021**, 15(2), p. 404-415.
- [18] E. de Jong, A. Higson, P. Walsh, M. Wellisch, Product developments in the bio-based chemicals arena, *Biofuels, Bioprod. Biorefin.*, **2012**, 6(6), p. 606-624.
- [19] L. Avérous, Les synthons biosourcés porteurs d'innovations dans le domaine des polymères, *L'Act. Chim.*, **2019**, 437, p. 59-60.
- [20] N.W. Dullie, B. Woldeyes, H.D. Demsash, A.S. Jabasingh, An insight into the valorization of hemicellulose fraction of biomass into furfural: catalytic conversion and product separation, *Waste Biomass Valorization*, **2021**, 12(2), p. 531-552.
- [21] S. Balkissoon, J. Andrew, B. Sithole, Dissolving wood pulp production: a review, *Biomass Conversion Biorefinery*, **2022**, <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02442-z>
- [22] L. Okbi *et al.*, Functionalization of cellulose to improve its hydrophilization, **2021**, <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-03530229>
- [23] Ouest Valorisation, Découvrez le programme de maturation ILLUMINE, Success Stories, **2023**, [www.ouest-valorisation.fr/nos-actualites/decouvrez-le-programme-de-maturation-illumine](http://www.ouest-valorisation.fr/nos-actualites/decouvrez-le-programme-de-maturation-illumine)
- [24] X. Zhou, G. Du, Applications of tannin resin adhesives in the wood industry, In *Tannins - Structural Properties, Biological Properties and Current Knowledge*, A. Aires (ed.), IntechOpen, **2020**, p. 225-240, <https://doi.org/10.5772/intechopen.86424>
- [25] A. Pizzi, Tannins: prospective and actual industrial applications, *Biomolecules*, **2019**, 9(8), 344.
- [26] J. Van Lancker, E. Wauters, G. van Huylenbroeck, Managing innovation in the bioeconomy: an open innovation perspective, *Biomass Bioenergy*, **2016**, 90, p. 60-69.
- [27] INRAE, *Projet ExtraFor\_Est*, **2017**, [www6.inrae.fr/extraforest/Projet-ExtraFor\\_Est](http://www6.inrae.fr/extraforest/Projet-ExtraFor_Est)
- [28] Invest in Côte-d'Or, *Panorama éco filière bois chimie*, **2020**, [www.investincotedor.fr/panorama-eco/panorama-eco-filiere-bois-chimie](http://www.investincotedor.fr/panorama-eco/panorama-eco-filiere-bois-chimie)
- [29] F. Espalieu, Woodtech veut rendre les essences françaises plus résistantes que les bois tropicaux, *Les Echos*, 27 mai **2022**, [www.lesechos.fr/pme-regions/innovateurs/woodtech-veut-rendre-les-essences-francaises-plus-resistantes-que-les-bois-tropicaux-1409742](http://www.lesechos.fr/pme-regions/innovateurs/woodtech-veut-rendre-les-essences-francaises-plus-resistantes-que-les-bois-tropicaux-1409742)

#### Etienne MONTET,

Chargé de recherche à l'Institut Polytechnique UniLaSalle<sup>1</sup>  
(ex chef de projet Chimie du bois-Énergie au pôle de compétitivité Xylofutur<sup>2</sup>).

<sup>1</sup>ULR 7519, Transformations & Agroressources, Beauvais.

<sup>2</sup>Campus Bordeaux Sciences Agro, Gradignan.

\* [etienne.montet@unilasalle.fr](mailto:etienne.montet@unilasalle.fr)



Photo J. Barrault (DR).

## Chimie du bois et chimie durable : valorisation de la ressource forestière

**Résumé** La formidable histoire du site de Tartas dans les Landes – une usine de pâte qui s’est transformée en une bioraffinerie moderne – met en lumière l’histoire de la chimie du bois, des parcours croisés entre aventure humaine, esprit d’entreprise et progrès des sciences et techniques. Cette usine – une référence en termes de valorisation des constituants du bois (bioproduits, bioénergie et biocarburants) – cultive une vision industrielle résolument tournée vers un avenir durable et responsable qui n’empêche pas de conserver un ancrage territorial et culturel fort.

**Mots-clés** Cellulose, spécialités, chimie du bois, bioraffinerie, biocarburant, bioénergie, lignosulfonates, éthers de cellulose.

**Abstract** Wood chemistry and sustainable chemistry: valorization of forest resources

The great story of the Tartas site in the Landes area (South-West of France) – a pulp factory that has been transformed into a modern biorefinery – highlights the history of wood chemistry, the paths crossed between human adventure, entrepreneurial spirit and progress in science and technology. This factory – a reference in terms of recovery of wood constituents (bioproducts, bioenergy and biofuels) – cultivates an industrial vision resolutely turned towards a sustainable and responsible future which does not prevent it from maintaining strong territorial and cultural roots.

**Keywords** Cellulose, specialties, wood chemistry, biorefinery, biofuels, bioenergy, lignosulfonate, cellulose ethers.

À la mémoire de Benoît Aubriot, ingénieur (1963-2021).

### La plateforme de bioraffinage à Tartas

Au cœur de la forêt landaise, entre Dax et Mont-de-Marsan, se niche une unité industrielle qui a connu depuis sa création en 1945 bien des rebondissements : une aventure qui force le respect, et un avenir résolument tourné vers un développement durable, responsable et biosourcé.

Depuis 2017, le site de Tartas, seule bioraffinerie de ce type en France, fait partie du groupe américain Rayonier Advanced Materials (RYAM), leader mondial des celluloses de spécialités destinées à l’industrie des dérivés cellulosiques. À l’origine, Bernard Navarre (figure 1), un entrepreneur local qui a su voir l’immense potentiel du pin maritime de la forêt des Landes pour développer une industrie papetière alors en pleine expansion.



Figure 1 - Bernard Navarre (Tartas, 1880 - Saint-Cloud, 1966), fondateur de la « papeterie » de Tartas.

On le verra, l’usine de pâte « à papier » ou pâte de cellulose a su évoluer et se métamorphoser en une bioraffinerie ligno-cellulosique moderne, performante et parfaitement intégrée dans son environnement.

### Un peu d’histoire

La cellulose est un composé présent dans toutes les matières végétales (figure 2). Utilisée depuis la nuit des temps, par exemple pour la production des premiers papiers, elle n’a été identifiée chimiquement et isolée qu’en 1839 par Anselme Payen, un chimiste français (figure 3). Bien que la cellulose recèle encore de nombreux mystères, ce polymère linéaire naturel est maintenant bien caractérisé et exploité industriellement jusque dans ces formes les plus pures pour la production de ses dérivés chimiques.

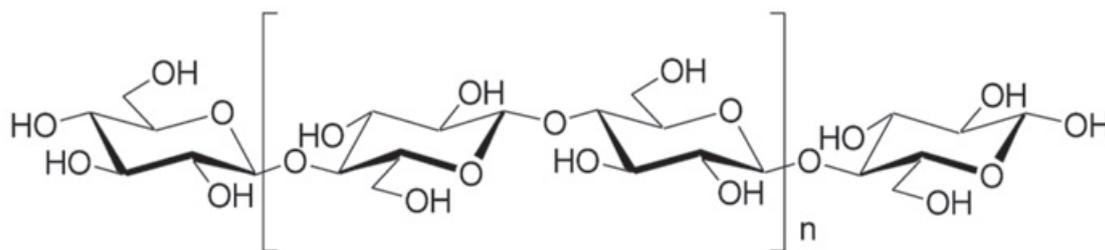


Figure 2 - La cellulose est un homopolymère linéaire composé de dimères de résidus  $\beta$ -D-anhydroglucopyranose (AGU) : deux unités AGU reliées entre elles par des liaisons glycosidiques  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) forment le motif de répétition appelé cellobiose.

## Anselme Payen



Figure 3 - Le chimiste français Anselme Payen (1795-1871) a, le premier, isolé et nommé la cellulose, en 1839 (Rapport sur un mémoire de M. Payen, relatif à la composition de la matière ligneuse).

Le bois contient environ 50 % de cellulose. Les autres composés présents dans les bois résineux sont les hémicelluloses (20 %), la lignine (25 %) et 5 % de composés extractibles (la résine), ainsi que quelques éléments minéraux.

Le bois est un formidable matériau composite où la cellulose est la fibre et la lignine la colle qui lie les fibres entre elles. Les hémicelluloses quant à elles sont des petits polymères de sucres ramifiés que l'on trouve à l'interface cellulose/lignine. C'est cette structure composite qui confère au matériau bois ses caractéristiques de résistance exceptionnelles.

L'utilisation du bois comme source de matière première pour la chimie remonte à l'Antiquité. Pour prendre l'exemple des Landes de Gascogne, le pin maritime était utilisé pour la production de charbon de bois afin d'alimenter les forges et les verreries implantées sur le massif forestier. Les sous-produits de la fabrication des charbons étaient les goudrons de pin utilisés pour étanchéifier les coques et les cordages des navires. La chimie biosourcée était née, bien avant la chimie du pétrole et de la houille !

Dès le XVIII<sup>e</sup> siècle, mais surtout avec l'expansion de la forêt landaise sous l'impulsion de Napoléon III dans la seconde moitié du XIX<sup>e</sup> siècle, le gemmage des pins maritimes est à l'origine d'une industrie florissante : celle des produits résineux. Le gemmage est la récolte de la résine grâce à une entaille que l'on pratiquait sur l'arbre et que l'on recueillait dans des pots en terre cuite. La distillation de la résine permettait de séparer les terpènes ou essence de térébenthine (20 %) de la colophane (80 %). Ces deux familles de produits ont des applications dans de multiples secteurs industriels :

- solvants organiques et parfumerie pour les terpènes ;
- adhésifs, soins du corps (cires et crèmes), nutrition (boissons, chewing-gum...), construction pour les colophanes.

Bien que l'activité du gemmage ait disparu de la forêt landaise dans les années 1970, ce sont maintenant les usines de pâte de cellulose et les bioraffineries du bois qui fournissent l'essentiel des composés résiniques aux industriels de la chimie des produits résineux.

La révolution scientifique et industrielle de la fin du XIX<sup>e</sup> siècle a été le théâtre de découvertes innombrables que l'on a peine à imaginer aujourd'hui. Parmi celles qui nous intéressent ici, citons la chimie de la cellulose et la chimie du bois. Ces deux pans de l'industrie chimique naissante allaient très vite se rejoindre et 170 ans plus tard représentent le renouveau d'une chimie biosourcée et écoresponsable (voir encadré 1).

### Développement des pâtes de bois

Si le traitement en milieu alcalin de plantes annuelles est connu depuis l'Antiquité, c'est avec l'invention des procédés de cuisson du bois sulfite et kraft que l'industrie papetière a pu se développer à grande échelle. Ces procédés sont toujours utilisés et n'ont eu de cesse de s'améliorer, tant sur le plan de

la qualité des pâtes produites que sur le plan de leur impact environnemental.

Le blanchiment des pâtes écrues (pâtes à papier et pâte fluff), mais aussi la purification des fibres de cellulose et le contrôle de leur degré de polymérisation (pâtes à dissoudre et celluloses à usages chimiques) font partie des évolutions majeures qui, au fil des innovations, ont permis d'obtenir des produits pouvant rivaliser, voire surpasser, les meilleures pâtes de cellulose de coton.

Si le procédé kraft prédomine aujourd'hui sur le marché des pâtes de bois, c'est parce qu'il conduit à des fibres de cellulose ayant de bien meilleures caractéristiques papetières (résistance à la rupture et à la déchirure par exemple) que les fibres produites à partir du procédé sulfite. En revanche, pour la production de pâtes à dissoudre, le procédé sulfite fait jeu égal avec le procédé kraft pré-hydrolysé. Il lui est même supérieur pour produire des celluloses à très haut niveau de degré de polymérisation, une caractéristique recherchée par les producteurs d'éthers de cellulose.

### De la « papeterie » de Tartas à la bioraffinerie

#### 1936-2022 : plus de 80 ans d'histoire industrielle

C'est la Société Calaisienne des Pâtes à Papier (SCPP) qui, en 1936, a initié le projet de construction d'une usine de pâte à Tartas. Cette entreprise, basée à Calais, rencontrait alors de sérieux problèmes d'approvisionnement en bois ; ceux-ci étaient importés à grands frais des forêts scandinaves et canadiennes...

Bernard Navarre, entrepreneur visionnaire, administrateur de la SCPP et natif de Tartas (Landes), est conscient du potentiel du massif forestier aquitain en tant que source abondante de bois résineux de qualité.

Les projets furent nombreux et pour se démarquer des autres usines de pâte déjà présentes sur ce massif (à Facture-Biganos en 1924, Mimizan en 1925, Roquefort en 1934), il est finalement décidé de construire une usine de pâte au procédé sulfite avec comme principal utilisateur potentiel le Comptoir des Textiles Artificiels (CTA), et que l'usine de Tartas produirait de la pâte à dissoudre pour le procédé viscosé.

Chose faite près de dix ans plus tard. Mais rien ne fut simple...

Les études techniques entre 1937 et 1939 concluent à la faisabilité du projet. Les travaux d'ingénierie sont prêts. La SCPP achète un terrain à Tartas en 1939, juste avant la mobilisation générale et la guerre. Le projet Tartas est alors mis en sommeil, l'usine de Calais est arrêtée en 1940, faute de matière première et de personnel...

Après l'armistice de juin 1940, le projet Tartas est relancé ; le CTA appuie fortement cette idée. Une unité pilote de 5 000 tonnes/an va voir le jour et les travaux commencent en 1942, s'accroissent en 1944 à la fin de l'Occupation avec des équipements provenant du démantèlement de l'usine de Calais. La mise en route se fera en fin 1945.

Entre temps, la SCPP a cédé l'usine de Tartas à ses deux actionnaires, la Cellulose du Pin et le CTA, qui créent la Société Landaise des Celluloses en mai 1945.

Les débuts sont difficiles ; le pin maritime contient beaucoup de résine, ce qui pose de nombreux problèmes tant sur le plan de la qualité de la pâte produite que pour les installations. À peu près à la même époque, de l'autre côté de l'Atlantique, l'usine Rayonier de Fernandina Beach en Floride connaissait les mêmes vicissitudes... : le pin du Sud (par opposition aux

## Encadré 1

### Une chronologie (subjective) de la cellulose

1798 – Invention de la machine à papier par Louis Robert. La pâte à papier était alors produite de manière très artisanale dans des moulins alimentés par la force hydraulique. La matière première provenait par exemple de chiffons composés de coton.

1833 – La xyloïdine (ancêtre de la nitrocellulose) est préparée par réaction d'acide nitrique avec de la sciure de bois (Braconnet, France). Le produit ainsi obtenu est une matière très combustible.

1838 – Le chimiste français Pelouze réalise la même réaction sur des feuilles de papier.

**1839 – Anselme Payen** (France) isole un constituant chimique des parois cellulaires du bois constitué de molécules de sucres comme l'amidon qu'il nommera **cellulose**, créant ainsi le suffixe « ose » pour caractériser les glucides.

1844 – En Angleterre, John Mercer découvre l'action de la soude sur le coton. Ce procédé, très vite utilisé par l'industrie textile, porte encore le nom de son inventeur : la mercerisation.

1857 – Sous l'impulsion de Napoléon III, la loi du 19 juin, appelée loi relative à l'assainissement et à la mise en culture des Landes de Gascogne, marque un tournant dans l'histoire du Sud-ouest de la France. Elle donnera naissance à la plus grande forêt cultivée d'Europe de l'Ouest.

1862 – La parkesine, première matière plastique à base de nitrocellulose, est un échec commercial

1868 – Une autre matière plastique à base de nitrocellulose, le celluloïd (Hyatt, États-Unis), connaîtra un succès commercial fulgurant. Le premier bioplastique était né !

1868 – Le procédé au sulfite pour la préparation de pâtes de cellulose à partir de bois est inventé par Tilghman (États-Unis) ; c'est un grand pas pour la production à grande échelle de pâtes à papier à partir d'une ressource abondante : le bois.

1869 – Préparation des premiers acétates de cellulose.

1885 – Le procédé kraft pour la production de pâte de cellulose à partir de bois est découvert par Dahl (Allemagne).

1891 – La soie artificielle de Chardonnet (France) est commercialisée ; c'est le premier textile artificiel, fabriqué à partir de nitrocellulose.

1892 – Les travaux de Cross & Bevan aboutissent à l'invention du procédé viscosse pour la fabrication de textiles artificiels 100 % cellulose : la rayonne.

1912 – Production de films de cellulose à partir du procédé viscosse : le cellophane.

1920 – Démarrage de l'usine sulfite de Riordan Pulp & Paper Company à Temiscaming, (Québec). Cette usine allait devenir en 2017 l'une des quatre bioraffineries du groupe Rayonier AM (RYAM).

1922 – Production de pâtes de bois au sulfite à degré de pureté en cellulose supérieur à 90 %. Les premières pâtes à dissoudre pour l'industrie de la viscosse et des dérivés cellulosiques voient le jour.

1930 – Rainier Pulp and Paper Company démarre la production de pâtes à dissoudre pour le procédé viscosse (procédé sulfite) sur la côte ouest des États-Unis.

1935 – Première production commerciale d'éthers de cellulose (éthyl cellulose).

**1937 – Rainier Pulp and Paper Company devient Rayonier.**

1939 – Dow lance la production de méthyl-cellulose (MC).

1939 – Rayonier ouvre l'usine sulfite de Fernandina Beach en Floride et produit des pâtes à dissoudre de très haute qualité.

1944 – Premières productions industrielles de carboxy-méthyl-cellulose (CMC).

**1945 – Démarrage d'une usine sulfite à Tartas** (France), qui allait rejoindre le groupe Rayonier AM en 2017.

1954 – Rayonier démarre l'usine kraft de Jesup (Georgie, E.-U.) pour produire des celluloses à très haut niveau de pureté ; cette unité deviendra en 1974 la plus importante usine de pâte au monde.

1962 – Battista invente les celluloses microcristallines (MCC).

**1977 – Des chercheurs de Rayonier inventent le procédé de fabrication des microfibrilles de cellulose.** Le procédé sera exploité par Daicel au Japon.

1984 – Le procédé Lyocell pour la production de fibres textiles est industrialisé.

**2017 – Rayonier AM rachète l'entreprise canadienne Tembec et devient ainsi le plus gros producteur mondial de celluloses de haute pureté.**

2020 – Rayonier AM prend une participation importante dans Anomera, une startup canadienne qui développe un procédé de fabrication de cellulose nanocristalline (NCC).

*« Depuis plus de 95 ans, le groupe Rayonier Advanced Materials transforme des ressources renouvelables en produits remarquables » (DeLyle Bloomquist, CEO).*

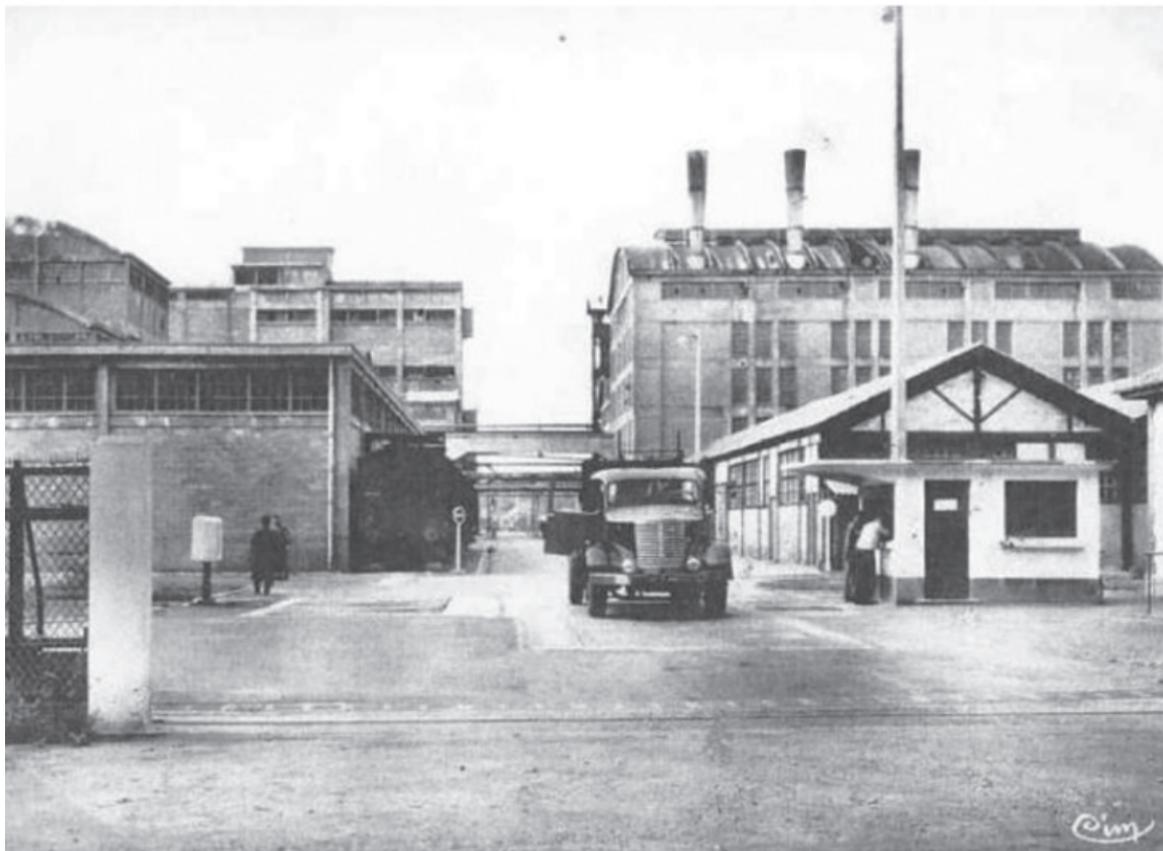


Figure 4 - Années 1960 : entrée de l'usine de Tartas.

pins scandinaves ou canadiens) était réputé impropre à la production de pâtes sulfite.

L'usine passe de la pâte écrue à la pâte blanchie en 1946. En 1954, elle atteint une capacité de production de 15 000 tonnes par an. Dans les quinze années qui suivent, la capacité de production est portée à 50 000 tonnes annuelles. En 1960, l'usine devient, par voie de fusion, la propriété exclusive de la Cellulose du Pin, elle-même propriété du groupe Saint-Gobain (figure 4).

L'usine pilote a donc fait place à une véritable unité industrielle dont la capacité sera portée à 75 000 tonnes entre 1966 et 1970.

Les années 1970 seront très importantes pour le développement et la pérennité du site de Tartas soumis à des débouchés commerciaux difficiles :

- le marché de la viscose et des textiles artificiels est très fortement concurrencé par les fibres synthétiques d'origine pétrolière et la fermeture des usines clientes françaises de Tartas telles que le groupe Rhône-Poulenc s'accélère ;

- l'autre marché de Tartas, celui des pâtes papetières, est fortement concurrencé par les pâtes kraft, de bien meilleure qualité pour la fabrication de papiers à bonnes caractéristiques physiques.

Le site de Tartas est alors face à un nouveau défi que le groupe Saint-Gobain relèvera en mettant au point des pâtes à usages sanitaires (pâtes « fluff »). Le marché naissant des produits d'hygiène à usage unique (couches bébé, hygiène féminine, incontinence adulte...), alors dominé par les pâtes kraft américaines du sud-est des États-Unis, sera pour l'usine de Tartas le début d'une nouvelle aventure industrielle.

Les pâtes fluff sont des pâtes papetières modifiées, spécialement conçues pour être transformées à sec à l'aide de



Figure 5 - Plaquettes de pin maritime.

défibreur à marteaux. Les fibres ainsi séparées présentent un aspect cotonneux (le « fluff »). Sous cette forme, elles constituent le noyau absorbant des produits d'hygiène jetables. La fibre de pin maritime longue et à paroi épaisse est la garantie d'une capacité d'absorption élevée, particulièrement recherchée pour ce type d'application (figure 5).

La production de pâtes atteindra 100 000 tonnes en 1974, portée par de nombreux succès commerciaux et des investissements soutenus dans tous les secteurs de l'usine (atelier bois, procédés, automatisation, énergie et protection de l'environnement). Des années de modernisation qui se poursuivront au cours des années 1980.



Figure 6 - 1995 : la renaissance de Tartas sous pavillon canadien (Cascades et Tembec). Cinquante ans plus tard, deux nouveaux lessiveurs font leur entrée dans l'usine.

En 1993, le groupe Saint-Gobain, propriétaire de Cellulose du Pin Tartas, redéfinit sa stratégie et décide de se séparer de sa branche Papier-Bois qui employait alors 10 000 personnes en France. S'en suit une période délicate pour les salariés de Tartas, faute de repreneur. Finalement, en juillet 1994, les groupes canadiens Cascades et Tembec s'associent pour reprendre le site. L'usine est sauvée de la fermeture et une nouvelle aventure commence (figure 6).

### 1995-2012 : transformation de l'usine de Tartas

Dès la reprise du site par les Canadiens, leurs ambitions sont claires et toujours d'actualité :

- tirer le meilleur parti du massif forestier et de sa ressource fibreuse,
- réorienter la production de pâtes fluff vers le marché de celluloses de spécialités pour l'industrie chimique,
- poursuivre sa modernisation,
- augmenter sa capacité de production,
- réduire son impact environnemental,
- réduire sa dépendance vis-à-vis des énergies fossiles,
- mieux valoriser les co-produits de fabrication de cellulose.

En un mot, l'usine de pâte de Tartas va se métamorphoser en bioraffinerie (encadré 2). On peut même évoquer une seconde vie pour ce site, tant les changements ont été importants.

#### Encadré 2

#### Bioraffinerie lignocellulosique

Le terme est bien entendu emprunté à l'industrie du pétrole qui, d'une matière première organique d'origine fossile, saura, à travers une multitude de traitements, séparer, transformer, modifier les différentes fractions hydrocarbonées en produits à haute valeur ajoutée (fiouls lourds, carburants, molécules pour la synthèse des polymères, etc.).

La bioraffinerie est une raffinerie adaptée à une matière première d'origine végétale. Lorsque cette matière première est le bois, on parle de bioraffinerie lignocellulosique.

Le bois, lorsqu'il est issu de forêts gérées durablement, comme c'est le cas dans la forêt landaise, est une bioressource renouvelable disponible et inépuisable, qui ne rentre pas en compétition avec les cultures agricoles pour les circuits alimentaires.

Le bois est une source de polymères (cellulose, lignine et hémicelluloses) et de molécules organiques (résines) que les procédés sulfite et kraft, pour ne citer que les plus courants, permettent de séparer, purifier et transformer.

La bioraffinerie de Tartas est à ce titre unique en France. Elle illustre bien le degré de raffinage que l'on peut obtenir en y intégrant également d'excellentes performances, que ce soit en termes d'efficacité énergétique, d'autonomie électrique et de réduction de l'impact environnemental.

#### La bioraffinerie de Tartas valorise tous les constituants du bois

- la fibre de cellulose, le produit principal du procédé en termes de volume et de valeur ajoutée, est purifiée et le degré de polymérisation soigneusement contrôlé ;
- une partie de la lignine solubilisée par sulfonation est commercialisée sous forme de lignosulfonates (voir ci-dessous) via une filiale, Rayonier AM Avebene, implantée sur le site de Tartas ;
- une autre partie de cette lignine sulfonée est brûlée dans des chaudières de récupération pour régénérer une partie des produits chimiques nécessaires au procédé de cuisson et récupérer de l'énergie thermique utilisée pour produire de la vapeur et de l'électricité verte revendue à l'opérateur national à travers les dispositifs réglementés nationaux CRE2 et CRE5 ;
- les hémicelluloses sont l'objet d'un projet d'une unité de fermentation et distillation qui produira dès 2024 du bioéthanol de seconde génération pour les carburants automobiles E5, E10 et E85 ;
- un autre effluent du procédé contenant de la lignine (lignine alcaline) et des résines (savons de tall-oil) en milieu alcalin est valorisé (raffiné) localement par des entreprises partenaires ;
- enfin, une chaudière biomasse brûle des sous-produits forestiers impropres à la production de pâtes de cellulose (écorces, sciures, rémanents forestiers, souches...) pour assurer une quasi-autonomie énergétique du site (thermique et électrique).

#### Les lignosulfonates

Au cours du procédé de cuisson sulfite, la lignine du bois est sulfonée et rendue soluble dans l'eau. Cette liqueur résiduaire a longtemps constitué un déchet qui était rejeté dans le milieu naturel. Bernard Navarre, fondateur des Papeteries de Navarre et de l'usine de Tartas a dès les années 1920 travaillé à la valorisation de ces liqueurs. Il fonde alors avec ses frères la société Avébène (André Vincent Bernard Navarre) qui commercialise aujourd'hui encore des lignosulfonates sur le site de Tartas (Rayonier AM Avebene).

Les lignosulfonates possèdent des propriétés liantes (« ligno ») et dispersantes (« sulfonate ») et sont utilisés dans de nombreux secteurs d'activité (construction, agrochimie, alimentation animale...). Souvent opposés à des produits d'origine pétrochimique (naphtalène sulfonate), ils sont de fait une excellente alternative biosourcée :

- dans les bétons, les lignosulfonates permettent de réduire la quantité d'eau tout en améliorant leur maniabilité ;
- dans l'agrochimie, ils sont utilisés en formulation comme agents suspensifs (soufre mouillable) ;
- en alimentation animale, ce sont d'excellents agents liants pour la préparation de granulés.

### Encadré 3

#### Les celluloses de spécialités et leurs applications

La cellulose est le polymère naturel le plus abondant sur Terre. Présente sous forme fibreuse dans tout le règne végétal, elle est isolée industriellement à partir de plantes annuelles (coton, pailles...) ou de bois.

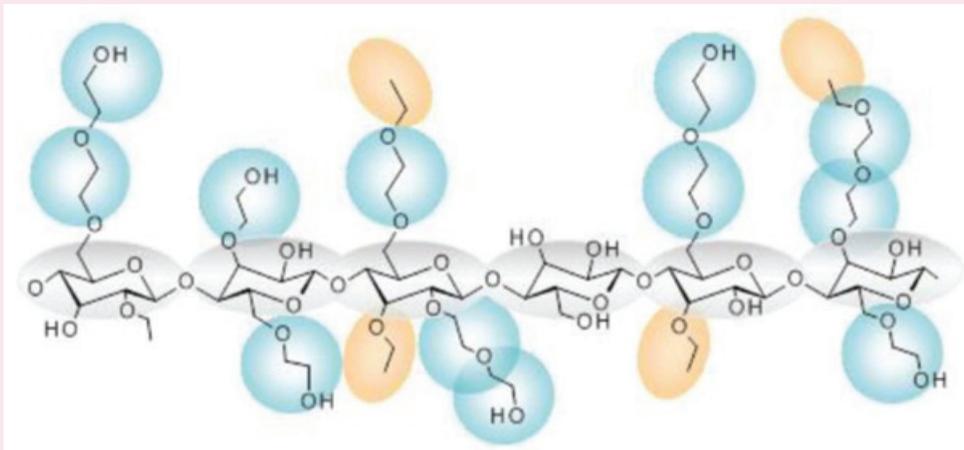
Les pâtes de cellulose sont des fibres de cellulose conditionnées le plus souvent sous forme de feuille en balles ou en rouleaux. Selon leur utilisation finale et leurs caractéristiques physico-chimiques, on distingue :

- les pâtes à papier : impression-écriture, emballage, essuyage/hygiène... ;
- les pâtes « fluff » : produits absorbants d'hygiène à usage unique (couches bébé, hygiène féminine, incontinence adulte... ) ;
- les pâtes à dissoudre : cellulose régénérée à usage textile (viscose, Lyocell, Modal... ) ;
- les celluloses de spécialités, qui regroupent un ensemble d'applications dans lesquelles la pureté et le degré de polymérisation de la macromolécule de cellulose sont des paramètres clés.

Cette dernière catégorie représente à peine 2 % du marché mondial des pâtes marchandes. Le groupe Rayonier AM a investi cette niche depuis plus de 90 ans : il en est aujourd'hui le chef de file mondial avec quatre unités de production idéalement réparties en Amérique du Nord et en Europe.

La plupart des celluloses de spécialités sont destinées à être modifiées chimiquement afin de rendre ce polymère soluble dans l'eau (éthers de cellulose) ou dans des solvants organiques simples (esters de cellulose comme les acétates de cellulose et la nitrocellulose) :

- Les **éthers de cellulose**, solubles en phase aqueuse, sont utilisés comme agents épaississants ou agents de texturation dans les produits de la construction (ciments, mortiers), les peintures ou encore les aliments, les cosmétiques et les produits pharmaceutiques.



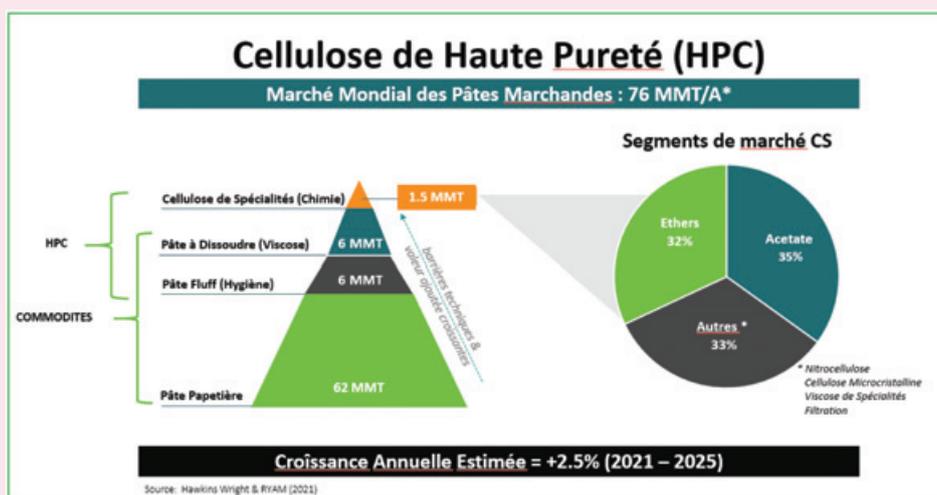
Un exemple d'éther de cellulose : Ethyl Hydroxyethyl Cellulose (EHEC).

Source : Nouryon ([www.nouryon.com/products/cellulose-ethers](http://www.nouryon.com/products/cellulose-ethers)).

- Les **esters de cellulose**, organo-solubles, au premier rang desquels figurent les acétates de cellulose, sont utilisés pour la production de fibres de filtres à cigarette, ou de bioplastiques à très haut niveau de qualité (films pour écrans LCD, flaconnage cosmétique, montures de lunettes haut de gamme...). La **nitrocellulose** est aussi un ester de cellulose. Elle est toujours utilisée pour des applications énergétiques (tir sportif, chasse, armement), mais possède également des propriétés filmogènes particulièrement intéressantes (vernis à ongles, vernis bois, encres d'imprimerie...)

- Les **celluloses microcristallines** (MCC) sont des celluloses de spécialités qui ont subi une hydrolyse acide contrôlée afin d'éliminer les zones amorphes du polymère. La poudre fine et cristalline qui en résulte (MCC) est largement utilisée comme excipient pharmaceutique et comme agent suspensif et gélifiant par l'industrie alimentaire.

- Le procédé viscose est également toujours utilisé pour la fabrication de produits spéciaux à haute valeur ajoutée et requérant des celluloses à très haut niveau de pureté : films de cellophane, éponges, boyaux de saucisse, câbles de renfort pour les pneumatiques.



#### Encadré 4

### La bioraffinerie de Tartas en 2022

- Leader pour la production de celluloses de haute pureté à usages chimiques.
- Plus de 200 millions d'euros investis au cours des vingt dernières années.
- Moins de 5 % d'énergie fossile utilisée sur l'ensemble du site.
- Une production d'électricité verte de 150 000 MWh/an revendus sur le réseau électrique national : l'équivalent de la consommation d'une ville de 67 000 habitants.
- Un effectif qui ne cesse de croître : + 5 % sur les cinq dernières années.



Des racines solidement ancrées sur le territoire landais, des projets industriels ambitieux et éco-responsables : un site résolument tourné vers un avenir durable.

Parmi ces changements, il faut retenir tout particulièrement l'évolution du site vers le marché des celluloses de spécialités pour la chimie et l'arrêt de la production des pâtes fluff. Cette évolution se réalise entre 1996 et 2011 ; quinze années au cours desquelles de nombreux investissements sont réalisés sur le site.

En 2000, Tembec devient seul actionnaire de Tartas et décide de nouveaux investissements pour accélérer le développement du site vers la production de celluloses de spécialités (tour d'extraction alcaline), tout en réduisant l'impact environnemental (presses laveuses, concentration d'effluents alcalins), et permettre une meilleure autonomie énergétique (chaudière biomasse, turbine à condensation).

C'est aussi une formidable réussite humaine qu'il faut mentionner ici. L'ensemble des salariés de l'entreprise ont fait preuve d'une excellente capacité d'adaptation face à de nombreux défis, qu'ils aient été techniques ou commerciaux. Les efforts de tous sont récompensés et la bioraffinerie de Tartas devient en 2011 leader mondial sur le marché des celluloses de spécialités pour la production d'éthers de cellulose (voir encadré 3).

### 2012-2022 : leadership et développement de Rayonier Advanced Materials

Au cours de ces dix dernières années, la bioraffinerie de Tartas renforce son leadership sur les marchés des celluloses de spécialités et tout particulièrement celui des éthers de cellulose. En même temps, le site renforce ses actions visant à réduire son impact environnemental et sa performance énergétique. La production d'électricité verte devient un facteur clé de compétitivité et plus de 95 % des combustibles utilisés par l'entreprise sont d'origine renouvelable (voir encadré 4).

En novembre 2017, le groupe Rayonier Advanced Materials (RYAM), leader mondial des celluloses de spécialités, se porte acquéreur du groupe Tembec. Les équipes de la bioraffinerie de Tartas, enviées pour leur positionnement et leur expertise sur le marché des éthers de cellulose, allaient donc poursuivre leur aventure industrielle sous pavillon américain.

Sous l'impulsion de ces nouveaux actionnaires, une nouvelle dynamique voit le jour : baptisée « Biofutur », elle s'inscrit dans un objectif de réduction de 40 % des émissions de gaz à effet de serre à l'horizon 2030.

## Encadré 5

### Le bioéthanol de seconde génération

Les hémicelluloses sont une autre partie du bois qu'il est possible de valoriser grâce au procédé de cuisson sulfite. Comme la cellulose, les hémicelluloses sont des polymères constitués de sucres. Au cours de la cuisson du bois, une grande partie des hémicelluloses sont hydrolysées en cinq sucres simples (monomères) : glucose, mannose, galactose, xylose, arabinose. Les trois premiers sont des sucres à six carbones (hexoses), alors que les deux derniers sont des carbohydrates à cinq carbones (pentoses).

Les hémicelluloses de bois résineux comme le pin maritime sont majoritairement constituées d'hexoses. Ces sucres sont facilement fermentescibles par action de levures de type *Saccharomyces cerevisiae*. Après fermentation, les sucres sont convertis en éthanol. Par distillation, puis déshydratation, l'éthanol est purifié jusqu'à de très hauts niveaux de pureté, le rendant compatible pour la formulation des carburants automobiles contenant jusqu'à 85 % de bioéthanol (E5, E10, E85).

Ce bioéthanol est dit de seconde génération car sa production ne rentre en compétition ni avec le secteur alimentaire, ni avec l'utilisation de surfaces agricoles. En matière d'empreinte carbone et de développement durable, il doit aussi répondre à l'ensemble des normes européennes RED 2 (Renewable Energy Directive) et sera certifié ISCC-EU (International Sustainability and Carbon Certification).

L'ambition du programme Biofutur est de déployer une stratégie de croissance durable, pérenne, responsable et biosourcée pour les quatre bioraffineries du groupe.

C'est un vaste programme de développement qui est désormais à l'œuvre pour identifier les meilleurs projets, que ce soit dans les domaines des celluloses de haute pureté, des co-produits, des biocarburants, ou encore des bioénergies.

Le premier fruit du programme Biofutur est l'annonce en 2022 de la construction d'une unité de bioéthanol seconde génération à la bioraffinerie de Tartas (voir encadré 5). L'unité

de production verra le jour en 2024 ; sa capacité de production sera de 21 millions de litres. L'empreinte carbone de ce biocarburant a été estimée à 90 % inférieure à celle d'un carburant fossile. La bioraffinerie contribuera alors à réduire de 25 000 tonnes les émissions de CO<sub>2</sub>, soit l'équivalent des émissions carbone de 12 500 voitures !

Les défis à relever pour les équipes de RYAM sont encore nombreux. La cellulose du bois et ses co-produits sont des ressources renouvelables que la société transforme en produits remarquables et durables ; c'est une réponse forte aux enjeux climatiques et environnementaux des années à venir.

Les entreprises de RYAM sont pleinement engagées dans une démarche globale de responsabilité sociétale et environnementale afin de poursuivre la formidable aventure industrielle démarrée il y a plus de 95 ans...

### Pour en savoir plus

- E. Glesinger, *The Coming Age of Wood*, Simon and Schuster, 1949.
- W. Haynes, *Cellulose: The Chemical That Grows*, Doubleday & Co., 1953.
- P. Vallette, C. de Choudens, *Le Bois, la Pâte, le Papier*, Centre technique de l'industrie des papiers, cartons et cellulose, 2<sup>nd</sup> ed., 1989.
- O.V. Ingruber, M. Kocurek, P. Wong, *Sulfite Science and Technology*, 1985.
- H. Sixta, *Handbook of Pulp*, Vol 1 & 2, Wiley VCH, 2006.
- Tartas, *50 ans d'histoire industrielle*, 1995 (document interne).
- G. Borvon, *Histoire du carbone et du CO<sub>2</sub>*, Vuibert, 2013.
- J. Sargos, *Histoire de la Forêt Landaise*, Horizon Chimérique, 1998.
- T. Wüstenberg, *Cellulose and Cellulose Derivatives in the Food Industry*, Wiley VCH, 2015.

### Denis SENS,

Directeur « Technical Marketing and Product Development, Europe », Rayonier Advanced Materials France Innovation.

\* [denis.sens@ryam.com](mailto:denis.sens@ryam.com)

6 JUIN 2023 À PARIS

3<sup>e</sup> ÉDITION

# JOURNÉE BOIS-ÉNERGIE

Accès à distance possible

**CHANGEMENT CLIMATIQUE :  
LE BOIS-ÉNERGIE,  
UN ATOUT MAJEUR DE  
LA DÉCARBONATION**

[in](#) [twitter](#) #BoisEnergie #JBE2023 [www.cibe.fr](http://www.cibe.fr)

Un événement co-organisé par



Avec le soutien de

Avec la contribution de

## Fibre Excellence : de l'usine de pâte kraft à la bioraffinerie

**Résumé** Fibre Excellence possède deux usines de production de pâte à papier marchande en France. Elle produit également de l'électricité verte et quelques co-produits comme l'essence de térébenthine ou le tall-oil. Elle a pour ambition de valoriser au mieux ses co-produits et les composants du bois non exploités actuellement. Cela passe tout d'abord par une connaissance approfondie des marchés permettant de déterminer les applications les plus prometteuses et la mise en place de partenariats avec des acteurs clés liés à ces applications. Partant de ces informations, le service R&D a en charge d'imaginer des projets permettant de mettre au point les procédés nécessaires à l'obtention des produits sélectionnés. L'ensemble des composants du bois sont concernés : cellulose, hémicelluloses et lignine, pour des applications aussi diverses que les biocarburants, la chimie verte ou encore l'agroalimentaire.

**Mots-clés** **Fibre Excellence, bois, hémicelluloses, cellulose, lignine, recherche.**

**Abstract** **Fibre Excellence: from kraft pulp mill to biorefinery**

Fibre excellence is a kraft pulp producer. It operates two mills located in France, producing pulp, but also green electricity and some co-products such as turpentine and tall-oil. The company aims to develop value-added products from its by-products and under-exploited molecules. First step consists in studying the market to determine the best opportunities and to build partnerships with specialists in these opportunities. Then, R&D department has to elaborate the required processes to obtain selected products through research projects. It concerns the entire wood, cellulose, hemicellulose, and lignin, to many applications such as biofuels, green chemistry, food or feed.

**Keywords** **Fibre Excellence, wood, hemicelluloses, cellulose, lignin, research.**

### Fibre Excellence

Fibre Excellence est un groupe français produisant de la pâte à papier marchande (voir encadré 1). Avec un siège social basé près de Toulouse, il possède deux unités de production (Fibre Excellence Saint-Gaudens en Haute-Garonne et Fibre Excellence Provence dans les Bouches-du-Rhône). Bien que Fibre

Excellence n'ait été créée qu'en 2010, ces deux usines ont une longue histoire relativement similaire.

Les deux sites ont démarré dans les années 1950 et ont vu leurs capacités augmenter au fil du temps. Un tournant a été marqué dans les années 1990 quand chaque site a été quasiment reconstruit en intégralité, passant d'un procédé discontinu à un procédé continu plus moderne. Les investissements

#### Encadré 1

##### La pâte à papier

La pâte à papier est le composant principal du papier. Elle est obtenue en individualisant les fibres provenant d'une matière lignocellulosique. La matière première utilisée est en très grande majorité le bois, même si d'autres plantes sont également utilisées comme le chanvre, le lin ou encore la paille.

Il n'existe en fait pas une pâte, mais des pâtes, classées selon le procédé de fabrication.

Les pâtes mécaniques ou semi-chimiques, appelées aussi pâtes à haut rendement, représentent 16 % de la production mondiale. Le défibrage est effectué principalement via une action mécanique.

Les pâtes dites au sulfite (dénomination impropre car le réactif est en fait le bisulfite,  $\text{HNO}_3$ ) sont très marginales, représentant moins de 3 % de la production. Elles sont essentiellement utilisées pour des applications non papetières nécessitant une cellulose de haute pureté (textile, acétate de cellulose, nitrocellulose, etc.). Ce procédé en milieu acide élimine en effet la majorité des hémicelluloses par hydrolyse, en plus de la lignine. Enfin, le procédé majoritaire, utilisé par Fibre Excellence, est le procédé kraft (appelé aussi procédé au sulfate). Plus de 76 % de la pâte mondiale est produite selon ce procédé. La pâte obtenue est couleur... kraft, et peut ensuite être blanchie. Le blanchiment de la pâte s'effectue en plusieurs stades utilisant divers produits chimiques. Les plus fréquents sont l'oxygène, le dioxyde de chlore et le peroxyde d'hydrogène. De nouveaux produits tels des enzymes ou l'ozone se développent, permettant de « verdier » le blanchiment en réduisant ou même stoppant l'utilisation de dioxyde de chlore.

Les pâtes produites selon les procédés au sulfite ou kraft sont dites pâtes chimiques (par opposition aux pâtes mécaniques et semi-chimiques). Ces procédés permettent de dissoudre une partie du bois (la lignine) pour isoler les fibres.

Fibre Excellence produit de la pâte marchande blanchie et non blanchie, c'est-à-dire qu'elle est vendue à des papetiers. Ceux-ci vont la transformer et y ajouter des additifs (amidon, charges minérales...) et éventuellement des fibres recyclées pour obtenir leur produit final. À partir d'une seule pâte, il est donc possible d'obtenir des produits très variés comme de l'emballage, du papier hygiénique, du papier impression écriture ou encore des filtres en cellulose.

Il existe également des usines dites intégrées, qui produisent directement le papier à partir de bois.

Par ailleurs, il faut savoir qu'en plus de la pâte vierge (provenant directement du bois), des fibres recyclées sont également utilisées pour produire du papier et du carton. À l'échelle mondiale, le ratio est de 55 % de fibres recyclées pour 45 % de pâte vierge. La production de pâte vierge est toutefois indispensable car les fibres ne se recyclent pas indéfiniment. On estime que l'on peut recycler une fibre entre sept et neuf fois.

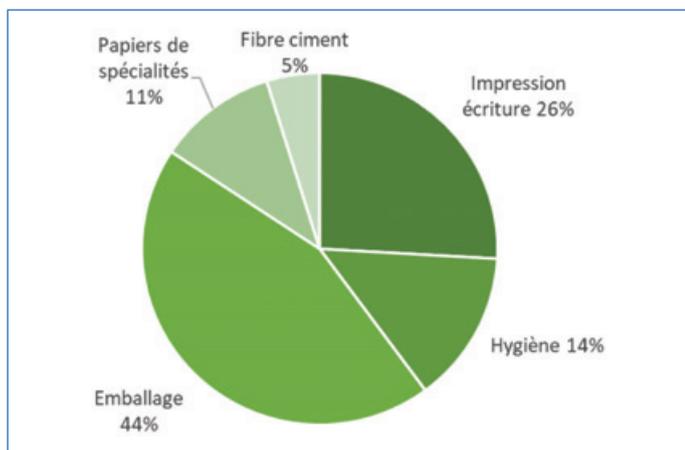


Figure 1 - Panel des applications des pâtes à papier produites par Fibre Excellence.

se sont ensuite poursuivis pour maintenir les outils industriels compétitifs, tout en réduisant leur impact environnemental. Chaque site possède en outre deux chaudières à biomasse lui permettant d'être autonome en énergie et de revendre le surplus d'électricité verte.

Aujourd'hui, Fibre Excellence est le seul producteur de pâte marchande en France, valorisant annuellement plus de deux millions de tonnes de bois pour produire 570 000 tonnes de pâte. Par comparaison, la production totale de pâte en France s'élève à 1 600 000 t/an ou 178,7 Mt au niveau mondial [1]. Le groupe compte 650 collaborateurs et contribue à environ 10 000 emplois indirects. La pâte, écrue ou blanchie, est vendue dans le monde entier, avec 84 % des ventes à l'export. Elle est utilisée par de nombreux clients pour la fabrication de produits en papier du quotidien aussi variés que des papiers d'impression écriture, des produits d'hygiène, des emballages et de nombreuses autres applications (figure 1).

Fibre Excellence possède par ailleurs deux filiales dans le bois : Fibre Excellence SEBSO est chargée de la récolte forestière, alors que Fibre Excellence Enviroforesterie est axée sur le conseil en gestion forestière. Le groupe contribue ainsi à la gestion durable des ressources forestières avec 85 % des fournisseurs et 35 % du bois qui sont certifiés PEFC ou FSC.

## De l'usine de pâte à la bioraffinerie

Le concept de bioraffinerie a vu le jour il y a quelques années. Il s'agit d'une analogie avec une raffinerie pétrolière, qui valorise au mieux possible chaque constituant du pétrole brut pour en tirer la plus haute valeur commerciale. Ainsi, la bioraffinerie est une usine qui valorise au mieux des ressources issues de la biomasse dans des domaines comme les matériaux, la chimie, l'énergie, les carburants, etc.

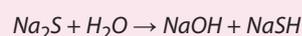
Une usine de pâte kraft se rapproche déjà de ce concept (voir encadré 2). Les constituants du bois y sont valorisés de diverses manières en tant que matériaux (pâte à papier), énergie (vapeur et électricité) ou encore produits chimiques, dans une moindre mesure (essence de térébenthine et tall-oil). Certains co-produits sont également valorisés sur site comme les écorces ou les boues de station d'épuration qui sont brûlées. Pour tendre vers la définition de bioraffinerie, il faudrait encore maximiser la valorisation de ces produits, ce qui n'est pas toujours le cas.

Comme on l'a vu, Fibre Excellence n'a eu de cesse de se perfectionner pour maintenir sa compétitivité. C'est pour poursuivre cette stratégie que l'entreprise a notamment décidé il y a

## Encadré 2

### Le procédé kraft

Le principe du procédé kraft a été breveté en 1884. Jusqu'à cette date, la production de pâte à papier chimique était effectuée avec de la soude, l'ion hydroxyde étant responsable de la dépolymérisation de la lignine et de sa dissolution. Cependant, des réactions de condensation de la lignine réduisaient l'efficacité de ce procédé. La soude était régénérée via la combustion de la liqueur de cuisson puis une caustification. Du carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) était ajouté avant la caustification pour faire l'appoint. Afin de réduire les coûts, un chimiste allemand, Carl Dahl, essaya de substituer le carbonate de sodium par du sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ). Du sulfure de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) était alors généré dans la liqueur de cuisson, appelée liqueur blanche. Il observa alors que la pâte produite possédait de bien meilleures propriétés mécaniques. En effet, dans ces conditions, des ions hydrogénosulfures sont créés selon l'équation :



Réaction de création d'ion hydrogénosulfure dans la liqueur blanche.

Ces ions limitent la condensation de la lignine. La délignification étant plus efficace, les conditions de cuisson peuvent donc être moins sévères, ce qui restreint la dégradation des fibres. De manière fortuite, le procédé kraft (qui signifie « solide » en allemand) était né. Il a cependant fallu attendre le développement et l'amélioration des techniques de blanchiment pour que ce procédé s'impose au détriment du procédé au sulfite.

Aujourd'hui, ce procédé ne se contente pas de produire des fibres cellulosiques, mais également d'autres produits issus du bois, comme le tall-oil et l'essence de térébenthine. De plus, le procédé kraft est excédentaire en énergie dans les usines modernes. Il permet non seulement de subvenir aux besoins d'une usine de pâte pour la cuisson, la régénération des réactifs et le blanchiment, mais également de produire du papier, dans le cas des usines intégrées, et de vendre l'électricité en surplus sur le réseau. Le principe global de la fabrication de pâte chimique est d'isoler les fibres cellulosiques en solubilisant la lignine qui les entoure ; la lignine est donc extraite du bois. Ainsi pour 100 kg de bois sec en début de cuisson, seuls 40 à 50 kg de pâte sont obtenus après une cuisson kraft classique.

plusieurs années de lancer un programme de recherche en vue de se rapprocher du modèle de la bioraffinerie via la diversification de ses activités.

L'objectif est de capitaliser sur les avantages de sa matière première, le bois (ressource locale, biosourcée, renouvelable et non alimentaire) pour mettre sur le marché de nouveaux produits proposant des alternatives à des composés d'origines fossiles ou provenant de ressources alimentaires. Ces produits seront développés selon les principes de la chimie verte et de l'éco-conception (voir encadré 3).

Les applications visées se doivent d'être les plus pragmatiques possibles. Ainsi, les services R&D et marketing travaillent main dans la main afin de caractériser les marchés les plus prometteurs et d'identifier des besoins spécifiques auxquels des produits dérivés du bois peuvent répondre. C'est à partir de ce travail incontournable et de contacts avec des utilisateurs aval que les projets de R&D qui seront décrits plus loin répondent à des besoins clients et ont été sélectionnés.

## Les axes de recherche

Le bois se compose de trois constituants principaux : la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. Il existe également des composants très minoritaires composés de molécules

### Encadré 3

#### Aspect environnemental

L'impact environnemental de ses activités est maintenant plus que jamais au cœur des préoccupations de Fibre Excellence. On peut citer par exemple l'installation d'un incinérateur pour brûler les gaz malodorants, des tours aéroréfrigérantes pour diminuer la température des effluents, ou encore des laveurs plus performants pour réduire la consommation d'eau et de réactifs de blanchiment. Sur ce dernier point, on peut aussi citer un travail en cours sur la modification de la séquence de blanchiment pour réduire les rejets d'halogène organique adsorbables (AOX), issus de l'utilisation de  $\text{ClO}_2$ , dans les effluents aqueux. Le groupe a décidé d'investir plus de 300 millions d'euros entre 2022 et 2024, notamment pour réduire l'impact carbone de ses activités. L'entreprise s'est en outre montrée précurseur dans son domaine en faisant établir les analyses de cycle de vie de ses produits. Ces études permettront d'entrer dans une démarche d'écoconception en permettant de cibler les points du procédé les plus nocifs pour l'environnement et de travailler à les améliorer.

diverses regroupées dans une catégorie appelée « extractibles ». La composition des deux types de bois utilisés par Fibre Excellence est résumée dans le *tableau*.

Les fibres du bois sont très majoritairement composées de cellulose. La lignine et les hémicelluloses se trouvent plutôt dans les espaces inter-fibres. Lors de la cuisson kraft, la lignine est solubilisée et extraite du bois afin d'individualiser les fibres de cellulose. Celles-ci sont lavées et éventuellement blanchies pour former la pâte à papier. Les hémicelluloses quant à elles sont en grande partie extraites, dépolymérisées et transformées en acides organiques. Ces acides organiques se retrouvent dans une liqueur contenant la lignine, appelée liqueur noire. Celle-ci est concentrée et brûlée. Ainsi, environ 1,8 MWh sont générés sous forme de vapeur pour une tonne de liqueur noire concentrée (soit 2 tonnes de vapeur haute pression à 57 bars par tonne de liqueur noire).

Fibre Excellence a déployé un programme de recherche incluant ces trois composants du bois. Le programme se déroule en deux phases qui sont menées conjointement. La première est de déterminer les marchés et les applications les plus pertinentes. Des études de marchés et des contacts avec des spécialistes sont indispensables ; cela permet de cibler les applications les plus prometteuses. Des relations avec des utilisateurs de nos produits sont un plus, permettant de guider nos axes de recherche, de monter des projets collaboratifs et d'être connus de potentiels futurs acheteurs. Ces travaux sont permanents, pour permettre de repérer des applications émergentes et de rechercher de nouveaux partenaires. La seconde phase consiste à mettre au point le programme de recherche à partir de ces informations. Ce programme consiste principalement à trouver des solutions techniques et économiquement viables pour extraire les molécules d'intérêt et les purifier, afin de correspondre aux cahiers des charges des futurs clients.

Tableau - Compositions moyennes des essences de bois utilisées par Fibre Excellence [2].

	Cellulose (%)	Hémicelluloses (%)	Lignine (%)	Extractibles (%)
Feuillus	43-47	25-35	16-24	2-8
Résineux	40-44	25-29	25-31	1-5

#### La cellulose

Dans le procédé kraft, la cellulose se retrouve quasi intégralement dans la pâte à papier, puisqu'elle compose les fibres ; celle-ci est donc déjà valorisée efficacement. Les projets de recherche et développement sont donc focalisés sur de nouvelles applications de cette pâte à papier.

#### • Masques sanitaires et autres produits médicaux

Fibre Excellence est engagé dans un consortium [3] s'étant donné comme objectif de produire des masques sanitaires ainsi que d'autres produits médicaux composés à 100 % de cellulose et fabriqués entièrement en Occitanie. Ces masques devront être en outre compostables et biodégradables. Ce projet se base sur deux constats : la dépendance de la France aux importations pour s'approvisionner en masques sanitaires mise en évidence pendant la crise de la Covid-19, et la pollution engendrée par les masques actuels en polymères pétrosourcés (polypropylène notamment), qui ne sont pas biodégradables et peuvent engendrer des microplastiques dangereux pour la santé et l'environnement. Le défi est de taille pour réussir à mettre au point un masque uniquement en cellulose répondant aux normes de respirabilité et filtrabilité. Fibre Excellence Saint-Gaudens sera en charge de fournir la pâte à papier. Cette usine a la particularité de commercialiser deux pâtes aux propriétés complètement différentes, une de feuillus et une de résineux.

Le papetier ariégeois Léon Martin aura comme tâche, à partir de la pâte la plus pertinente, de produire le papier qui servira de base au masque, et l'entreprise DSI, à l'initiative de ce projet, aura la tâche de façonner des masques à partir de ce support. Le Centre Technique du Papier sera lui aussi mis à contribution pour déterminer le procédé le plus adapté de transformation de la pâte. Il faudra notamment déterminer les fibres les plus adéquates (feuillus, résineux ou un mélange) et le raffinage le plus pertinent (travail des fibres pour modifier leurs propriétés).

L'autre produit visé dans ce projet est la blouse médicale 100 % cellulose recyclable et compostable.

#### • Production de bioéthanol de seconde génération

Le bioéthanol (c'est-à-dire l'éthanol produit à partir de biomasse) est utilisé notamment comme carburant car il peut se substituer à l'essence. Les carburants routiers E5, E10 et E85 contiennent ainsi du bioéthanol (le nombre représentant le pourcentage maximal d'incorporation). Aujourd'hui, le bioéthanol est en grande majorité produit à partir de la fermentation de sucres alimentaires, que ce soit du saccharose (betterave ou canne à sucre) ou de l'amidon (maïs notamment). Il s'agit de bioéthanol de première génération (bioéthanol 1G), qui a longtemps été présenté comme avantageux d'un point de vue écologique par rapport à l'essence. Cependant, en plus d'utiliser des ressources alimentaires, cet avantage est de plus en plus contesté. Ainsi, son utilisation est moins incitée par les instances publiques, qui lui préfèrent le bioéthanol de seconde génération, produit à partir de matière lignocellulosique. La directive européenne relative à la

promotion de l'utilisation de l'énergie produite à partir de sources renouvelables (dite RED II) le démontre en plafonnant les taux d'incorporation de biocarburant 1G au profit des biocarburants 2G.

Des procédés ont ainsi été mis au point, permettant de produire de l'éthanol à partir de résidus agricoles ou de bois. Le procédé traditionnel se compose d'une explosion à la vapeur suivie d'une saccharification et fermentation simultanée. L'explosion à la vapeur est une réaction de quelques minutes à hautes pression et température, avec ou sans catalyseur, suivie d'une dépressurisation brutale. Cette dépressurisation rend les fibres plus accessibles et initie l'hydrolyse des polysaccharides. La saccharification et fermentation simultanée utilise des enzymes (cellulase et hémicellulases) pour dépolymériser les polysaccharides et des levures pour transformer directement les monomères de sucres obtenus en éthanol. En plus de n'avoir qu'une étape au lieu de deux, cette réaction simultanée permet d'éviter l'inhibition des levures avec leur propre substrat, puisqu'il est libéré progressivement par les enzymes. Ce procédé a fait ses preuves jusqu'à l'échelle pilote, mais n'existe quasiment pas à l'échelle industrielle. La grande difficulté étant de trouver des sites autour desquels la biomasse nécessaire peut être mobilisée, puis de mettre en place le réseau d'approvisionnement.

L'usine Fibre Excellence Provence a tous les atouts pour accueillir une telle unité en son sein. Tout d'abord, elle maîtrise parfaitement l'approvisionnement en biomasse, le réseau autour de l'usine étant d'ores et déjà en place, ainsi que l'écorçage et la mise en copeaux du bois. De plus, positionnée dans les Bouches-du-Rhône, elle est proche de raffineries utilisant du bioéthanol. C'est donc en se basant sur ces constats que l'implantation d'un atelier de production de bioéthanol à partir de bois sur ce site est à l'étude. De plus, une alternative novatrice est envisagée. Elle consiste à utiliser non pas du bois, mais de la pâte non blanchie, pour produire de l'éthanol. Le prétraitement de la biomasse est donc remplacé ici par le procédé kraft. La production de pâte pourrait donc, au choix, soit être séchée pour être vendue en tant que pâte à papier, ou servir de substrat pour la production de bioéthanol. Des premiers essais ont montré des résultats très encourageants sur la conversion de pâte en éthanol. Ici aussi, une étude économique est en cours pour déterminer la faisabilité du procédé.

## La lignine

La lignine est un composant de bois qui est déjà valorisé dans les usines kraft sous forme énergétique. Toutefois, il s'agit d'un polymère à fort potentiel qui peut trouver des applications dans différents secteurs économiquement plus intéressants que la production d'énergie.

La lignine est solubilisée et extraite du bois lors de la cuisson kraft pour se trouver dans la liqueur noire avec les réactifs de cuisson. Il est possible d'extraire une partie de cette lignine de la liqueur noire sans mettre en péril les équilibres énergétiques et chimiques de l'usine.

Fibre Excellence a participé à plusieurs projets de recherche visant à développer des applications à cette lignine.

### • Le projet WoodZymes

On peut citer le projet européen WoodZymes [4], qui avait notamment pour objectif de mettre au point des enzymes pouvant être utilisées dans un milieu très alcalin et à haute température (appelées « extremozymes ») [5]. Ces enzymes

pouvaient donc être appliquées sur un flux alcalin dérivé de la liqueur noire (pour conserver la lignine soluble) et à haute température (pour être représentatif d'un flux industriel) [6].

Les enzymes avaient pour but de dépolymériser la lignine tout en augmentant sa réactivité. Une filtration tangentielle en cascade était appliquée sur le flux obtenu pour classer les molécules selon leurs tailles. La dépolymérisation permettait d'obtenir une lignine standard (du moins en termes de masse molaire) quelle que soit la lignine de départ. En la dépolymérisant, le nombre de groupes fonctionnels augmente, permettant d'augmenter sa réactivité. La notion de réactivité ici dépend surtout de l'application visée. Concernant ce point, deux applications avaient été sélectionnées dans ce projet : les mousses polyuréthane et les panneaux de fibres de bois à moyenne densité (MDF). Les mousses polyuréthane sont notamment utilisées dans l'isolation des bâtiments. Elles sont produites à partir de dérivés pétroliers et le but était d'introduire une composante biosourcée tout en réduisant l'empreinte carbone du produit final. Les panneaux de fibres à moyenne densité sont composés de fibres et d'un liant à base de formaldéhyde. Ce dernier présentant des risques pour la santé, l'objectif était de produire un liant sans composés nocifs à base de lignine.

Ce projet a été une réussite en permettant de développer des enzymes efficaces dans des milieux extrêmes permettant de dépolymériser la lignine. Un travail complémentaire important doit en revanche être mené pour pouvoir intégrer de la lignine dans les applications visées.

### • Le projet BioLide

Le projet BioLide vise lui aussi à modifier la lignine par un procédé mêlant enzymes et filtration membranaire [7]. Une des nouveautés est de mettre au point un procédé d'extraction de la lignine de la liqueur noire par filtration membranaire.

L'objectif est également de développer des capteurs enzymatiques novateurs ainsi que d'autres applications. Ces capteurs serviront à mesurer l'efficacité d'enzymes dédiées au traitement de la lignine.

### • Le projet Pulp and Fuel

Enfin, une autre façon de valoriser la lignine est, non pas de l'extraire telle quelle, mais de la transformer en gaz de synthèse. C'est le but du projet Pulp and Fuel qui vise, comme son nom l'indique, à produire des biocarburants dans une usine de pâte [8]. Dans le procédé développé au cours de ce projet, la liqueur noire va subir une gazéification en eau supercritique, c'est-à-dire que la liqueur noire est chauffée et comprimée au-delà de ses températures et pressions supercritiques (374 °C et 221 bars pour de l'eau). Dans ces conditions, la lignine est gazéifiée et transformée principalement en hydrogène. En parallèle, une partie des écorces de l'usine, au lieu d'être brûlée, subira elle aussi une gazéification permettant cette fois de produire principalement du monoxyde de carbone. Celui-ci sera mélangé à l'hydrogène obtenu de la liqueur noire. Ce mélange de gaz sera purifié puis subira un procédé Fisher-Tropsch, permettant d'obtenir des hydrocarbures (figure 2).

Ce projet est en cours et demande de gros efforts de recherche, la gazéification en eau supercritique de la liqueur noire n'existe qu'à l'échelle pilote aujourd'hui. La liqueur noire a en effet une teneur en matières minérales importante, et la gestion de celles-ci lors de la gazéification en eau

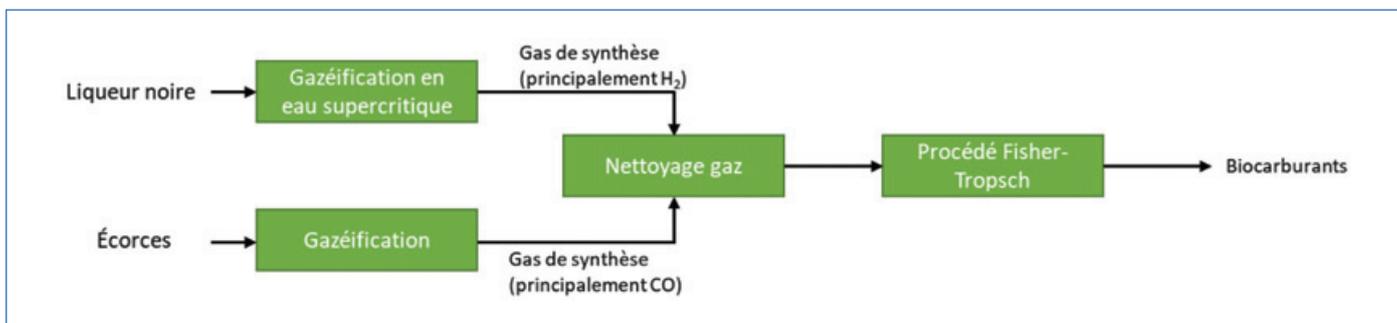


Figure 2 - Schéma de production de biocarburants grâce à deux gazéifications complémentaires, l'une de la liqueur noire et l'autre des écorces.

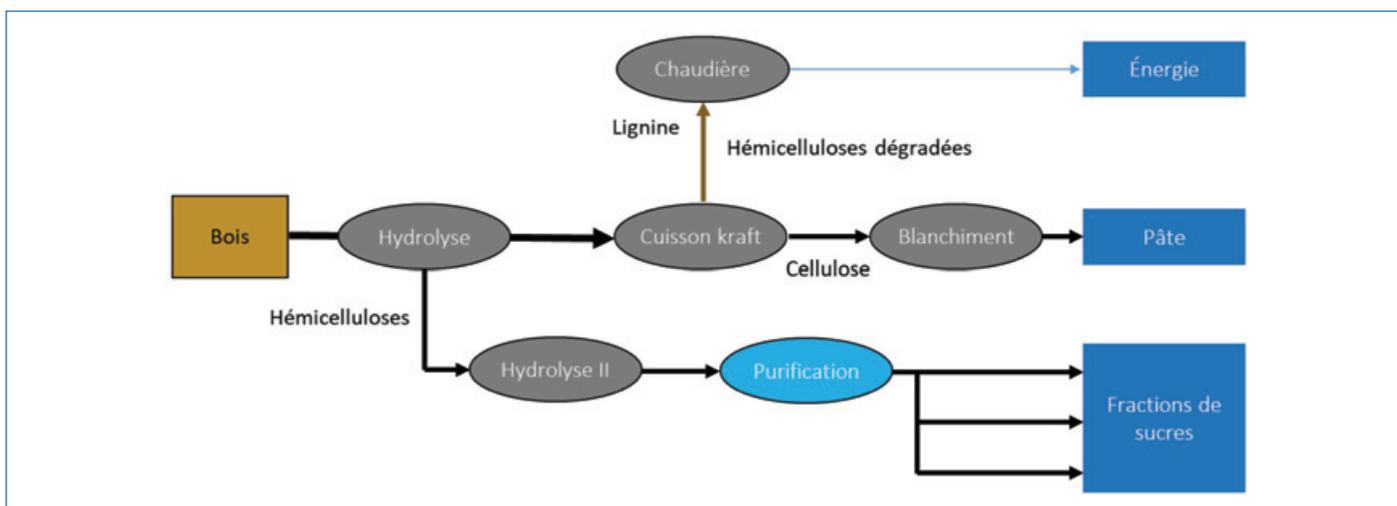


Figure 3 - Schéma décrivant le procédé développé lors du projet BIO4 permettant la production de pâte et de différentes fractions de sucres dérivées des hémicelluloses.

supercritique est un défi de taille. Un autre défi est d'arriver à éliminer toute trace de soufre dans les gaz de synthèse, car le soufre est un poison pour les catalyseurs utilisés pour produire les hydrocarbures.

### Les hémicelluloses

Les hémicelluloses représentent le seul composant important du bois qui n'est pas réellement valorisé par le procédé kraft. Il s'agit de polymères de sucres ayant des degrés de polymérisation plus bas que la cellulose. Ces molécules sont dégradées pendant le procédé kraft et perdues. Leur composition dépend des essences de bois : les hémicelluloses de résineux sont composées majoritairement de sucres à six carbones, tels que le glucose, le mannose ou le galactose. Les hémicelluloses de bois de feuillus contiennent majoritairement des sucres à cinq carbones, le xylose étant présent en majorité.

#### • Le projet BIO4

L'extraction et la valorisation des hémicelluloses est un axe de recherche très important pour Fibre Excellence et fait l'objet d'études depuis de nombreuses années. Le projet BIO4 (Vers une Bio Raffinerie de bois InnOvante), démarré en 2021, est le dernier en date [9]. Il consiste à extraire les hémicelluloses en amont du procédé kraft et à les purifier. Différents marchés ont été ciblés de par leur potentiel et leur taille importante, que ce soit sous forme de monomères ou d'oligomères :

- le xylose, servant de base à la production de xylitol, un édulcorant utilisé dans la confiserie ;
- les protéines obtenues par fermentation des sucres, qui sont destinées à l'alimentation animale ;

- le furfural, qui est une base pour produire des solvants verts tels que le méthyl-THF ou le THFA (tetrahydrofurfuryl alcool) ;
- des tensioactifs verts produits à partir d'oligomères ou de monomères de sucres.

Le but du projet BIO4 est le développement d'un procédé et sa montée en échelle jusqu'à l'étape de démonstration industrielle, ultime étape avant l'industrialisation.

L'extraction des hémicelluloses se fait par autohydrolyse : les copeaux de bois sont mis en présence d'eau puis chauffés à des températures variant entre 150 et 180 °C pendant des durées de 30 à 120 minutes. Aucun autre réactif n'est utilisé. Dans ces conditions, les hémicelluloses vont tout d'abord libérer des groupes acétyles, formant de l'acide acétique et diminuant le pH du milieu, puis elles vont être hydrolysées, ce qui a pour conséquence la réduction progressive de leur degré de polymérisation, jusqu'à devenir solubles dans l'eau. Une simple filtration permet ensuite de les séparer des copeaux et de les récupérer dans un jus appelé hydrolysat. Jusqu'à 25 % du bois peut ainsi être extrait lors de cette étape. Les copeaux poursuivent ensuite le procédé kraft jusqu'à obtenir de la pâte blanchie (figure 3). Dans ces conditions d'autohydrolyse, la cellulose est préservée, notamment car elle est en partie cristalline, ce qui permet de garantir une bonne qualité de pâte en aval.

Des extractibles ainsi qu'une faible proportion de lignine sont aussi extraits des copeaux et se retrouvent dans l'hydrolysat. Enfin, des sucres sous forme monomère provenant des hémicelluloses peuvent également se dégrader dans les conditions d'autohydrolyse. Ils forment alors principalement du furfural (sucres en C5) et du HMF (sucres en C6). Pour



Figure 4 - Exemple de chaînage de purification d'un hydrolysat secondaire menant à obtenir un sirop de sucres purifié mis au point lors du projet BIO3.



Figure 5 - Démonstrateur industriel : vue extérieure (à gauche), haut du réacteur (milieu), et salle de contrôle et laboratoire (à droite).

résumer, l'hydrolysat contient principalement des oligomères de sucres, une proportion plus faible de sucres sous forme monomère, des acides organiques, du furfural, du HMF et des polyphénols provenant de la lignine et des extractibles. Pour la majorité des applications visées, des produits purs sont exigés, et souvent sous forme monomère. L'essentiel des travaux de recherche porte ainsi sur la purification de l'hydrolysat.

Une hydrolyse dite secondaire est alors mise en place. Elle a pour but d'hydrolyser complètement les oligomères en monomères, tout en évitant leur dégradation ultérieure. L'utilisation d'un acide minéral a montré d'excellents résultats s'il est utilisé dans de bonnes conditions. Mais l'option privilégiée est d'utiliser des enzymes pour effectuer cette hydrolyse dans des conditions de pH neutre et éviter la dégradation des sucres obtenus. L'essentiel du travail est d'obtenir des rendements au moins similaires à ceux obtenus en milieu acide. Il est alors nécessaire de mettre au point un cocktail enzymatique qui peut s'attaquer à l'ensemble des liaisons mises en jeu.

Une fois l'hydrolyse effectuée, une séquence de plusieurs stades de purification permet tout d'abord de purifier les sucres, puis de les séparer les uns des autres, ce qui est indispensable par exemple pour la production de xylose purifié. La *figure 4* montre un chaînage possible mis au point lors du projet BIO3 [10], antérieur à BIO4. Une première étape de filtration permet d'éliminer les matières en suspension avant de concentrer l'hydrolysat. Une nouvelle filtration est nécessaire pour éliminer des composés ayant précipité lors de la concentration (provenant de la lignine) avant l'étape de chromatographie industrielle. Celle-ci permet d'obtenir des sucres purs en éliminant les minéraux, l'acétate et les composés colorés (provenant des extractibles du bois et des dérivés de la lignine). Un polishing utilisant des résines anioniques et cationiques permet de parfaire cette purification et d'obtenir un sirop de sucres quasi pur.

Pour mener à bien ces projets, un démonstrateur industriel a été installé sur le site de Saint-Gaudens (*figure 5*). Il permet de traiter jusqu'à 5 tonnes de copeaux de bois par batch, ce qui permet l'extraction de 150 à 200 kg de sucres. Même si cet équipement avait initialement vocation à faire de la recherche, des applications commerciales sont à l'étude en ce moment. De par sa petite taille, des marchés de niche prometteurs ont été ciblés selon leur potentiel, tels que la cosmétique, les fibres solubles et prébiotiques, les polymères biosourcés ou encore les additifs au papier. Des projets de développement sont en cours sur ces thématiques.

### De la recherche aux potentielles applications commerciales

Outre la pâte à papier, l'électricité verte, l'essence de térébenthine et le tall-oil, Fibre Excellence a mis au point un programme de recherche ayant pour vocation de commercialiser d'autres co-produits issus du bois afin de devenir à terme une véritable bioraffinerie. Le but est de profiter d'une matière première naturelle, abondante et renouvelable : le bois. Pour ce faire, Fibre Excellence détermine les applications les plus intéressantes en étant à l'écoute des marchés et cherche à nouer des relations parmi les acteurs de ces marchés. Ces relations permettent de définir le programme de recherche et de se faire connaître de potentiels futurs acheteurs.

Le programme de recherche concerne l'ensemble des composants du bois : la cellulose pour des applications novatrices ou autres que le papier (masques sanitaires, bioéthanol), la lignine (mousses polyuréthanes biosourcées, biocarburants, résines phénol-formaldéhyde) ou les hémicelluloses (solvants verts, tensioactifs, alimentation animale et humaine). Ces travaux aboutiront aux premières applications commerciales. En parallèle, un travail de veille est mené pour alimenter en permanence la recherche et cibler des applications

émergentes qui pourraient être applicables au bois, telles que la cosmétique, les fibres solubles, les prébiotiques ou les polymères biosourcés.

[1] Statistiques Cepi, **2021**.

[2] H. Sixta, *Handbook of Pulp*, Vol. 1., Wiley-VCH, **2006**.

[3] Projet financé par la Région Occitanie avec comme partenaires DSI, Fibre Excellence et les papeteries Léon Martin.

[4] Le projet WoodZymes a été financé par le Bio Based Industries Joint Undertaking (JU) du programme de recherche et d'innovation Horizon 2020 de l'Union européenne. Le consortium est composé du CIB-CSIC, de l'IATA-CSIC, de l'IRNAS-CSIC, du CTP, du FCBA, du RAIZ, de MetGen Oy, de Soprema, de FINSAs et de Fibre Excellence.

[5] D. Talens-Perales *et al.*, In silico screening and experimental analysis of family GH11 xylanases for applications under conditions of alkaline pH and high temperature, *Biotechnol. Biofuels*, **2020**, *13*, 198.

[6] D. Rodríguez-Escribano *et al.*, Tailor-made alkaliphilic and thermostable fungal laccases for industrial wood processing, *Biotechnol. Biofuels Bioprod.*, **2022**, *15*, 149.

[7] Le projet BioLide est financé par l'Agence nationale de la recherche (ANR). Le consortium est composé de l'Université de Lille (UMR 1158 BioEcoAgro), du CNRS (IEMN), de Zymoptiq et de Fibre Excellence. Le projet est labellisé par les pôles de compétitivité Bioeconomy For Change et EuraMaterials.

[8] Le projet Pulp and Fuel est financé par le programme de recherche et d'innovation Horizon 2020 de l'Union européenne. Le consortium est composé du CEA, du RISE ETC, de Grenoble INP, Top Industrie, SOFSID, SINTEF, de l'EPFL, d'IVL et de Fibre Excellence.

[9] Le projet BIO4 est un projet collaboratif réalisé avec le concours des Programmes Investissements d'Avenir de l'État confiés à l'ADEME et est labellisé par les pôles de compétitivité Agri Sud-Ouest Innovation, Bioeconomy For Change et Xylofutur. Le consortium est composé de Fibre Excellence, Arbiom, Minakem, Roquette, Seppic, le CNRS (avec les laboratoires LGC, ChimEco et i-CLeHS) et l'INSA Toulouse.

[10] Le projet BIO3 (2015-2020) est un projet collaboratif financé par BPI France et la Région Occitanie avec pour partenaires Fibre Excellence, Eurodia, Penakem, Roquette, Seppic, Grenoble INP Pagora et l'INP Toulouse. Il a été labellisé par les pôles de compétitivité Agri Sud-Ouest Innovation, Axelera, IAR et Xylofutur.

**Jérémy BOUCHER\***, coordinateur R&D, et **François VESSIÈRE**, conseiller du CEO et responsable R&D, Fibre Excellence Saint-Gaudens.

\* [jeremy.boucher@fibre-excellence.com](mailto:jeremy.boucher@fibre-excellence.com)



## L'Union des professeurs de physique et de chimie

*Vous présente*

son nouveau site : <http://www.udppc.asso.fr>

L'association	Espaces collège et lycée
L'UdPPC ?, Tarifs, Enquêtes, Chartre graphique, Olympiades, Partenaires, Positions, Nous soutenons	Actualités, Les journées..., Ressources, Espace labo
Publications	Divers
Le Bup, Nous avons lu, L'arpenteur du web, Appel aux auteurs, Paris au BO, Ressources	Actualités, Ressources, Agenda, congrès, réseaux sociaux, Sites académiques

**mais l'UdPPC, c'est aussi...**

...la publication numérique mensuelle avec impression papier trimestrielle



...la consultation du Bup en ligne par articles et par numéro avec BupDoc

Du 1<sup>er</sup> janvier au 31 décembre 2023 :  
 ♦ Pour tous : 1907 → 2018  
 ♦ Pour les abonnés : 2019 → 2023



...un congrès organisé chaque année par une académie différente



Siège social et courrier : 42 rue Saint-Jacques - 75005 PARIS  
 Tél. : 01 40 46 83 80 - [secretariat.national@udppc.asso.fr](mailto:secretariat.national@udppc.asso.fr)



## Les bioraffineries lignocellulosiques : des opportunités pour l'industrie papetière

**Résumé** Les objectifs de cet article sont de présenter les opportunités que pourrait représenter le développement de bioraffineries au sein d'usines de production de fibres de cellulose, et en particulier l'extraction et la valorisation des saccharides issus des hémicelluloses du bois. L'effet des paramètres d'un procédé d'extraction des hémicelluloses de bois feuillus et résineux est étudié, puis deux exemples de valorisation des hémicelluloses ainsi extraites sont présentés : l'un pour la production d'alcool et le second pour la production de tensio-actifs.

**Mots-clés** Biomasse végétale, hémicelluloses, oligosaccharides, monosaccharides, procédés d'extraction, bioéthanol, tensioactifs verts.

**Abstract** Lignocellulosic biorefineries: opportunities for the paper industry

The objectives of this article are to point out the opportunities that could represent the development of biorefineries integrated in the cellulose fibers industry, in particular the extraction and valorisation of saccharides from wood hemicelluloses. The effect of the hemicelluloses extraction process are shown, followed by two examples of valorisation of the extracted saccharides into alcoholic fermentation and for the production of surface active agents.

**Keywords** Vegetal biomass, hemicelluloses, oligosaccharides, monosaccharides, extraction processes, bioethanol, green surface active agents.

Les papetiers sont aujourd'hui les plus grands chimistes du bois. À l'échelle mondiale, l'industrie papetière produit annuellement près de 135 millions de tonnes de fibres de cellulose de pureté comprise entre 80 et 97 % à partir de procédés chimiques, principalement à partir de bois. Les fibres de cellulose sont produites principalement par le procédé kraft qui est un traitement alcalin réalisé à haute température (160 °C en moyenne). Les usines utilisant le procédé kraft représentent environ 97 % de la production de fibres cellulose par voie chimique, les autres 3 % utilisant un procédé utilisant de l'hydrogénosulfite. La quantité de cellulose dans le bois n'étant que de l'ordre de 40 %, des quantités encore plus importantes de sous-produits sont obtenues. Les papetiers produisent ainsi des fibres de cellulose depuis plus de cent ans en utilisant un procédé que l'on peut qualifier de bioraffinerie. En effet, ils utilisent une matière première renouvelable (le bois), issue de forêts gérées durablement, comme c'est le cas pour une grande partie des forêts européennes par exemple, dont la logistique d'approvisionnement est en place depuis longtemps, et ils produisent un matériau (pâte à papier ou cellulose), des produits chimiques (provenant des extractibles du bois) et de l'énergie.

Cette bioraffinerie pourrait être améliorée en valorisant encore davantage les différents constituants du bois. C'est ce qui est fait dans les usines qui utilisent le procédé utilisant de l'hydrogénosulfite. L'usine qui est allée le plus loin dans le concept de bioraffinerie est l'usine de Borregaard à Sapsborg en Norvège [1] : cette usine produit, entre autres, de la cellulose de haute pureté pour des applications dans le domaine des éthers et esters de cellulose, des lignosulfonates, de l'éthanol de deuxième génération obtenu par fermentation de la liqueur noire, et de la vanilline fabriquée à partir des lignosulfonates.

Dans le cas du procédé kraft, une stratégie intéressante serait d'extraire au moins une partie des hémicelluloses, qui représentent entre 20 et 30 % du bois, avant de réaliser l'extraction des fibres de cellulose, comme montré sur la figure 1. En effet,

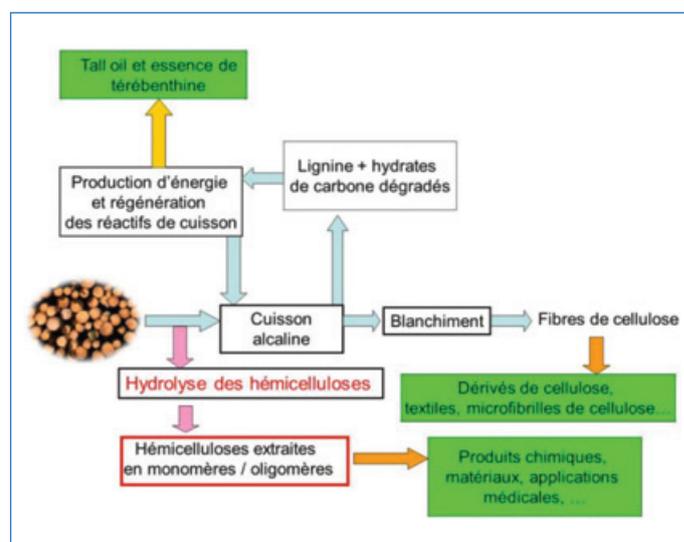


Figure 1 - Bioraffinerie lignocellulosique intégrée dans une usine de production de cellulose pour la production simultanée de cellulose et de sucres.

la plupart des usines kraft modernes sont excédentaires en énergie, et les hémicelluloses ont une capacité calorifique bien inférieure à celle de la lignine. On peut donc envisager de valoriser une partie des hémicelluloses autrement qu'en les brûlant.

Les hémicelluloses du bois sont des petits polymères constitués de cinq sucres principaux : glucose, mannose, galactose, xylose, arabinose. Ces polymères comportent des groupements acétyles, et les xylanes comportent en outre des groupements acides 4-O-méthylglucuronique. Les hémicelluloses majoritaires dans les bois feuillus sont les xylanes, alors que les bois résineux contiennent surtout des galactoglucomannanes. La valorisation de ces sucres s'ajoutant à la commercialisation de la cellulose améliorerait la rentabilité des usines de cellulose de taille moyenne, qui ne sont pas de taille à lutter contre des usines produisant plus de 1 million

Teneurs en % par rapport au bois	<i>Eucalyptus globulus</i>	Bois de résineux mélangés
Glucose	45,5	44,4
Mannose	1,2	11,2
Galactose	1,3	2,3
Xylose	16,7	5,6
Arabinose	0,6	2,3
Total sucres	65,3	65,8
Groupements acétyles	3,6	1,3
Groupements acide 4-O-méthylglucuronique	3,4	Non mesuré

Tableau I - Composition saccharidique des bois étudiés.

de tonnes de fibres de cellulose produites par an, dans des pays où la biomasse végétale pousse beaucoup plus vite qu'en Europe ou en Amérique du Nord, comme l'Amérique du Sud ou l'Asie du Sud-Est, ce qui garantirait leur pérennité et permettrait en outre la création d'emplois.

Les sucres obtenus peuvent permettre de produire une multitude de produits et matériaux, comme des alcools par fermentation, des tensio-actifs verts (pour la production de savons, shampoings, détergents, cosmétiques), des bioplastiques, et même des prébiotiques... [2-6]. Le bois, matière première non alimentaire, peut en effet être une source très importante de sucres oligomères ou monomères (glucose, mannose, galactose, xylose, arabinose...), dont certains peuvent avoir des applications en alimentation animale ou humaine [7-8]. L'enjeu à venir sera de gérer la compétition d'usage de ces sucres pour des applications dans le domaine de l'énergie et des carburants ou des applications à plus haute valeur ajoutée [9].

Cet article compare l'extraction des hémicelluloses de bois feuillus et résineux par autohydrolyse, étudie l'effet des paramètres du procédé d'autohydrolyse sur les quantités de sucres extraites, et donne deux exemples de valorisation des hémicelluloses ainsi extraites : l'un pour la production d'alcool et le second pour la production de tensio-actifs.

### Comparaison de l'extraction des hémicelluloses de bois résineux et feuillus par autohydrolyse

Une des voies les plus étudiées pour extraire les hémicelluloses du bois est l'autohydrolyse, qui consiste à traiter des copeaux de bois par de l'eau ou de la vapeur à une température comprise entre 150 et 180 °C, pendant 30 minutes à deux heures [10-13]. Dans ces conditions, les groupements acétyles portés par les hémicelluloses sont hydrolysés en acide acétique, ce qui fait chuter naturellement le pH du milieu et conduit à une hydrolyse acide d'une partie des hémicelluloses, qui se retrouvent en solution sous forme d'oligomères ou de monomères, dont les proportions varient en fonction des conditions appliquées. Lorsque les conditions de l'autohydrolyse sont trop fortes, les sucres monomères solubilisés peuvent subir des réactions de dégradation dues au milieu acide, pour donner du furfural dans le cas des pentoses (sucres en C5 comme le xylose et l'arabinose) et de l'hydroxyméthylfurfural (HMF) dans le cas des hexoses (sucres en C6, comme le glucose, le mannose et le galactose). La formation de ces produits traduit ainsi la perte d'une partie des sucres, mais peut également poser des problèmes lors de la valorisation ultérieure de l'hydrolysats, notamment si on envisage de fermenter ses sucres [14].

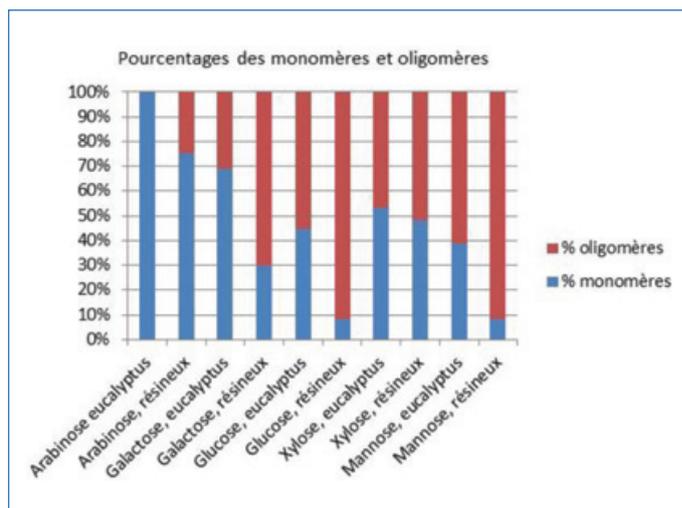


Figure 2 - Proportion de monomères et d'oligomères dans les hydrolysats de bois d'eucalyptus *globulus* et de résineux issus d'une autohydrolyse. Autohydrolyse : 160 °C ; 2 heures, L/B = 4. Durée de montée en température : 30 minutes.

Deux types de matières premières ont été utilisés dans cette étude, fournis par des usines de production de pâte à papier : - un mélange de bois résineux (provenance : France, Fibre Excellence Tarascon) composé de pin sylvestre, de pin noir, de pin d'Alep, d'épicéa et de sapin de Douglas ; - de l'eucalyptus *globulus* (provenance : Portugal, RAIZ).

La composition saccharidique de ces deux types de bois est donnée dans le *tableau I*.

Une autohydrolyse effectuée à 160 °C pendant deux heures a été appliquée à ces deux matières premières. Le ratio liqueur sur bois (L/B) était de 4, et la durée de montée en température de 30 minutes. La quantité de bois utilisée pour chaque essai était de 200 g, exprimée en poids sec.

Les *figures 2* et *3* donnent respectivement les pourcentages en monomères et oligomères, et les concentrations en grammes par litre pour chacun des sucres, dans les hydrolysats obtenus. La *figure 4* donne les concentrations en acide acétique et en produits de dégradation des sucres en C5 et C6 : le furfural et l'hydroxyméthylfurfural (HMF) (voir *encadré*).

Les résultats de la *figure 2* montrent que dans le cas du bois d'eucalyptus, la proportion de monomères est plus importante quel que soit le type de sucre. Une explication pourrait être que la concentration en acide acétique est significativement plus élevée dans le cas du bois feuillus (*figure 4*), ce qui s'explique par une teneur plus élevée en groupements acétyles dans ce bois (*tableau I*). L'autohydrolysats de bois d'eucalyptus est très riche en sucres en C5, et en particulier en

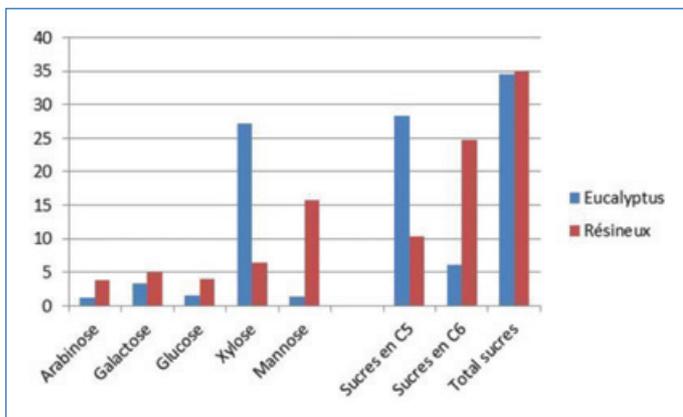


Figure 3 - Concentration totale (monomère + oligomère) en sucres en g/L pour les hydrolysats de bois d'eucalyptus *globulus* et de résineux issus d'une autohydrolyse. Autohydrolyse : 160 °C ; 2 heures ; L/B = 4. Durée de montée en température : 30 minutes.

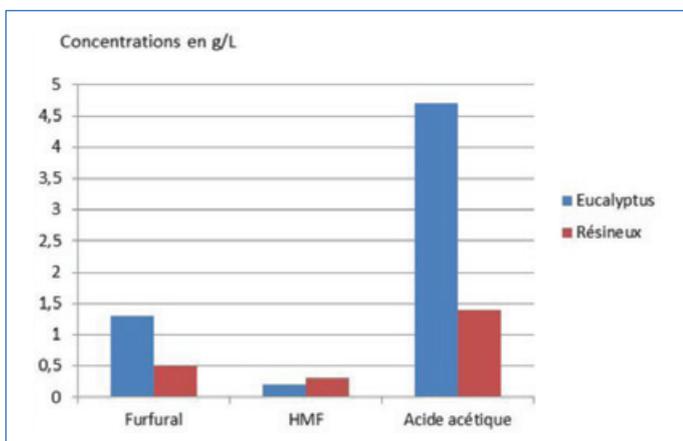


Figure 4 - Concentrations en acide acétique, furfural et HMF des autohydrolysats d'eucalyptus et de résineux. Autohydrolyse : 160 °C ; 2 heures ; L/B = 4. Durée de montée en température : 30 minutes.

xylose, alors que le mannose prédomine dans le cas du bois résineux. Selon le type de sucre recherché, on favorisera ainsi telle ou telle espèce de bois. Les résultats de la *figure 4* montrent que les conditions utilisées sont suffisantes pour dégrader une partie des sucres extraits en furfural dans le cas des pentoses et en hydroxyméthylfurfural dans le cas des hexoses. Lorsque les conditions sont très dures, ces composés peuvent eux-mêmes être dégradés en acide lévulinique et acide formique.

Les quantités totales de sucres présents dans les autohydrolysats sont proches dans les deux cas : 34,6 g/L pour le bois d'eucalyptus et 35,1 g/L pour le bois résineux, ce qui équivaut respectivement à 8,6 et 8,8 % de sucres extraits (exprimés en monomères) par rapport au bois de départ, en faisant l'hypothèse que la concentration en sucres mesurée dans l'hydrolysats récupéré par filtration est la même que celle de la phase liquide restant dans les copeaux.

En plus des sucres et de leurs produits de dégradation, les hydrolysats contiennent également de la lignine solubilisée pendant la pré-hydrolyse, une partie se retrouvant sous forme soluble, une autre partie pouvant se trouver sous forme précipitée [15]. Dans le cas de la présente étude, la quantité de lignine soluble mesurée dans l'autohydrolysats de bois d'eucalyptus était de 5,7 g/L et de 2 g/L pour le bois résineux. La lignine extraite pendant une étape de pré-hydrolyse peut induire la formation de dépôts qui peuvent être gênants pour la conduite des procédés au niveau industriel [16].

## Encadré

### Moyens d'analyse permettant d'estimer qualitativement et quantitativement les sucres et autres produits

Les concentrations en monosaccharides dans les hydrolysats sont mesurées grâce à une chromatographie haute performance d'échange d'anions à haute pression couplée à un détecteur à ampérométrie pulsée (« high performance anion exchange chromatography – pulsed amperometric detection »). La teneur en oligosaccharides est calculée par différence entre la concentration en monomères dans les hydrolysats tels quels, et après une hydrolyse acide secondaire permettant de dépolymériser les oligosaccharides en monosaccharides.

Les concentrations en produits de dégradation (furfural, HMF) et en acide acétique ont été mesurées par HPLC (« high performance liquid chromatography »).

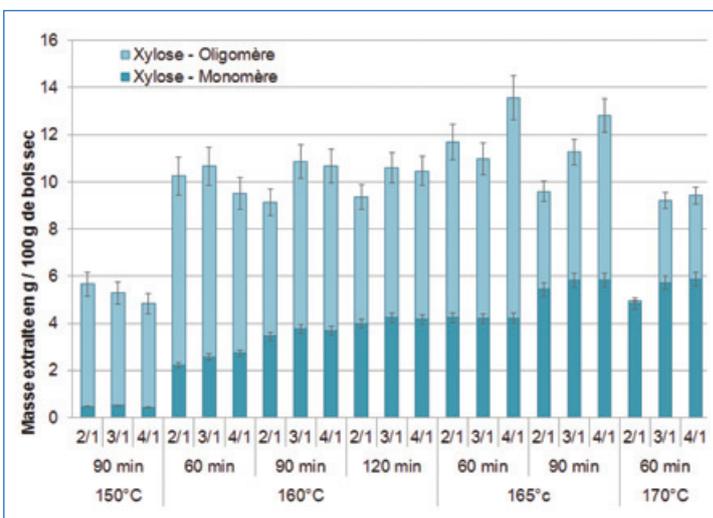


Figure 5 - Effets de la température, de la durée et du ratio liqueur/bois sur les quantités de xylose monomérique et oligomérique extraites par autohydrolyse du bois d'eucalyptus *globulus*. Durée de montée en température : 30 minutes.

### Étude de l'effet des paramètres de l'autohydrolyse sur les quantités de sucres monomériques et oligomériques extraites du bois d'eucalyptus *globulus*

Les effets de la température, de la durée et du ratio liqueur sur bois sur les quantités de xylose extraites ont été étudiés dans le cas de l'autohydrolyse du bois d'eucalyptus *globulus* (*figure 5*). Les autohydrolysats contenant majoritairement du xylose, on s'intéressera uniquement à ce sucre dans cette partie. Afin de pouvoir comparer les résultats entre eux, étant donné que le ratio liqueur/bois a varié dans cette série d'essais, les quantités de xylose extrait ont été exprimées en % par rapport au bois, calculé à partir de sa concentration en g/L dans l'autohydrolysats, et en faisant l'hypothèse que la concentration en sucres mesurée dans l'hydrolysats récupéré par filtration est la même que celle de la phase liquide restant dans les copeaux.

Les résultats de la *figure 5* permettent de conclure que :

- L'augmentation de température entre 150 et 165 °C (à 60 minutes de temps de palier) permet d'augmenter les quantités de xylose dans l'hydrolysats. Lorsque les conditions sont plus dures, et dès 165 °C et 90 minutes de temps de palier, on observe moins de xylose, ce qui ne signifie pas que

Concentrations en g/L	Autohydrolysats (160 °C, 2 h, L/B 4) traité par hydrolyse secondaire*	Autohydrolysats concentrés puis traités par hydrolyse secondaire*
Sucres en C6, monomères	19,4	47,8
Furfural	0,3	1,7
HMF	0,1	0,1
Acide acétique	1,4	5,2
Acide formique	0,7	1,4
Acide lévulinique	0,4	0,6
Rendement de fermentation de Gay-Lussac basé sur la consommation en sucres, %	89,0	0
Concentration en éthanol, g/L	7,4	0,1

Tableau II - Fermentation de différents hydrolysats de bois résineux. \*Hydrolyse secondaire de l'hydrolysats : 0,5 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 140 °C, 90 min.

l'on extrait moins de sucres, mais que les quantités de sucres dégradés sont plus importantes que l'augmentation de sucres extraits. Lorsque l'autohydrolyse est réalisée à 170 °C, on récupère 30 % environ de moins de sucres par rapport aux autohydrolyses réalisées à 160 ou 165 °C.

- La proportion de monomères augmente lorsque les conditions de l'autohydrolyse sont plus sévères, mais à partir de 165 °C et 90 minutes de temps de palier, cette augmentation du % de monomères commence à se faire au détriment de la quantité de xylose total (monomère et oligomère) en solution pour les raisons mentionnées ci-dessus.

- Le ratio L/B n'est pas d'effet significatif entre 2 et 4 sur la quantité de sucres extraits du bois, mais ce ratio va évidemment jouer sur les concentrations des sucres en g/L.

Ces résultats montrent qu'il convient d'optimiser les conditions d'autohydrolyse si on souhaite maximiser la quantité de sucres présents dans l'autohydrolysats, ainsi que le pourcentage relatif de monomères. Au-delà de 165 °C, la dégradation des sucres devient significative.

## Valorisation des hémicelluloses extraites par autohydrolyse

### Fermentation des sucres en C6 en éthanol

Dans le cas des bois résineux, la majeure partie des hémicelluloses est composée de sucres en C6, provenant des galactoglucomannanes. Une possibilité de valorisation de ces sucres est la fermentation en alcool. Nous avons étudié le cas de la fermentation en éthanol par la levure classiquement utilisée pour ce faire, *Saccharomyces cerevisiae*. L'autohydrolysats de bois résineux contient majoritairement des sucres en C6 sous forme d'oligomères qu'il faut hydrolyser dans un second temps pour l'obtention de monomères. En effet, la fermentation par la levure citée ci-dessus ne peut se faire qu'à partir de sucres en C6 monomères. C'est ainsi que, une fois séparés des copeaux, l'autohydrolysats a été traité par une hydrolyse secondaire avant la fermentation, dans des conditions qui ont été optimisées dans le cadre de travaux de thèse [17] et indiquées dans le *tableau II*.

Dans une seconde expérience, et ce afin d'augmenter la concentration initiale en sucres, l'autohydrolysats a été concentré puis soumis à une hydrolyse secondaire. Les résultats du *tableau II* montrent que dans le premier cas, et malgré la présence de furfural, d'HMF, d'acide acétique, d'acide formique et d'acide lévulinique, pouvant agir comme inhibiteurs de fermentation, il a été possible de fermenter les hydrolysats en éthanol avec un bon rendement. Par contre, dans

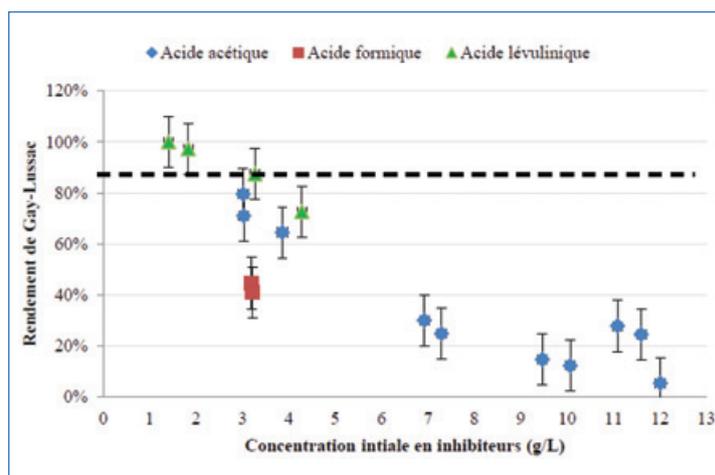


Figure 6 - Effet des acides organiques sur la fermentation d'un mélange de sucres en éthanol.

le cas de l'hydrolysats concentré en sucres, mais aussi en inhibiteurs de fermentation, il n'a pas été possible de produire de l'éthanol au bout de 24 heures de fermentation.

Afin de comprendre quel contaminant est le plus gênant pour la fermentation de cet hydrolysats, des fermentations de solutions de sucres témoins additionnées de quantités croissantes de chacun des contaminants ont été effectuées [17]. Il a été montré que dans la gamme des concentrations rencontrées, le furfural et le HMF ont peu d'effet sur la fermentation. Par contre, les acides organiques ont un effet négatif très marqué (*figure 6*). L'acide acétique induit une inhibition très forte au-delà de 5 g/L, ce qui explique le résultat obtenu pour le deuxième cas du *tableau II*.

Il est donc possible de fermenter des hydrolysats de bois résineux en éthanol, à la condition que la concentration en acides organiques ne soit pas trop élevée. Une autre possibilité est de trouver une souche de levures qui soit plus résistante à ce milieu [17].

### Valorisation des hydrolysats de bois de feuillus en tensio-actifs

Le marché des agents tensioactifs est en croissance continue. Celle-ci se fait principalement par le développement de nouveaux agents obtenus à partir de matières premières renouvelables, facilement biodégradables et à impact réduit sur l'environnement. Parmi ceux-ci, les alkylpolyglucosides (APG) sont les plus intéressants et ceux qui possèdent le plus fort potentiel de développement. Leur production actuelle est de l'ordre de 150 000 tonnes par an [18]. Le secteur le plus

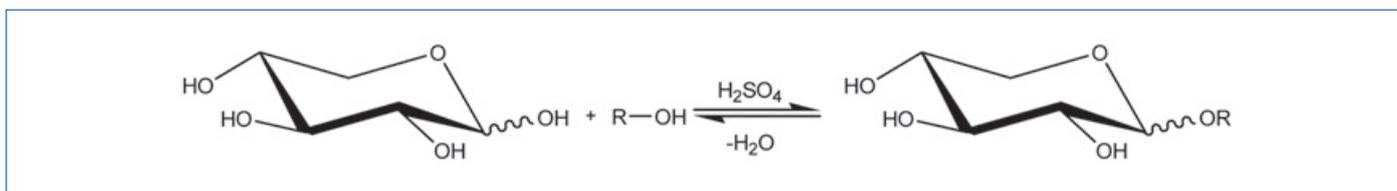


Figure 7 - Réaction générale de formation d'un APX.

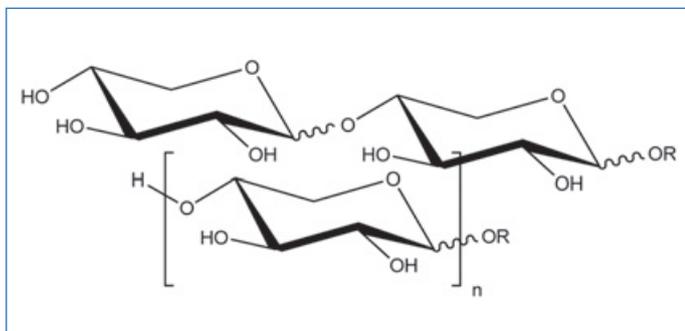


Figure 8 - APX de degré de polymérisation 2 et n.

demandeur est la cosmétique où les excellentes propriétés dermatologiques des APG constituent un atout supplémentaire et essentiel. Les APG sont synthétisés aujourd'hui par réaction de glycosylation entre un sucre réducteur (essentiellement le glucose) et un alcool obtenu à partir d'huiles végétales (figure 7). Le glucose utilisé provient de matières premières alimentaires (amidon de pomme de terre, blé, maïs...). Tout autre sucre réducteur peut être théoriquement utilisé, en particulier le xylose, mais seul le glucose est aujourd'hui disponible en quantités importantes. Il est également possible de supposer que le remplacement du glucose par le xylose conduira à une modification des propriétés du tensioactif.

L'objectif ici était de produire des APG à partir du mélange de sucres présents dans un autohydrolysats de bois feuillus, et donc en particulier à partir du xylose, sous forme monomérique ou oligomérique. Nous appellerons ici APX les APG produits à partir de xylose. Lorsque la partie hydrophile est constituée de 2 ou n monomères polymérisés, on parle d'APX, respectivement de degré de polymérisation (DP) 2 ou n (figure 8).

Au niveau industriel, si la source de sucres est un sirop, la production d'APG se fait en deux étapes : une première synthèse d'un polyglucoside de butyle est suivie par une

trans-acétalisation (ou transglycosylation) par un alcool gras ayant la longueur de chaîne désirée.

Les essais ont été réalisés à partir de deux autohydrolysats de bois d'eucalyptus obtenus à 150 et 170 °C, et dont les caractéristiques sont données dans le *tableau III*. Les premiers essais n'ont pas permis de former des APX. Afin de comprendre ce phénomène, l'effet des contaminants ajoutés dans une solution de sucres purs a été étudié [19], et il s'est avéré qu'aucun des contaminants présents ne posait de problème particulier pour la production d'APX, mise à part la lignine qui a été solubilisée pendant l'autohydrolyse. Une des explications possibles est que la réaction de glycosylation se fait en présence d'acide sulfurique, et que ce dernier a été mobilisé dans des réactions avec la lignine. Pour illustrer ce point, les autohydrolysats ont été traités par du charbon actif, ce qui a conduit à l'élimination d'environ 70 % de la lignine dissoute et a permis de former des APX dont les caractéristiques sont proches de celles obtenues lorsque du xylose pur est utilisé comme témoin (*tableau IV*).

Ces essais ont permis de montrer qu'il était possible de produire des tensioactifs de type APG à partir d'un autohydrolysats de bois feuillus, ici de l'eucalyptus, à condition d'éliminer au moins partiellement la lignine dissoute présente dans les hydrolysats.

### Déterminer l'optimum des conditions opératoires

L'extraction des hémicelluloses du bois en amont de la production de cellulose représente une opportunité très intéressante de valoriser différents types de sucres en parallèle de la production de cellulose pour l'industrie papetière. Les études présentées ici ont montré qu'en jouant sur les conditions de l'hydrolyse du bois et sur l'espèce de bois utilisée, on peut faire varier les quantités et le type de sucres extraits ainsi que leur nature (monomères ou oligomères). Il a également été montré que si la sévérité de l'hydrolyse est trop élevée, une quantité significative de sucres peut être perdue en produits de dégradation comme le furfural et l'hydroxyméthylfurfural,

Concentrations en g/L	Autohydrolysats 1 (150 °C, 90 min, ratio L/B 3)	Autohydrolysats 2 (170 °C, 120 min, ratio L/B 3)
Xylose (% monomères)	28,1 (21 %)	41,5 (51 %)
Glucose (% monomères)	4,7 (14 %)	7,1 (34 %)
Galactose (% monomères)	3,4 (32 %)	5,8 (62 %)
Arabinose (% monomères)	3,9 (45 %)	6,3 (76 %)
Acide acétique	5,9	8,6
HMF	0,2	1,4
Furfural	1,7	5,9
Lignine soluble	7,2	8,3

Tableau III - Caractéristiques des hydrolysats utilisés pour la fabrication d'APX.

Échantillon	% xylose résiduel après la réaction de glycosylation	% xylose convertis en APX de DP1	Pourcentage des APX sous la forme :				DP moyen des APX
			DP 1	DP 2	DP 3	DP 4	
Témoin : xylose pur	10	51,4	74	17	7	2	1,4
Autohydrolysats traité au CA, 150 °C	16	32,4	77	16	6	1	1,3
Autohydrolysats traité au CA, 170 °C	19	31,1	72	18	8	2	1,4

Tableau IV - Production d'APX à partir des autohydrolysats traités au charbon actif (CA).

et qu'il convient de déterminer l'optimum des conditions opératoires en fonction des applications visées. Si l'objectif est de fermenter les sucres en alcools, une solution est de faire subir à l'autohydrolysats une hydrolyse secondaire, pour transformer tous les oligomères en monomères en minimisant la formation de produits de dégradation. Si l'on souhaite par contre produire des tensio-actifs de types polyglucosides d'alkyles, on peut très bien partir d'un hydrolysats contenant des oligomères, à condition d'avoir retiré une bonne partie de la lignine dissoute pendant l'autohydrolyse.

L'auteure remercie l'ANR pour le financement du projet SUCROL, Grenoble INP pour le financement de la thèse de Marion Sanglard, et la Fondation Tuck – ENERBIO et le KIC Innoenergy pour le financement de la thèse de Jérémy Boucher.

- [1] I.S. Modahl, A. Brekke, C. Valente, Environmental assessment of chemical products from a Norwegian biorefinery, *J. Clean.*, **2015**, *94*, p. 247-259.  
 [2] A.J. Ragauskas, M. Nagy, D.H. Kim, C.A. Eckert, J.P. Hallett, C.L. Liotta, From wood to fuels-integrating biofuels and pulp production, *Ind. Biotechnol.*, **2006**, *2*, p. 55-65.  
 [3] P. Mäki-Arvela, T. Salmi, B. Holmbom, S. Willför, D.Y. Murzin, Synthesis of sugars by hydrolysis of hemicelluloses - a review, *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, p. 5638-66.  
 [4] M. Sanglard, C. Chirat, B. Jarman, D. Lachenal, Biorefinery in a pulp mill: simultaneous production of cellulosic fibres from *Eucalyptus globulus* by soda/anthraquinone cooking and surface-active agents, *Holzforchung*, **2013**, *67*, p. 481-488.  
 [5] J. Boucher, C. Chirat, D. Lachenal, Extraction of hemicelluloses from wood in a pulp biorefinery, and subsequent fermentation into ethanol, *Energy Convers.*, **2014**, *88*, p. 1120-26.  
 [6] V. Kisonen *et al.*, Composite films of nanofibrillated cellulose and O-acetyl galactoglucomannan (GGM) coated with succinic esters of GGM showing potential as barrier material in food packaging, *J. Mater. Sci.*, **2015**, *50*, p. 3189-99.  
 [7] V. Deloule *et al.*, Prebiotic role of softwood hemicellulose in healthy mice model, *J. Funct. Foods*, **2020**, *64*, 103688.

- [8] J. Throup *et al.*, Rapid repurposing of pulp and paper mills, biorefineries, and breweries for lignocellulosic sugar production in global food catastrophes, *Food Bioprod. Process.*, **2022**, *131*, p. 22-39.  
 [9] C. Chirat, Use of vegetal biomass for biofuels and bioenergy. Competition with the production of bioproducts and materials?, *C.R. Physique*, **2017**, *18*, p. 462-468.  
 [10] G.A. Richter, Some aspects of prehydrolysis pulping, *Tappi*, **1956**, *39*, p. 193-210.  
 [11] H. Sixta, Chemical pulping processes - Multistage Kraft pulping, Part 4 in *Handbook of Pulp*, vol. 1, H. Sixta (ed.), Wiley, **2006**, p. 325-346.  
 [12] T. Song, A. Pranovich, I. Summerskiy, B. Holmbom, Extraction of galactoglucomannan from spruce wood with pressurised hot water, *Holzforchung*, **2008**, *62*, p. 659-666.  
 [13] F.M. Girio *et al.*, Hemicelluloses for fuel ethanol: a review, *Bioresour. Technol.*, **2010**, *101*, p. 4775-4800.  
 [14] E. Palmqvist, B. Hahn-Hägerdal, Fermentation of lignocellulosic hydrolysates ii: inhibitors and mechanisms of inhibition, *Bioresour. Technol.*, **2000**, *74*, p. 25-33.  
 [15] M. Leschinsky, G. Zuckerstättet, H.K. Weber, R. Patt, H. Sixta, Effect of autohydrolysis of eucalyptus globulus wood on lignin structure, Part 2: Influence of autohydrolysis intensity, *Holzforchung*, **2008**, *62*, p. 653-658.  
 [16] M. Leschinsky, H.K. Weber, R. Patt, H. Sixta, Formation of insoluble components during autohydrolysis of *Eucalyptus globulus*, *Lenzinger Berichte*, **2009**, *87*, p. 16-25.  
 [17] J. Boucher, Etude des possibilités de production d'éthanol hémicellulosique dans le cadre d'une bioraffinerie papetière, Thèse de doctorat, Université de Grenoble Alpes, **2014**.  
 [18] S. Kervedo, B. Brancq, Tensioactifs basés sur des sucres, *L'Act. Chim.*, oct-nov **2008**, p. 35.  
 [19] M. Sanglard, Production simultanée de fibres celluloses blanchies et de polyxylosides d'alkyle dans le cadre d'une bioraffinerie papetière, Thèse de doctorat, Université de Grenoble Alpes, **2013**.

**Christine CHIRAT,**

Professeure, Université Grenoble Alpes, Grenoble INP – Pagora, CNRS, LGP2, Grenoble.

\* [Christine.Chirat@grenoble-inp.fr](mailto:Christine.Chirat@grenoble-inp.fr)



[www.iupac2023.org](http://www.iupac2023.org)

18-25 August 2023  
GENERAL ASSEMBLY

20-25 August 2023  
WORLD CHEMISTRY CONGRESS

WORLD FORUM - THE HAGUE

## Le blanchiment de la pâte à papier a toujours la fibre de l'innovation...

**Résumé** La production de pâte à papier consiste à extraire les fibres cellulosiques contenues dans le bois, par un procédé chimique, en éliminant la lignine, le « ciment » des fibres, tout en essayant de conserver les propriétés de résistance des fibres. Pour obtenir des fibres blanches, la lignine doit être totalement éliminée ; ceci est réalisé grâce au procédé de blanchiment. Le réactif de blanchiment le plus utilisé dans le monde est le dioxyde de chlore, employé en milieu acide. Dans ces conditions, c'est un oxydant très sélectif de la lignine qui n'endommage pas la cellulose ; en revanche, des composés organochlorés, très polluants, sont produits dans les effluents. Un nouveau stade de blanchiment utilisant le dioxyde de chlore dans des conditions réactionnelles revisitées a été mis au point récemment permettant de produire de la pâte à papier de qualité similaire avec une pollution des effluents très fortement réduite.

**Mots-clés** Bois, pâte à papier, fibres cellulosiques, lignine, blanchiment, procédé, dioxyde de chlore, AOX.

**Abstract** Paper pulp bleaching always has the fiber of innovation...

Pulp production is done by a chemical extraction of the cellulosic fibers contained in wood, by removing lignin, the "cement" of the fibers, while trying to maintain the strength properties of the fibers. To obtain white fibers, lignin must be completely removed; this is achieved through the bleaching process. The most widely used bleaching reagent worldwide is chlorine dioxide, applied in acidic conditions. Under these conditions, it is a highly selective oxidant of lignin that does not damage cellulose; on the other hand, highly polluting organochlorinated compounds are produced in effluents. A new bleaching stage, using chlorine dioxide under revisited conditions, has recently been developed to produce pulp of similar quality with a reduced pollution in the bleaching effluent.

**Keywords** Wood, pulp, cellulosic fibers, lignin, bleaching, process, chlorine dioxide, AOX.

### Comment fait-on de la pâte à papier à partir de bois ?

#### La matière première bois

La biomasse lignocellulosique, en particulier le bois, est une ressource de choix pour l'industrie papetière puisqu'elle est naturelle, abondante et renouvelable. Les usines de pâte à papier transforment les déchets de scieries et les bois d'éclaircies en pâte de fibres cellulosiques ou pâte à papier. Le bois contient principalement trois macro-polymères étroitement imbriqués : la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. La lignine (20 à 35 % du bois en masse) assure la rigidité du bois et apporte de la couleur, alors que la cellulose (30 à 45 % du bois en masse) et les hémicelluloses (20 à 40 % du bois en masse) sont blanches. La lignine est un polymère tri-dimensionnel d'unités phényl-propane liées entre elles par des liaisons C-C ou éther. La cellulose est un homopolysaccharide linéaire, de haut degré de polymérisation (DP) dans le bois (DP environ 10 000), composé d'unités glucose liées par des liaisons 1-4- $\beta$  glycosidique. Les hémicelluloses sont des hétéropolysaccharides ramifiés, de plus faible DP dans le bois (environ 200), et composés d'hexoses (glucose, mannose, galactose et rhamnose), de pentoses (xylose et arabinose) et d'acides uroniques (hexoses oxydés).

#### Le procédé kraft

Les pâtes cellulosiques sont obtenues par séparation des fibres de cellulose des autres constituants du bois, par procédé chimique ou mécanique, mais les pâtes chimiques sont les plus représentées. Par ailleurs, plus de 90 % des pâtes chimiques produites dans le monde sont issues du procédé kraft [1], ce qui représente environ 130 millions de tonnes

de pâtes produites par an. Par rapport aux autres procédés, il permet l'obtention de fibres cellulosiques très résistantes et flexibles. L'avantage majeur de ce procédé est la récupération des effluents ; en effet, l'effluent de cuisson, aussi appelé liqueur noire, est brûlé dans une chaudière de régénération après concentration de la matière organique qu'il contient. Cette combustion permet d'une part de produire l'énergie nécessaire à l'usine (l'excédent est revendu sur le réseau), et d'autre part de régénérer la quasi-totalité des réactifs de la cuisson kraft, l'hydroxyde de sodium (NaOH) et le sulfure de sodium (Na<sub>2</sub>S). Lors de la combustion, du carbonate de calcium et du sulfure de sodium sont obtenus et après caustification par ajout de chaux, l'hydroxyde de sodium est régénéré. La chaux est elle-même générée à partir du carbonate de calcium, produit intermédiaire de la chaîne de régénération. En revanche, le rendement en matière fibreuse de la cuisson kraft est faible (maximum 55 %) et la pâte cellulosique obtenue est brune et doit donc être blanchie pour des applications de haute blancheur.

La cuisson kraft est un procédé alcalin dans lequel des copeaux de bois sont « cuits » en milieu aqueux, en présence d'un mélange d'hydroxyde de sodium et de sulfure de sodium (les réactifs sont les ions hydroxydes HO<sup>-</sup> et les ions hydrosulfures HS<sup>-</sup>) avec un ratio liqueur/bois compris entre 3,5 et 5 à 130-170 °C pendant 2 à 6 heures. Les conditions opératoires de la cuisson varient selon l'espèce (le bois de résineux contient plus de lignine que le bois de feuillus et la lignine est cinétiquement moins réactive dans les résineux que dans les feuillus), mais également l'application finale de la pâte : une pâte destinée à être blanchie nécessitera une cuisson plus sévère. Le but du procédé est de délignifier, c'est-à-dire dépolymériser et solubiliser la lignine en la séparant de la

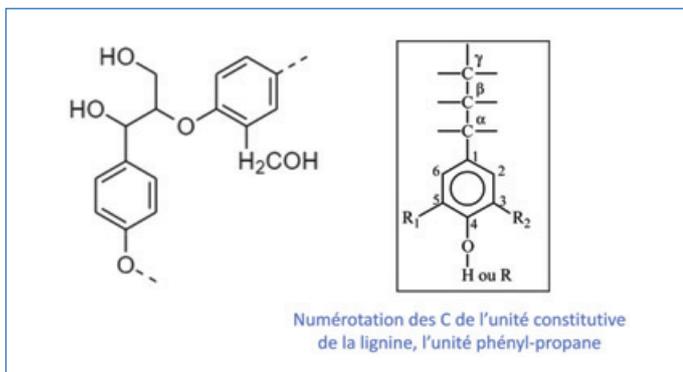


Figure 1 - Deux unités phényl propane de lignine, liées par une liaison  $\beta$ -O-4 (formule de gauche).

cellulose et des hémicelluloses constitutives de la matrice fibreuse.

### • La délignification pendant le procédé kraft

Parmi les différentes liaisons présentes dans la lignine, les liaisons éther  $\beta$ -O-4 sont les plus abondantes (figure 1). Ce sont principalement ces liaisons qui sont détruites au cours de la cuisson kraft, même si d'autres réactions secondaires ont lieu, notamment la libération de mercaptans (composés soufrés à l'odeur nauséabonde, typique des usines kraft) et de méthanol, par déméthoxylation des noyaux aromatiques.

La première étape de la délignification est l'ionisation du groupement hydroxyle porté par le carbone C en  $\alpha$  de la chaîne propane ; l'alcóolate formé est un nucléophile fort qui attaque le C en position  $\beta$ . S'en suit la rupture de la liaison  $\beta$ -O-4, et donc la dépolymérisation et la solubilisation de la lignine en milieu alcalin (figure 2).

En plus des réactions de délignification, des réactions de condensation entre les unités de la lignine peuvent également avoir lieu (figure 3). Dans l'exemple donné, il s'agit d'une réaction d'addition entre le C $\alpha$  d'une quinone (formule de gauche) et le C5 d'une quinone en équilibre avec sa forme énolate (formule de droite), ce qui conduit à une liaison  $\alpha$ -5 entre deux unités phénoliques de lignine (produit de réaction). Ces réactions forment des liaisons résistantes à l'action de l'alcali et la lignine est alors recondensée, rendant sa solubilisation et donc son élimination plus difficile. La lignine restante après la cuisson kraft a donc une structure différente de la lignine native et est appelée lignine résiduelle. Elle présente une plus grande proportion de groupements phénoliques que la lignine native, et une plus grande quantité de structures oxydées et conjuguées (C=O, COOH, phénols conjugués), d'où la couleur sombre (marron foncé) des pâtes obtenues.

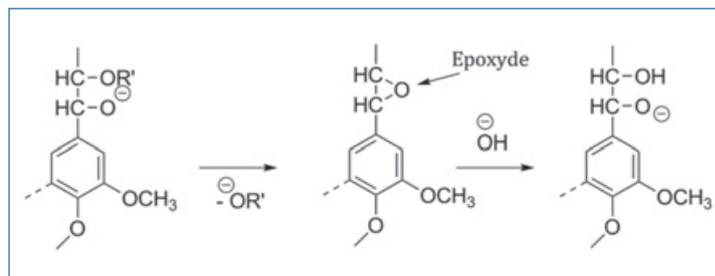


Figure 2 - Rupture des liaisons  $\beta$ -O-4 des unités non phénoliques de la lignine ( $R'$  = une unité phényl propane) [2].

Après le procédé kraft, les fibres sont donc brunes car en plus de la cellulose et des hémicelluloses, elles contiennent de la lignine résiduelle fortement colorée ; on parle de pâte écrue. La teneur en lignine résiduelle est d'environ 5 %.

### • Réactivité de la cellulose pendant le procédé kraft

La cellulose et les hémicelluloses sont également dégradées lors de la cuisson kraft. Plusieurs réactions sont à l'origine de la chute du degré de polymérisation de la cellulose : la réaction dite « de peeling » et l'hydrolyse alcaline de la cellulose. Le peeling (figure 4) est initié sur l'unité terminale réductrice de la chaîne des polysaccharides à partir de 100 °C. La première étape est l'isomérisation de l'aldose en cétose ; puis les ions hydroxydes arrachent le proton situé en  $\alpha$  du groupement carbonyle et par  $\beta$ -élimination, une unité de la chaîne de cellulose ou d'hémicellulose est éliminée. L'unité éliminée est en général convertie en acide carboxylique, tandis que le nouveau groupement terminal réducteur est à son tour soumis à la même réaction. Le peeling peut donc théoriquement totalement dépolymériser la cellulose et les hémicelluloses en éliminant une à une les unités qui la composent [3]. Cependant, lorsqu'environ 50 à 60 unités de glucose sont éliminées, une réaction concurrente à la réaction de peeling permet de stopper la dépolymérisation de la cellulose : la terminaison. Cette réaction commence également à l'extrémité réductrice : le groupement hydroxyle porté par le carbone situé en position  $\beta$  de l'aldéhyde est éliminé. Cette élimination conduit à la formation d'un acide métrasaccharinique, stable et résistant à l'action de l'alcali. Avec l'augmentation de la température, le peeling devient de moins en moins important. Le peeling dégrade surtout les hémicelluloses, des polysaccharides de faible degré de polymérisation dans la matière végétale (environ 200). La cellulose de haut DP dans le bois (environ 10 000) est quant à elle peu affectée, car moins accessible que les hémicelluloses et moins sensible en termes de réduction de DP qui passe de 10 000 à 9 950 environ après le peeling.

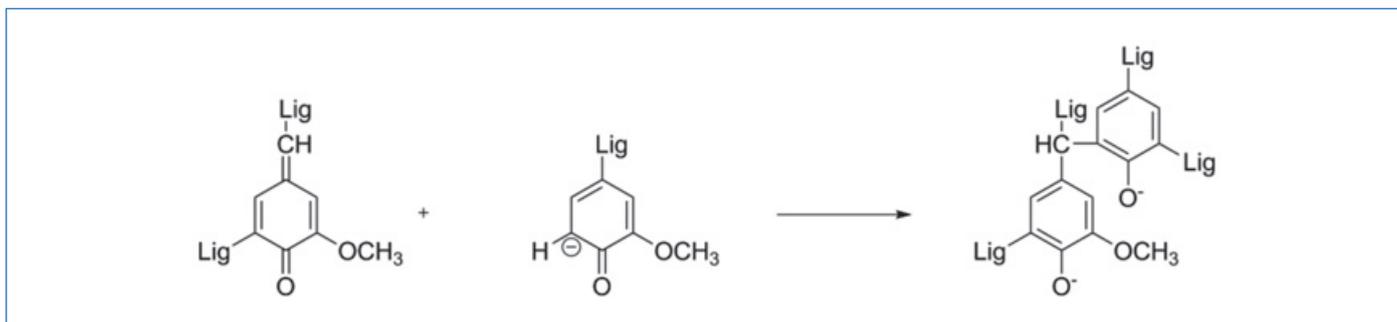


Figure 3 - Exemple de réaction de re-condensation de la lignine pendant le procédé kraft (Lig : reste de la molécule de lignine).

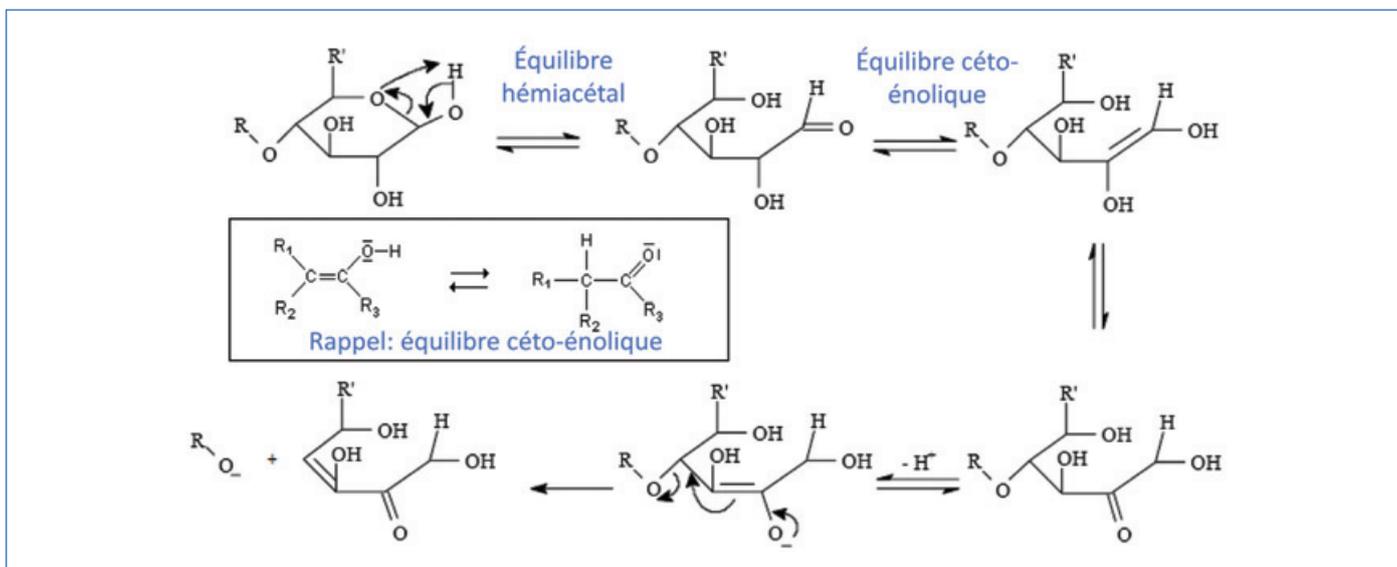


Figure 4 - Mécanisme du peeling alcalin sur les polysaccharides du bois [4].

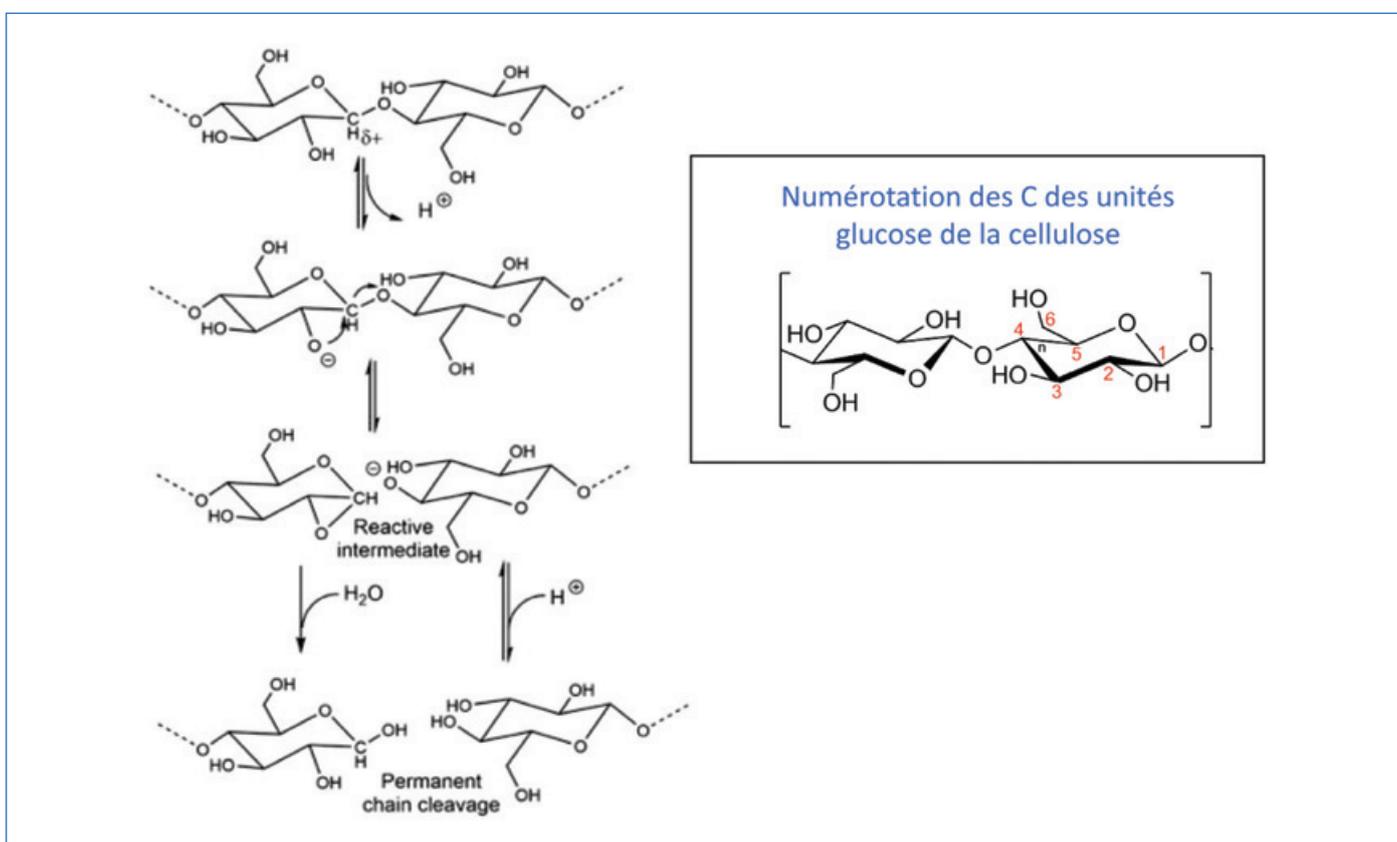


Figure 5 - Hydrolyse alcaline de la cellulose lors d'une cuisson kraft.

L'hydrolyse alcaline (figure 5) affecte en revanche beaucoup la cellulose. Cette réaction débute à partir de 140 °C de manière aléatoire sur la chaîne de cellulose. Les ions hydroxydes viennent arracher le proton porté par la fonction hydroxyle du carbone C2. Un époxyde est alors formé entre les carbones C1 et C2, et par  $\beta$ -élimination rompt la liaison glycosidique. Cette hydrolyse forme alors deux nouvelles extrémités réductrices qui pourront elles aussi subir la réaction de peeling. Contrairement au peeling, c'est l'hydrolyse alcaline qui est principalement à l'origine de la chute du degré de polymérisation de la cellulose au cours de la cuisson kraft, du fait des attaques non localisées sur la chaîne.

#### • Les limites de la cuisson kraft

Afin d'éviter une trop grande dépolymérisation de la cellulose, la délignification doit être limitée. Dans le cas des pâtes servant à produire des papiers et cartons de haute blancheur, les bois de résineux seront cuits jusqu'à un indice kappa (indice proportionnel à la quantité de lignine présente dans la pâte) de 25-30, tandis que l'indice kappa cible est aux alentours de 15-20 pour les feuillus [5]. Des pâtes contenant de la cellulose de DP moyen 1 000 à 1 500 sont ainsi obtenues. Les groupements chimiques composant la lignine résiduelle sont responsables de la couleur brune des pâtes kraft (quinones, phénols doubles liaisons et noyaux aromatiques

conjugués, carbonyles conjugués). La pâte produite après cuisson kraft est ainsi appelée « pâte écrue ». Afin d'atteindre des degrés de blancheur de l'ordre de 90 %, la pâte doit être blanchie. Pour cela, la lignine résiduelle est éliminée ultérieurement par une séquence de blanchiment des fibres.

## Comment blanchit-on la pâte à papier ?

Le blanchiment consiste à éliminer et/ou décolorer la lignine résiduelle des pâtes lignocellulosiques par différentes opérations d'oxydation, organisées dans une séquence de blanchiment, sans dégrader la matière cellulosique (cellulose et hémicelluloses).

### Les séquences de blanchiment industrielles

Les séquences de blanchiment sont constituées de stades oxydants, entrecoupées d'étapes d'extraction de la lignine oxydée, faisant appel principalement à l'oxygène moléculaire, au dioxyde de chlore et au peroxyde d'hydrogène à des températures supérieures à 60-70 °C. Chaque étape, appelée « stade », est caractérisée par un réactif et des conditions opératoires différentes. Un stade est identifié par une lettre de l'alphabet (exemple : P, O, E, D, etc.).

Le tout premier agent de blanchiment utilisé était l'hypochlorite de sodium (stade H), appliqué à basse température (inférieure à 45 °C). À partir des années 1950, d'autres agents de blanchiment émergèrent tels que le dioxyde de chlore qui nécessitait toutefois une température plus élevée. L'hypochlorite de sodium disparaît presque totalement à partir des années 1980, sauf pour le blanchiment du coton ou de certaines plantes annuelles. Le chlore moléculaire (stade C) a également été très largement utilisé en début de séquence comme stade de délignification complémentaire après la cuisson, mais sans effet de blanchiment. La découverte de dioxines et de composés organiques chloro-substitués, regroupés sous le terme AOX (« adsorbable organic halogens », adsorbables sur charbon actif) dans les effluents de blanchiment [6] au début des années 1990 a provoqué l'évolution des lignes de blanchiment. De nombreuses usines ont choisi de remplacer totalement le chlore moléculaire par le dioxyde de chlore, donnant naissance à des séquences appelées ECF (« elemental chlorine free »). Le dioxyde de chlore utilisé en milieu acide (stade D) peut également être responsable de la production d'AOX mais en quantité moindre (2 % de conversion en chlore organique contre 10 % pour le Cl<sub>2</sub>) et de toxicité plus faible [7].

Le dioxyde de chlore et le dioxygène sont aujourd'hui les deux oxydants les plus employés, le peroxyde d'hydrogène étant utilisé en complément. Le dioxygène employé en milieu alcalin (stade O) est un agent délignifiant vert, à faible impact environnemental, peu onéreux, et qui permet le recyclage des effluents aqueux dans la ligne des effluents de la cuisson kraft, lesquels sont ensuite brûlés car ne contenant pas de molécules chlorées (ce n'est pas le cas avec le dioxyde de chlore). En revanche, il souffre d'un manque de sélectivité puisqu'il est impossible d'éliminer plus de 50 % de la lignine résiduelle sans fortement dépolymériser la cellulose. Son utilisation s'est toutefois généralisée depuis le début des années 1980. Dans les séquences ECF, son usage permet de réduire les coûts de production des pâtes papetières blanchies ainsi que les pollutions engendrées, en diminuant notamment les quantités de dioxyde de chlore utilisées en complément. Enfin le peroxyde d'hydrogène (stade P) peut être utilisé à la fois comme agent délignifiant en début de séquence, seul ou

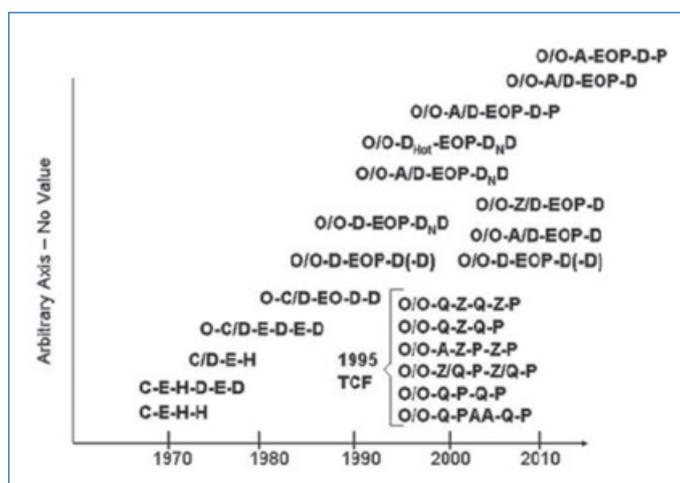


Figure 6 - Évolution des séquences de blanchiment au cours des quarante dernières années [8].

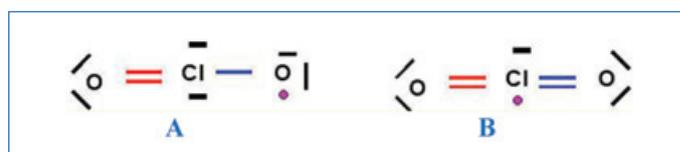


Figure 7 - Formules mésomères du radical ClO<sub>2</sub> : la formule A est importante, ce qui justifie la formation des intermédiaires présentés dans la figure 8.

souvent avec de l'oxygène, ou comme agent blanchissant, en renforcement d'une extraction alcaline ou en fin de séquence. Comme l'oxygène, c'est un oxydant « vert » ; les effluents de blanchiment sont recyclables dans la ligne de fibres mais sa sélectivité est faible, et donc la cellulose est partiellement dépolymérisée. Dans les années 1990, ce sont les séquences TCF (« totally chlorine free »), sans agent chloré donc sans production d'AOX, qui voient le jour, avec notamment l'introduction d'ozone gazeux (stade Z) dans les lignes de blanchiment. Bien que cet oxydant présente une plus forte réactivité avec la lignine qu'avec la cellulose, il manque encore de sélectivité : les pâtes TCF présentent de moins bonnes propriétés de résistance mécanique que les pâtes ECF, de sorte qu'aujourd'hui ce sont les séquences ECF qui dominent (figure 6).

Bien que les séquences TCF se soient développées et semblaient très prometteuses au cours des années 1990, un plafonnement est rapidement apparu et aujourd'hui, elles ne représentent que 5 % des séquences appliquées mondialement.

### Le blanchiment au dioxyde de chlore en milieu acide

Utilisé dans des conditions classiques, c'est-à-dire en milieu acide, ClO<sub>2</sub> a une action délignifiante ou blanchissante selon les conditions opératoires appliquées. Il est également très sélectif, la cellulose n'étant que faiblement dépolymérisée lors d'un stade D [9]. Le dioxyde de chlore est un radical électrophile (figure 7), fortement oxydant, qui réagit préférentiellement sur les groupements de la lignine riches en électrons. Les unités phénoliques, les unités non phénoliques et les doubles liaisons carbone-carbone sont, dans cet ordre, les sites d'attaque privilégiés du dioxyde de chlore. Les réactions du dioxyde de chlore avec la lignine phénolique sont présentées dans la figure 8.

La réaction débute par la formation d'un radical phénoxy et de ses formules mésomères via une oxydation à un électron. À la suite de différentes réactions d'oxydation, la lignine est

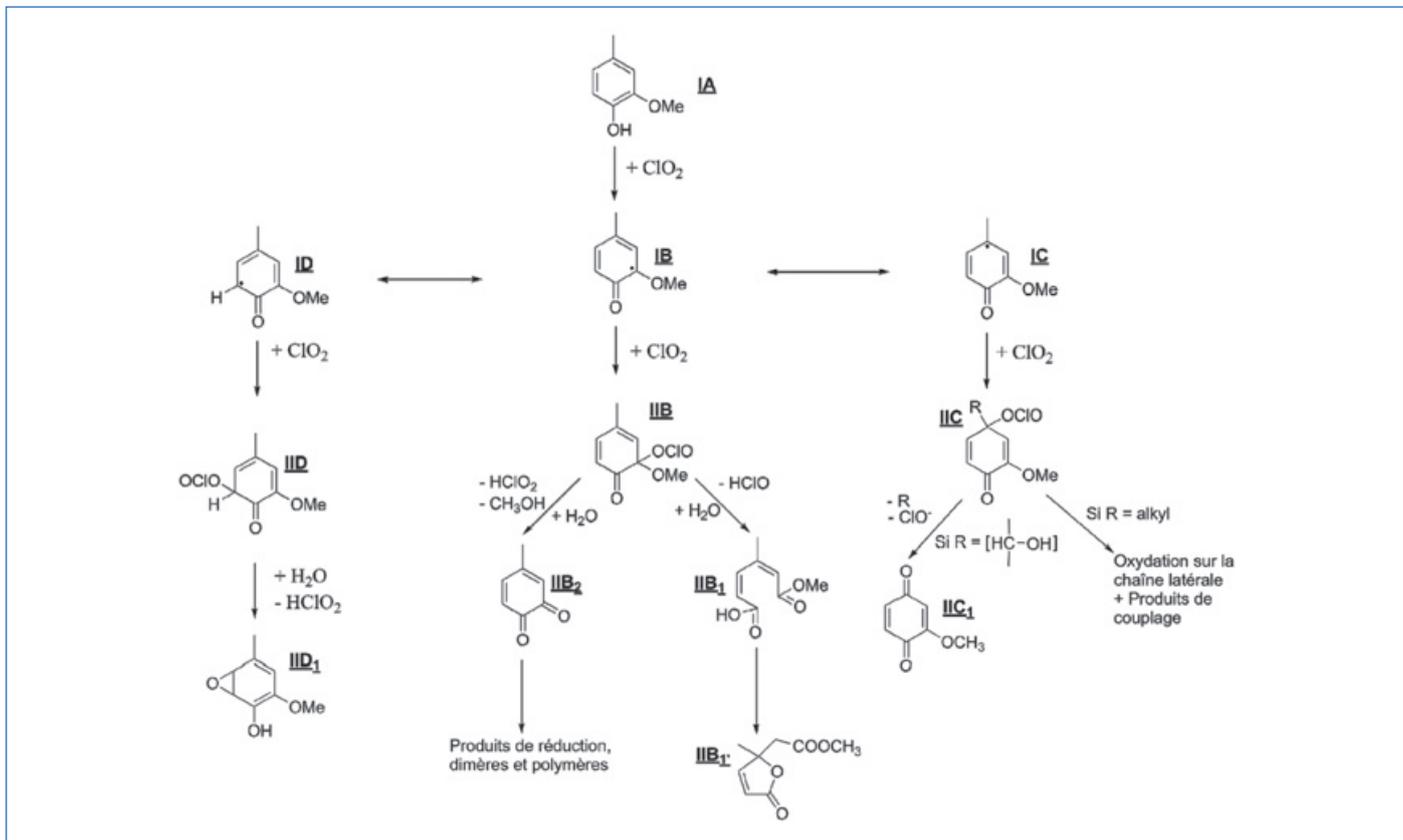


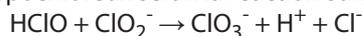
Figure 8 - Réaction du dioxyde de chlore avec la lignine phénolique (R : lignine).

principalement oxydée en acides muconiques, solubles en milieu alcalin. On remarque également que parmi les voies possibles, on peut aboutir à la formation de quinones (para ou ortho). Les mécanismes sont considérés comme minoritaires en milieu acide. Pratiquement, dans les lignes de blanchiment, le stade D est suivi d'une extraction alcaline des produits de dégradation de la lignine : c'est le stade E.

Lors de la réaction en milieu acide, le dioxyde de chlore est réduit par la lignine en acide chloreux,  $\text{HClO}_2$ , et en acide hypochloreux,  $\text{HClO}$ . L'acide chloreux ou l'ion chlorite (selon le pH de la liqueur de blanchiment) réagit peu avec la lignine alors que l'acide hypochloreux (ou le chlore élémentaire,  $\text{Cl}_2$ , selon le pH) est très réactif. Ce dernier conduit, en milieu acide, à la formation de composés organiques chloro-substitués très polluants appelés AOX. Cet acronyme regroupe des composés tels que les chlorophénols, les chlorogaiacols, chlorovanillines, etc., et les plus toxiques, les composés organiques tétrachlorés, incluant des dioxines. Par ailleurs, les espèces chlorées inorganiques formées pendant l'oxydation de la lignine par le dioxyde de chlore peuvent interagir entre elles ou se décomposer. Par exemple, l'acide chloreux et l'acide hypochloreux régénèrent du dioxyde de chlore via la réaction suivante :



Les réactions étant pH dépendantes, l'acide chloreux peut aussi être sous la forme d'ions chlorites,  $\text{ClO}_2^-$ , qui réagissent avec l'acide hypochloreux selon la réaction suivante :



Du chlorate,  $\text{ClO}_3^-$ , est formé ; or cette espèce est inactive sur la lignine, ce qui représente une perte du pouvoir oxydant de  $\text{ClO}_2$ , et une pollution potentiellement toxique des effluents envoyés en station d'épuration, s'ajoutant à la pollution par les AOX.

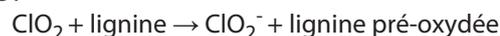
En résumé, le dioxyde de chlore est généralement utilisé en milieu acide suivi d'une extraction alcaline pour retirer la

lignine. Le blanchiment est alors efficace, sélectif vis-à-vis de la matière cellulosique et permet de produire des pâtes cellulosiques de blancheur élevée sans dépolymériser la cellulose. Cependant, il présente deux inconvénients majeurs : des ions chlorates inactifs sont formés, traduisant une perte du pouvoir oxydant du dioxyde de chlore, et des composés organochlorés (AOX) toxiques sont générés. En milieu alcalin, la quantité d'ions chlorate formés est moindre, les rejets d'AOX sont réduits et une grande quantité d'ions chlorites est produite [10]. Toutefois, la littérature rapporte que l'efficacité du blanchiment est grandement réduite, le dioxyde de chlore étant décomposé par les ions hydroxydes. De plus, la cellulose est dépolymérisée alors que le dioxyde de chlore utilisé en milieu acide est au contraire très sélectif vis-à-vis de la lignine [11].

### Développement d'un nouveau stade de blanchiment au dioxyde de chlore en milieu alcalin

Les pressions environnementales se durcissant, le LGP2 (Laboratoire de Génie des Procédés pour la bioraffinerie, les matériaux biosourcés et l'impression fonctionnelle, Grenoble INP) et le CTP (Centre Technique du Papier, Grenoble) ont développé et breveté [12] récemment un nouveau stade de blanchiment combinant les avantages du milieu alcalin, c'est-à-dire une faible production d'ions chlorates et d'AOX, à ceux du milieu acide, à savoir une excellente aptitude à la délignification.

Ce nouveau stade de blanchiment a été imaginé sur les principes suivants. Une première étape conduite à un pH alcalin permet de délignifier le substrat lignocellulosique et de convertir le dioxyde de chlore en ions chlorites via la réaction suivante :



De plus, en milieu alcalin, le dioxyde de chlore ne produit pas d'AOX.

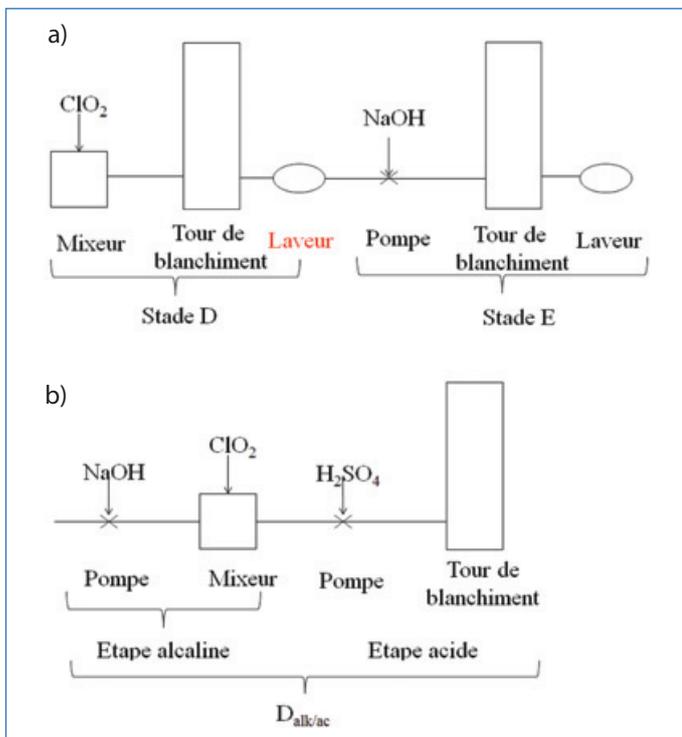
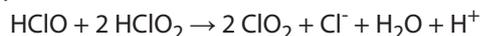


Figure 9 - « Flow sheet » simplifié a) du traitement DE et b) du stade D<sub>alk/ac</sub>

Ensuite, par ajout d'acide, sans lavage intermédiaire, les ions chlorites sont protonés, et par dismutation en milieu acide peuvent former des chlorates et du dioxyde de chlore via les deux réactions suivantes :



$4 \text{ClO}_2^- + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}^- + 2 \text{ClO}_2 + \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$  (équation bilan)  
Le dioxyde de chlore formé peut encore réagir sur la matière organique à oxyder, former de l'acide hypochloreux, qui peut alors participer à la régénération de ClO<sub>2</sub> via la réaction suivante :



Le grand excès de chlorites permet de minimiser la formation d'ions chlorates. Ainsi, l'efficacité globale de la réaction peut augmenter et une économie substantielle de dioxyde de chlore est réalisée. Par ailleurs ce nouveau procédé de blanchiment peut être conduit en un seul stade combinant deux étapes (alcaline et acide) et remplace les deux stades D et E, le stade E étant ajouté classiquement pour extraire la lignine oxydée. Ainsi les nouvelles séquences avec le stade Dalk/ac

comprennent un stade de moins permettant de supprimer un lavage (entre D et E) et une tour de blanchiment dans la ligne. La figure 9 présente un « flow sheet » simplifié de la séquence DE classique et pour comparaison, le nouveau stade Dalk/ac tel qu'il pourrait être implanté en usine. Dans la séquence DE, le dioxyde de chlore est ajouté à l'aide d'un mixeur puis la suspension fibreuse est envoyée dans la tour de blanchiment du stade D. La pâte est ensuite lavée puis l'hydroxyde de sodium ajouté à l'aide d'une pompe et la suspension fibreuse repart dans une tour de rétention pour le stade E. La séquence de blanchiment se termine par un dernier lavage. En ce qui concerne le stade Dalk/ac, l'hydroxyde de sodium est mélangé dans un premier temps à la pâte à l'aide d'une pompe, puis le dioxyde de chlore est ajouté par le biais d'un mixeur dynamique (étape alcaline). Cette première étape ne dure que quelques minutes correspondant au temps de séjour de la suspension fibreuse dans le mixeur et la tuyauterie à proximité. Par la suite, une autre pompe injecte l'acide sulfurique au mélange et la suspension fibreuse est ensuite envoyée dans une tour de blanchiment (étape acide) pendant 2 à 3 heures.

Des essais en laboratoire ont permis de valider sur deux pâtes kraft industrielles pré-blanchies, que le stade D<sub>alk/ac</sub> pouvait remplacer une partie de la séquence de blanchiment. Dans l'exemple ci-après, la séquence DnD (stade D suivi d'une extraction alcaline puis d'un autre stade D) a été remplacée par le stade D<sub>alk/ac</sub>. Les pâtes A et B sont des pâtes de résineux de différente qualité, la pâte A ayant un indice kappa plus faible (moins de lignine résiduelle) et une blancheur et un DP plus élevés (cellulose de meilleure qualité) que la pâte B (tableau I).

Ainsi, pour des blancheurs finales similaires (environ 89 % pour la pâte A et environ 87,3 % pour la pâte B), la substitution de la séquence DnD par D<sub>alk/ac</sub> permet de réduire la quantité de ClO<sub>2</sub> introduite et le temps de rétention : pour la pâte B, - 32 % de ClO<sub>2</sub> et 75 minutes de temps en moins, et pour la pâte A, - 38 % de ClO<sub>2</sub> pour une réduction du temps de 135 minutes (tableau II). Il est aussi important de noter que les pâtes présentent aussi des degrés de polymérisation similaires après DnD ou D<sub>alk/ac</sub>. Seul l'indice kappa des pâtes après D<sub>alk/ac</sub> reste élevé, sans nuire à la blancheur, ce qui montre que le stade D<sub>alk/ac</sub> a une action délignifiante mais aussi blanchissante sur la lignine (éclaircissement de la lignine résiduelle non extraite). L'impact environnemental est mesuré via la DCO (demande chimique en oxygène) et la teneur en AOX des effluents de blanchiment (figures 10 et 11).

	Indice kappa	Blancheur, %ISO	DPv
<b>Pâte A</b>	4,3	82,0	1 028
<b>Pâte B</b>	5,2	78,6	812

Tableau I - Propriétés des pâtes kraft de résineux pré-blanchies avant blanchiment DnD ou D<sub>alk/ac</sub>. Écart type : blancheur +/- 0,5 ; indice kappa +/- 0,5 et DPv +/- 50 ; (DPv : degré de polymérisation de la cellulose mesurée par une méthode viscosimétrique).

	Conditions opératoires appliquées		Propriétés de la pâte			
		ClO <sub>2</sub> , %	Temps de rétention, min	Blancheur, % ISO	Indice kappa	DPv
<b>Pâte A</b>	D <sub>alk/ac</sub>	2	95	89,4	3,4	828
	DnD	3,2	230	89,0	0,8	850
<b>Pâte B</b>	D <sub>alk/ac</sub>	2,2	155	87,4	2,9	775
	DnD	3,2	230	87,3	1,0	789

Tableau II - Substitution de la séquence DnD par le stade D<sub>alk/ac</sub>, effet sur la blancheur de la pâte, son indice kappa et le degré de polymérisation moyen viscosimétrique de la cellulose (DPv). Écart type : blancheur +/- 0,5 ; indice kappa +/- 0,5 et DPv +/- 50 ; (DPv : degré de polymérisation de la cellulose mesurée par une méthode viscosimétrique).

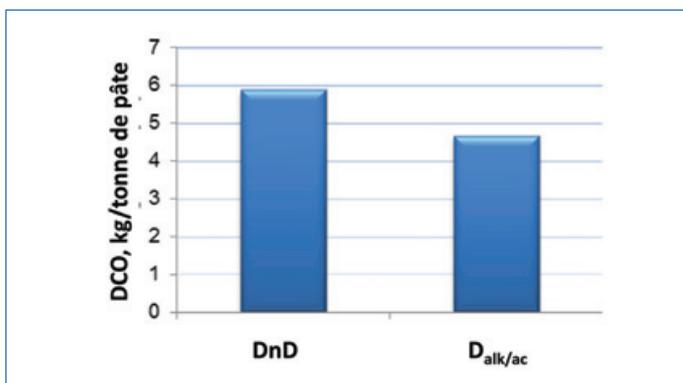


Figure 10 - DCO des effluents de blanchiment de DnD et D<sub>alk/ac</sub> (pâte B).

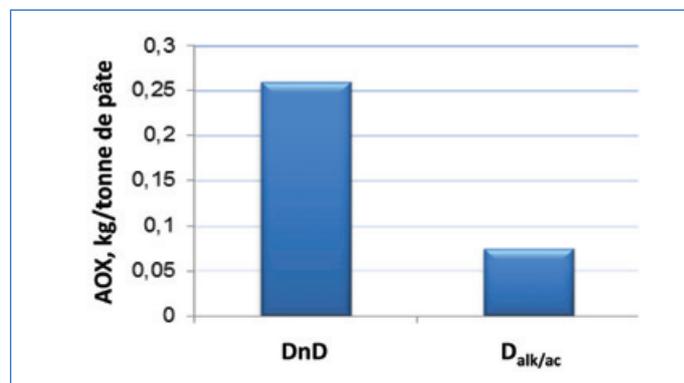


Figure 11 - AOX des effluents de blanchiment de DnD et D<sub>alk/ac</sub> (pâte B).

La DCO est réduite de 21 % pour la pâte B (figure 10) et de 33 % pour la pâte A ; ceci s'explique par le fait que le stade D<sub>alk/ac</sub> présente une action blanchissante plutôt que délignifiante ; il y a moins de lignine et donc de matière organique dans les effluents. La très forte réduction des AOX (figure 11) est due à la plus faible quantité de lignine dans les effluents, aux conditions de pH appliquées lors du blanchiment et à l'utilisation de moins de ClO<sub>2</sub>. Un pH élevé pendant la réaction permet de limiter la présence d'espèces chlorées intermédiaires (HClO et Cl<sub>2</sub>), connues pour être responsables de la formation d'AOX pendant le stade D conventionnel, réalisé en milieu acide.

Une première évaluation économique a pu être réalisée, en se basant sur les coûts des produits chimiques et le gain réalisé lors du traitement des AOX et de la DCO, présents en moindre quantité dans les effluents de D<sub>alk/ac</sub>. Ce gain est estimé dans une fourchette de 0,78 à 2,8 euros/tonne de pâte. Cette réduction des coûts ne tient pas compte de l'augmentation de la productivité (temps de rétention réduit), ni de l'élimination d'une étape de lavage. Pour une usine produisant 1,5 million de tonne de pâte blanchie par an, le gain économique potentiel est estimé de 1,17 à 4,2 millions d'euros/an.

Ces développements conduits au laboratoire sont donc très prometteurs pour l'industrie des pâtes à papier.

### La mutation amorcée des usines de pâtes : vers un modèle de bioraffinerie intégrée

L'industrie papetière est une industrie de procédé, mature, qui transforme la biomasse lignocellulosique depuis plus d'un siècle en pâte pour applications papier et carton. Elle produit des biens essentiels du quotidien et est un maillon incontournable pour de nombreux secteurs économiques (édition, presse, agroalimentaire, santé...). Si aujourd'hui les procédés sont maîtrisés, les attentes sociétales et environnementales contribuent à l'évolution de cette industrie. La recherche dans le domaine du blanchiment est toujours active et aujourd'hui, cette industrie se tourne vers la bioéconomie et la bioraffinerie. Le virage est déjà amorcé et demain les industriels de la pâte seront probablement les grands acteurs de la chimie verte, utilisant la biomasse végétale en remplacement des pétroressources pour produire des biocarburants, de l'énergie verte,



Usine de pâte à papier de Fibre Excellence située à Tarascon (© Fibre Excellence).

ainsi que des produits chimiques à valeur ajoutée et autres biomatériaux.

Le LGP2 et le CTP travaillent depuis de nombreuses années sur cette thématique en utilisant les connaissances acquises sur la chimie du bois pour développer de nouveaux procédés de déconstruction de la biomasse végétale, à partir des oxydants classiques du blanchiment. Plusieurs exemples : le LGP2 a breveté en collaboration avec le CERMAV (Centre de recherches sur les macromolécules végétales) un procédé utilisant le dioxyde de chlore en conditions non conventionnelles pour produire des celluloses oxydées de différents degrés de polymérisation pour applications chimiques, ainsi que des oligomères de cello-saccharides et des produits d'intérêt (acide acétique, acide formique, acide lactique) dans la phase aqueuse [13]; un autre procédé breveté [14], en cours de maturation, utilise ce même oxydant pour carboxyler la cellulose. La fonctionnalisation de la cellulose est aujourd'hui un moyen très utilisé pour modifier ses propriétés physico-chimiques ; par exemple, augmenter son hydrophilie ou bien les répulsions électrostatiques entre les chaînes par introduction de fonctions carboxyles. Ces modifications sont essentielles pour conférer aux matériaux biosourcés des propriétés de résistance et des propriétés barrières (oxygène, graisse) aussi performantes que les plastiques issus des pétroressources. D'autres oxydants verts, comme l'oxygène, l'ozone et le peroxyde d'hydrogène font aussi l'objet d'études pour concevoir de nouveaux procédés propres intégrés dans le domaine de la bioraffinerie.

[1] Confederation of European Paper Industries, Key statistics 2021, [www.cepi.org/wp-content/uploads/2022/07/Key-Statistics-2021-Final.pdf](http://www.cepi.org/wp-content/uploads/2022/07/Key-Statistics-2021-Final.pdf)

[2] R. Alén, Basic chemistry of wood delignification, Chap. 2 in *Forest Products Chemistry*, vol. 3, Fapet Oy, 2000, p. 59-104.

[3] J. Gustafsson, Pulping, Chap. 2 in *Chemical Pulping*, Part 1, *Fibre Chemistry and Technology*, 2<sup>nd</sup> ed., Paperi Ja Puu Oy, Helsinki, 2011, p. 187-381.

[4] H. Sixta, A. Potthast, A.W. Krottschek, *Handbook of Pulp*, H. Sixta (ed.), Chap. 4: Chemical pulping processing, Wiley-VCH, 2006, p. 109-510.

[5] H. Sixta, A. Potthast, A.W. Krottschek, Chemical pulping processes, in *Handbook of Pulp*, Part. I: Chemical pulping, H. Sixta (ed), Wiley-VCH, 2004.

[6] R. E. Clement, C. Tashiro, S. Suter, E. Reiner, D. Hollinger, Chlorinated dibenzo-p-dioxins (CDDs) and dibenzofurans (CDFs) in effluents and sludges from pulp and paper mills, *Chemosphere*, 1989, 18, p. 1189-97.

[7] U. Suess, *Pulp Bleaching Today*, De Gruyter, 2010.

[8] A.W. Rudie, P.W. Hart, Chap. 1: Introduction, in *The Bleaching of Pulp*, 5<sup>th</sup> ed., P.W. Hart, A.W. Rudie (eds), Tappi Press, Norcross, 2012, p. 1-7.

[9] S. Lemeune, H. Jameel, H.-M. Chang, J.F. Kadla, Effects of ozone and chlorine dioxide on the chemical properties of cellulose fibers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, 93, p. 1219-23.

[10] W.H. Rapson, C.B. Anderson, Improving the efficiency of chlorine dioxide bleaching, International Pulp Bleaching Conference, 1976, p. 91-94.

[11] D. Connell, S. Carmichael, Chap. 3: Chlorine dioxide as a delignifying agent, in *The Bleaching of Pulp*, 5<sup>th</sup> ed., P.W. Hart, A.W. Rudie (eds), Tappi Press, Norcross, 2012, p. 51-79.

[12] G. Mortha, J. Marcon, N. Marlin, A. Burnet, M. Petit-Conil, Method for bleaching paper pulp, FR 3062138 A1 20180727 and WO 2018134525 A1 20180726, 2018

[13] G. Mortha, C. Boisset-Helbert, L. Serrano Cantador, N. Marlin, Process for preparing cello-saccharides from via depolymerization of cellulose with chlorine dioxide, FR 3078971 A1 20190920, 2019; PCT Int. Appl., WO 2019175159 A1 20190919, 2019.

[14] L. Dollié, G. Mortha, N. Marlin-Dietemann, Procédé d'oxydation catalytique de pâte cellulosique, WO2021130102, PCT/EP2020086776, 2021.

**Nathalie MARLIN**<sup>1\*</sup>, maîtresse de conférences, **Jennifer MARCON**<sup>1</sup>, docteure-ingénieure, **Gérard MORTHA**<sup>1</sup>, professeur des universités, et **Auphélia BURNET**<sup>2</sup>, chargée d'affaires.

<sup>1</sup>Université Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP (Institute of Engineering), LGP2, Grenoble.

<sup>2</sup>Centre Technique du Papier (CTP), Grenoble.

\* [nathalie.marlin@grenoble-inp.fr](mailto:nathalie.marlin@grenoble-inp.fr)

45 Sc 21 Culture iencesChimie

ENS

MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE

Mis à disposition CAPES et AGRÉGATION aux épreuves orales

Site de ressources en Chimie pour les enseignants

Thèmes en lien avec les PROGRAMMES D'ENSEIGNEMENT

Contenu validé par des CHERCHEURS

Articles, Vidéos, Diaporamas

AGENDA, ACTUALITÉS

événements, conférences, parutions scientifiques...

<http://culturesciences.chimie.ens.fr>

## La valorisation des écorces d'essences champardennaises pour la cosmétique et la pharmacie

**Résumé** Les écorces constituent un des coproduits les plus abondants de l'industrie sylvicole. Elles sont actuellement recyclées pour des applications à faible valeur ajoutée, voire considérées comme des déchets ultimes. Néanmoins, plusieurs substances naturelles initialement extraites d'écorces sont devenues des substances actives essentielles de la pharmacopée occidentale et les décoctions intégrant des écorces sont nombreuses à être employées en médecine traditionnelle. Les résultats de l'évaluation biologique d'une échantillothèque d'extraits d'écorces d'essences champardennaises permettent ici de démontrer l'immense potentiel de ces co-produits dans des domaines à haute valeur ajoutée telles que les industries cosmétiques (propriétés dermo-cosmétiques) et pharmaceutique (agents antibactériens, antiparasitaires).

**Mots-clés** Écorces, chimie du végétal, antibactérien, antiparasitaire, cosmétique, déréplication, chromatographie de partage centrifuge, docking inverse.

**Abstract** **The valorisation of the barks of Champagne-Ardenne wood species for cosmetics and pharmaceuticals** Barks are one of the most abundant co-products of the forest industry. They are currently recycled for applications with low added value, or even considered as final waste. Nevertheless, several natural products initially extracted from barks became essential active substances in the western pharmacopeia and many decoctions incorporating barks are used in traditional medicine. Results obtained from the biological evaluation of a bark extract collection collected in Champagne-Ardenne forests demonstrate here the great potential of these co-products as antibacterial, antiparasitic, or dermo-cosmetic active ingredients for applications in high value-added sectors such as the cosmetics or pharmaceutical industries.

**Keywords** Barks, bio-based chemistry, antibiotic, antiparasitic, cosmetic, dereplication, centrifugal partition chromatography, inverse docking.

Les substances naturelles organiques de faible masse moléculaire sont produites par les êtres vivants afin d'assurer leurs besoins fonctionnels et désignées sous l'appellation générale de métabolites. Les métabolites primaires sont impliqués dans les voies biochimiques vitales et les métabolites secondaires, ou spécialisés, sont les médiateurs de l'interaction des organismes vivants avec leur environnement biotique et abiotique. Les expressions « produit naturel » et « substance naturelle » désignent généralement un métabolite secondaire ou spécialisé.

L'utilisation de plantes à des fins thérapeutiques a toujours été une composante des comportements humains et animaux. Au-delà de leurs usages dans les médecines traditionnelles, les substances naturelles constituent encore de nos jours une source importante d'inspiration pour la médecine occidentale. Ainsi, nombreuses sont les substances actives commercialisées qui ont une origine naturelle. Parmi les plus connues, il est possible de citer l'artémisinine issue d'*Artemisia annua* et la quinine de *Cinchona officinalis* actives contre le paludisme, ou le taxol et la vinblastine extraits respectivement de *Taxus baccata* et de *Catharanthus roseus* pour lutter contre certains cancers, ou encore l'acide acétylsalicylique, dérivé de l'acide salicylique produit notamment par les plantes du genre *Salix* et utilisé depuis plus de trois millénaires comme fébrifuge et anti-inflammatoire. On remarquera que plusieurs des composés cités (l'artémisinine, la quinine, le taxol, l'acide salicylique) ont été initialement extraits d'écorces, ce tissu correspondant au revêtement extérieur des plantes ligneuses et assurant une fonction protectrice pour les tissus sous-jacents tels que le cambium et le bois. Il n'est donc pas étonnant d'y trouver des composés connus pour contribuer à l'arsenal de défense des plantes ligneuses vis-à-vis d'agressions extérieures.

Un recensement des substances naturelles introduites comme médicaments entre 1981 et 2019 a été réalisé par Newman et Cragg [1]. Parmi les 1 881 molécules mises sur le marché durant ces trente-neuf années, 71 sont des substances naturelles *stricto sensu*, 356 sont des dérivés de substances naturelles, souvent obtenus par hémisynthèse, et 272 sont obtenues par synthèse organique tout en ayant un pharmacophore inspiré de substances naturelles. Dans le domaine des substances antiparasitaires, vingt nouveaux médicaments ont été approuvés durant la même période, deux étant des produits naturels, sept des composés dérivés de produits naturels, et trois étant issus de la synthèse organique tout en présentant un pharmacophore naturel. Pour ce qui est des antibactériens, sur 162 nouvelles molécules, onze sont des substances naturelles, 78 sont dérivées de substances naturelles et quatre sont des composés de synthèse ayant un pharmacophore inspiré de substances naturelles. Ces données confirment l'importance des produits naturels comme sources de substances actives.

Les écorces de tronc constituent les principaux résidus issus des activités forestières. Actuellement, ces écorces sont principalement recyclées comme combustible ou matériau d'isolation, utilisées en horticulture comme paillage ou simplement éliminées comme déchets ultimes. Cependant, au cours des dernières années, un nombre croissant d'études a mis en évidence la diversité des composés biologiquement actifs qui peuvent être extraits des écorces et valorisés dans des secteurs à haute valeur ajoutée [2-5]. À titre d'exemple, des propriétés antiparasitaires significatives ont été récemment rapportées pour différentes écorces d'Afrique centrale [6-7]. Dans les régions plus septentrionales, divers extraits d'écorces d'essences européennes ont démontré un large éventail de

propriétés pharmacologiques, dont des activités anticancéreuse, antimicrobienne, anti-inflammatoire, analgésique ou encore antipyrétique [8-10].

Par ailleurs, des recherches dans le domaine de la zoopharmacognosie<sup>(1)</sup> rapportent également l'utilisation des écorces par certains animaux comme sources de métabolites à usage thérapeutique. Ainsi, il a été rapporté qu'une femelle chimpanzé atteinte de troubles digestifs avait intentionnellement mâché des écorces d'*Albizia grandibracteata*, ce qui permit après deux jours de diminuer drastiquement la charge virale diagnostiquée précédemment [11].

Le potentiel de valorisation d'écorces d'arbres présents dans les forêts tempérées du Grand-Est est présenté ci-après avec des travaux réalisés à l'Université de Reims Champagne-Ardenne.

### Évaluation biologique d'une bibliothèque d'extraits d'écorces d'essences des forêts champardennaises

Dans le cadre de travaux de recherche menés à l'Université de Reims Champagne-Ardenne, une bibliothèque d'extraits a été constituée à partir des écorces de dix essences fréquemment

retrouvées dans les forêts tempérées du Grand-Est : *Fagus sylvatica* (hêtre commun), *Quercus robur* (chêne pédonculé), *Alnus glutinosa* (aulne glutineux), *Prunus avium* (merisier), *Acer pseudoplatanus* (érable sycomore), *Fraxinus excelsior* (frêne élevé), *Populus robusta* (peuplier euraméricain), *Larix decidua* (mélèze d'Europe), *Picea abies* (épicéa commun), et *Populus tremula* (tremble d'Europe). Pour chaque essence, trois extraits de polarité croissante ont été préparés par extraction solide-liquide avec le *n*-heptane, le méthanol, puis un mélange de méthanol et d'eau.

Le potentiel des trente extraits obtenus a été évalué pour des applications en dermocosmétique via plusieurs tests génériques tels que la capacité à piéger les radicaux libres, à inhiber l'élastase, la collagénase ou la tyrosinase, ou encore la mesure du potentiel antibactérien contre *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*). Parallèlement, les profils moléculaires globaux de tous les extraits ont été établis par RMN 1D et 2D puis reliés à leurs activités biologiques [12]. Les résultats ont montré que les extraits méthanoliques de chêne pédonculé (*Q. robur*) – riche en acide ellagique –, de *A. glutinosa* – riche en orégonine –, de mélèze d'Europe (*L. decidua*) – riche en di- et sesquiterpènes – et d'épicéa commun (*P. abies*) – riche

Micro-organisme	CMI (mg/mL)										Contrôles positifs		
	Hêtre	Chêne	Aulne	Merisier	Erable	Frêne	Peuplier	Mélèze	Epicéa	Tremble	G	V	A
<i>Bacillus subtilis</i>	5	∞	∞	∞	5	1,2	2,5	1,2	1,2	2,5	S	S	NT
<i>Enterococcus faecalis</i> ATCC 1034	10	∞	∞	∞	NA	5	5	1,2	2,5	5	R	R	NT
<i>Staphylococcus aureus</i> NCTC 8325	0,6	∞	∞	∞	NA	2,5	2,5	∞	1,2	5	S	S	NT
<i>Staphylococcus aureus</i> CIP 53,154	∞	∞	∞	∞	NA	1,2	2,5	1,2	2,5	2,5	S	S	NT
<i>Staphylococcus epidermidis</i>	0,6	∞	∞	∞	10	1,2	2,5	∞	∞	1,2	S	S	NT
<i>Listeria innocua</i>	5	∞	∞	∞	5	2,5	5	1,2	1,2	2,5	S	S	NT
<i>Streptococcus pyogenes</i>	5	∞	∞	∞	∞	∞	2,5	∞	∞	≤ 0,3	S	S	NT
<i>Micrococcus luteus</i>	1,2	∞	∞	∞	5	2,5	2,5	∞	∞	2,5	S	S	NT
<i>Escherichia coli</i> CIP 54.127	NA	2,5	0,6	10	NA	NA	NA	NA	NA	NA	S	R	NT
<i>Enterobacter cloacae</i>	NA	2,5	0,6	10	NA	NA	NA	NA	NA	NA	S	R	NT
<i>Salmonella enterica</i>	NA	1,2	0,6	10	NA	NA	NA	NA	NA	NA	S	R	NT
<i>Serratia marcescens</i>	NA	1,2	∞	∞	NA	NA	NA	NA	NA	NA	S	R	NT
<i>Proteus vulgaris</i>	NA	∞	∞	2,5	NA	NA	NA	NA	NA	NA	S	R	NT
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	NA	2,5	0,6	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	R	R	NT
<i>Providencia stuartii</i>	NA	∞	∞	2,5	NA	NA	NA	NA	NA	NA	S	R	NT
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 9027	NA	∞	∞	10	NA	NA	NA	NA	NA	NA	S	R	NT
<i>Shigella sonnei</i>	0,6	∞	∞	∞	10	1,2	2,5	∞	0,6	1,2	S	I	NT
<i>Candida glabrata</i>	NA	∞	∞	∞	NA	NA	NA	10	NA	NA	R	R	S
<i>Candida tropicalis</i>	NA	∞	0,6	∞	NA	NA	NA	∞	NA	NA	R	R	S
<i>Candida kefyr</i>	NA	∞	∞	∞	NA	NA	NA	NA	NA	NA	R	R	S
<i>Candida albicans</i>	NA	∞	0,6	∞	NA	NA	NA	∞	NA	NA	R	R	S
<i>Cryptococcus neoformans</i>	2,5	∞	∞	∞	2,5	NA	NA	NA	NA	NA	R	R	S

Tableau - Concentration minimale inhibitrice (CMI) des extraits méthanoliques de dix écorces contre dix-sept souches bactériennes et cinq souches de levures. NT : non testé ; NA : sans activité ; S : sensible ; I : intermédiaire ; R : résistant. CMI (µg/mL) des contrôles positifs : gentamicine, S : ≤ 4, R : > 8 ; vancomycine, S : ≤ 4, R : > 16 ; amphotéricine B, S : ≤ 1, R : > 4. Fond vert : CMI < 0,3 mg/mL ; fond jaune : 0,3 mg/mL < CMI < 10 mg/mL ; fond rose : 10 mg/mL < CMI.

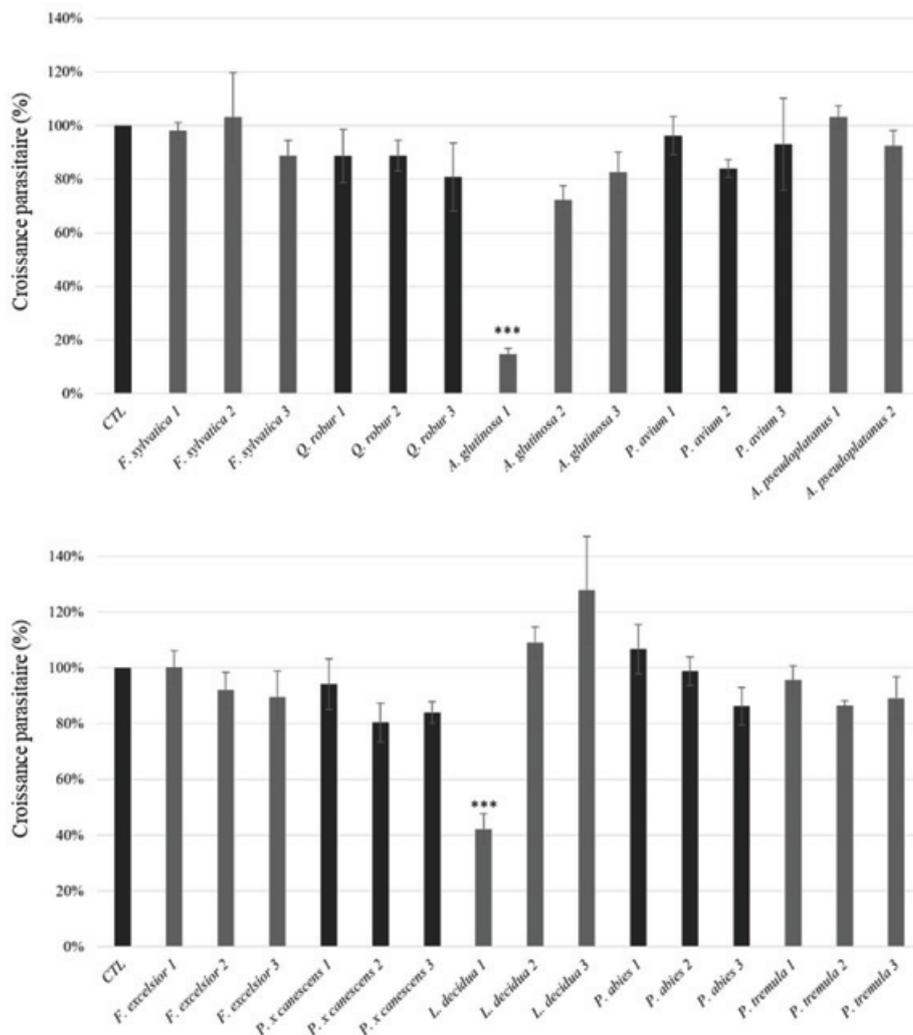


Figure 1 - Criblage *in vitro* des extraits d'écorce sur *T. gondii* à 100 µg/mL. Croissance parasitaire après 72 h d'incubation. Chaque graphe montre la croissance du tachyzoïte comparée au contrôle positif. Les nombres 1, 2 et 3 correspondent respectivement aux extraits *n*-heptane, méthanol et méthanol/eau.

en (*E*)-astringine – présentent des activités particulièrement élevées dans la plupart des tests biologiques, suggérant des applications prometteuses.

Afin de compléter les résultats préliminaires obtenus sur *S. aureus*, une campagne plus approfondie de tests antimicrobiens a été réalisée sur dix-sept souches bactériennes Gram positives et Gram négatives et cinq souches de levures à partir des dix extraits méthanoliques d'écorces [13]. Comme le montre le *tableau*, trois extraits ont montré des activités significatives contre différentes bactéries à Gram positif ou négatif ainsi que contre plusieurs levures. Il s'agit des extraits d'écorces de chêne pédonculé (*Q. robur*), d'aulne glutineux (*A. glutinosa*) et de merisier (*P. avium*).

Enfin, les activités antiparasitaires contre *Toxoplasma gondii* des trente extraits d'écorces (dix essences, trois extraits solide-liquide par essence) ont été évaluées. *T. gondii* est le parasite responsable de la toxoplasmose. Il appartient au phylum des Apicomplexa caractérisé par une phase de réplication intracellulaire. Cette parasitose touche près d'un tiers de la population mondiale [14] et l'Anses (Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail) indique qu'environ 50 % de la population adulte française serait infectée [15]. La toxoplasmose est d'ordinaire bénigne mais peut présenter des risques pour le fœtus chez la femme enceinte non immunisée qui la contracte pendant la grossesse

(toxoplasmose congénitale dont 80 % des cas sont asymptomatiques à la naissance) et chez les personnes immunodéprimées, leur système immunitaire ne pouvant pas se défendre contre le parasite en cas de chimiothérapie ou d'infection par le virus du sida [16]. Par ailleurs, aux États-Unis, une étude de 1999 indiquait qu'il s'agissait de la troisième cause de décès d'origine alimentaire après les infections causées par les bactéries du genre *Salmonella* et *Listeria* [17]. L'étude du potentiel antiparasitaire de ces extraits d'écorces a consisté en la détermination de la chimiosensibilité à 100 µg/mL du tachyzoïte de *T. gondii* et de la cytotoxicité sur cellules Vero pour calculer un indice de sélectivité. Un indice de sélectivité supérieur à 4 indique que l'extrait a une activité antiparasitaire spécifique en tenant compte de la toxicité pour la cellule hôte. Les extraits obtenus dans le *n*-heptane de l'aulne glutineux (*A. glutinosa*) et du mélèze d'Europe (*L. decidua*) ont montré les meilleurs résultats, avec une inhibition de la multiplication parasitaire respectivement de 85 % et 58 % (*figure 1*) sans cytotoxicité significative (données non présentées).

Ces premiers résultats montrent le potentiel de valorisation des écorces d'arbres rencontrés communément dans nos forêts tempérées dans des domaines à haute valeur ajoutée et ont suscité des études complémentaires afin notamment de relier les activités biologiques des extraits complexes à la présence d'une ou plusieurs substances naturelles.

## Encadré 1

### Méthodes de déréplication

La déréplication, concept introduit en 1990 par Beutler *et al.* [24], consiste à identifier le plus tôt possible, dans un mélange complexe (généralement un extrait naturel), la présence de composés connus avant même leur isolement physique qui est souvent long, fastidieux et coûteux. Il s'agit donc d'éviter de « répliquer » un travail déjà effectué par d'autres. Cela implique l'utilisation de techniques spectroscopiques le plus souvent combinées à des méthodes séparatives afin de produire des jeux de données pour annoter – via l'interrogation de bases de données expérimentales ou produites *in silico* – les composés ou familles de composés présents dans les extraits étudiés. Les méthodes de déréplication permettent donc principalement :

- l'annotation rapide de composés connus dans des mélanges chimiquement complexes,
- la détermination de composés impliqués dans une activité biologique,
- la recherche ciblée de composés ou familles de composés souhaitées ou indésirables en fonction de l'application ciblée,
- et enfin indirectement l'accélération du processus d'identification de composés nouveaux.

### Pistes de valorisation des extractibles d'écorces d'Épicéa commun en dermo-cosmétique

Les études préliminaires présentées ci-dessus ont mis en évidence que l'extrait méthanolique d'écorces de *P. abies* présentait des activités antimicrobienne, antiradicalaire, anti-élastase et anticollagénase recherchées par l'industrie dermo-cosmétique [12]. Afin d'identifier la ou les molécules responsables de ces activités, un fractionnement original par chromatographie de partage centrifuge (CPC) a été réalisé [18]. La CPC est une technique de séparation multi-étagée, utilisant des colonnes compactes, constituées d'une cascade de chambres ou cellules de partage reliées entre elles par des canaux et soumises à un champ d'accélération centrifuge. Le mécanisme de séparation repose sur la différence de distribution des composés entre deux phases liquides non miscibles proches de leur équilibre thermodynamique. Un des liquides est maintenu stationnaire grâce à la rotation de la colonne et donc sans avoir recours à un support chromatographique solide, tandis que la phase mobile traverse la phase stationnaire à un débit imposé par une pompe. L'absence de support chromatographique solide permet d'aborder la purification d'échantillons complexes, comme c'est souvent le cas pour les substances naturelles issues de biomasses diverses, sans risquer la surcharge ou l'encrassement du support (résine, silice) ou encore la dégradation de certains solutés, tout en permettant d'atteindre des taux de recouvrement proches de 100 % (pas de perte de matière). Dans le cas présent, un procédé original reposant sur l'utilisation d'un système triphasique quaternaire composé de *n*-heptane, d'éther de méthyle et de *tert*-butyle, d'acétonitrile et d'eau a été développé afin de séparer efficacement les tanins des autres métabolites – les tanins étant connus pour perturber de nombreux tests biologiques en favorisant la précipitation des protéines. Les fractions chimiquement simplifiées obtenues après fractionnement par CPC ont ensuite été soumises à une étape de déréplication (voir encadré 1). Cette étape de profilage chimique consiste à annoter les molécules connues dans un mélange complexe.

Dans le cadre de cette étude, la déréplication repose sur le traitement par classification hiérarchique ascendante (CHA) des données de RMN du  $^{13}\text{C}$  enregistrées puis alignées pour la série de fractions. Plus précisément, les spectres sont enregistrés sur une fenêtre de déplacements chimiques de 240 ppm de large puis sont soumis à une recherche automatisée des pics. Les valeurs d'intensité des pics sont « stockées » dans des fenêtres de déplacement chimique de 0,2 ppm de large, de sorte que chacune corresponde à une valeur de déplacement chimique. Les fenêtres qui sont vides sur l'ensemble de la série de fractions sont supprimées de la liste des fenêtres qui apportent une information utile. Le contenu des fenêtres restantes permet de remplir une matrice à deux dimensions où chaque ligne correspond à une fenêtre de déplacement chimique, ici de 0,2 ppm, et chaque colonne à une fraction issue du fractionnement par CPC. Chaque cellule du tableau contient la valeur d'intensité spectrale correspondant à son déplacement chimique et à la référence de sa fraction de CPC. La CHA est alors effectuée sur les lignes de la matrice et permet de les regrouper par similarité du profil chromatographique. La résultante est la constitution de clusters de déplacements chimiques sur la base de la variation synchrone d'intensité des signaux de  $^{13}\text{C}$  au cours de fractionnement par CPC. Les clusters de déplacements chimiques sont ensuite utilisés pour interroger une base de données associant structures chimiques connues et déplacements chimiques de RMN du  $^{13}\text{C}$  prédits [19]. Les annotations obtenues par cette méthode sont alors confirmées et transformées en identifications par l'analyse des spectres de RMN 2D des fractions où des corrélations caractéristiques pour chacune des structures proposées sont mises en évidence. Cette procédure de déréplication, développée à l'Institut de Chimie Moléculaire de Reims (UMR CNRS 7312), est appelée CaraMel (pour caractérisation des mélanges). La figure 2 présente la carte de chaleur obtenue après CHA, ainsi que les structures chimiques des composés majoritaires annotés et identifiés dans l'extrait d'écorces de *Picea abies*.

À la suite de l'évaluation biologique des fractions issues de l'étape de CPC, cinq composés purifiés ont été testés pour leurs activités antimicrobienne, antiradicalaire, anti-élastase et anticollagénase. Sans surprise, toutes les fractions contenant des composés phénoliques ont montré une activité d'inhibition significative du radical DPPH $^{\bullet}$ , les fractions riches en tanins étant les plus actives. Concernant l'activité dépigmentante (inhibition de la tyrosinase), les fractions riches en tanins se sont également révélées actives, tout comme la taxifoline (43,4 % d'inhibition à 30  $\mu\text{M}$ ), le *E*-picéide (40 % d'inhibition à 10  $\mu\text{M}$ ), et dans une moindre mesure le dérivé 3'-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside de la taxifoline. La *E*-astringine quant à elle présente un effet inducteur en augmentant l'activité de la tyrosinase. Elle a également montré une importante activité anticollagénase (valeur  $\text{Cl}_{50}$  de 258,7  $\mu\text{M}$ ), ainsi qu'une activité antimicrobienne significative contre *Enterococcus faecalis* (CMI de 31,2  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ), *Staphylococcus epidermidis* (CMI de 31,2  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ), *S. aureus* (CMI de 62,5  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) et *Pseudomonas aeruginosa* (CMI de 62,5  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ). La taxifoline et son dérivé 3'-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside ont également montré une activité anticollagénase ( $\text{Cl}_{50}$  de 193,3  $\mu\text{M}$  et 141,4  $\mu\text{M}$  respectivement) associée à une importante activité antibactérienne contre *S. aureus* (CMI de 31,2  $\mu\text{g}/\text{mL}$  et 62,5  $\mu\text{g}/\text{mL}$  respectivement). Ces résultats mettent en lumière un potentiel intéressant de valorisation d'extraits d'écorces d'Épicéa commun pour les applications en dermo-cosmétique et/ou en tant qu'agent cicatrisant ou antibactérien.

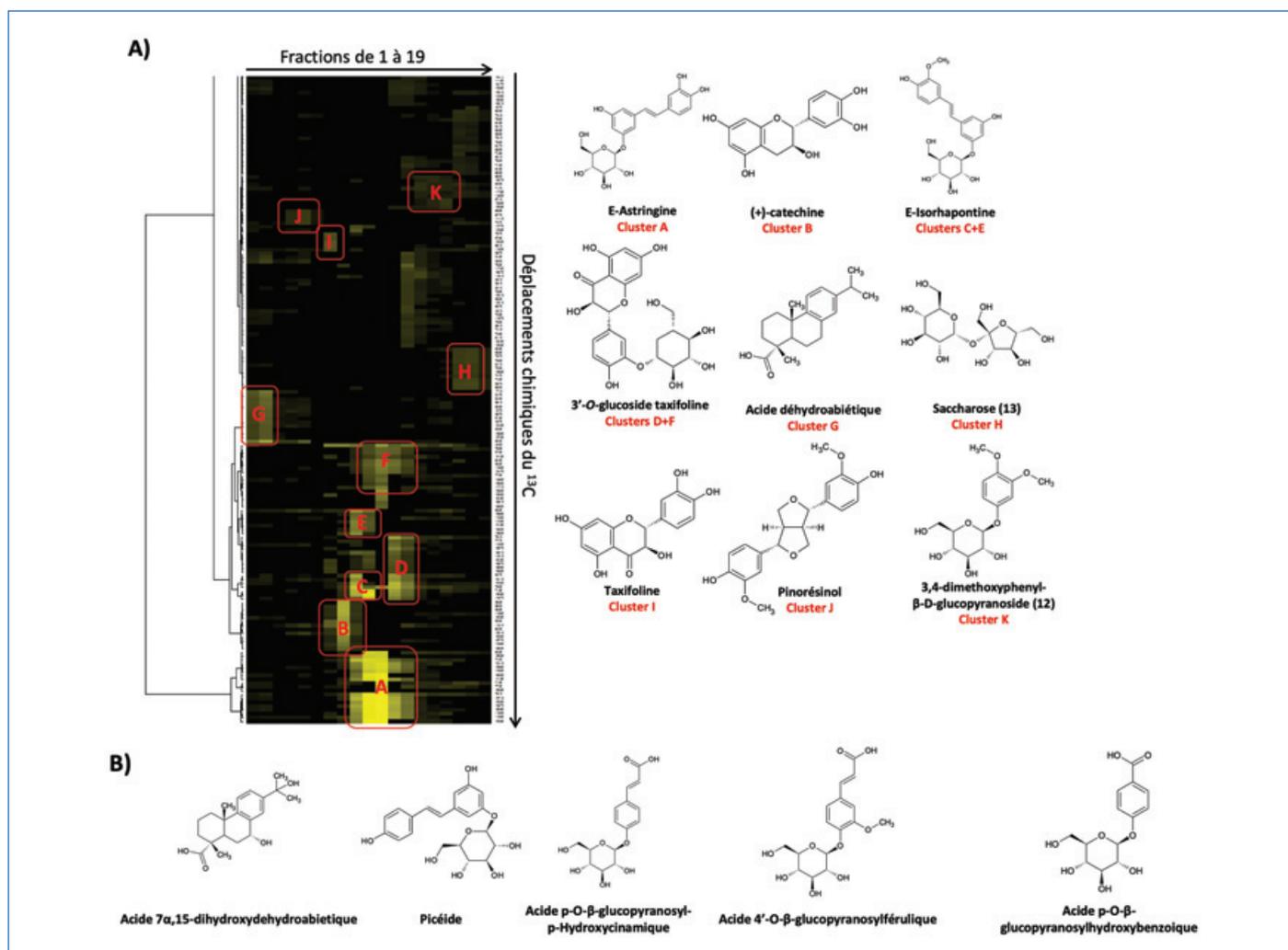


Figure 2 - A) Carte de chaleur obtenue après classification hiérarchique ascendante. En colonnes : fractions de CPC ; en lignes : fenêtres de 0,2 ppm pour lesquelles un pic a été détecté dans au moins une des fractions de CPC. Identification directe de neuf composés majoritaires par l'analyse des déplacements chimiques des clusters issus du fractionnement par CPC de l'extrait méthanolique d'écorce de *P. abies* et confirmation par analyse des spectres de RMN 2D. B) Structure chimique des cinq composés minoritaires supplémentaires identifiés par interprétation des données RMN 2D.

## Activité antibiotique des extractibles d'écorces de merisier

Les activités antibiotiques prometteuses de l'extrait méthanolique d'écorces de merisier (*Prunus avium*) nous ont conduit à entreprendre la même stratégie de fractionnement par CPC et de profilage chimique par la méthode CaraMel, c'est-à-dire sur la base des données de RMN du  $^{13}\text{C}$  [20]. La figure 3 présente la carte de chaleur obtenue après CHA ainsi que les composés annotés. Les fractions riches en dihydrowogonine, une flavanone majoritaire de l'extrait, se sont révélées être les plus actives contre *S. aureus*, en provoquant chez cette bactérie une chute marquée de la croissance planctonique et une forte inhibition de la formation du biofilm. Ce dernier aspect revêt un intérêt tout particulier dans la mesure où la formation de biofilm fait partie de l'arsenal des bactéries pour lutter contre l'effet des antibiotiques. Aussi, la recherche de composés antibiofilm bactérien est devenue un axe de recherche important pour trouver de nouveaux agents antibactériens.

## Activité antibiotique des extractibles d'écorces d'aulne glutineux

De la même manière que pour le merisier, le potentiel antibiotique de l'extrait méthanolique d'aulne glutineux (*Alnus glutinosa*) a été évalué en détail afin d'identifier le ou les composés responsables de ladite activité.

La figure 4, obtenue à la suite de la mise en œuvre de la stratégie CaraMel, présente les composés majoritaires annotés, à savoir l'orégone, l'hirsutanonol, l'acide bétulinique et l'alnusénone. L'évaluation antibactérienne des fractions par bioautographie sur une souche de *S. aureus* a révélé que l'orégone, en plus d'être le métabolite majeur de l'extrait brut ( $\approx 32\%$  en masse), était le composé le plus actif avec un effet inhibiteur antibactérien similaire à la gentamicine (un antibiotique de référence) [13]. Par la suite, la purification de l'orégone par CPC a été optimisée à l'échelle du laboratoire sur un équipement d'une capacité de 300 mL. Une injection de 3,7 g d'extrait méthanolique d'*A. glutinosa* a ainsi fourni 890 mg d'orégone avec une pureté de 94 % et un taux de récupération de 72 %. Ces résultats offrent des perspectives intéressantes pour une production à plus grande échelle de l'orégone comme agent antimicrobien.

## Des triterpènes extraits d'écorces d'essences champardennaises pour lutter contre *Toxoplasma gondii*

Comme décrit plus haut, l'activité antiparasitaire de notre collection d'extraits d'écorces constituée à partir d'essences couramment retrouvées dans les forêts tempérées du

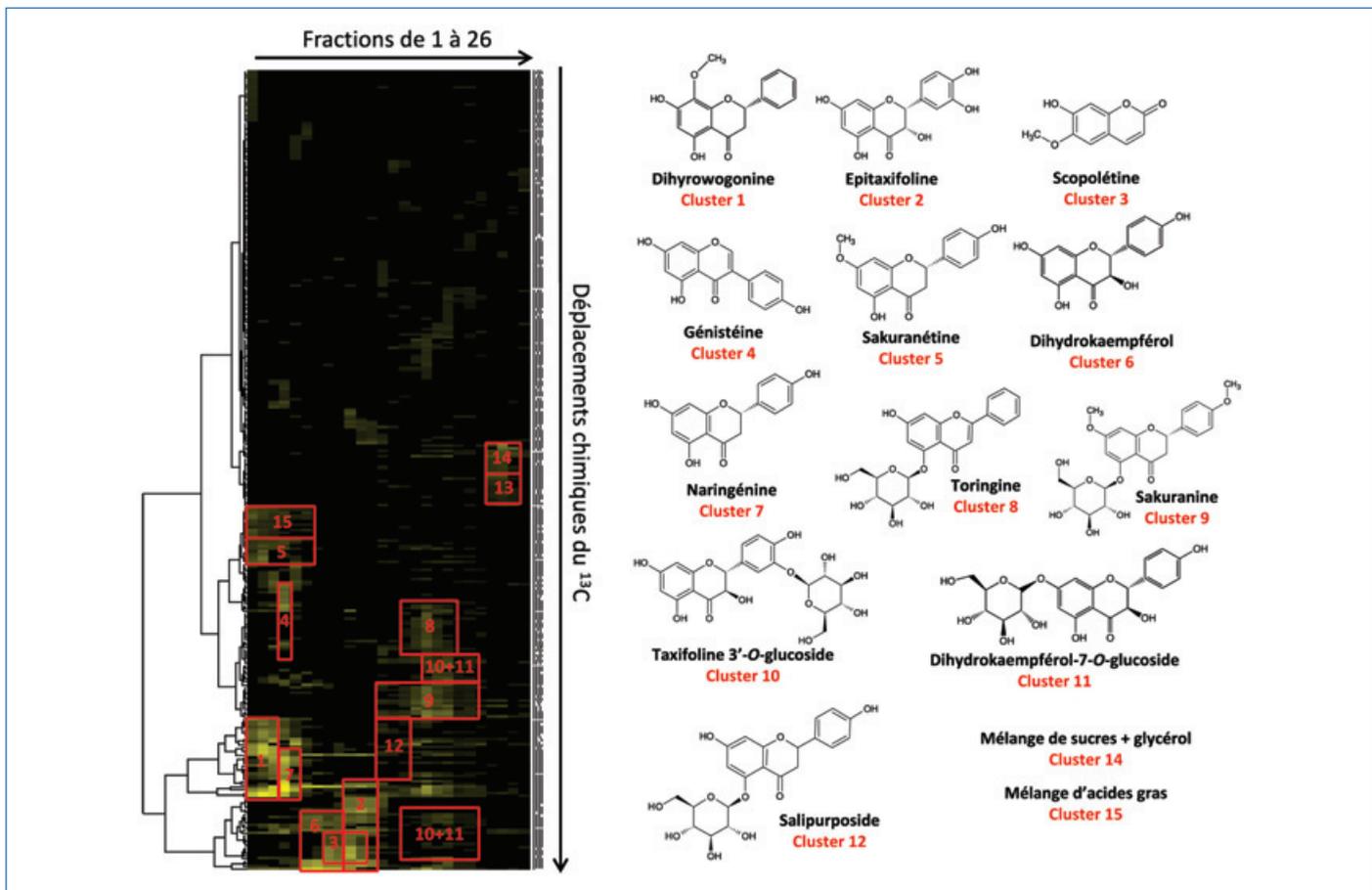


Figure 3 - Classification hiérarchique ascendante des signaux RMN  $^{13}\text{C}$  détectés dans toutes les fractions de CPC obtenues à partir de l'extrait méthanolique d'écorce de *P. avium* (merisier). En colonnes : fractions de CPC ; en lignes : fenêtres de 0,2 ppm pour lesquelles un pic a été détecté dans au moins une des fractions de CPC.

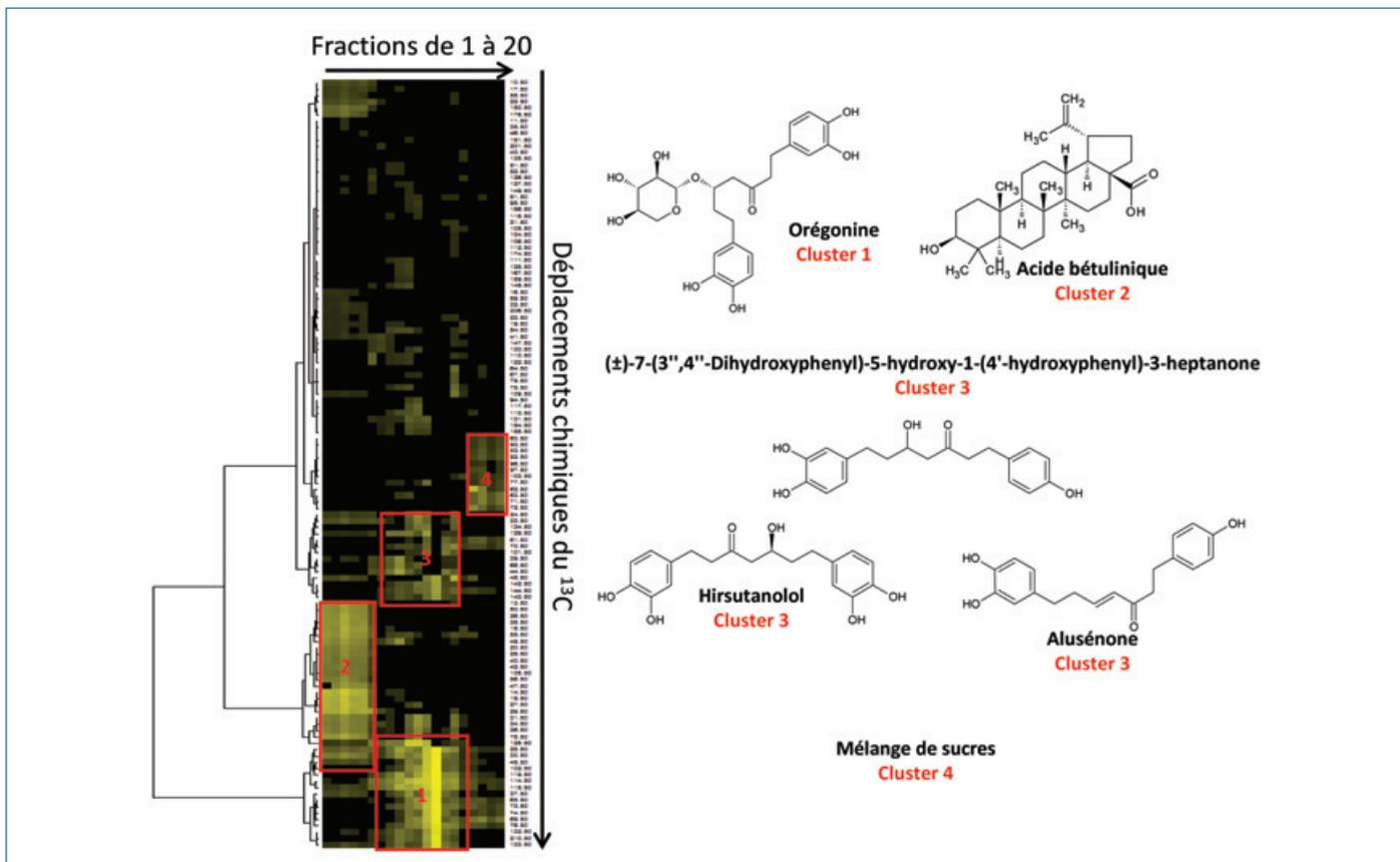


Figure 4 - Classification hiérarchique ascendante des signaux RMN  $^{13}\text{C}$  détectés dans toutes les fractions de CPC obtenues à partir de l'extrait méthanolique d'écorce d'*A. glutinosa* (aulne glutineux). En colonnes : fractions de CPC ; en lignes : fenêtres de 0,2 ppm pour lesquelles un pic a été détecté dans au moins une des fractions de CPC.

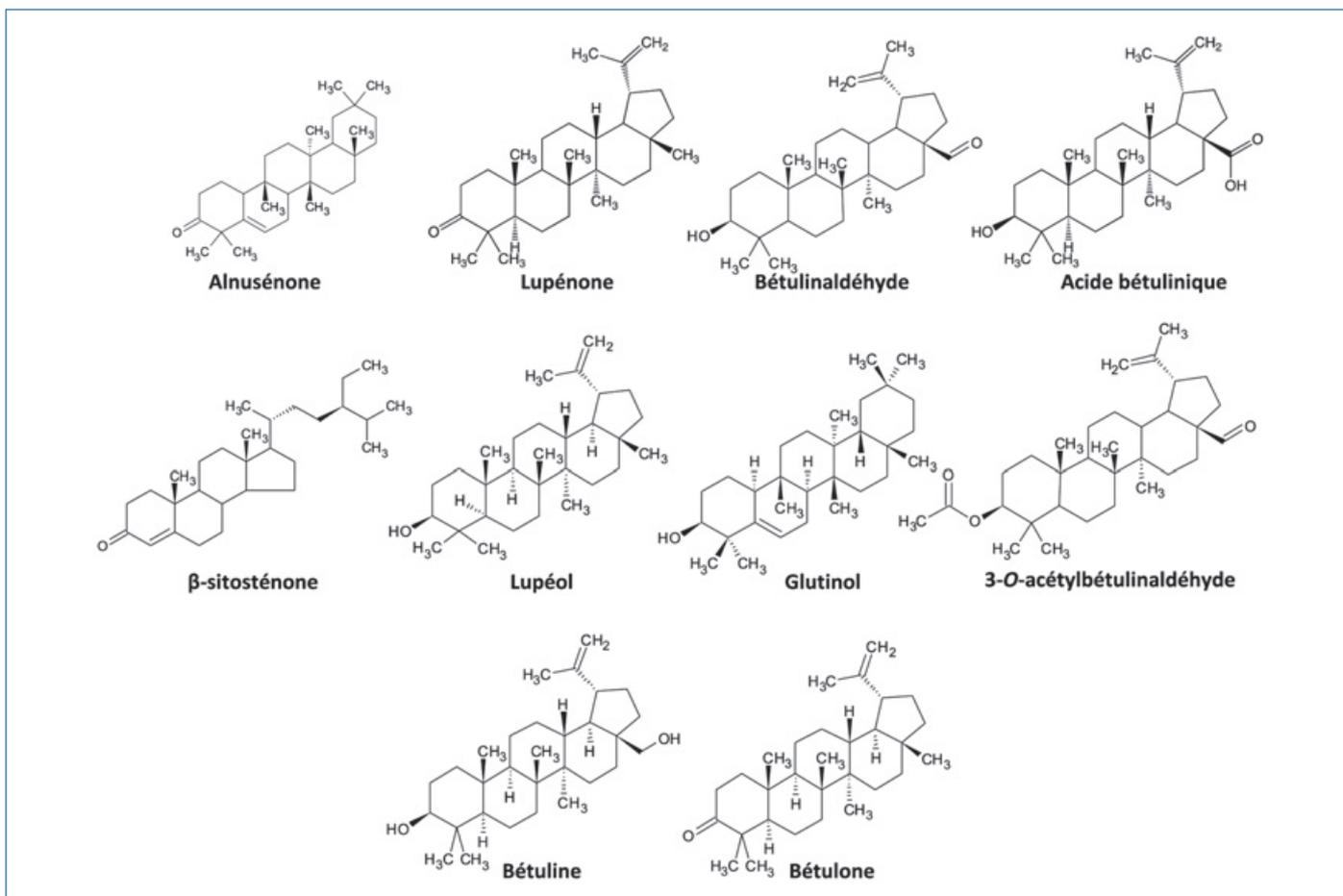


Figure 5 - Composition chimique des fractions obtenues par CPC de l'extrait *n*-heptane d'écorce d'*A. glutinosa* (aulne glutineux).

Grand-Est a été étudiée *in vitro* contre l'infection par *Toxoplasma gondii*. Les résultats ont montré que l'extrait d'*Alnus glutinosa* obtenu dans le *n*-heptane présentait une activité antiparasitaire significative sans aucune cytotoxicité aux concentrations testées, avec une  $CI_{50}$  allant jusqu'à 25  $\mu\text{g/mL}$  et un indice de sélectivité supérieur à 4. Le profilage chimique de cet extrait par la méthode CaraMel après un fractionnement par CPC utilisant le système biphasique quaternaire *n*-heptane/acétate d'éthyle/méthanol/eau (9/1/9/1, v/v/v/v) a mis en évidence la présence de triterpènes à squelette lupane comme principaux constituants (figure 5). La capacité de la bétuline, de l'acide bétulinique et de la bétulone à inhiber la croissance de *T. gondii* a ensuite été évaluée et des taux d'inhibition de 44, 50 et 99 % à 10  $\mu\text{M}$ , respectivement, ont été mesurés. La bétulone, composé le plus intéressant, a révélé une  $CI_{50}$  de  $2,7 \pm 1,2 \mu\text{M}$ , une  $CC_{50}$  supérieure à 80  $\mu\text{M}$  et un indice de sélectivité proche de 30 [21].

Une étude de relation structure-activité préliminaire suggère que la présence d'une fonction cétone en position C-3 ou d'un substituant carboxylique en C-17 sur le squelette lupane constitue des éléments structurels importants à la fois pour l'activité contre le parasite et pour la sélectivité. Parmi les composés testés après purification, la bétulone présente l'activité la plus intéressante et constitue un point de départ prometteur pour le développement de nouveaux traitements de la toxoplasmosé.

À ce stade, des éléments de compréhension du mécanisme d'action de ces triterpènes ont été apportés par une approche *in silico*. Pour ce faire, un outil de « docking » inverse nommé AMIDE (« automated inverse docking engine »), développé initialement à l'Université de Reims Champagne-Ardenne par

l'UMR 7369 MEDyC, en collaboration avec d'autres unités rémoises dont l'UMR 7312 ICMR, a été utilisé [22]. À l'inverse du docking classique, le docking inverse (voir encadré 2), consistant à cribler un ligand sur une bibliothèque de cibles protéiques, constitue un outil d'intérêt pour établir les premiers éléments qui permettront ensuite de guider les travaux des biologistes, travaux destinés à identifier les protéines impliquées dans le mécanisme d'action d'agents pharmacologiques. Cet outil utilisable sur ordinateur ou supercalculateur repose sur la division des protéines en boîtes. Une expérience de docking est réalisée simultanément sur les différentes boîtes (parallélisation), ce qui induit une forte accélération des calculs par rapport aux méthodes classiques. Développé en 2014 dans sa version initiale et revu en 2020, AMIDE v2 apporte des améliorations substantielles de performance grâce notamment à l'utilisation d'AutoDock-GPU, une version parallélisée du logiciel AutoDock, et à une refonte du système de soumission des calculs de docking afin de fiabiliser le processus et de permettre le calcul simultané d'un grand nombre de couples protéine-ligand. De plus, AMIDE v2 est à présent utilisable sur un supercalculateur ou sur un ordinateur personnel grâce à un script d'installation propre à chaque architecture matérielle et logicielle. Cette version améliorée a été développée dans le contexte de la pandémie de SARS-CoV-2 pour permettre le criblage *in silico* de larges bibliothèques de ligands (plusieurs centaines de milliers) sur des bibliothèques de protéines d'intérêt (plusieurs dizaines de cibles), constituant ainsi un outil efficace de docking inverse à haut débit [23].

Dans le cas présent, AMIDE a été mis en œuvre pour identifier les cibles probables de la bétulone, de l'acide bétulinique,

## Encadré 2

### Concept de docking

Le concept de docking moléculaire, ou amarrage moléculaire, est apparu pour la première fois en 1975 avec C. Levinthal [25] pour apporter des éléments de compréhension et de caractérisation des interactions établies entre l'hémoglobine et les fibres tubulaires dans la formation de globules rouges falciformes responsables de la drépanocytose. Aujourd'hui, le docking est très largement utilisé et permet de modéliser l'interaction d'au moins deux molécules et de prédire quel assemblage moléculaire est le plus stable. Le docking moléculaire est utilisé dans plusieurs cas :

- l'étude de l'interaction d'un ligand avec sa cible : l'utilisateur cherche à caractériser les interactions mises en jeu dans la liaison d'un ligand à son récepteur ;
- la recherche de cibles (docking inverse) : l'utilisateur dispose d'un ligand et de plusieurs récepteurs. Le but est alors d'identifier avec quel(s) récepteur(s) le ligand a le plus d'affinité pour identifier sa/ses cible(s) la/les plus probable(s) ;
- le criblage de ligands : l'utilisateur dispose d'un récepteur et cherche à connaître quel(s) ligand(s), parmi une base de données, a/ont le plus d'affinité pour celui-ci. Le criblage est dit à « haut débit » (« high throughput screening ») lorsqu'il fait intervenir de nombreux ligands et de nombreux récepteurs.

Aujourd'hui, de nombreux logiciels sont disponibles pour réaliser des expériences d'amarrage moléculaire. Ils font appel à des algorithmes différents mais le principe reste le même : prédire les modes de liaisons d'un complexe et quantifier énergétiquement l'interaction résultante. D'une manière générale, une expérience d'amarrage moléculaire repose sur deux étapes cruciales : la recherche conformationnelle pour déterminer la géométrie des partenaires en interaction, et le classement, ou « scoring », des propositions de géométrie et d'énergétique des assemblages moléculaires.

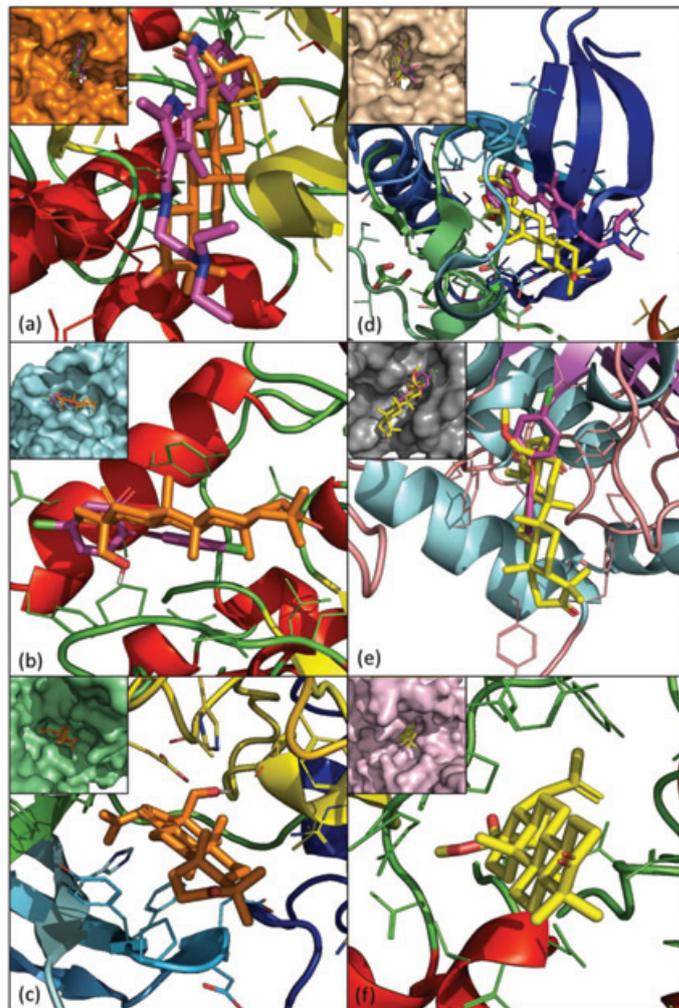


Figure 6 - Visualisation par PyMol de la CDPK3 (3HZT), l'ENR (2050) et la ROP8 (3BYV). (a) CDPK3 avec bétulone (orange) et ligand co-cristallisé (PDB ID J60, rose). (b) ENR avec bétulone (orange) et triclosan (rose). (c) ROP8 avec bétulone (orange). (d) CDPK3 avec ester méthylique de l'acide bétulonique (jaune) et ligand co-cristallisé (PDB ID J60, rose). (e) ENR avec ester méthylique de l'acide bétulonique (jaune) et triclosan (rose). (f) ROP8 avec ester méthylique de l'acide bétulonique (jaune). Les encarts dans chaque case sont les colocalisations des ligands et des inhibiteurs connus (le cas échéant) dans la poche (représentation en surface).

de son dérivé ester méthylique et de l'acide bétulinique à partir d'une sélection de 87 protéines de *T. gondii* présentes dans la Protein Data Bank [21].

Les cibles potentielles identifiées après analyse des résultats issus du traitement par AMIDE v2 sont l'ENR (enoyl-acyl carrier protein reductase), la CDPK3 (calcium-dependent protein kinase 3) et la ROP8 (rhoptyry protein 8) (figure 6). Ces protéines interviennent respectivement dans la synthèse des acides gras, la régulation des flux calciques (notamment nécessaire à la motilité du parasite) et l'invasion cellulaire. Par ailleurs, les triterpènes sont connus pour être capables de moduler la fluidité et la stabilité membranaires et pourraient être également impliqués à ce titre dans la régulation de processus biologiques du parasite (transduction de signal, adressage, organisation du cytosquelette, etc.). L'activité antiparasitaire des triterpènes pourrait alors être expliquée à la fois par un rôle d'inhibiteur protéique, mais aussi par leur action en tant que perturbateur membranaire. Néanmoins, même si ces triterpènes souscrivent aux règles de Lipinski (voir encadré 3), leur capacité à être absorbés par le tractus gastro-intestinal ou à passer la barrière hémato-encéphalique a été évaluée *in silico* comme faible, ce qui nécessite des travaux de pharmacomodulation ou de vectorisation avant de débiter des études *in vivo*.

### Vers d'autres voies de valorisation

À l'heure de la nécessaire prise de conscience des enjeux environnementaux et des nombreux travaux académiques

ou industriels pour rendre la chimie plus durable afin d'améliorer l'efficacité avec laquelle les ressources naturelles sont employées, ces études démontrent que les écorces d'arbres de la région Grand-Est et plus largement des régions septentrionales peuvent être valorisées à différents égards. En effet, les écorces sont une source riche de composés naturels tels que des tannins, des flavonoïdes et des terpènes. Nos études ont démontré leur potentiel dans le domaine de la cosmétique, pour le développement de traitements antiparasitaires animaux ou à destination de l'Homme, ou encore pour l'extension de l'arsenal thérapeutique contre des bactéries et des champignons. D'autres études sont en cours actuellement, notamment pour confirmer le potentiel de certains composés isolés d'écorces, avant d'entreprendre une campagne de tests sur souris infectées.

Par ailleurs, d'autres voies de valorisation sont explorées : des projets sont en cours, qu'ils soient de l'ordre de l'étude fondamentale, développés dans un marché de niche, ou déjà présents à une plus grande échelle dans notre société. Nous pouvons citer la production de bioénergies (pellets de chauffage, conversion des écorces en biocarburant par pyrolyse ou gazéification), la fabrication de fibres de carbone (l'écorce

## Encadré 3

### Règles de Lipinski

Les règles de Lipinski, également appelées « règle de cinq » ou « Lipinsky's rule of five » à l'origine, sont un ensemble de critères physico-chimiques qui peuvent être utilisés pour prédire la capacité des candidats médicamenteux à être administrés par voie orale. Cela permet donc d'avoir une première appréciation de leur biodisponibilité. Ces règles ont été proposées pour la première fois en 1997 par le chimiste médicinal américain Christopher A. Lipinski. Elles consistent en quatre critères importants pour qu'une molécule soit considérée comme biodisponible, à savoir : une masse molaire inférieure à 500 g.mol<sup>-1</sup>, un logP inférieur à 5, pas plus de cinq groupes donneurs de liaison hydrogène, et pas plus de dix groupes accepteurs de liaison hydrogène. De nombreux autres descripteurs ont été depuis proposés et permettent d'améliorer ce type simple d'approche prédictive.

peut en constituer la matière première), la génération de charbon actif, ou encore l'utilisation comme source initiale de fabrication de matériaux biosourcés comme le papier.

Il ne s'agit que de quelques exemples et d'autres pistes de valorisation n'ont probablement pas encore été imaginées : les écorces méritent toute notre attention tant leurs applications dépendent de la diversité moléculaire qu'elles renferment.

(1) Processus par lequel certains animaux et particulièrement les primates s'auto-soignent au moyen de plantes, terre ou insectes pour traiter ou prévenir des maladies.

[1] D.J. Newman, G.M. Cragg, Natural products as sources of new drugs over the nearly four decades from 01/1981 to 09/2019, *J. Nat. Prod.*, **2020**, *83*, p. 770-803.

[2] O. Ajao, M. Benali, A. Faye, H. Li, D. Maillard, M.T. Ton-That, Multi-product biorefinery system for wood-barks valorization into tannins extracts, lignin-based polyurethane foam and cellulose-based composites: techno-economic evaluation, *Ind. Crops Prod.*, **2021**, *167*, 113435.

[3] I. Mármol, J. Quero, N. Jiménez-Moreno, M.J. Rodríguez-Yoldi, C. Ancín-Azpilicueta, A systematic review of the potential uses of pine bark in food industry and health care, *Trends Food Sci. Technol.*, **2019**, *88*, p. 558-566.

[4] M. Jablonsky *et al.*, Valorisation of softwood bark through extraction of utilizable chemicals. A review, *Biotechnol. Adv.*, **2017**, *35*, p. 726-750.

[5] J.G.M. Ucella-Filho *et al.*, Tannin-rich bark extract of plants as a source of antimicrobial bioactive compounds: a bibliometric analysis, *S. Afr. J. Bot.*, **2022**, *150*, p. 1038-1050.

[6] D. Zofou, F. Ntie-Kang, W. Sippl, S.M.N. Efang, Bioactive natural products derived from the Central African flora against neglected tropical diseases and HIV, *Nat. Prod. Rep.*, **2013**, *30*, p. 1098-1120.

[7] A.S. van Wyk, G. Prinsloo, A review of the ethnobotanical uses, pharmacology, toxicology, management and cultivation of selected South African protected multi-purpose tree species, *S. Afr. J. Bot.*, **2019**, *124*, p. 258-269.

[8] M. Gupta *et al.*, Anti-inflammatory, analgesic and antipyretic effects of methanol extract from *Bauhinia racemosa* stem bark in animal models, *J. Ethnopharmacol.*, **2005**, *98*, p. 267-273.

[9] S. Häslér Gunnarsdottir, L. Sommerauer, T. Schnabel, G.J. Oostingh, A. Schuster, Antioxidative and antimicrobial evaluation of bark extracts from common European trees in light of dermal applications, *Antibiotics*, **2023**, *12*, 130.

[10] E. Burlacu, C. Tanase, Anticancer potential of natural bark products. A review, *Plants*, **2021**, *10*, 1895.

[11] S. Krief *et al.*, Bioactive properties of plant species ingested by chimpanzees (*Pan troglodytes schweinfurthii*) in the Kibale National Park, *Uganda. Am. J. Primatol.*, **2006**, *68*, p. 51-71.

[12] J. Hubert *et al.*, *In vitro* dermo-cosmetic evaluation of bark extracts from common temperate trees, *Planta Med.*, **2016**, *82*, p. 1351-58.

[13] A. Abedini *et al.*, Bioactivity-guided identification of antimicrobial metabolites in *Alnus glutinosa* bark and optimization of oregonin purification by centrifugal partition chromatography, *J. Chromatogr. B*, **2016**, *1029-1030*, p. 121-127.

[14] L.D. Sibley, *Toxoplasma gondii*: perfecting an intracellular life style: intracellular survival of toxoplasma, *Traffic*, **2003**, *4*, p. 581-586.

[15] Toxoplasmose, Anses, [www.anses.fr/fr/content/toxoplasmose](http://www.anses.fr/fr/content/toxoplasmose) (consulté le 24 fév. 2020).

[16] D. Hill, J.P. Dubey, *Toxoplasma gondii*: transmission, diagnosis and prevention, *Clin. Microbiol. Infect.*, **2002**, *8*, p. 634-640.

[17] P.S. Mead *et al.*, Food-related illness and death in the United States, *Emerg Infect Dis.*, **1999**, *5*, p. 607-625.

[18] A. Angelis *et al.*, Bio-guided isolation of methanol-soluble metabolites of common spruce (*Picea abies*) bark by-products and investigation of their dermo-cosmetic properties, *Molecules*, **2016**, *21*, 1586.

[19] J. Hubert *et al.*, Identification of natural metabolites in mixture: a pattern recognition strategy based on <sup>13</sup>C NMR, *Anal. Chem.*, **2014**, *86*, p. 2955-62.

[20] A. Abedini *et al.*, Abundant extractable metabolites from temperate tree barks: the specific antimicrobial activity of *Prunus Avium* extracts, *Antibiotics*, **2020**, *9*, 111.

[21] P. Darme *et al.*, Anti-*Toxoplasma gondii* effect of lupane-type triterpenes from the bark of black alder (*Alnus glutinosa*) and identification of a potential target by reverse docking, *Parasite*, **2022**, *29*, 7.

[22] R. Vasseur *et al.*, AMIDE – Automatic molecular inverse docking engine for large-scale protein targets identification, *Int. J. Adv. Life Sci.*, **2014**, *6*, p. 325-337.

[23] P. Darme *et al.*, AMIDE v2: high-throughput screening based on AutoDock-GPU and improved workflow leading to better performance and reliability, *Int. J. of Mol. Sci.*, **2021**, *22*, 7489.

[24] J.A. Beutler, A.B. Alvarado, D.E. Schaufelberger, P. Andrews, T.G. McCloud, Dereplication of phorbol bioactives – *Lyngbya majuscula* and *Croton cuneatus*, *J. Nat. Prod.*, **1990**, *53*(4), p. 867-874.

[25] C. Levinthal, S.J. Wodak, P. Kahn, A.K. Davanian, Hemoglobin interaction in sickle cell fibers. I: Theoretical approaches to the molecular contacts, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **1975**, *72*(4), p. 1330-34.

**Pierre DARME**<sup>1,2,3</sup>, ingénieur R&D NatExplore, **Jérémy SPALENKA**<sup>1,4</sup>, enseignant, **Julien CORDONNIER**<sup>1,3</sup>, doctorant en chimie des substances naturelles et parasitologie, **Simon REMY**<sup>1</sup>, maître de conférences en pharmacognosie, **Sandie ESCOTTE-BINET**<sup>3</sup>, ingénieure d'étude et docteure en génie biologique, **Stéphanie BAUD**<sup>5,7</sup>, professeure de physique, **Manuel DAUCHEZ**<sup>5,7</sup>, professeur de physique, **Isabelle VILLENA**<sup>4</sup>, professeure de parasitologie-mycologie médicales, médecin biologiste, **Sophie GANGLOFF**<sup>6</sup>, professeure de microbiologie, **Fany REFFUVEILLE**<sup>6</sup>, maître de conférences en microbiologie, **Marieux COLIN**<sup>6</sup>, maître de conférences en microbiologie, **Dominique AUBERT**<sup>4</sup>, maître de conférences, praticien hospitalier, **Jean-Marc NUZILLARD**<sup>1</sup>, directeur de recherche au CNRS, **Laurence VOUTQUENNE-NAZABADIKO**<sup>1</sup>, professeure de botanique et mycologie, **Jane HUBERT**<sup>2</sup>, directrice de NatExplore, et **Jean-Hugues RENAULT**<sup>1\*</sup>, professeur de pharmacognosie.

<sup>1</sup>Université de Reims Champagne-Ardenne, CNRS, Institut de Chimie Moléculaire (ICMR), Reims.

<sup>2</sup>NatExplore SAS, Reims.

<sup>3</sup>Université de Reims Champagne-Ardenne, ESCAPE, Reims.

<sup>4</sup>Université de Reims Champagne-Ardenne, CHU Reims, ESCAPE, Reims.

<sup>5</sup>Université de Reims Champagne-Ardenne, CNRS, MEDyC, Reims.

<sup>6</sup>Université de Reims Champagne-Ardenne, BIOS, Reims.

<sup>7</sup>Université de Reims Champagne-Ardenne, Plateau de modélisation moléculaire multiéchelle P3M, Reims.

\*[jean-hugues.renault@univ-reims.fr](mailto:jean-hugues.renault@univ-reims.fr)



## Vers la déconstruction du bois en petites molécules : le potentiel des solvants organiques supercritiques

**Résumé** Les solvants organiques utilisés en conditions supercritiques constituent une multitude de milieux réactionnels dotés de pouvoirs solvants modulables, qui dépendent de la nature du solvant utilisé pur ou en mélange et des paramètres physiques modulés par la température et la pression. Appliqués à la déconstruction du bois, on entrevoit la possibilité de dépolymériser préférentiellement les composantes carbohydrates ou lignines. Ces conditions, couplées à l'emploi d'une catalyse hétérogène chimique, pourraient permettre la formation sélective de familles de petites molécules issues de la dépolymérisation contrôlée des composantes du bois. Cet article présente le potentiel et les limitations de cette voie.

**Mots-clés** Solvants organiques supercritiques, fractionnement sélectif du bois, catalyse hétérogène.

**Abstract** Towards the deconstruction of wood into small molecules: the potential of supercritical organic solvents-heterogeneous catalysis coupling

Organic solvents used under supercritical conditions constitute a wide variety of reaction media with adjustable solvent powers, which depend on the nature of the solvent used pure or as a mixture and on their physical parameters modulated by the temperature and the pressure. Applied to wood deconstruction, we can expect the possibility of preferential depolymerization of the carbohydrate or lignin components. These conditions, coupled with the use of heterogeneous chemical catalysis, could allow the selective formation of families of small molecules resulting from the controlled depolymerization of wood components. The potential and limitations of this pathway are presented in this article.

**Keywords** Supercritical organic solvents, wood selective fractionation, heterogeneous catalysis.

### De la biomasse lignocellulosique brute en produits chimiques

La dure réalité de l'année 2022 nous a montré que notre dépendance au gaz et autres ressources pétrolières se transforme en arme de guerre. Cette crise énergétique révèle l'urgence des pays de disposer d'énergies renouvelables, gages de leur indépendance, qui répondront aussi à l'urgence climatique. Alors que l'usage des biomasses lignocellulosiques non alimentaires nous promettait de limiter cette dépendance aux énergies fossiles, on peut faire le dur constat

que deux décennies de recherche n'ont pas permis de dégager une place significative à la biomasse dans le mixte des énergies renouvelables sur lesquelles nous pouvons compter aujourd'hui.

Le défi est difficile en raison de la complexité de la biomasse lignocellulosique, solide constitué de biopolymères différents, à base de carbohydrates (cellulose et hémicelluloses) ou à base phénolique, la lignine (figure 1). Ces biopolymères sont imbriqués et liés par liaisons hydrogènes et covalentes, ce qui confère à la biomasse lignocellulosique (BLC) une très grande résistance. Cette matière première solide renferme de fait

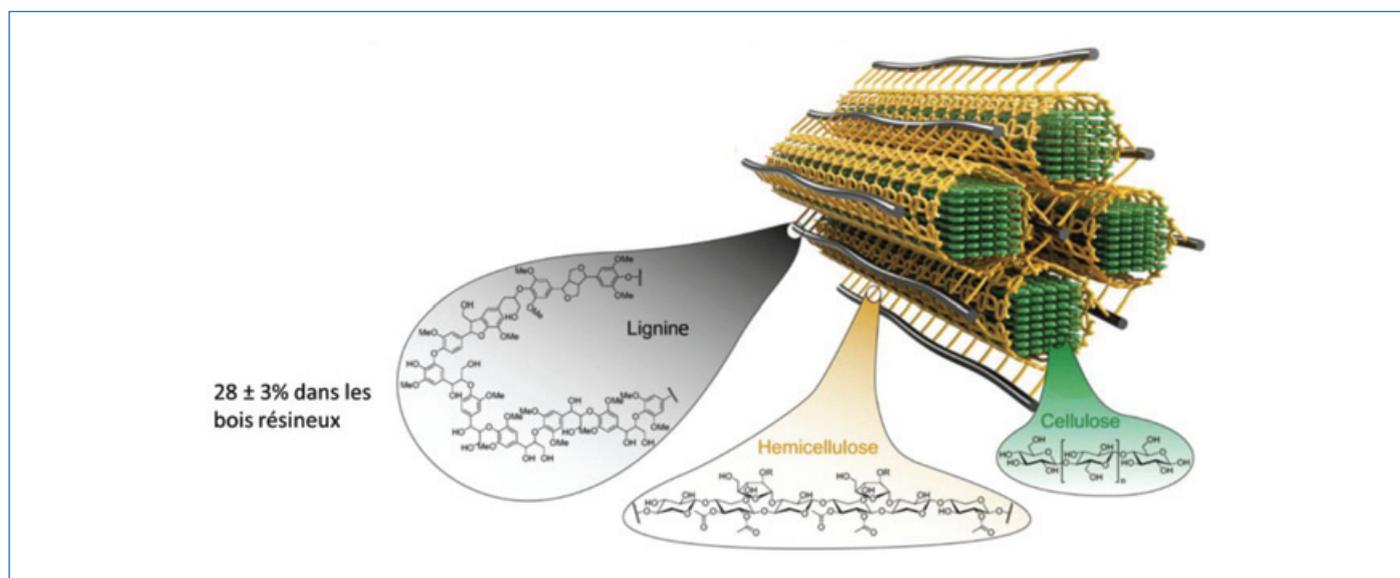


Figure 1 - La biomasse lignocellulosique (bois) : une matière première complexe renfermant trois substrats différents aux niveaux structures, compositions, polarités et résistances : hémicellulose, cellulose et lignine.

trois substrats différents aux niveaux structures, compositions, polarités et résistances.

Les sucres et les composés aromatiques renfermés dans ces substrats peuvent être convertis en divers produits liquides incluant des bases carburants et autres petites molécules.

Dans ce domaine, la catalyse hétérogène est considérée comme un outil puissant pour développer des procédés plus éco-efficaces et améliorer les sélectivités des transformations. Cependant, la viabilité des procédés dépend aussi de l'utilisation d'une source de carbone abondante et bon marché, comme les déchets issus de la BLC.

La pyrolyse et la liquéfaction sont les deux procédés thermo-chimiques qui produisent des liquides directement à partir de biomasse solide. Si des biohuiles (liquides ayant une valeur énergétique mais nécessitant des post-traitements) sont obtenues par ces deux voies, seule la liquéfaction permet de produire directement et plus ou moins sélectivement des familles de petites molécules liquides de plus forte valeur ajoutée. La liquéfaction reste la voie la moins explorée des deux. Elle consiste en une dégradation thermique de la biomasse solide dans un solvant dense (état liquide ou supercritique) à des températures intermédiaires (250-450 °C) et sous pression (> 1 MPa). L'eau surchauffée ou des solvants organiques tels que les alcools sont les plus utilisés.

La transformation directe de la cellulose isolée par catalyse hétérogène a constitué une étape dans ce domaine, marquée par les travaux de Fukuoka et Dhepe en 2006 [1], qui ont montré qu'un catalyseur solide, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, permettait la formation directe de sorbitol. L'étape suivante a été l'emploi de biopolymères natifs, non isolés, afin de s'affranchir des étapes coûteuses de fractionnement. Le paradigme était que la lignine ou l'hémicellulose pouvait limiter l'efficacité du catalyseur solide pour les raisons suivantes :

- l'accessibilité à la cellulose, enrobée dans ces deux biopolymères, serait limitée ;

- dans les conditions sévères de conversion de la cellulose, fraction la plus récalcitrante du bois, on pourrait s'attendre à une conversion non contrôlée des deux fractions les plus fragiles du bois, lignine et hémicellulose, en produits lourds de recondensation. Ces dépôts carbonés conduiraient à un empoisonnement du catalyseur solide plus important.

Les avantages en faveur de la conversion directe des biopolymères natifs du bois découlent de l'hypothèse que les composants natifs du bois, dans leur structure originale, pouvaient être plus réactifs et plus sélectivement convertis. En effet, il est maintenant généralement accepté que les procédés de fractionnement et d'isolement des composantes du bois modifient leurs structures originales et peuvent les rendre plus récalcitrants. Les exemples de travaux partant de biomasse brute pour produire des familles de petites molécules au moyen de catalyses hétérogènes sont plus récents. Ils sont marqués par les travaux pionniers de T. Zhang sur la formation directe de propylène et éthylène glycols (~ 50 % de rendement par rapport aux carbohydrates) en phase aqueuse au moyen de catalyseurs de types carbures métalliques [2]. Des approches plus récentes, nommées « lignin first », transforment la lignine native en dérivés phénoliques, tout en préservant une partie carbohydrate du bois à l'état solide. Ces procédés sont mis en œuvre en milieu solvants alcooliques, sous pression d'hydrogène et en présence de catalyseurs métalliques [3].

Une stratégie de liquéfaction attire de plus en plus d'intérêt au moyen de fluides supercritiques (SC) [4], dont l'eau SC ou les solvants organiques tels que les alcools SC. Les fluides SC ont des propriétés de solvation et d'extraction uniques en raison de leur diffusivité de type gaz et de leur densité de type liquide, qui peuvent leur conférer une capacité à dissoudre les matériaux non solubles dans les solvants usuels (voir *encadré*). Par conséquent, ces fluides sont de bons candidats pour la liquéfaction de la biomasse solide. Dans ce domaine, l'eau SC a déjà fait l'objet d'efforts soutenus de recherche, l'eau étant considérée comme un solvant « vert » par excellence. Cependant, l'eau SC présente des inconvénients qui découlent des conditions expérimentales sévères liées à ses coordonnées critiques élevées (T<sub>c</sub> = 374 °C, P<sub>c</sub> = 220 Atm) couplées à la solubilité limitée des produits organiques formés dans le milieu réactionnel aqueux refroidi à température ambiante. En effet, le procédé de liquéfaction implique la transformation des biopolymères solubilisés par des réactions de coupure C-O ou C-C suivies de l'élimination d'atomes d'oxygène par déshydratation, décarboxylation... Cela produit des composés liquides moins polaires, de solubilité limitée dans l'eau liquide.

Les solvants organiques SC présentent certains avantages par rapport à l'eau SC : en premier lieu, des coordonnées critiques plus basses, voire très basses pour les gaz liquéfiés (voir *tableau*) et aussi une meilleure capacité à mieux solubiliser les produits issus de la déconstruction de la biomasse.

La séparation des produits liquides obtenus en solvants organiques est aussi facilitée. Si l'eau SC favorise des produits de types acides carboxyliques ou glycols dont la séparation du milieu aqueux reste un verrou, les solvants organiques supercritiques de types alcools ou oléfines, appelés aussi solvants réactifs, permettent la fonctionnalisation des dérivés issus de la biomasse sous forme d'esters, d'éther, d'acétals. Ces composés sont facilement séparables par les techniques usuelles de séparation comme la distillation. L'emploi de gaz liquéfiés, comme le CO<sub>2</sub>, d'alcanes et alcènes légers [5], les foranes... présentent de surcroît l'avantage majeur de pouvoir être séparés facilement des produits de liquéfaction par simple détente, ce qui assure aussi leur recyclage indispensable.

### Les solvants organiques supercritiques appliqués à la valorisation

La littérature relative au comportement des matériaux lignocellulosiques au contact des fluides organiques SC devient de plus en plus abondante. Elle couvre les aspects extraction, modification à cœur du bois, liquéfaction totale et fractionnement sélectif [4]. Les premières études sur l'interaction des fluides organiques SC avec les matières lignocellulosiques, en 1930, se sont concentrées sur l'extraction de constituants de faible poids moléculaire à partir de matières végétales [6]. Si les gaz liquéfiés sont appliqués en extraction, aujourd'hui le CO<sub>2</sub> SC s'est imposé, étant facilement accessible avec une technologie bien établie et par le fait que le CO<sub>2</sub> est un composé non toxique et peu coûteux. Dans l'industrie agro-alimentaire, le procédé d'extraction de la caféine par le dioxyde de carbone en conditions supercritiques est un exemple d'application industrielle des fluides supercritiques [7]. Pour les applications d'extraction, des températures proches de la température critique sont privilégiées et une règle générale existe : les capacités d'extraction d'un fluide SC

## Propriétés des fluides supercritiques : un pouvoir solvant modulable par effets physiques et chimiques

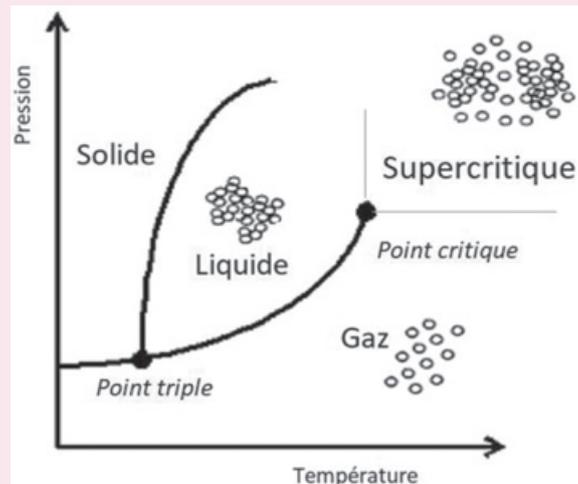


Diagramme de phase d'un corps pur.

Quand deux molécules s'approchent l'une de l'autre en milieu fluide, dans le cas d'une densité suffisante de molécules, il peut y avoir phénomène de condensation. C'est l'état liquide : à basse température, les forces d'interaction moléculaires sont supérieures à l'énergie cinétique moyenne des molécules. À l'état gazeux, à température élevée, l'énergie cinétique des molécules est supérieure aux forces d'interaction et le mouvement des molécules est libre. Il existe une température au-delà de laquelle l'augmentation de densité (ou de pression) ne peut plus entraîner de phénomènes de condensation. On parle alors de fluide supercritique (SC). À l'état supercritique, quelques molécules se déplacent librement et d'autres molécules s'associent en clusters, formant des clusters entre molécules de solvant. Ou bien, quand les forces d'interaction solvant-soluté sont supérieures aux forces d'interaction solvant-solvant, il y a formation d'un cluster de solvant autour du soluté, phénomène à l'origine des propriétés de solvation des fluides SC. La phase supercritique n'est pas homogène, les clusters se forment et se dissipent sans cesse [20].

Ainsi, au-dessus de la température critique et de la pression critique, les états gazeux et liquide ne sont plus distincts et il ne reste qu'une seule phase. En se rapprochant du point critique, le liquide devient moins dense à cause de la température élevée et le gaz plus dense à cause de la pression élevée, si bien que ces phases finissent par n'en former plus qu'une. Les fluides supercritiques

possèdent des propriétés intermédiaires entre celles d'un liquide (haute densité) et celles d'un gaz (haute diffusivité et faible viscosité), qui en font d'excellents solvants d'extraction.

Les densités des fluides SC sont relativement élevées et se rapprochent de celles des liquides à pression élevée. Quant à la diffusivité et la viscosité, les valeurs sont assez proches du gaz. Une forte diffusivité va améliorer le transfert de matière et une faible viscosité assurera un mélange plus intense. Beaucoup de propriétés sont reliées à la densité, qui dépend de la nature chimique du fluide et de la pression. C'est le cas notamment du pouvoir solvant qui peut être quantifié par le paramètre d'Hildebrand  $\delta$ , qui caractérise les forces de cohésion moléculaires par unité de volume, et qui évolue dans le domaine SC avec la densité du fluide SC et donc la pression [21]. Un accroissement de la densité et de la pression favorise le pouvoir de solvation. La densité, le coefficient de diffusion et la viscosité sont des paramètres essentiels qui régissent le pouvoir d'extraction des fluides SC. La température et la pression peuvent être ajustées pour réguler ces propriétés physiques dans la région SC. Il est possible d'estimer les propriétés des fluides supercritiques, purs ou en mélange, en faisant appel à des modèles thermodynamiques [16].

Les propriétés des fluides supercritiques peuvent être modifiées de façon importante en jouant légèrement sur les conditions opératoires près du point critique, et une combinaison optimale entre pouvoir solvant (densité élevée) et propriétés de transport (forte diffusivité et faible viscosité) peut être établie [22]. Pour les solvants polaires, on peut également ajuster la constante diélectrique de cette façon. En ajoutant au CO<sub>2</sub> SC un co-solvant polaire (méthanol, éthanol, diméthyl-éther...) même en faible quantité, on peut ainsi sensiblement augmenter son pouvoir de solvation. L'eau, à température et pression ambiante, est un très mauvais solvant pour les produits organiques. En revanche, l'eau SC est un excellent solvant pour ces composés, avec des propriétés de solvation à 300 °C comparables à celles de l'acétone à 25 °C [23].

Il est aussi important de souligner que la tension superficielle nulle des fluides SC permet une pénétration facile dans les pores de matériaux poreux tels que le bois.

Corps pur	T <sub>c</sub> (°C)	P (Atm)	Corps pur	T (°C)	P <sub>c</sub> (Atm)
eau	374,0	220,0	n-pentane	196,7	33,0
CO <sub>2</sub>	31,1	73,9	n-butane	152,1	37,0
NH <sub>3</sub>	132,8	112,8	isobutène	144,9	39,5
acétone	235,5	47,6	propane	96,8	41,9
méthanol	240,0	79,5	éthylène	9,3	49,7
éthanol	243,0	63,8	CHF <sub>3</sub>	26,3	47,9
butan-2-ol	263,0	41,0	diméthyl-éther	127,1	53,0

Tableau - Pressions et températures critiques de corps purs utilisés comme solvants supercritiques. (Base de données du logiciel Simulis, ProSim).

augmentent avec la pression. Un autre domaine a fait l'objet d'efforts de recherche soutenus : la liquéfaction totale de la biomasse solide en liquide à valeur énergétique (biohuile) ou petites molécules [8-9]. On voit aussi apparaître un intérêt pour la modification du bois à cœur par un composé organique au moyen de solvants supercritiques [4]. Bien plus rarement, le fractionnement sélectif des composantes du bois est abordé [10-12].

### Fractionnement sélectif des biopolymères : peu d'avancée depuis les années 1970

Il est attendu de la théorie de Hildebrand que la solubilité d'un composé est maximale lorsque le paramètre de solubilité du solvant correspond à celui du soluté. On entrevoit là un outil vers le fractionnement sélectif des biopolymères du bois, de structure, composition et polarité différentes. En accord

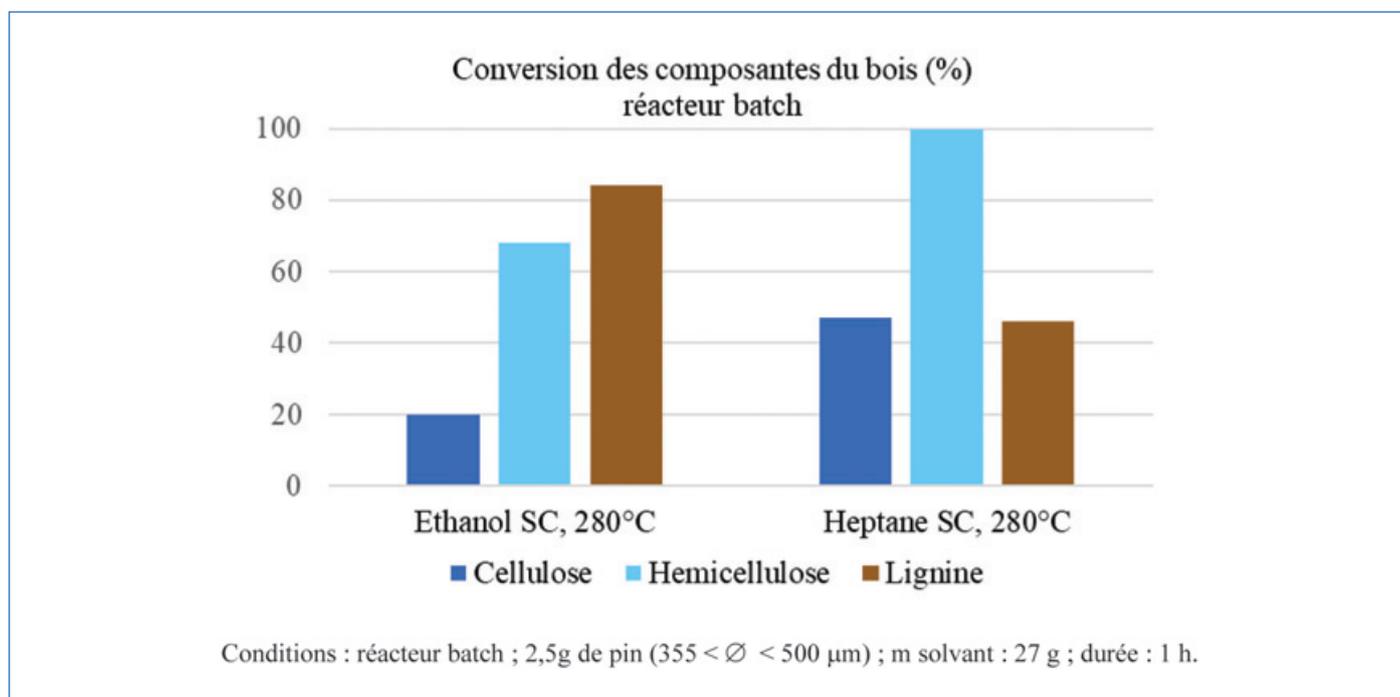


Figure 2 - Fractionnement des composantes du bois en milieu éthanol SC et n-heptane SC à 280 °C en réacteur batch : déconstruction inattendue des carbohydrates par le n-heptane SC, et déconstruction parallèle de la lignine et de l'hémicellulose par l'éthanol SC.

avec ce principe, l'eau et des solvants organiques liquides peuvent dépolymériser et liquéfier préférentiellement les composantes carbohydrates ou lignine du bois. L'eau surchauffée à 190 °C est à même de dépolymériser l'hémicellulose et la cellulose de la sciure de bois brute en acide lactique en présence d'un catalyseur acide de Lewis en préservant la fraction lignine [13]. À l'opposé, les procédés dénommés « lignin first » qui mettent en œuvre des alcools en phase liquide voire subcritiques, permettent de dépolymériser et liquéfier la lignine en monomères phénoliques en présence d'une catalyse métallique, tout en préservant la composante carbohydrate dans le résidu solide [3]. L'utilisation de solvants organiques supercritiques de nature chimique différente apparaît comme un outil unique pour tenter de déconstruire sélectivement le bois. En phase supercritique, de rares articles décrivent le fractionnement sélectif des composantes du bois, surtout en utilisant des solvants autres que les alcools, et des désaccords existent. Très probablement, cela s'explique par la difficulté de l'analyse compositionnelle du résidu solide qui contient, en plus de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine non converties, des produits carbonés solides issus de réactions de recondensation des fragments des oligomères. Seule la maîtrise de l'analyse compositionnelle du résidu solide permet de déterminer la conversion de chacune des composantes du bois, et ce verrou est peu relaté dans la littérature [14]. Dans ce domaine, l'équipe de J. Metzger a réalisé des travaux précurseurs en 1979 [10]. Au moyen d'un réacteur semi-continu contenant un lit fixe de sciure de bois, ils ont étudié l'aptitude d'une large gamme de solvants organiques supercritiques à fractionner sélectivement les composantes du bois de bouleau. Les solvants SC étudiés dans des conditions identiques de température et pression sont l'éther, le n-pentane, le propan-2-ol, l'acétone, le méthanol, l'acétate d'éthyle, le butan-2-ol et le propan-1-ol. Ils ont confirmé que les alcools avaient une préférence pour la délignification. Par contre, contre toute attente, ils ont montré que le n-pentane supercritique favorise la liquéfaction des

carbohydrates, tout comme les éthers et les esters supercritiques. Plus récemment, nous avons pu confirmer, en réacteur batch en conditions isothermes à 280 °C, le comportement inattendu du n-heptane SC pour déconstruire préférentiellement les composantes carbohydrates du pin, et confirmer aussi l'aptitude de l'éthanol pour délignifier le pin. Cependant, il s'avère que cela se fait parallèlement à la déconstruction de la composante carbohydrate la plus fragile, l'hémicellulose (figure 2). Le devenir de la composante hémicellulose est peu relaté dans la littérature. À noter qu'à plus basse température (250 °C), l'hémicellulose est aussi convertie parallèlement à la lignine en milieu éthanol SC ; seule la cellulose n'est pas dépolymérisée [12].

Cette spécificité des alcanes SC à déconstruire préférentiellement les carbohydrates, nous l'avons récemment confirmée en réacteur tubulaire semi-continu, rempli d'un lit fixe de sciure de pin et traversé par un flux ascendant de n-pentane SC [5, 15]. La mise en œuvre d'un solvant SC en réacteur tubulaire semi-continu présente l'avantage par rapport au réacteur batch de pouvoir contrôler de façon indépendante la température et la pression, c'est-à-dire de conduire des comparaisons de fluides SC en conditions isothermes et isobares.

En réacteur semi-continu, en conditions isothermes (280 °C) et isobares (80 bars), le pouvoir solvant du n-pentane SC vis-à-vis des carbohydrates est vérifié, en particulier son aptitude à déconstruire totalement l'hémicellulose et très significativement la cellulose, à hauteur de 65 %, à des temps de contact relativement courts (figure 3). On remarque par contre qu'en conditions isobares (80 bars) et isothermes (280 °C), un même taux de délignification (78 %) est atteint avec ces deux solvants SC de structure chimique totalement différente, l'éthanol SC et le n-pentane SC. La différence entre ces deux solvants se situe surtout au niveau de la plus grande aptitude du n-pentane SC à attaquer les carbohydrates. Les propriétés physiques d'un corps pur ou d'un mélange sont modulables dans le domaine supercritique en fonction de la température et de la pression : densité, diffusivité, viscosité, constante

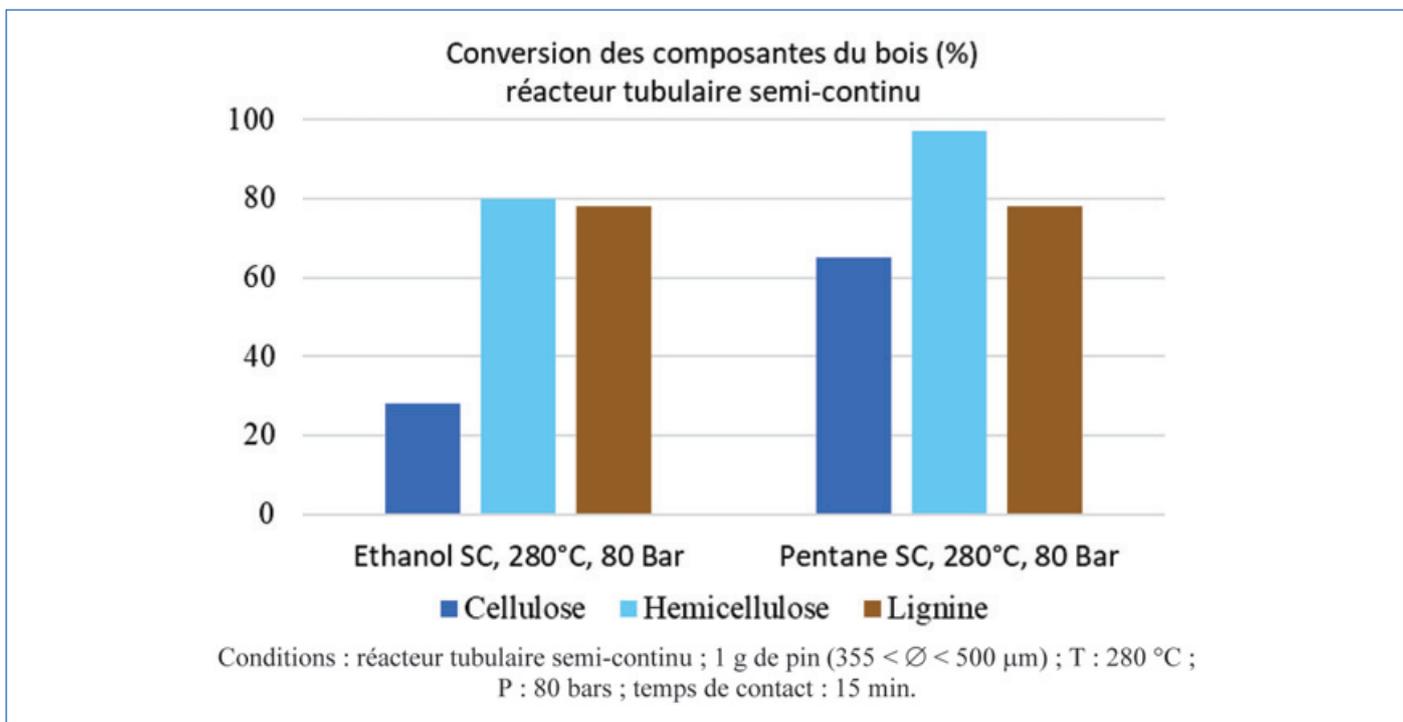


Figure 3 - Fractionnement des composantes du bois en milieu éthanol SC et n-pentane SC en conditions isobare (80 bars) et isotherme (280 °C) en réacteur tubulaire semi-continu, montrant l'aptitude du n-pentane SC à déconstruire préférentiellement les carbohydrates, et la délignification comparable de l'éthanol-SC et du n-pentane SC.

diélectrique, paramètre d'Hildebrandt... en plus du phénomène de formation de clusters solvant-solvant ou solvant-soluté, phénomène dynamique et force motrice du pouvoir de solvation de ces fluides. S'il est possible de modéliser les propriétés thermodynamiques des fluides SC, purs ou en mélanges [16], il semble que la solubilité des matériaux structurellement compliqués comme le bois dans divers solvants SC peut difficilement être prédite par la théorie et qu'elle doit être déterminée de façon expérimentale.

### Un équilibre difficile pour déconstruire le bois en petites molécules

Une fois la solubilisation-dépolymérisation d'une ou deux composantes du bois contrôlée dans le solvant supercritique, la présence d'un catalyseur solide adéquat pourrait favoriser la transformation sélective des oligomères solubilisés vers des petites molécules d'intérêt, d'autant plus facilement si le milieu supercritique contient un composé réactif comme les alcools ou les oléfines.

Cette méthodologie couple les étapes suivantes :

- déconstruction contrôlée d'un ou deux composantes par le milieu organique supercritique (dans des conditions de température et pression compatibles avec la stabilité des catalyseurs hétérogènes du fait des coordonnées critiques modérées des solvants organiques SC) ;
- transformation sélective des oligomères solubilisés vers des familles de dérivés de monomères tels que des furanes, esters ou des dérivés phénoliques sous l'action du catalyseur hétérogène, à même de catalyser les réactions bimoléculaires solvant-monomères dans le cas de solvants réactifs, tout en limitant les réactions de recondensation entre monomères.

En bon accord avec cette méthodologie, la présence d'un catalyseur solide acide de type zéolithe H-Beta (nanoparticules) dans le milieu éthanol SC utilisé pour fractionner le bois

change la nature des produits issus du fractionnement (figure 4) :

- dans l'éthanol SC seul, à 250 °C, les produits liquides lourds (biohuiles) sont majoritaires, alors que les petites molécules liquides analysables en GC-MS sont minoritaires (esters, furanes...);

- la présence de la zéolithe acide H-Beta a permis une augmentation sensible du rendement en petites molécules d'intérêt (21 % par rapport au bois sec), avec majoritairement la formation de lévulinate d'éthyle [17] ;

- par contre, il était inattendu qu'une catalyse acide favorise la formation de produits carbonés solides à un rendement par rapport au bois augmenté de 2 à 19 %, tout comme la formation de produits gazeux, rarement formés en solvants organiques SC contrairement à l'eau SC.

De plus, contrairement à nos hypothèses, le fractionnement du bois a été modifié : alors que la cellulose n'était pas attaquée en milieu éthanol SC à 250 °C, en présence du catalyseur solide acide, la cellulose est convertie à hauteur de 76 % et les deux composantes plus fragiles sont presque totalement converties.

L'accumulation des produits de réaction dans l'autoclave, en particulier l'eau issue des réactions d'estérification et d'éthérisation, doit bouleverser les propriétés physico-chimiques du milieu réactionnel et être à l'origine des changements intervenus au niveau du fractionnement du bois.

On ne peut que dresser le constat suivant : cette méthodologie couplant le contrôle du fractionnement du bois par le milieu organique SC et la formation sélective de petites molécules grâce à un catalyseur hétérogène ne peut pas être mise en œuvre en réacteur batch (figure 5).

### Batch ou semi-continu : quel réacteur ?

La mise en œuvre d'une transformation en solvant SC est simple en réacteur batch mais l'évolution des propriétés

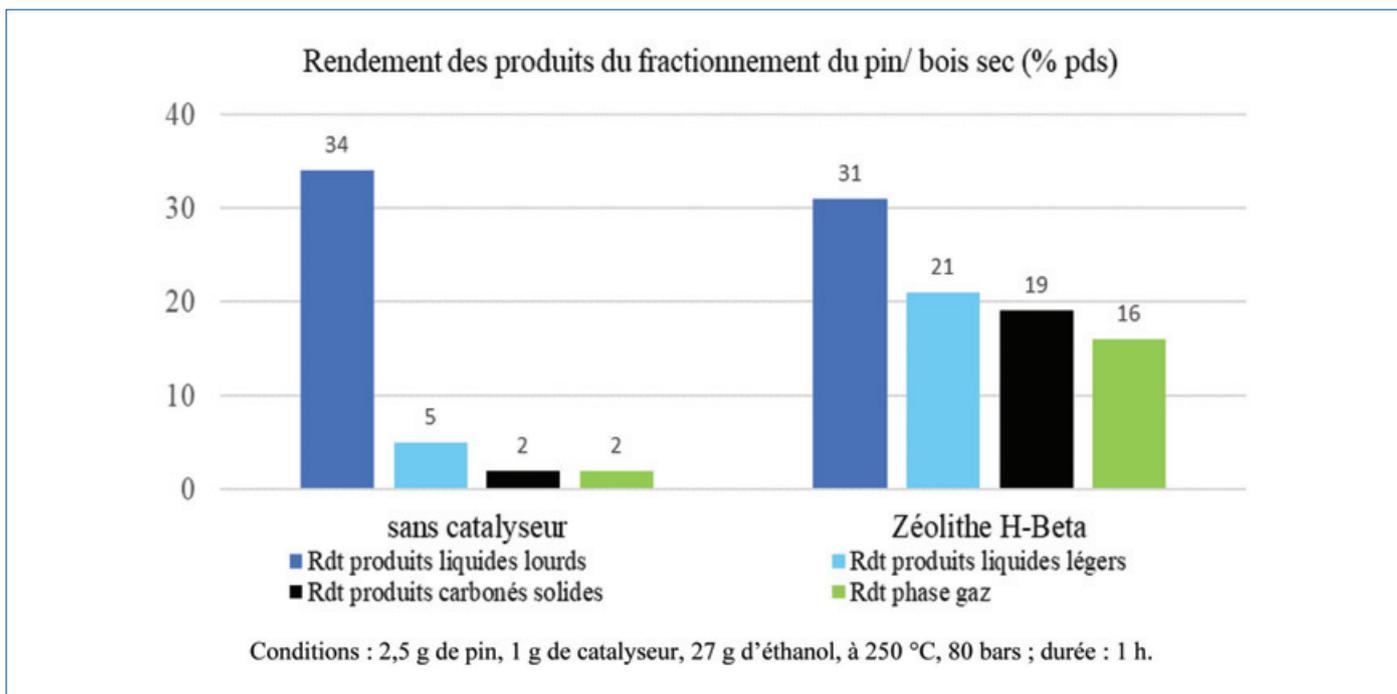


Figure 4 - Rendements en produits gazeux, liquides (petites molécules et biohuiles) et produits carbonés solides issus de la solvolyse du pin dans l'éthanol SC à 250 °C. Effet de l'ajout du catalyseur hétérogène acide, la zéolithe H-Beta (Si/Al = 10,5).

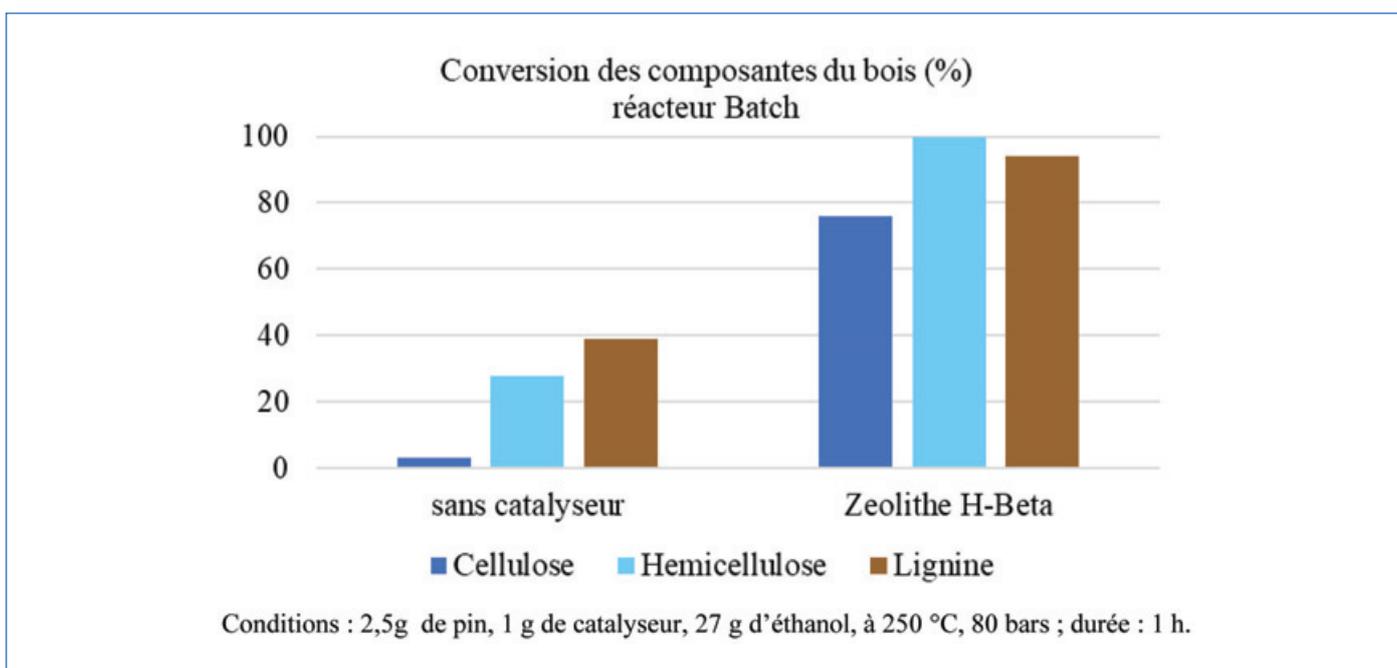


Figure 5 - Conversion de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine dans l'éthanol SC, à 250 °C, en réacteur batch : influence de l'ajout d'un catalyseur acide hétérogène, la zéolithe H-Beta (Si/Al = 10,5).

du milieu SC au cours du temps, du fait de l'accumulation des produits de réaction, ne permet pas le contrôle du fractionnement du pin, alors qu'il s'agit d'un prérequis pour aller vers la formation plus sélective de petites molécules.

Le recours à un ou deux réacteurs tubulaires semi-continu, où un flux ascendant d'un fluide liquide ou SC traverse un lit fixe de biomasse, placé en amont d'un lit fixe de catalyseur solide, voire l'emploi d'un seul lit fixe constitué d'un mélange catalyseur solide/sciure de bois, est une mise en œuvre alternative au réacteur batch qui suscite de plus en plus d'intérêt [5, 15, 18] (figure 6).

À notre avis, seule cette mise en œuvre permet de ne pas modifier les propriétés du fluide SC au cours du fractionnement. Les temps contact peuvent être ajustés facilement tout comme la composition du fluide, ce qui ouvre la possibilité de fractionnement séquentiel du bois.

Le choix du positionnement respectif des lits de biomasse et de catalyseur n'est pas sans effet sur les rendements en produits liquides issus du fractionnement (figure 7). Une proximité optimale entre nanoparticules de catalyseur et particules de bois, apportée par un lit unique de sciure de bois en mélange avec le catalyseur, conduit à des rendements

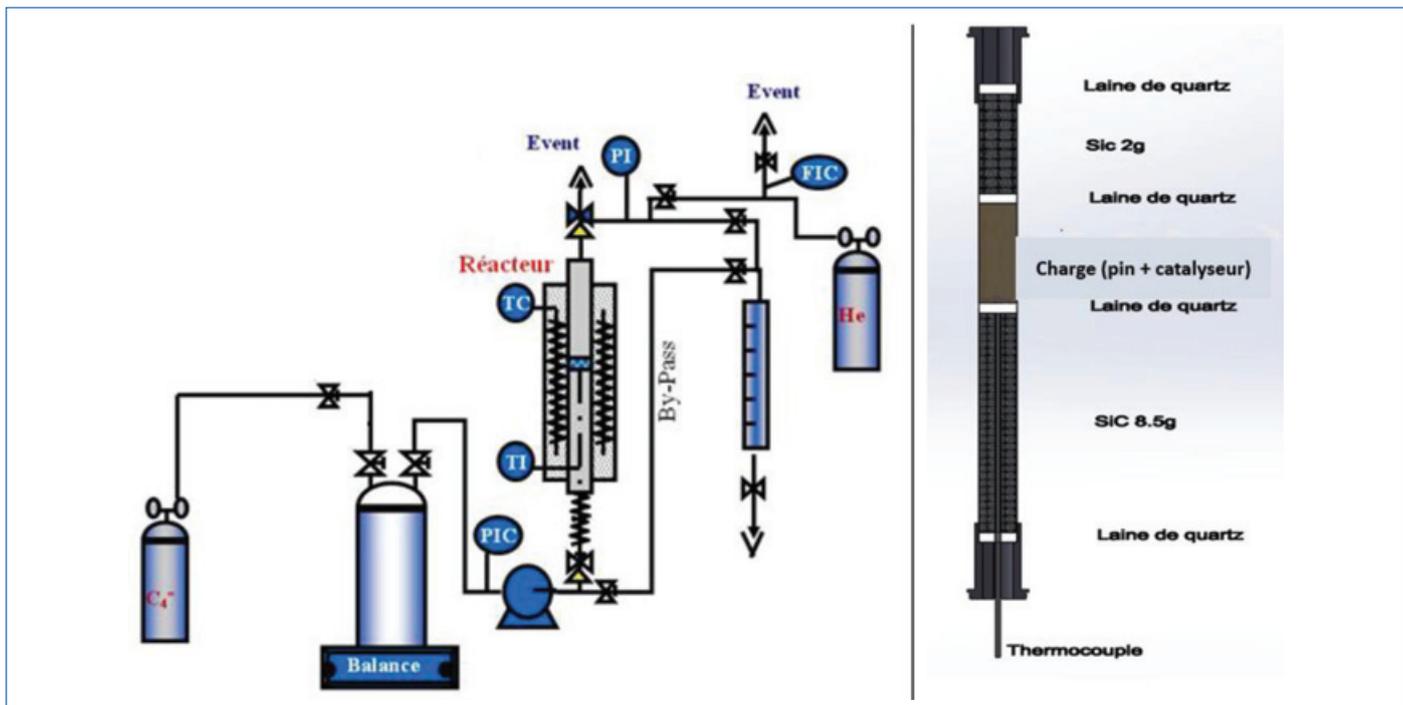


Figure 6 - Test semi-continu de fractionnement du bois en solvants organiques SC et détails du remplissage du réacteur tubulaire [5].

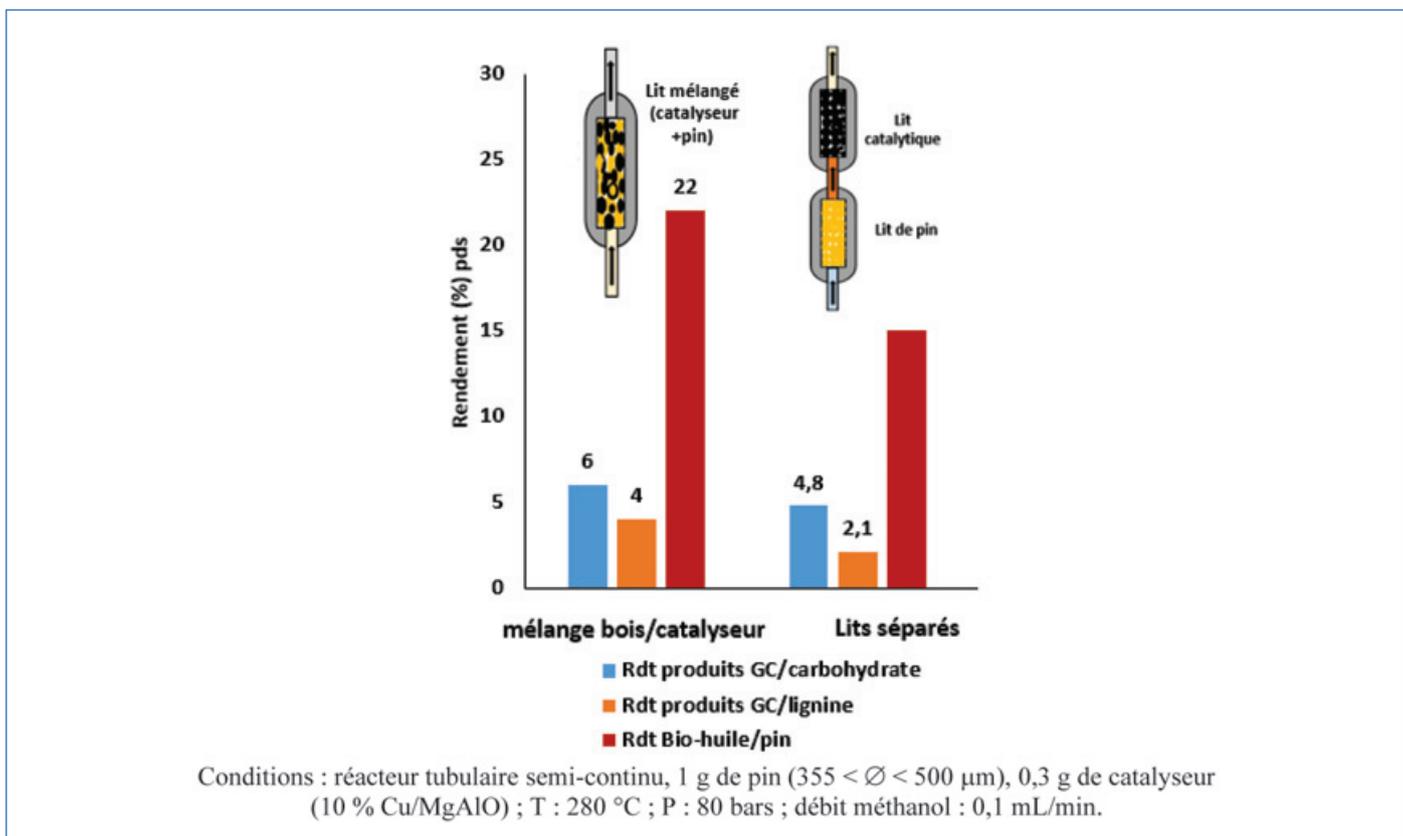


Figure 7 - Influence du remplissage du réacteur, lit unique (mélange bois/catalyseur) ou deux lits séparés (bois en amont du catalyseur) sur les rendements en produits liquides issus du fractionnement [19] : biohuile (liquide obtenu suite à l'évaporation du solvant), produits liquides légers dérivés des carbohydres (analysables par chromatographie gazeuse, GC), produits liquides légers dérivés de la lignine (analysables par GC).

supérieurs en biohuiles et monomères dérivés des carbohydres ou de la lignine.

Comme mentionné précédemment, le réacteur tubulaire semi-continu présente l'avantage déterminant de pouvoir contrôler indépendamment la température et la pression, donc la densité, du milieu réactionnel. Simplement, il est

possible de comparer l'efficacité de divers fluides SC en conditions isothermes et isobares (ex. cf figure 3), ce qui est difficilement réalisable en réacteur batch.

Enfin, un autre avantage qu'ouvre cette mise en œuvre en réacteur tubulaire semi-continu est de pouvoir étudier (en principe) les mécanismes de fractionnement via le

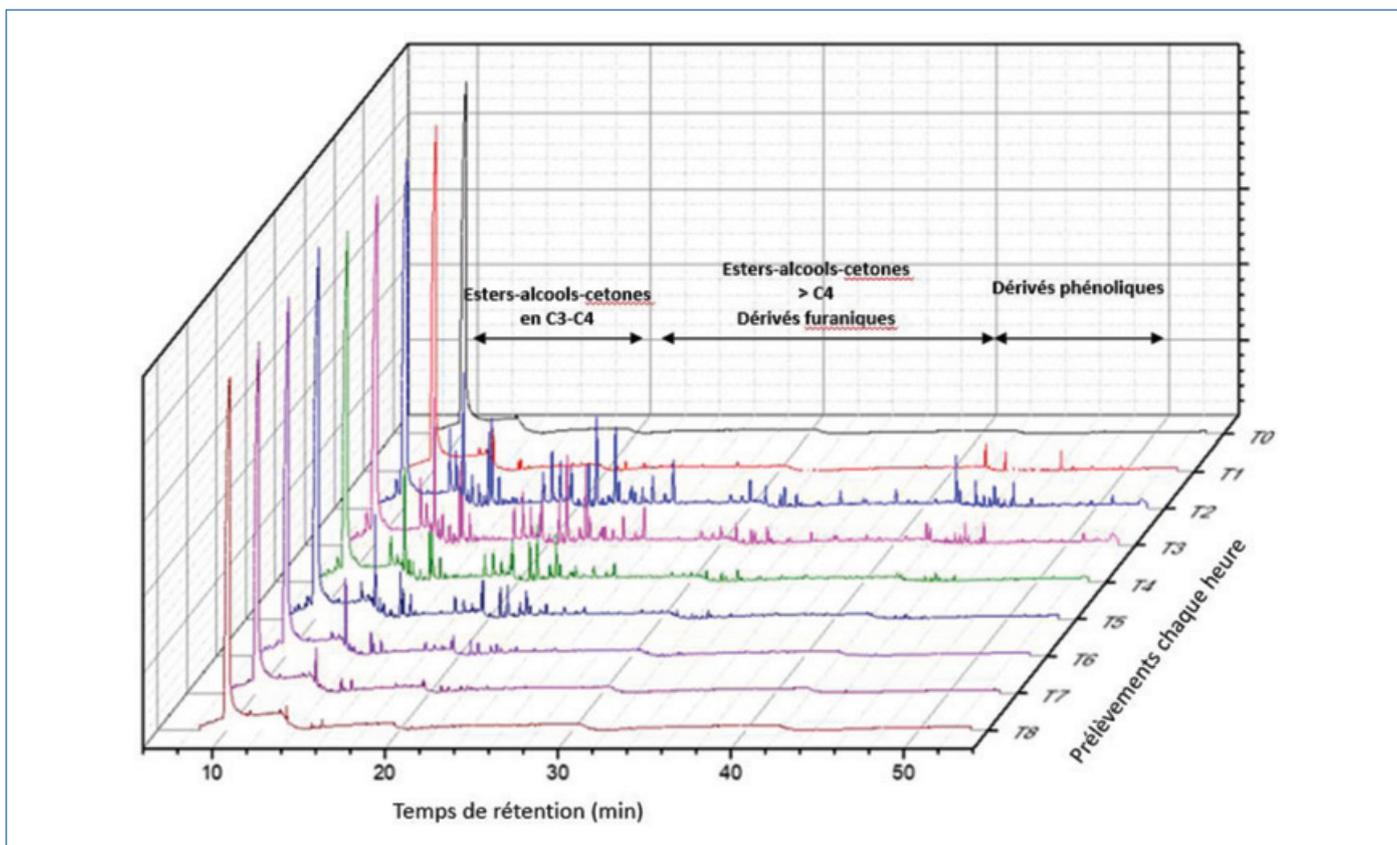


Figure 8 - Évolution de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse (GC-MS) des produits liquides issus du fractionnement de sciure de pin en réacteur tubulaire semi-continu en solvant méthanol SC et en présence d'un catalyseur solide Cu/MgAlO (10 % (poids) de Cu dispersé sur hydrotalcite à base de Mg et Al, calciné à 500 °C).

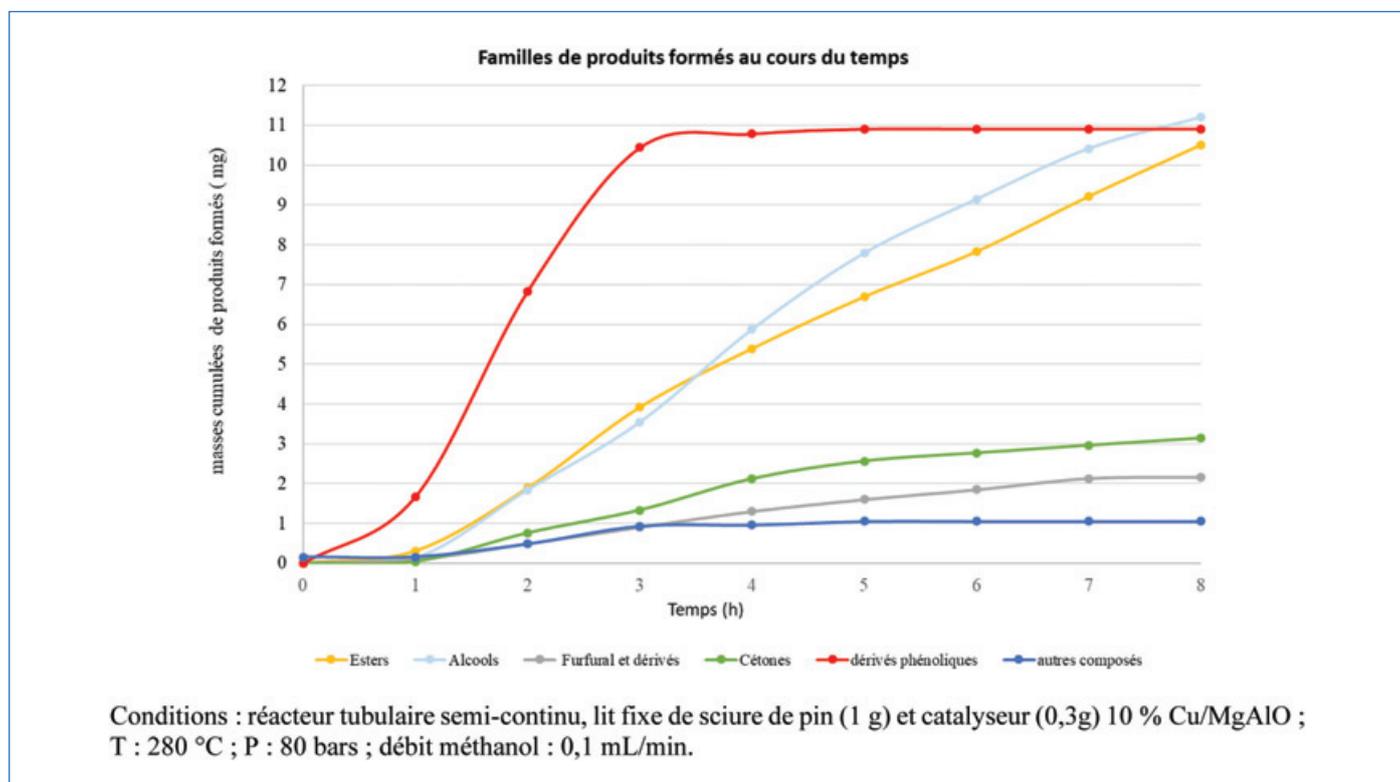


Figure 9 - Évolution des rendements cumulés en familles de petites molécules au cours du fractionnement du pin en réacteur tubulaire semi-continu, solvant méthanol SC, en présence de catalyseur Cu/MgAlO (10 % (poids) de Cu dispersé sur hydrotalcite à base de Mg et Al, calciné à 500 °C) [19].

prélèvement des produits liquides issus du fractionnement en cours de transformation ; ce qui permet le tracé des rendements cumulés des produits liquides issus du fractionnement au cours du temps (figures 8 et 9).

### Un vaste champ à explorer

De toute évidence, le recours aux solvants organiques super-critiques pour arriver à contrôler la déconstruction du bois en petites molécules est une voie à très fort potentiel qui reste

sous-explorée. On entrevoit l'étendue des milieux possibles en considérant les solvants organiques usuels, mais aussi les gaz liquéfiés tels que le CO<sub>2</sub>, les alcanes ou alcènes légers et les foranes. Les gaz liquéfiés ont comme avantages déterminants par rapport aux solvants organiques usuels des coordonnées critiques basses, voire très basses, et des polarités variables. Ce sont là autant d'atouts pour relever le défi du fractionnement sélectif des composantes du bois en limitant la dégradation thermique et non contrôlée des oligomères solubilisés. De surcroît, pour certains, ils entrent dans la catégorie des solvants réactifs comme les alcènes légers. Et ces derniers présentent encore un atout supplémentaire par rapport aux alcools : celui de ne pas coproduire d'eau lors de la stabilisation des dérivés monomères par formation d'esters ou d'éthers. L'absence de formation d'eau est un gage de contrôle des phénomènes lors du fractionnement des composantes du bois et doit contribuer à la préservation des propriétés des catalyseurs hétérogènes qui, pour la plupart, sont peu stables en présence d'eau. Enfin, un dernier argument en leur faveur, et non des moindres, est leur facilité de recyclage par simple détente et recompression. On ne peut alors que s'étonner du manque de moyens alloués à l'exploration de cette voie et en même temps s'enthousiasmer devant ce vaste domaine à explorer.

- [1] A. Fukuoka, P.L. Dhepe, Catalytic conversion of cellulose into sugar alcohols, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, p. 5161-63.
- [2] C. Li, M. Zheng, A. Wang, T. Zhang, One-pot catalytic hydrocracking of raw woody biomass into chemicals over supported carbide catalysts: simultaneous conversion of cellulose, hemicellulose and lignin, *Energy Environ. Sci.*, **2012**, *5*, p. 6383-90.
- [3] T. Renders, G.V. den Bossche, T. Vangeel, K. Van Aelst, B. Sels, Reductive catalytic fractionation: state of the art of the lignin first biorefinery, *Curr. Opin. Biotechnol.*, **2019**, *56*, p. 193-201.
- [4] A. Krasikova, Supercritical fluid technologies in the chemistry of wood and its components, *Russian Journal of Physical Chemistry B*, **2015**, *9(7)*, p. 1065-73.
- [5] N. Essayem, G. Sapaly, M. Eternot, F. Rataboul, Method for preparing levulinic acid esters, WO 2014001486, **2014**.
- [6] A.D. Little, Process for the solvent extraction of wood, US 1762785, **1930**.
- [7] E.J. Beckman *et al.*, Green chemical processing using CO<sub>2</sub>, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2003**, *42*, p. 1598-1602.
- [8] A. Alper, K. Tekin, S. Karagöz, Hydrothermal and supercritical ethanol processing of woody biomass with a high-silica zeolite catalyst, *Biomass Conversion and Biorefinery*, **2019**, *9*, p. 669-680.
- [9] K. Tekin, N. Hao, S. Karagoz, A.J. Ragauskas, Ethanol: a promising green solvent for the deconstruction of lignocellulose, *ChemSusChem*, **2018**, *11*, p. 3559-75.

- [10] P. Koll, B. Bronstrup, J. Metzger, Thermal-degradation of birch wood with supercritical gases (organic-solvents) in a high-pressure, high-temperature flow apparatus-liquefaction of wood and further evidence for an alternative cellulose pulp technology, *Holzforchung*, **1979**, *33*, p. 112-116.
- [11] Q. Li, D. Liu, X. Hou, P. Wu, L. Song, Z. Yan, Hydro-liquefaction of microcrystalline cellulose, xylan and industrial lignin in different supercritical solvents, *Bioresource. Technol.*, **2016**, *219*, p. 281-288.
- [12] N.Q. Bui, P. Fongarland, F. Rataboul, C. Dartiquelongue, N. Charon, C. Vallée, N. Essayem, Controlled pine wood fractionation with SC ethanol: a prerequisite towards raw lignocellulosic biomass conversion into chemicals and biofuels, *Comptes Rendus de Chimie*, **2018**, *21(6)*, p. 555-562.
- [13] Y. Swesi, C. Nguyen, T.T.H. Vu, F. Rataboul, M. Eternot, P. Fongarland, N. Essayem, Direct solid Lewis acid catalyzed wood conversion into lactic acid: kinetic evidences that delignification might not be a prerequisite, *ChemCatChem*, **2017**, *9(12)*, p. 2377-82.
- [14] N.Q. Bui, P. Fongarland, F. Rataboul, C. Dartiquelongue, N. Charon, C. Vallée, N. Essayem, FTIR as a simple tool to quantify unconverted lignin from chars in biomass liquefaction process: application to SC ethanol liquefaction of pinewood, *Fuel Processing Technology*, **2015**, *134*, p. 378-386.
- [15] M. Eternot, Transformation de la biomasse lignocellulosique en produits chimiques : couplage solvants organiques supercritiques/catalyseurs hétérogènes, Thèse, Université Claude Bernard Lyon 1, **2022**.
- [16] M. Montillet, Catalyse acide hétérogène en milieux supercritiques. Compréhension des phénomènes mis en jeu, Thèse, École Normale de Lyon, **2006**.
- [17] M. Eternot, N. Essayem, Catalytic wood fractionation into chemicals in supercritical ethanol and n-heptane: potential and limitations, *Catalyst*, **2022**, *12*, p. 1333.
- [18] E.M. Anderson, M.L. Stone, R. Katahira, M. Reed, G.T. Beckham, Y. Roman-Leshkov, Flowthrough reductive catalytic fractionation of biomass, *Joule*, **2017**, p. 613-622.
- [19] A.A. Komenan, M. Eternot, N. Essayem, Sequential fractionation of pine to bioproducts in supercritical methanol by using heterogeneous catalysts, FCCat 2022 (French Conference on Catalysis 2022), 30 mai-3 juin **2022**, Ronces-les-Bains.
- [20] S.C. Tucker, Solvent density inhomogeneities in supercritical fluids, *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, p. 391-418.
- [21] J.C. Giddings, M.N. Myer, L. McLaren, R.A. Keller, High pressure gas chromatography of nonvolatile species, *Science*, **1968**, *162*, p. 67-63.
- [22] M.A. Harmer, K.W. Hutchenson, Super acid catalysis in supercritical fluid reaction media for the formation of linear alkyl benzenes, *Chem. Comm.*, **2002**, *1*, p. 18-19.
- [23] J.M. Jennings, T.A. Bryson, J.M. Gibson, Catalytic reduction in subcritical water, *Green Chem.*, **2000**, *2(2)*, p. 87-88.

**Awalah A. KOMENAN**, doctorant, **Marion ETERNOT**, ingénieure d'étude CNRS, et **Nadine ESSAYEM\***, directrice de recherche CNRS, Institut de recherche sur la catalyse et l'environnement de Lyon (IRCELYON), Université Lyon 1.

\* [nadine.essayem@ircelyon.univ-lyon1.fr](mailto:nadine.essayem@ircelyon.univ-lyon1.fr)



[www.formula11-lille.com](http://www.formula11-lille.com)

## La pyrolyse rapide du bois et la conversion catalytique de ses vapeurs

**Résumé** Cet article résume les grandes lignes de la conversion rapide du bois par la pyrolyse et l'apport de la catalyse hétérogène dans ce domaine. En effet, ce procédé ancestral qui peut être appliqué à de multiples charges, y compris les déchets, nécessite d'être repensé afin de trouver de nouvelles applications durables pour la valorisation de la biomasse lignocellulosique. Du fait de la complexité des charges obtenues après pyrolyse, la mise en œuvre de techniques analytiques diverses et complémentaires est indispensable pour parvenir à les caractériser. La stabilisation de ces huiles peut être réalisée grâce à l'implémentation d'une étape catalytique *ex situ*. Selon le catalyseur utilisé, la conversion catalytique des vapeurs de pyrolyse peut conduire à des produits aromatiques désoxygénés en une étape.

**Mots-clés** Bois, lignocellulose, pyrolyse rapide, caractérisation de mélanges complexes, catalyse hétérogène.

**Abstract** Fast pyrolysis of wood and catalytic conversion of its vapors

This article summarizes the main features of wood conversion by fast pyrolysis and the contribution of heterogeneous catalysis in this field. Indeed, this ancestral process which can be applied to multiple feedstocks, including wastes, needs to be rethought in order to find new sustainable applications for the valorization of lignocellulosic biomass. Due to the complexity of the liquids obtained after pyrolysis, the implementation of various and complementary analytical techniques is essential to achieve their characterization. The bio-oils contain hundreds of oxygenated compounds which give them acidic and corrosive properties. The stabilization of these oils can be achieved through the implementation of an *ex-situ* catalytic step. By selecting the appropriate catalyst, the catalytic conversion of pyrolysis vapors can lead to deoxygenated aromatic products in one step.

**Keywords** Wood, lignocellulose, fast pyrolysis, characterization of complex mixtures, heterogeneous catalysis.

### La pyrolyse du bois

La pyrolyse du bois est un procédé mature qui consiste à chauffer le bois sous une atmosphère inerte de façon à le décomposer thermiquement en gaz, liquide et solide (biochar). La composition des différentes fractions varie bien entendu selon le type de bois, mais aussi selon la température et la durée de chauffe appliquées. Il faut notamment distinguer la pyrolyse lente, flash ou rapide, et la pyrogazéification qui favorisent respectivement la formation de solide (biochar), de liquide (bio-huile) ou de biogaz [1]. La pyrolyse lente, ou carbonisation, était autrefois utilisée pour faire le charbon et conduit à de fortes quantités de biochar. Elle se déroule à une température assez modérée d'environ 300-400 °C et sur plusieurs heures ou jours. La pyrogazéification est un procédé qui permet d'optimiser la production de gaz à haute température (750-950 °C). La pyrolyse rapide ou flash permet d'accéder à une plus grande quantité de liquide avec un temps de résidence de 1 s et des températures autour de 500-550 °C. La pyrolyse flash est optimale pour obtenir un bon rendement en liquide, qui peut atteindre 75 % en poids selon la biomasse utilisée. Cette huile est composée de multiples produits chimiques tels que des acides carboxyliques, hydroxycétones, hydroxyaldéhydes, dérivés de sucres et phénoliques et de l'eau, issus de la décomposition thermique des trois composantes principales du bois : la cellulose, l'hémicellulose et la lignine [2].

### Les mécanismes de décomposition lors de la pyrolyse du bois

#### Mécanismes primaires et secondaires

La décomposition de ces polymères peut se réaliser via deux types de mécanismes : primaires et secondaires. Dans le

premier cas, il y a trois voies principales : la dépolymérisation, la fragmentation et la formation de charbon, dont les proportions dépendent du type de liaisons chimiques présentes. La dépolymérisation consiste à briser les liaisons entre les monomères dans les biopolymères, conduisant à la formation de molécules volatiles, dont la plupart sont condensables à température ambiante et présentes dans la fraction liquide. La fragmentation, d'autre part, implique la rupture des liaisons au sein des unités monomères elles-mêmes, formant de petits hydrocarbures condensables et des gaz non condensables. La formation de charbon se produit en raison de réactions intra- et intermoléculaires qui augmentent la réticulation, formant un résidu thermiquement stable (char). Les mécanismes secondaires impliquent les substances produites au cours du mécanisme primaire qui peuvent subir des réactions telles que le craquage et la recombinaison, conduisant à la formation de composés de poids moléculaire inférieur et supérieur, respectivement [3].

#### Mécanismes de décomposition des composantes du bois

Chaque biopolymère réagira différemment, conduisant à des produits différents. Dans le but d'identifier le comportement de chaque composant de la biomasse, certains auteurs ont évalué la dégradation thermique d'échantillons individuels de cellulose, d'hémicellulose et de lignine. Ils rapportent que l'hémicellulose est le composant le moins stable thermiquement, commençant à se dégrader à 220 °C en atteignant une activité maximale à 260 °C. La dégradation de la cellulose commence à 315 °C avec une intensité plus élevée à 355 °C. Contrairement à la cellulose et à l'hémicellulose qui sont des polysaccharides (sucres), la structure de la lignine est basée sur des monomères aromatiques et de ce fait, sa dégradation thermique est différente de celle des deux premiers biopolymères. La lignine commence à se décomposer à basse

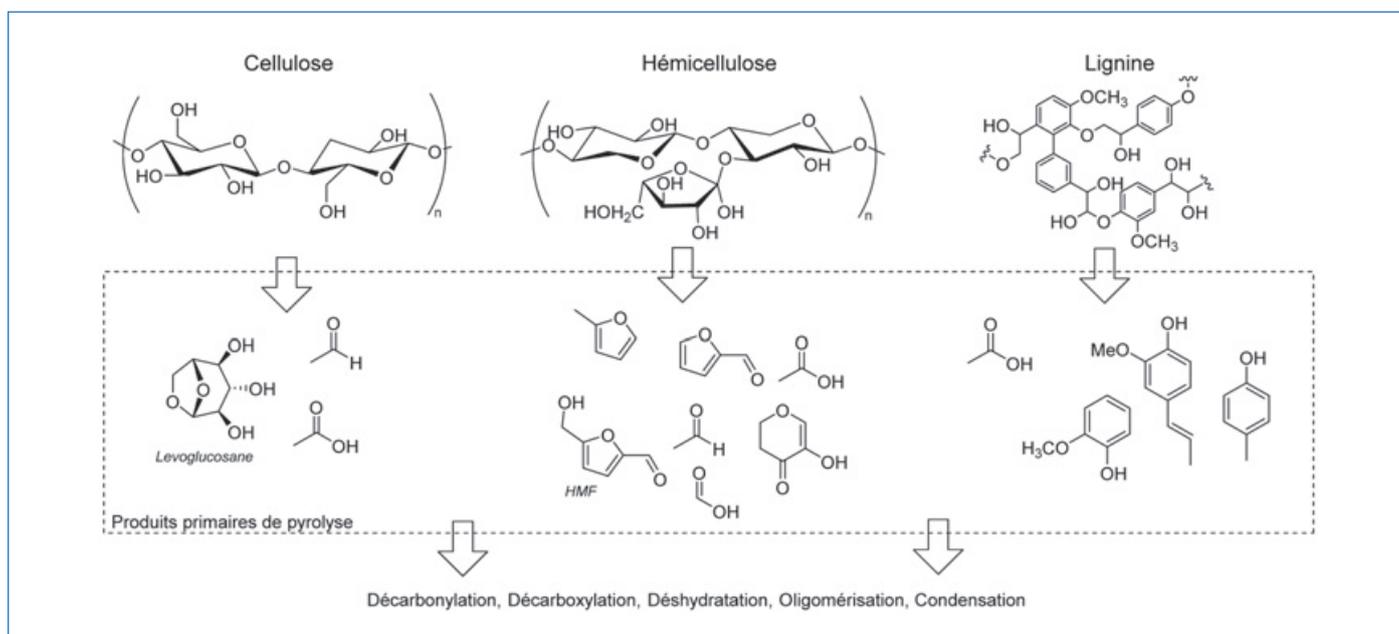


Figure 1 - Principaux produits primaires de la dégradation des trois composants de la biomasse lignocellulosique lors de la pyrolyse (d'après [7]).

température à un rythme lent et présente une perte de masse progressive jusqu'à 900 °C. La lignine est donc plus stable thermiquement et contribue principalement à la formation de charbon en raison de sa structure aromatique complexe et des liaisons transversales entre les unités. La présence de métaux ou autres contaminants dans la biomasse initiale peut être source d'empoisonnement et d'effet catalytique, et peut largement influencer sur la dégradation de chaque composante et varier les compositions [4].

### Les produits de la pyrolyse de chaque composante

En ce qui concerne la distribution des produits, le levoglucosane (1,6-anhydro- $\beta$ -D-glucopyranose) est le principal produit de la pyrolyse de la cellulose [5] (figure 1). D'autres réactions secondaires telles que la déshydratation, l'isomérisation, la fragmentation, la décarbonylation et la décarboxylation sont responsables de la conversion du levoglucosane en composés oxygénés plus petits, par exemple l'hydroxyméthylfurfural (HMF), le furfural, le méthylglyoxal, l'hydroxyacétaldéhyde et l'acide acétique. Enfin, le levoglucosane peut également contribuer à la formation de charbon et de coke par des réactions de repolymérisation [6].

L'hémicellulose a une structure plus complexe ; ainsi, trois groupes de produits peuvent être obtenus à partir de sa décomposition [8]. Le premier groupe rassemble des composés de faible masse moléculaire, contenant principalement jusqu'à trois carbones, comme le CO, le CO<sub>2</sub>, l'acide formique, l'acétaldéhyde et l'acide acétique. Le deuxième groupe rassemble les dérivés du cycle furane/pyrane tels que le 2-méthyl furane, le 2-furaldéhyde, et les composés dérivés du xylose. Le dernier groupe est constitué d'anhydrosucres. Enfin, la dégradation de la structure de l'hémicellulose génère des produits qui subissent éventuellement des réactions de déshydratation/repolymérisation, contribuant également à la formation de coke, de la même manière que les produits dérivés de la cellulose.

La dégradation de la lignine pourrait se produire par deux voies compétitives [9]. La première est le clivage thermique des liaisons inter-unités et alkyles, formant principalement des composés phénoliques monomères, y compris des phénols,

des alkylphénols et des méthoxyphénols tels que le guaiacol. La seconde voie est la formation de charbon. Au début de la dégradation de la lignine (environ 200 °C), on observe la déshydratation suivie de la rupture de la liaison  $\beta$ -O-4, conduisant à la formation de guaiacol, diméthoxyphénol, diméthoxyacétophénone (DMAP) et triméthoxyacétophénone (TMAP) [10]. Lorsque la température atteint 300 °C, les chaînes latérales aliphatiques commencent également à se détacher du cycle aromatique. En général, il y a trois types de clivage de liaison, deux ruptures de liaisons C-O et une rupture C-C. Le clivage des liaisons impliquant l'oxygène et le carbone commence à des températures comprises entre 320 et 370 °C. Grâce à leur plus grande stabilité, les liaisons C-C présentes dans la lignine ne commencent à se rompre qu'à des températures comprises entre 370 et 400 °C. La rupture de la chaîne latérale C-C se produit principalement entre le cycle aromatique et un atome de carbone  $\alpha$ . Enfin, la lignine est connue pour produire des résidus solides dans une proportion plus élevée que la cellulose et l'hémicellulose [11].

La réactivité de la lignine dépend de sa composition en termes d'unités p-hydroxyphényle (H), guaiacyle (G) et syringyle (S) (figure 2). La présence de groupes méthoxyles (guaiacyle et syringyle) défavorise les réactions de condensation. Ainsi, la biomasse contenant des concentrations plus élevées d'unités S est moins susceptible de former du charbon. De plus, de petits radicaux moléculaires peuvent être formés à partir des groupes méthoxyles, ces espèces radicalaires interagissent avec des fragments oligomériques issus de la dégradation de la lignine, les stabilisant et empêchant leur polymérisation pour former du charbon [12]. De plus, des composés légers (par exemple, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> et CO) sont formés par la décomposition de ces groupes méthoxyles, ainsi que d'autres groupes fonctionnels contenant de l'oxygène, tels que les groupes éthers et carbonyles [13]. Un autre paramètre important lié à la réactivité de la lignine est la présence de groupes hydroxyles. Tout d'abord, à basse température, ils sont responsables de la formation d'eau par des réactions de déshydratation. Ensuite, ces groupes hydroxyles lorsqu'ils sont présents au niveau des C $\alpha$  ou C $\gamma$  peuvent agir comme donneur d'hydrogène lors de la pyrolyse [14].

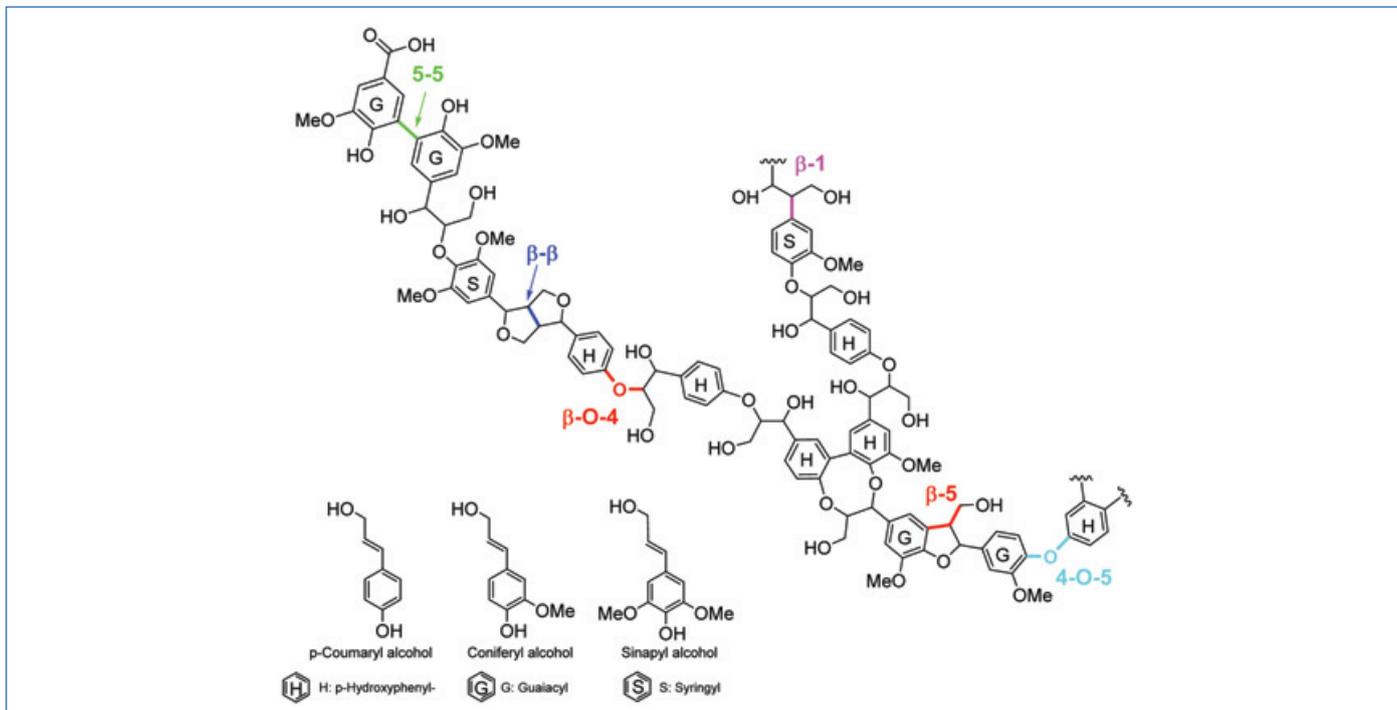


Figure 2 - Représentation d'une lignine avec les liaisons inter-unités  $\beta$ -O-4,  $\beta$ - $\beta$ , 5-5, 4-O-5,  $\beta$ -1,  $\beta$ -5.

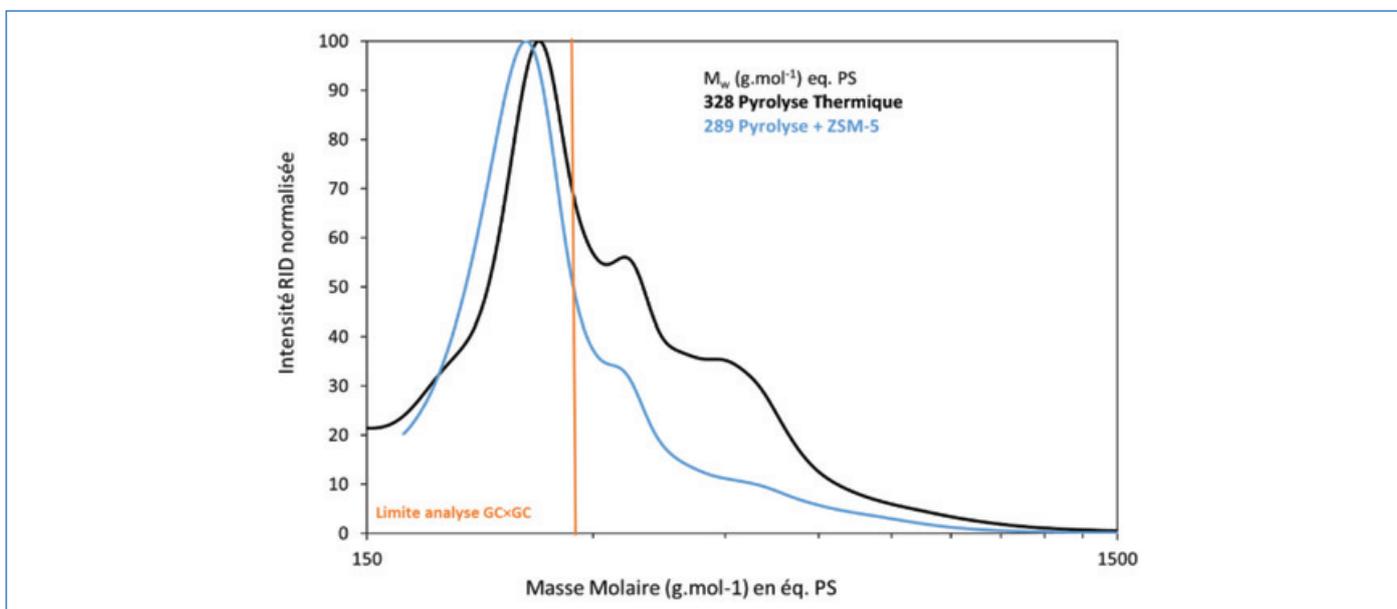


Figure 3 - Chromatographie à perméation de gel (CPG) donnant la distribution des masses molaires dans les huiles de pyrolyse obtenues thermiquement et avec un catalyseur zéolithe HZMS-5 *ex situ*. L'analyse GCxGC ne permet d'analyser que les masses les plus faibles (limite approximative indiquée sur la figure).

### Caractérisation des huiles de pyrolyse du bois

La caractérisation des mélanges complexes que sont les huiles de pyrolyse est une tâche périlleuse. En effet, ces huiles contiennent des molécules polaires extrêmement variées, de l'eau, ainsi que des macromolécules issues des biopolymères comme la lignine ou la cellulose. Il n'existe pas de technique analytique simple et unique permettant de suivre l'évolution de ces huiles. Il est donc indispensable de mettre en œuvre, en parallèle, un ensemble de techniques analytiques complémentaires, pour avoir une idée assez précise de sa composition à l'échelle macroscopique et moléculaire [15].

### Techniques d'analyse globales (macroscopiques)

Technique de choix pour la caractérisation des polymères, la chromatographie d'exclusion stérique (CES) ou à perméation

de gel (CPG) permet d'évaluer la distribution des tailles des macromolécules présentes dans la bio-huile. Cette technique requiert la solubilité de l'huile dans le solvant vecteur utilisé. Pour les bio-huiles de pyrolyse, le tétrahydrofurane (THF) est souvent utilisé et permet en général une bonne solubilisation de l'ensemble des monomères et oligomères. La distribution des masses est donnée en équivalent par rapport à des standards, en général polystyrène (PS) ou polyéthylène (PE), utilisés comme références. On peut observer la diminution de masse se produisant par exemple lors de l'emploi d'un catalyseur HZSM-5 (figure 3).

Le détecteur à indice de réfraction (RI) habituellement utilisé en GPC peut être secondé par des détecteurs de type UV, par exemple à barrette de diode (DAD) pour avoir des informations spectroscopiques des fragments analysés, ou encore un

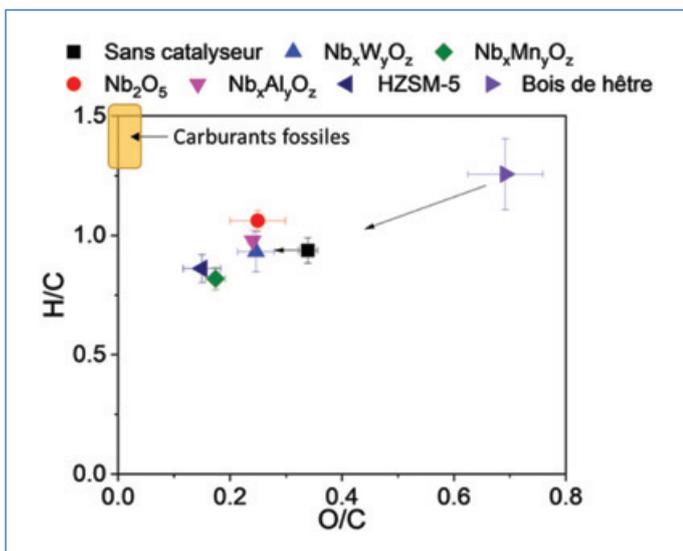


Figure 4 - Représentation de Van Krevelen (O/C versus H/C) pour le bois de hêtre et les huiles de pyrolyse obtenues avec et sans catalyseurs oxyde et zéolithes *ex situ* [17].

détecteur à diffusion de lumière multi-angle (MALS) [16] pour obtenir la masse absolue des huiles.

Les analyses élémentaires C, H, O, N et S peuvent être également réalisées sur la totalité des huiles pour identifier et suivre l'évolution de la teneur de ces éléments. C'est l'une des rares techniques qui puisse également être réalisée sur la biomasse de départ, permettant ainsi une comparaison avant et après pyrolyse. Il est d'usage de tracer les diagrammes de Van Krevelen qui représentent les rapports O/C (ou N/C) en fonction de H/C pour vérifier le positionnement des biomasses et produits issus de leur transformation, car historiquement cela permettait de voir où étaient positionnées ces charges, par rapport aux carburants traditionnels (figure 4).

La RMN du carbone  $^{13}\text{C}$ , réalisée de façon quantitative, est également une technique globale, qui peut être utile pour identifier les différentes fonctions chimiques présentes dans l'ensemble des molécules composant les bio-huiles. Les spectres sont complexes mais permettent de donner une excellente distribution des fonctions telles que les carbonyles,

cycles aromatiques, les sucres, alcools et éthers, les méthoxyles aromatiques et les chaînes aliphatiques (figure 5). On peut également utiliser la RMN du phosphore ( $^{31}\text{P}$ ) après phosphorylation des groupes OH qui permet de qualifier et quantifier les fonctions OH présentes dans les bio-huiles, notamment de différencier les OH aliphatiques ou aromatiques et les guaiacyles des phénoliques et syringyles. Cela requiert toutefois de sécher les fractions car l'agent phosphorylant, en général le 2-chloro-4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaphospholane (CTMDP) réagit avec l'eau.

### Techniques de caractérisation à l'échelle moléculaire

Certaines techniques sont plus ciblées pour caractériser directement les molécules qui composent les huiles de pyrolyse. La chromatographie en phase gazeuse (CPG) couplée avec un détecteur de masse est la technique classique présente dans de nombreux laboratoires pour identifier les composés des bio-huiles. C'est toutefois une technique qui a des limites évidentes ; en effet, seuls les composés vaporisables peuvent être élués et identifiés et les colonnes et détecteurs doivent être adaptés. En général, on identifie seulement les dimères, monomères et petites molécules. Les oligomères ayant une masse molaire supérieure à 350 g/mol environ ne sont pas vaporisés et restent dans l'injecteur. On observe des chromatogrammes très denses, comportant des centaines de pics dont beaucoup se superposent, ce qui empêche, dans la plupart des cas, une identification efficace. On peut toutefois avoir une bonne idée de la composition sur la plupart des composés avec un détecteur de masse (MS).

Avec les mêmes limitations, la chromatographie gazeuse bidimensionnelle (GCxGC) est une technique beaucoup plus puissante pour séparer les composantes de mélanges complexes que sont les bio-huiles. En effet, la GCxGC comporte deux colonnes ; les composés sont élués dans la première colonne puis réinjectés dans la deuxième pour une deuxième séparation. À l'issue, des chromatogrammes 2D et 3D sont obtenus et présentent des pics mieux isolés (figure 6). On peut alors identifier les pics grâce à un détecteur MS et les quantifier grâce à un détecteur FID. Il est possible de jouer sur la nature des colonnes (polaire/apolaire, longueur) afin de

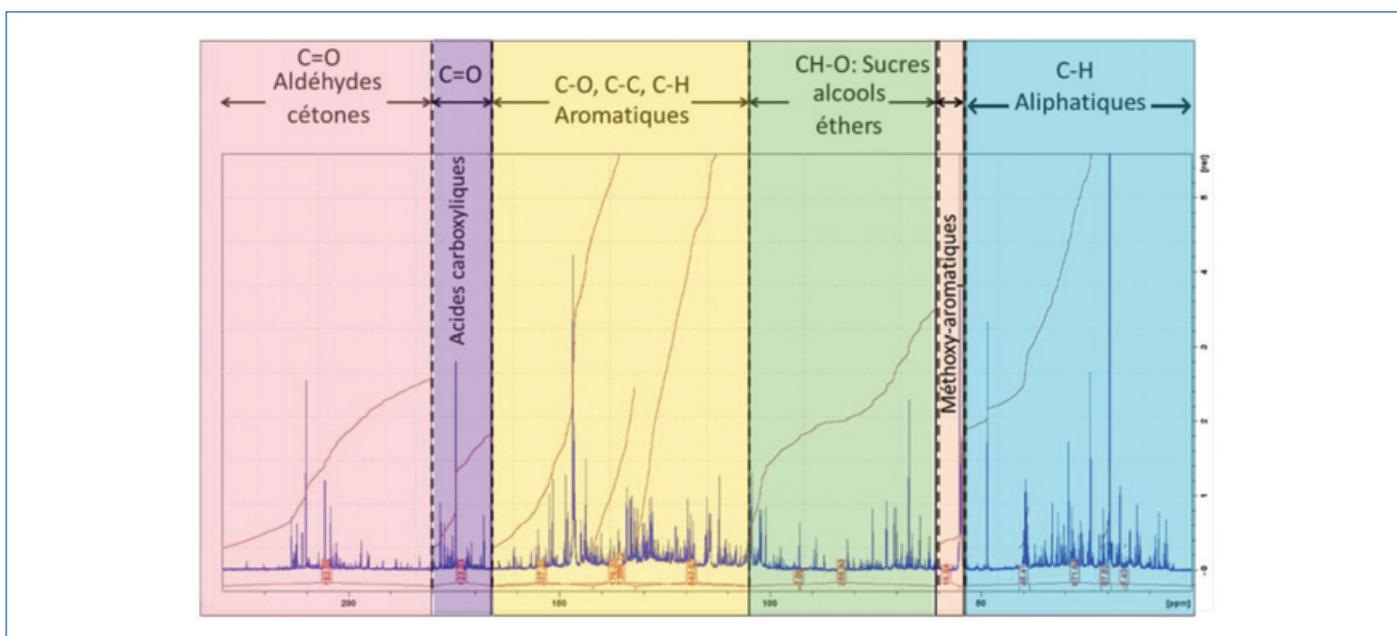


Figure 5 - Spectres de RMN  $^{13}\text{C}$  montrant les différentes fonctions chimiques carbonées observables dans une bio-huile de pyrolyse [18].

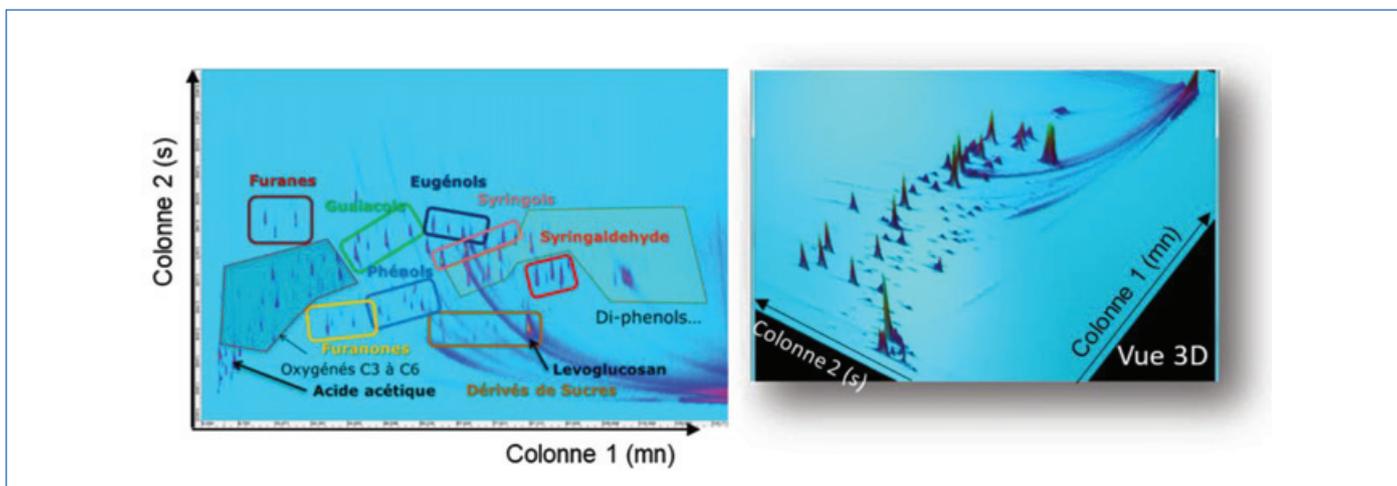


Figure 6 - Chromatogrammes GCxGC (projection 2D et vue 3D) d'une huile de pyrolyse de bois de hêtre avec les familles de produits identifiés.

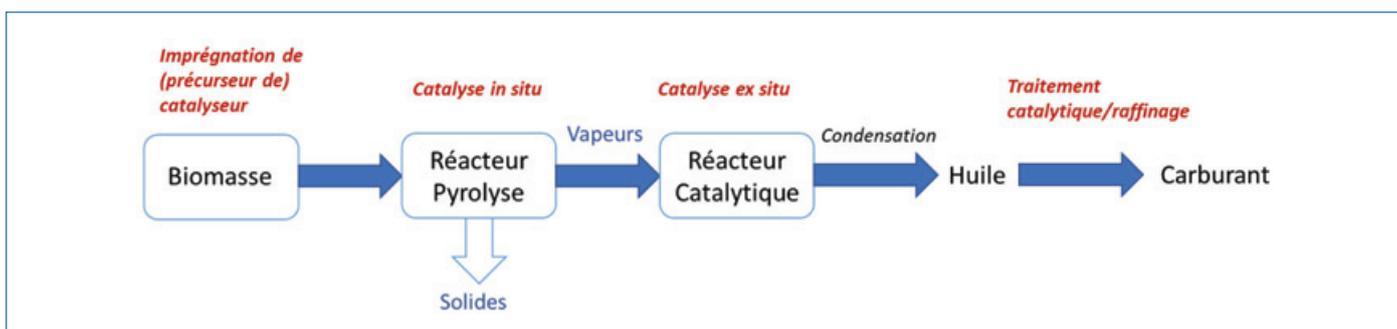


Figure 7 - Différentes possibilités d'introduire un processus catalytique dans un procédé de pyrolyse.

séparer tous les composés ; notamment, le système consistant à placer une colonne polaire avant la colonne apolaire plus courte est très utilisé pour les bio-huiles [19]. Cette technique est indispensable pour suivre l'évolution des molécules d'intérêt lors de la pyrolyse. Elle permet de détecter en général 40 à 70 %<sub>pdS</sub> de la bio-huile après pyrolyse rapide.

Enfin, la chromatographie en phase liquide (HPLC) est une technique de choix pour les fractions composées de molécules polaires comme les sucres, acides carboxyliques, notamment les phases aqueuses, et les composés instables thermiquement [20]. Ainsi la HPLC-MS et plus récemment la LCXLC-MS [21-22], chromatographie liquide bidimensionnelle, ont été utilisées avec succès pour identifier les compositions de différents types de fractions.

### Complémentarité des techniques

L'objectif est donc de connaître les compositions exactes, de quantifier les produits et notamment les oligomères, pour suivre les processus réactionnels et mieux appréhender la transformation des biomasses lignocellulosiques lors de la pyrolyse pour la valorisation des huiles obtenues.

On voit clairement que différentes méthodes analytiques complémentaires sont nécessaires pour parvenir à caractériser ces matrices complexes que sont les huiles de pyrolyse. Les techniques les plus utilisées ont été listées non exhaustivement dans la partie précédente mais ce domaine est en fort développement et l'on voit de nouveaux couplages de techniques et de détecteurs émerger. Le verrou principal qu'il reste à franchir est la caractérisation plus fine des oligomères. Pour aller plus loin dans la détermination de la composition des bio-huiles de pyrolyse, il est possible d'utiliser la spectrométrie de masse à temps de vol (TOF), à ionisation monophotonique (SPI-MS),

à trappe orbitale (Orbitrap), ou encore la spectrométrie de masse à transformée de Fourier (FT-ICR-MS), qui permettent d'identifier des milliers de composés, dont les oligomères, dans des fractions complexes sous réserve de leur bonne ionisation [23-24]. De plus, des techniques analytiques séparatives moins habituelles telles que la SFC (chromatographie en fluide supercritique) et la CPC (chromatographie de partage) sont désormais étudiées dans ce domaine, souvent combinées à des détecteurs de masse performants.

### L'apport de la catalyse pour la pyrolyse du bois

L'huile obtenue par pyrolyse rapide est instable en raison de la présence de ces nombreux composés oxygénés très réactifs, acides et corrosifs, et pour cette raison, elle ne peut être stockée ni utilisée directement comme source de carburant. Afin de la stabiliser, il faut procéder à un traitement catalytique d'hydrogénation douce, puis d'hydrotraitement ou de craquage dans des conditions plus sévères. Une alternative intéressante pour optimiser ce procédé, sans le modifier grandement, est d'insérer une étape catalytique après la pyrolyse pour convertir directement les molécules oxygénées les plus réactives dans la fraction gazeuse, et de ce fait, stabiliser la bio-huile [25].

### Les différentes approches

Il y a plusieurs façons de procéder [26] (figure 7). Le catalyseur peut être placé en contact direct avec la biomasse (mélangé à celle-ci de façon mécanique) ou directement imprégné sur la biomasse initiale [27], en général en utilisant des sels métalliques précurseurs de catalyseurs, c'est ce que l'on nomme catalyse « *in situ* ». Le catalyseur peut être également placé après la zone de pyrolyse pour convertir les vapeurs avant

qu'elle ne se condense en huile, ce qui constitue la catalyse « *ex situ* ».

Un des gros avantages du procédé de pyrolyse est qu'il peut être utilisé avec toutes sortes de ressources et notamment des bois recyclés, c'est-à-dire contaminés par exemple par des vernis, peintures ou des plastiques [28], ce qui permet d'envisager la valorisation de différents déchets en produits chimiques ou carburants. De multiples réacteurs, dont certains à l'échelle industrielle, ont été développés et sont disponibles pour parvenir à traiter de grosses quantités de matières [29].

Outre ses constituants principaux déjà mentionnés, le bois et les bois de récupération peuvent contenir de nombreux contaminants organiques et inorganiques provenant de ses traitements (vernis, peintures) ou association de matériaux (polymères, métaux).

La conversion catalytique des vapeurs de pyrolyse (catalyse *ex situ*) est une approche intéressante car elle permet que le catalyseur soit seulement en contact avec les vapeurs composées d'oligomères et de monomères de la lignocellulose ; en effet dans cette configuration, les solides (chars et cendres) qui contiennent généralement les impuretés inorganiques sont retenus et ne contaminent pas le catalyseur.

Le choix d'un catalyseur et des paramètres opérationnels doit permettre une stabilisation des produits liquides en contrôlant la distribution de la taille moléculaire, l'élimination partielle de l'oxygène des produits liquides, la minimisation de la formation de coke sur le catalyseur, l'optimisation du rendement énergétique, la production d'(iso-)alcane et d'aromatiques. Les principales réactions de la pyrolyse catalytique sont la désoxygénation, le craquage, l'aromatization, la cétonisation et la condensation aldolique [30]. Ces réactions peuvent se produire simultanément, mais avec une sélectivité différente selon la composition de la biomasse, le catalyseur et les conditions de réaction [7]. Les catalyseurs qui ont été testés jusque-là sont majoritairement des zéolites ou des oxydes ayant un caractère acide. Parmi les zéolites testées, la HZSM-5 (ou HMFI) s'est révélée la plus performante.

Il semble que la porosité de cette zéolite couplée à une acidité moyenne (ratio Si/Al autour de 40) soit la clef pour obtenir une plus grande désoxygénation. On observe effectivement l'apparition de produits de type benzène, toluène, xylène (BTX) lorsque ce type de catalyseur est utilisé. Une série de catalyseurs composés de métaux (Ni, Pt) ou d'oxydes métalliques (ZnO, CeO<sub>2</sub>) supportés sur H-MFI ont conduit à une plus forte désoxygénation des huiles de pyrolyse, démontrant que l'on pouvait améliorer la qualité de la bio-huile [31] (figure 8). L'utilisation de zéolithe HZSM-5 hiérarchisée, c'est-à-dire modifiée par désilication, de façon à créer de la mésoporosité en plus de la microporosité [32], a permis d'améliorer la sélectivité vers les mono-aromatiques et de diminuer la désactivation du catalyseur par dépôt de coke. Plus récemment, nous avons montré que des catalyseurs de types oxydes bimétalliques Nb<sub>x</sub>M<sub>y</sub>O<sub>z</sub> (avec M = Mn, Al, W) ayant des propriétés acides [16] pouvaient permettre de stabiliser les huiles de façon similaire à la zéolithe HZSM-5. L'inconvénient de ce type de catalyse basé sur les propriétés acides est que les catalyseurs se désactivent assez rapidement et doivent être régénérés par oxydation.

### Pyrolyse catalytique en présence d'hydrogène

Une approche intéressante, parfois appelée hydropyrolyse, est l'ajout d'hydrogène à pression atmosphérique lors de la

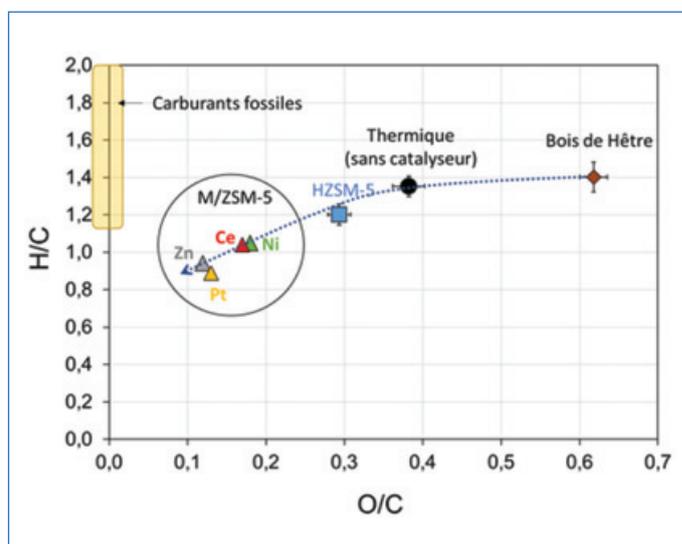


Figure 8 - Diagramme de Van Krevelen (O/C versus H/C) pour les bio-huiles obtenues avec et sans catalyseurs (HZSM-5 et métaux/oxydes de métaux supportés sur HZSM-5) [29].

pyrolyse, dans la partie catalyse. Cela permet d'améliorer l'hydrodésoxygénation (HDO) des vapeurs de pyrolyse avec certains catalyseurs métalliques [33] et de stabiliser les huiles de pyrolyse en agissant efficacement sur la conversion des petits composés oxygénés instables. Toutefois, excepté si l'on modifie profondément le procédé de pyrolyse pour pouvoir appliquer une forte pression d'hydrogène, à l'instar des procédés d'hydrodésoxygénation classiques, cette approche ne permet pas de désoxygéner totalement les vapeurs de pyrolyse. Cet apport d'H<sub>2</sub> peut être toutefois suffisant, si l'on ne souhaite pas produire des carburants, mais plutôt aller vers des molécules ou des familles de composés pouvant être valorisés dans l'industrie chimique (phénols, cyclohexanols, BTX, furanes...).

### Des voies prometteuses

Ainsi le bois et plus généralement la biomasse lignocellulose peuvent être convertis par pyrolyse avec ou sans l'assistance d'un catalyseur, en produits liquides, gazeux et solides. Les processus de conversion sont nombreux et complexes et aboutissent à des huiles avec des centaines de composés chimiques, qui ne sont pas stables car très oxygénées, acides et corrosives. Afin de pouvoir valoriser ces liquides, il est primordial de les traiter et d'éliminer ou de séparer les molécules instables. Il n'existe pas de méthode unique permettant de caractériser ces charges et de ce fait, l'utilisation de méthodes analytiques complémentaires est nécessaire pour suivre leur conversion. Notamment, la caractérisation des oligomères présents dans ces fractions reste un défi ! Une approche prometteuse est la conversion des vapeurs de pyrolyse, en plaçant un lit catalytique juste après la pyrolyse, de façon à transformer les vapeurs formées avant leur condensation. Cette configuration a beaucoup d'avantages, notamment elle est plus sobre sur le plan énergétique, mais elle requiert des systèmes catalytiques performants dans des conditions proches de la pyrolyse et qui ont une désactivation limitée ou une régénération facile. Les recherches se dirigent vers les zéolites ZSM-5 modifiées soit par des métaux, soit par désilication, et vers de nouvelles formulations d'oxydes mixtes ayant des propriétés acides. L'apport de H<sub>2</sub> pendant l'étape catalytique est une alternative encourageante qui

peut permettre d'atteindre plus facilement des familles de molécules facilement valorisables.

- [1] A.V. Bridgwater, Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading, *Biomass Bioenergy*, **2012**, 38, p. 68-94.
- [2] K. Sipilä, E. Kuoppala, L. Fagernäs, A. Oasmaa, Characterization of biomass-based flash pyrolysis oils, *Biomass Bioenergy*, **1998**, 14 (2), p. 103-113.
- [3] F.-X. Collard, J. Blin, A review on pyrolysis of biomass constituents: mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2014**, 38, p. 594-608.
- [4] A. Nzihou, B. Stanmore, N. Lyczko, D. Pham Minh, The catalytic effect of inherent and adsorbed metals on the fast/flash pyrolysis of biomass: a review, *Energy*, **2019**, 170, p. 326-337.
- [5] P.R. Patwardhan, J.A. Satrio, R.C. Brown, B.H. Shanks, Product distribution from fast pyrolysis of glucose-based carbohydrates, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2009**, 86(2), p. 323-330.
- [6] H. Kawamoto, M. Murayama, S. Saka, Pyrolysis behavior of levoglucosan as an intermediate in cellulose pyrolysis: polymerization into polysaccharide as a key reaction to carbonized product formation, *J. Wood Sci.*, **2003**, 49(5), p. 469-473.
- [7] K. Wang, K.H. Kim, R.C. Brown, Catalytic pyrolysis of individual components of lignocellulosic biomass, *Green Chem.*, **2014**, 16(2), p. 727-735.
- [8] P.R. Patwardhan, R.C. Brown, B.H. Shanks, Product distribution from the fast pyrolysis of hemicellulose, *Chem. Sus. Chem.*, **2011**, 4(5), p. 636-643.
- [9] M. Carrier *et al.*, Quantitative insights into the fast pyrolysis of extracted cellulose, hemicelluloses, and lignin, *Chem. Sus. Chem.*, **2017**, 10(16), p. 3212-24.
- [10] C. Liu, H. Wang, A.M., Karim, J. Sun, Y. Wang, Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43(22), p. 7594-7623.
- [11] M. Staš, M. Auersvald, L. Kejla, D. Vrtiška, J. Kroufek, D. Kubička, Quantitative analysis of pyrolysis bio-oils: a review, *Trends Analyt. Chem.*, **2020**, 126, 115857.
- [12] S. Wang, G. Dai, H. Yang, Z. Luo, Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: a state-of-the-art review, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **2017**, 62, p. 33-86.
- [13] J. Zhao *et al.*, Thermal degradation of softwood lignin and hardwood lignin by TG-FTIR and Py-GC/MS, *Polymer Degrad. Stab.*, **2014**, 108, p. 133-138.
- [14] H. Kawamoto, S. Saka, Role of side-chain hydroxyl groups in pyrolytic reaction of phenolic B-ether type of lignin dimer, *J. Wood Chem. Tech.*, **2007**, 27(2), p. 113-120.
- [15] N. Charon *et al.*, Multi-technique characterization of fast pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2015**, 116, p. 18-26.
- [16] M. Ruiz, J. Valette, F. Broust, F. Bonfils, Rapid quantification and characterization of the pyrolytic lignin fraction of bio-oils by size exclusion chromatography coupled with multi-angle laser light scattering detector (SEC-MALS), *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2019**, 142, 104662.
- [17] W. de Rezende Locatel, D. Laurenti, Y. Schuurman, N. Guilhaume, Ex-situ catalytic upgrading of pyrolysis vapors using mixed metal oxides, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2021**, 158, 105241.
- [18] W. de Rezende Locatel, Thèse, Université Lyon 1, **2022**.
- [19] B. Joffres *et al.*, Lignin hydroconversion on MoS<sub>2</sub>-based supported catalyst: comprehensive analysis of products and reaction scheme, *Appl. Catal. B: Env.*, **2016**, 184, p. 153-162.

- [20] A. Undri *et al.*, A simple procedure for chromatographic analysis of bio-oils from pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2015**, 114, p. 208-221.
- [21] A. Le Masle *et al.*, Development of on-line comprehensive two-dimensional liquid chromatography method for the separation of biomass compounds, *J. Chrom. A*, **2014**, 1340, p. 90-98.
- [22] C. Reymond, A. Le Masle, C. Colas, N. Charon, On-line two-dimensional liquid chromatography hyphenated to mass spectrometry and ion mobility-mass spectrometry for the separation of carbohydrates from lignocellulosic biomass, *J. Chrom. A*, **2021**, 1636, 461716.
- [23] L. Jia *et al.*, Fast pyrolysis of heartwood, sapwood, and bark: a complementary application of online photoionization mass spectrometry and conventional pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry, *Energy Fuels*, **2017**, 31, p. 4078-89.
- [24] J. Hertzog, V. Carré, Y. Le Brech, A. Dufour, F. Aubriet, Toward controlled ionization conditions for ESI-FT-ICR-MS analysis of bio-oils from lignocellulosic material, *Energy Fuels*, **2016**, 30(7), p. 5729-39.
- [25] M.B. Griffin *et al.*, Driving towards cost-competitive biofuels through catalytic fast pyrolysis by rethinking catalyst selection and reactor configuration, *Energy Environ. Sci.*, **2018**, 11(10), p. 2904-18.
- [26] G. Yildiz, F. Ronse, R. van Duren, W. Prins, Challenges in the design and operation of processes for catalytic fast pyrolysis of woody biomass, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2016**, 57, p. 1596-1610.
- [27] K. Bru, J. Blin, A. Julbe, G. Volle, Pyrolysis of metal impregnated biomass: an innovative catalytic way to produce gas fuel, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2007**, 78, p. 291-300.
- [28] W. de Rezende Locatel, D. Laurenti, Y. Schuurman, N. Guilhaume, Can paints and varnish impair the physicochemical properties of wood pyrolysis oils?, *Energy Fuels*, **2021**, 35, p. 17739-754.
- [29] A.V. Bridgwater, G.V.C. Peacocke, Fast pyrolysis processes for biomass, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **1999**, 4(1), p. 1-73.
- [30] Md.M. Rahman, R. Liu, J. Cai, Catalytic fast pyrolysis of biomass over zeolites for high quality bio-oil - A review, *Fuel Processing Technology*, **2018**, 180, p. 32-46.
- [31] A. Margeriat, Thèse, Université Lyon 1, **2017**.
- [32] L.Y. Jia *et al.*, Catalytic fast pyrolysis of biomass: superior selectivity of hierarchical zeolites to aromatics, *Green Chem.*, **2017**, 19, p. 5442-59.
- [33] A. Margeriat *et al.*, Catalytic conversion of beech wood pyrolytic vapors, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2018**, 130, p. 149-158.

**William DE REZENDE LOCATEL**, postdoctorant, **Nolven GUILHAUME**, chargée de recherche, **Yves SCHUURMAN** directeur de recherche, et **Dorothee LAURENTI\***, directrice de recherche CNRS, Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON, UMR 5256), Université Lyon 1-CNRS.

\* dorothee.laurenti@ircelyon.univ-lyon1.fr

**GECat 2023**  
**Dunkerque du 6 au 9 juin 2023**

**DivCat**

**Thème 1 : Préparation et caractérisation de catalyseurs**  
Sébastien ROYER (UCSS, Lille)

**Thème 2 : Catalyse hybride ou multifonctionnelle (enzymatique,...)**  
Claude JOLIVALT (LRS, Paris)

**Thème 3 : Energies alternatives (H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>,...)**  
Moritz SCHREIBER (TotalEnergies)

Société Chimique de France  
Le Réseau des Chimistes

www. <https://gecat2023.sciencesconf.org/>

## Des résines alkydes hydrides aux propriétés ignifugeantes pour la formulation de revêtements

**Résumé** Un oligomère contenant du phosphore et du silicone (DOPO-VMDMS) a été synthétisé et greffé sur des résines alkydes afin d'obtenir des résines alkydes hybrides aux propriétés ignifugeantes. Les résines silicone-alkydes ont démontré un meilleur temps de séchage, une meilleure brillance et une meilleure résistance chimique que les résines alkydes sans DOPO-VMDMS. Les propriétés thermiques et ignifugeantes ont été étudiées à l'aide d'un calorimètre différentielle à balayage, d'une analyse thermogravimétrique et d'un microcalorimètre à combustion. Les résines alkydes ont été appliquées sous forme de revêtement sur une surface en bois et le comportement au feu a été testé par analyse au cône calorimètre.

**Mot-clés** Retardateur de flamme, résines alkydes, phosphore, silicium, revêtement.

**Abstract** Hybrid alkyd resins with flame retardant properties for coating formulations

An oligomer containing phosphorus and silicon (DOPO-VMDMS) has been synthesized and grafted to the remaining hydroxyl groups of alkyd resins in order to obtain hybrid alkyd resins with flame retardant properties. Silicon-alkyd resins have demonstrated better drying time, gloss and chemical resistance than alkyd resins without DOPO-VMDMS. The thermal and flame retardancy properties have been investigated through differential scanning calorimeter, thermogravimetric analysis and pyrolysis-combustion flow calorimeter. The alkyd resins were applied as a coating on a wood surface and fire behavior was tested by cone calorimeter analysis.

**Keywords** Flame retardant, alkyd resin, phosphorous, silicon, coating.

Depuis l'Antiquité, le bois est un matériau utilisé pour diverses constructions, allant de l'édifice de bâtiments à l'élaboration de meubles. En France, le marché de la construction en bois représente 1,93 milliard d'euros hors taxes en 2020, soit une hausse de 2 % par rapport à 2018, malgré la crise sanitaire de la Covid-19 [1]. L'environnement et le développement durable font partie des préoccupations majeures de ces dernières années et jouent en faveur du développement du marché du bois. Cependant, le bois est un matériau poreux, sensible aux agressions extérieures telles que l'humidité, les ultraviolets, le développement de champignons et les attaques d'insectes à larves xylophages.

Le groupe Berkem s'inscrit dans cette problématique à travers ses activités industrielles portant sur la protection du matériau via la société Adkalis, spécialiste de la formulation de produits de traitement du bois, et la société Lixol, spécialiste des résines alkydes dédiées au marché des revêtements (voir encadré).

En effet, les revêtements tels que peintures et vernis protègent le bois tout en lui apportant de l'esthétisme. Ces revêtements sont tous constitués de liants tels que des résines acryliques, époxy, alkydes... Cependant, comme tous polymères, ces résines contiennent un taux élevé de carbone et d'hydrogène, éléments réducteurs, qui sont inflammables en présence d'une source de chaleur et d'un élément oxydant tel que l'oxygène présent dans l'air.

Des additifs retardateurs de flamme (RF) peuvent être incorporés dans les résines alkydes afin de réduire le risque lié à leur inflammabilité. Les retardateurs les plus utilisés sont des composés halogénés, plus particulièrement les substances bromées [2], dont la combustion dégage des fumées corrosives toxiques pour l'environnement et la santé humaine [3]. Par conséquent, leur utilisation est limitée par la réglementation européenne et des alternatives plus respectueuses doivent être développées. De plus, il a été démontré que la migration et le lessivage des additifs RF sont observés après exposition des résines à une température élevée ou à une

### Encadré

#### Le groupe Berkem

Créé en 1993 et détenteur de près de soixante ans de savoir-faire en chimie, le groupe Berkem, industriel français, est aujourd'hui organisé autour de quatre marchés : construction et matériaux ; santé, beauté et nutrition ; hygiène et protection ; industrie.

Afin de servir ces marchés, le groupe met sa connaissance de la nature au cœur des activités de ses quatre filiales et de son département pour :

- extraire le meilleur des végétaux par l'extraction et la fabrication d'actifs, avec Berkem Extraction ;
- conserver les qualités naturelles des produits par la lyophilisation, avec Eurolyo ;
- formuler des solutions, dans la mesure du possible biosourcées, de préservation des matériaux de construction et notamment du bois, et accompagner avec ses solutions les acteurs de l'hygiène publique et de la lutte antiparasitaire : la stratégie d'Adkalis ;
- remplacer à terme, dans la synthèse de résines, les ressources fossiles par des ressources durables : l'objectif de Lixol.

Mettre son expertise à la disposition des fabricants de biocides de synthèse pour leur fournir des solutions végétales innovantes, permettant de réduire les quantités de substances actives biocides tout en maintenant leur efficacité : telle est la volonté de Berkem Biosolutions, département du groupe.

• [www.berkem.com/fr](http://www.berkem.com/fr)

atmosphère humide. Cet inconvénient peut être évité en utilisant des additifs réactifs afin de créer des liaisons covalentes entre la matrice polymère et le retardateur de flamme [4].

Ainsi, l'entreprise Lixol, spécialiste des résines alkydes, cherche à concevoir de nouvelles résines pour la formulation de peintures aux propriétés ignifugeantes dédiées au revêtement du support bois.

Dans le cadre d'une collaboration entre la société Lixol et le CNRS avec les laboratoires de l'Institut Charles Gerhardt

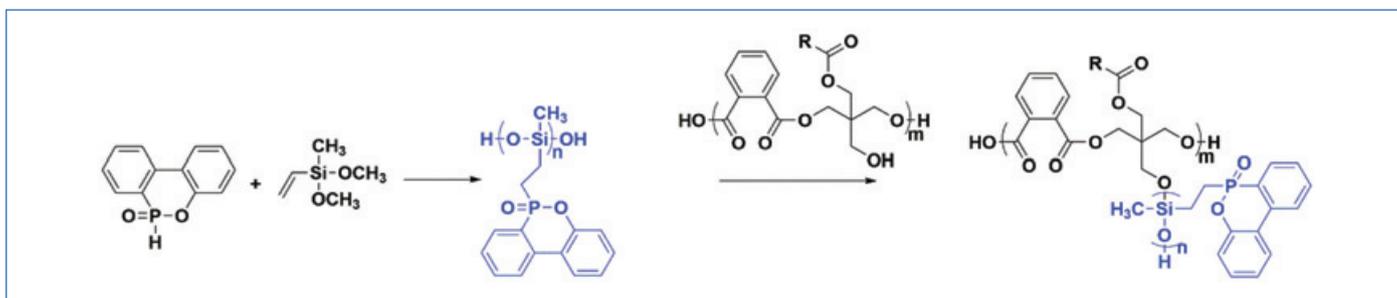


Figure 1 - Synthèse générale de la résine alkyde hybride DOPO-VMDMS.

Échantillon	Adhésion	Dureté Persoz (s)	Brillance 20°/60° (U.B.)	Temps de séchage (min)	Tg (°C)
Référence	0	92	60/92	270	10
10 % <sub>m</sub>	0	81	66/94	200	19
20 % <sub>m</sub>	0	95	80/97	190	19
30 % <sub>m</sub>	0	119	81/96	180	24

Tableau I - Adhésion, dureté, brillance et temps de séchage des résines alkydes.

de Montpellier et l'IMT Mines Alès, un nouvel oligomère de polysiloxane contenant du phosphore, le 6-(2-(dihydroxy(méthyl)silyl)éthyl)dibenzo[c,e][1,2]oxaphosphinine 6-oxyde (DOPO-VMDMS), a été synthétisé et greffé aux groupes hydroxyles de résines alkydes afin d'obtenir des résines alkydes hybrides aux propriétés ignifuges [5]. Ces résines alkydes modifiées phosphore-silicone ont démontré un meilleur temps de séchage, une meilleure brillance et une meilleure résistance chimique que les résines alkydes de référence sans DOPO-VMDMS. Ces travaux ont fait l'objet d'un article publié au sein de *Progress in Organic Coatings* [6].

Dans le cadre de ce travail, le DOPO-VMDMS, oligomère aux propriétés ignifugeantes et plus respectueux de l'environnement, contenant du phosphore et un silicone, a été synthétisé et greffé sur une résine alkyde synthétisée (figure 1). Ainsi, plusieurs résines modifiées respectivement avec 10, 20 et 30 % massique d'oligomère DOPO-VMDMS ont été synthétisées. Les structures moléculaires et les stabilités thermiques des résines alkydes modifiées phosphore-silicone ont été caractérisées par différentes analyses telles que résonance magnétique nucléaire (RMN), infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), chromatographie d'exclusion stérique (SEC), analyse thermogravimétrique (TGA), calorimétrie à balayage (DSC), analyse calorimétrique à flux de combustion par pyrolyse (PCFC) et calorimètre à cône. Les propriétés des films telles que flexibilité, brillance, adhérence et résistance chimique ont également été analysées afin d'étudier l'influence de cette hybridation des résines.

### Propriétés filmogènes

Des films de ces résines ont été appliqués afin d'obtenir une épaisseur de film sec de 50 µm. L'adhésion, la dureté Persoz, la brillance et le temps de séchage de ces films ont été mesurés et sont présentés dans le *tableau I*.

Tous les échantillons ont présenté d'excellentes propriétés d'adhérence selon la norme ISO 2409:2020. En effet, les bords des découpes sont parfaitement lisses et aucun des carrés de la grille n'a été arraché ; ils ont donc été évalués en classe 0. L'introduction de DOPO-VMDMS dans les résines alkydes n'impacte donc pas les propriétés d'adhérence des résines.

### Dureté du revêtement

Elle a été déterminée selon la norme ISO 1522:2006 à l'aide d'un duromètre Persoz. Plus le film d'un revêtement est souple, plus ce dernier est capable d'absorber l'énergie liée à l'oscillation du pendule. Ainsi, plus le film du revêtement est souple, plus le pendule est amorti rapidement, et donc moins d'oscillations sont nécessaires. Comme le montre le *tableau I*, le nombre d'oscillations augmente de 92 pour la résine de référence à 119 pour la résine avec 30 %<sub>m</sub> de DOPO-VMDMS, ce qui signifie que l'introduction de DOPO-VMDMS dans les résines alkydes permet d'améliorer la dureté des films de résines. Ces résultats sont confirmés par des analyses en DSC à 20 °C/min qui présentent des valeurs de T<sub>g</sub> plus élevées avec l'augmentation de la quantité de DOPO-VMDMS dans les résines alkydes. Néanmoins, bien que cette modification augmente la dureté des films, ces valeurs sont proches de celle de la résine de référence, ce qui signifie que les films restent souples, permettant ainsi à la résine de conserver des propriétés filmogènes idéales pour les substrats bois et métal.

### Brillance

La brillance des revêtements a été déterminée selon la norme ISO 2813:2014 (voir *tableau I*). Toutes les résines alkydes présentent un niveau de brillance élevé avec des valeurs comprises entre 92 et 96 unités de brillance pour les mesures réalisées avec un angle de 60° ; les mesures de brillance ont donc été réalisées sous un angle de 20°. Il est ainsi observé que l'introduction de 30 %<sub>m</sub> de DOPO-VMDMS permet d'améliorer la brillance de la résine, avec une augmentation de 21 unités de brillance par rapport à la résine référence. L'introduction de l'oligomère augmente donc la brillance du revêtement.

### Temps de séchage

Comme le montre le *tableau I*, grâce à l'introduction de l'oligomère DOPO-VMDMS dans les résines alkydes, le temps de séchage est fortement réduit. Néanmoins, la concentration massique de DOPO-VMDMS dans la résine n'est pas le paramètre le plus impactant sur la réduction du temps de séchage. Cette réduction est liée à une masse molaire plus

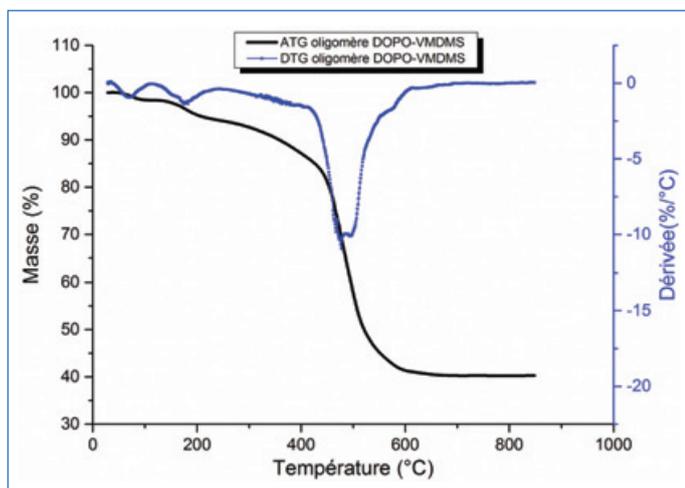


Figure 2 - Courbes de la perte de masse (noire) et de sa dérivée (bleue) de l'oligomère DOPO-VMDMS.

élevée pour les résines modifiées. Elle est également favorisée par l'augmentation de la  $T_g$  des résines alkydes avec DOPO-VMDMS. En effet, la rigidité plus élevée apportée par l'oligomère conduit à la formation d'un film « solide » à un stade plus précoce de la réticulation [7].

### Propriétés thermiques et ignifuges

Des analyses des propriétés thermiques et ignifuges ont été réalisées pour mettre en évidence l'influence de l'oligomère DOPO-VMDMS dans les résines alkydes.

#### Décomposition thermique

La décomposition thermique de l'oligomère DOPO-VMDMS se réalise en trois étapes, qui peuvent être clairement identifiées grâce à la courbe de la dérivée première de la perte de masse présentée sur la *figure 2*. La perte de masse maximale de la première étape est observée autour de 70 °C avec une perte massique de 2 %. Cette perte massique peut être causée par l'évaporation du chloroforme résiduel utilisé comme solvant lors de la purification de l'oligomère. Ensuite, la perte de masse maximale de la deuxième étape est observable autour de 175 °C avec une diminution de 4 %. À cette température, une réaction de polycondensation pourrait se produire entre les groupements silanol (Si-OH), libérant ainsi de l'eau. La perte de masse maximale de la troisième étape est observée autour de 475 °C avec une diminution de 47 %. Cette dégradation peut être causée par la décomposition du DOPO qui forme les radicaux  $PO\cdot$  et  $PO_2$  [8] et également par la scission des groupements Si-O-Si dans le DOPO-VMDMS. Il est bien connu que le DOPO agit principalement en phase gazeuse grâce à la formation de radicaux  $PO\cdot$  et que son efficacité en tant que promoteur de char est limitée [9].

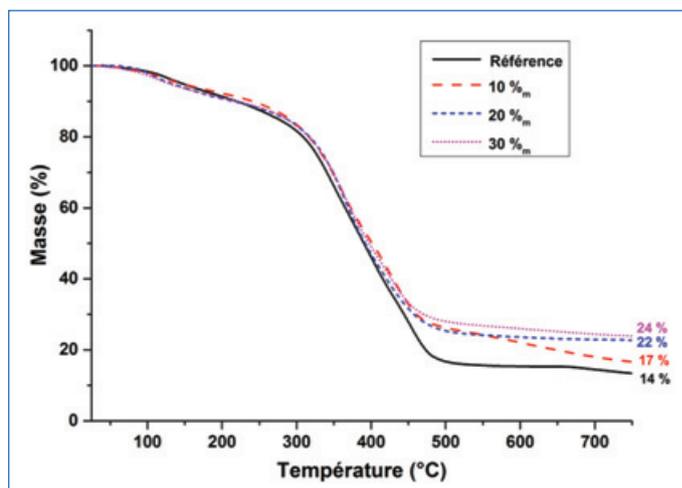


Figure 3 - Courbes ATG des résines alkydes, de référence (noire), puis avec 10 %<sub>m</sub> (rouge), 20 %<sub>m</sub> (bleue) et 30 %<sub>m</sub> (rose) de l'oligomère DOPO-VMDMS.

### Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques de toutes les résines alkydes ont été étudiées par des analyses thermogravimétriques (ATG) sous flux d'azote. La *figure 3* présente les thermogrammes des résines alkydes, référence et avec respectivement 10, 20 et 30 % massique en oligomère DOPO-VMDMS. Il est observé que la stabilité thermique augmente légèrement lorsque la quantité massique de DOPO-VMDMS augmente. Les facteurs thermiques tels que la température de décomposition à 5 % de perte massique, la température à 50 % de perte massique et le rendement en résidu à 750 °C sont présentés dans le *tableau II*.

Il est observé tout d'abord que les températures à 5 % de perte massique ne sont pas modifiées avec l'introduction de RF et restent très faibles. Ces températures peuvent être associées à l'évaporation de white spirit résiduel, piégé dans la matrice polymère lors de l'étape de séchage.

Compte tenu de la température à 50 % de perte massique, la stabilité thermique est légèrement supérieure pour les résines alkydes contenant du DOPO-VMDMS. De plus, le taux de perte massique pour la température de décomposition maximale diminue de 76 % pour la résine de référence à 64 % pour la résine alkyde avec 30 %<sub>m</sub> en DOPO-VMDMS. Le rendement en résidu de la résine alkyde sans RF est d'environ 14 %<sub>m</sub>, tandis que le rendement en résidu d'oligomère DOPO-VMDMS synthétisé est plus élevé, d'environ 40 %<sub>m</sub>. Le rendement en résidu de la résine augmente ainsi avec la teneur en DOPO-VMDMS, avec un maximum à 24 %<sub>m</sub> pour la résine alkyde contenant 30 %<sub>m</sub> d'oligomère. Le rendement en résidu est favorisé par le VMDMS dans l'oligomère. Cette augmentation de résidu est susceptible d'entraîner un effet isolant lors de la combustion avec le cône calorimètre. En effet, lors de la combustion,  $SiO_2$  agit comme une couche céramique

Échantillons	Td,5 % (°C)	Td,50 % (°C)	Td,max (°C)	Perte de masse à Td,max (%)	Résidu à 750 °C (%)
DOPO-VMDMS	208	521	475	47	40
Référence	137	390	349	76	14
10 % <sub>m</sub>	136	399	363	68	17
20 % <sub>m</sub>	136	396	365	67	22
30 % <sub>m</sub>	135	400	367	64	24

Tableau II - Résultats des analyses ATG des résines alkydes et de l'oligomère DOPO-VMDMS.

Échantillons	pHRR (W.g <sup>-1</sup> )	T à pHRR (°C)	THR (kJ.g <sup>-1</sup> )	Taux de résidu (%)	EHC (kJ.g <sup>-1</sup> )
Référence	183	427	19,4	7	20,9
10 % <sub>m</sub>	159	416	18,6	13	21,4
20 % <sub>m</sub>	107 et 124	358 et 438	17,8	19	21,9
30 % <sub>m</sub>	108 et 121	365 et 435	17,3	23	22,5

Tableau III - Résultats des analyses PCFC des résines alkydes.

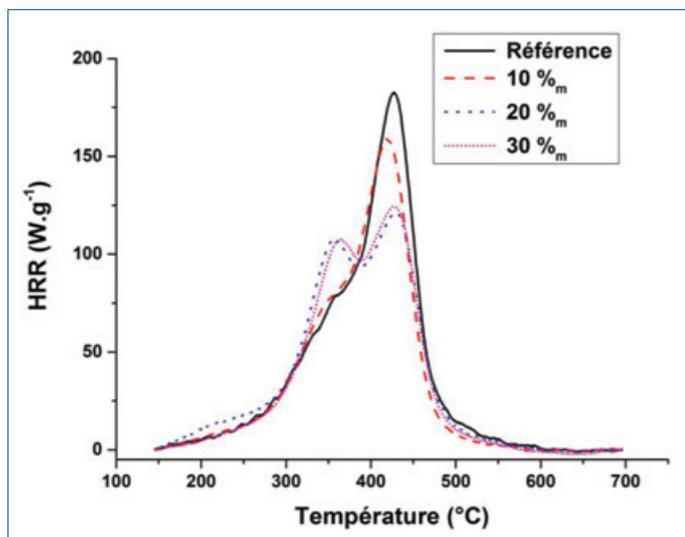


Figure 4 - Courbes PCFC des résines alkydes, de référence (noire), puis avec 10 %<sub>m</sub> (rouge), 20 %<sub>m</sub> (bleue) et 30 %<sub>m</sub> (rose) de l'oligomère DOPO-VMDMS.

continue et protectrice. Cette couche de carbone-silice peut isoler le polymère et empêcher le transfert de chaleur et de gaz entre les phases gazeuses et condensées [10-11]. Le *tableau III* résume les données obtenues à partir des analyses PCFC. Dans des conditions standards, la combustion est complète dans le test PCFC grâce à la chambre de combustion à 900 °C sous flux d'oxygène. Par conséquent, l'effet inhibiteur du DOPO ne peut pas être démontré dans l'analyse PCFC. Les courbes obtenues, présentées dans la *figure 4*, montrent une réduction du pic de taux de dégagement de chaleur (pHRR), correspondant à la valeur maximale du taux de dégagement de chaleur, ainsi qu'une diminution de la chaleur totale dégagée (THR) avec l'augmentation de la quantité d'oligomère DOPO-VMDMS dans la résine. En effet, le pHRR diminue de 183 W.g<sup>-1</sup> pour la résine alkyde sans RF à 108-121 W.g<sup>-1</sup> pour la résine alkyde modifiée avec 30 %<sub>m</sub> de DOPO-VMDMS. La *figure 4* montre que les résines alkydes modifiées avec 20 et 30 %<sub>m</sub> de DOPO-VMDMS présentent deux pics de pHRR. Une décomposition précoce du DOPO-VMDMS peut expliquer ce phénomène. Le THR diminue légèrement avec l'augmentation des quantités de DOPO-VMDMS. L'introduction de l'oligomère dans la résine alkyde montre une faible influence sur la température du pHRR, qui n'est que peu significative. La teneur résiduelle après pyrolyse anaérobie augmente de 16 % avec

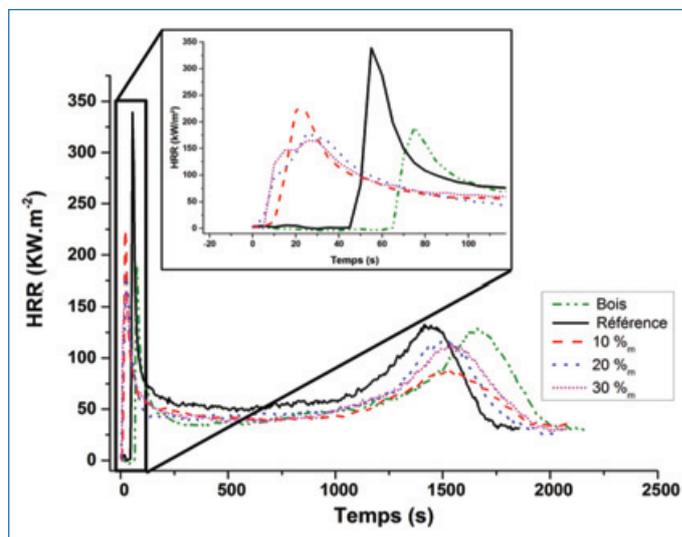


Figure 5 - Courbes cône calorimètre du bois (verte), des résines alkydes, de référence (noire), puis avec 10 %<sub>m</sub> (rouge), 20 %<sub>m</sub> (bleue) et 30 %<sub>m</sub> (rose) de l'oligomère DOPO-VMDMS.

une modification de 30 %<sub>m</sub> de DOPO-VMDMS. Cette augmentation est cohérente avec les résultats des analyses thermogravimétriques. De plus, l'énergie de combustion (EHC) augmente légèrement avec la quantité de DOPO-VMDMS.

### Comportement au feu

Les analyses au cône calorimètre permettent d'obtenir des informations importantes sur le comportement au feu d'un matériau [12]. Ces analyses ont été réalisées avec un flux de chaleur de 35 kW.m<sup>-2</sup> en conditions ventilées sur des échantillons de bois d'environ 25 mm ± 0,2 mm. Les résultats sont résumés dans le *tableau IV* et la *figure 5* présente les courbes obtenues au cône calorimètre. Des tests ont été effectués sur des échantillons de bois avec environ 1 g de résine sèche comme revêtement.

• Le **taux de dégagement de chaleur** (HRR) ainsi que le dégagement de chaleur total (THR) sont des paramètres importants pour caractériser le comportement au feu des matériaux. Les courbes présentent deux pHRR, ce qui est très courant pour les échantillons de bois. Le premier pic représente le taux de dégagement de chaleur (pHRR<sub>1</sub>) atteint juste après l'ignition. Après la consommation complète du revêtement, le flux de chaleur diminue jusqu'à atteindre un plateau qui correspond à la chaleur pénétrant le bois jusqu'à atteindre

Échantillons	TTI (s)	pHRR <sub>1</sub> (KW.m <sup>-2</sup> )	THR (MJ.g <sup>-1</sup> )	EHC (MJ.kg <sup>-1</sup> )
Bois	65	190 ± 10	9,4	11,8
Référence	47	337 ± 9	10,2	12,5
10 % <sub>m</sub>	11	245 ± 16	10,1	12,2
20 % <sub>m</sub>	6	183 ± 12	9,1	11,5
30 % <sub>m</sub>	8	160 ± 9	9,3	11,2

Tableau IV - Résultats obtenus au cône calorimètre avec flux de chaleur de 35 kW.m<sup>-2</sup>.

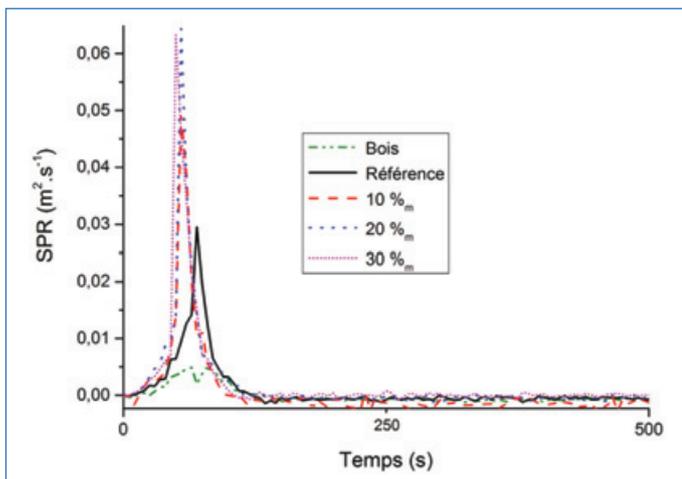


Figure 6 - Courbes du taux de production de fumée du bois (verte), des résines alkydes, de référence (noire), puis avec 10 %<sub>m</sub> (rouge), 20 %<sub>m</sub> (bleue) et 30 %<sub>m</sub> (rose) de l'oligomère DOPO-VMDMS.

le fond de l'échantillon. Plus le plateau est bas, plus la pyrolyse progresse lentement dans l'épaisseur du bois. Lorsque la chaleur atteint la surface non exposée (isolée par de la laine de roche), la chaleur ne peut pas être évacuée, ce qui entraîne un deuxième pic de taux de dégagement de chaleur (pHRR<sub>2</sub>). Ce deuxième pic est induit par le bois ainsi que son épaisseur et est indépendant du revêtement.

Le bois sans revêtement présente un pHRR<sub>1</sub> modéré de 190 kW.m<sup>-2</sup>. L'utilisation de revêtement sur support bois est souvent nécessaire pour le protéger des agressions extérieures telles que les UV, les intempéries. Or ces revêtements affectent généralement négativement l'ignifugation. En effet, la résine alkyde sans RF conduit à une forte augmentation du pHRR<sub>1</sub> (jusqu'à 337 kW.m<sup>-2</sup>). L'objectif est donc de synthétiser un revêtement avec une meilleure ignifugation qu'un revêtement standard. L'introduction de DOPO-VMDMS présente une forte influence sur le pHRR en raison de son activité à la fois en phase condensée et en phase gazeuse. En effet, le pHRR<sub>1</sub> diminue avec l'augmentation des quantités de DOPO-VMDMS. Le pHRR le plus faible est obtenu pour la résine modifiée à 30 %<sub>m</sub> de DOPO-VMDMS et permet ainsi d'améliorer l'ignifugation en diminuant le pHRR de près de 55 % par rapport à la résine alkyde sans DOPO-VMDMS. L'énergie de combustion (EHC) des résines alkydes diminue légèrement avec l'augmentation des quantités de DOPO-VMDMS comme le montre le *tableau IV*. Néanmoins, ce revêtement n'impacte pas significativement l'énergie de combustion. En effet, cette énergie est calculée à partir de la masse résiduelle et du THR, qui est le dégagement de chaleur pendant l'ensemble de l'analyse et non seulement pour le premier pic (pHRR<sub>1</sub>), or le revêtement n'impacte que le pHRR<sub>1</sub>.

• **Le temps d'allumage (TTI)** représente le temps nécessaire pour obtenir une combustion enflammée initiée par une irradiance de cône définie. Le TTI diminue fortement avec l'introduction du DOPO-VMDMS. Le DOPO agissant principalement comme un inhibiteur de flamme, une augmentation du TTI était attendue. Or, toutes les résines alkydes avec DOPO-VMDMS présentent un TTI autour de 10s. Cette réduction inattendue du TTI peut être causée par la décomposition précoce du DOPO-VMDMS. En effet, la décomposition de l'oligomère se produit en trois étapes comme le montre la courbe de la dérivée de perte de masse de la *figure 2*.

• **Le taux de production de fumée (SPR)** (*figure 6*) fournit des informations supplémentaires sur le mode d'action du

DOPO-VMDMS dans le test au calorimètre à cône. En effet, une augmentation significative de la production de fumée est généralement due à l'inhibition de la flamme. La production de fumée n'est apparue qu'entre 0 et 150 secondes. Comme prévu, les revêtements contenant des résines alkydes avec DOPO-VMDMS présentent un SPR plus élevé que le bois et la résine alkyde sans DOPO-VMDMS. Ces observations confirment ainsi le mode d'action du DOPO-VMDMS en phase gazeuse grâce à la libération d'inhibiteur de flamme.

## Vers l'industrialisation et la mise sur le marché

Un nouvel oligomère ignifuge contenant du phosphore et un silicone (DOPO-VMDMS) a été synthétisé avec succès. Cet oligomère a été caractérisé et greffé sur des résines alkydes aux caractéristiques adaptées afin d'obtenir un polymère hybride aux propriétés ignifuges. L'introduction de l'oligomère DOPO-VMDMS n'a pas détérioré la résistance chimique des résines alkydes, et le temps de séchage, la dureté et la brillance du revêtement ont été améliorés. Le comportement au feu de ces polymères a été étudié par TGA, PCFC et calorimètre à cône. Toutes les résines alkydes ont montré un meilleur comportement thermique avec DOPO-VMDMS. Il a été démontré que la résine alkyde avec 30 % massique de DOPO-VMDMS présentait une meilleure résistance thermique et une meilleure ignifugation. Ainsi, le support bois protégé avec un revêtement contenant 30 %<sub>m</sub> de DOPO-VMDMS a présenté une réduction de 55 % du pHRR par rapport au revêtement sans retardateur de flamme. Des peintures formulées avec ces résines modifiées DOPO-VMDMS ont également été évaluées au cône calorimètre et ont présenté d'excellentes propriétés ignifugeantes [5].

Les résultats issus de ces travaux font actuellement l'objet d'une étude d'industrialisation afin de permettre la mise sur le marché d'une gamme de résines alkydes ayant des propriétés de résistance au feu. Ces résines seront plus particulièrement destinées aux fabricants de produits de traitement et de décoration des matériaux (peintures, vernis...), leur permettant d'apporter des solutions concrètes aux problématiques liées à l'inflammabilité des matériaux.

- [1] Enquête nationale de la construction en bois - activité 2020, Observatoire national de la construction bois., 2021.  
 [2] « Flame Retardant Market 2021 is estimated to clock a modest CAGR of 5.3% during the forecast period 2021-2026 with Top countries data, *The Express Wire*.  
 [3] S.-Y. Lu, I. Hamerton, Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers, *Prog. Polym. Sci.*, 2002, 27, p. 1661-1712.  
 [4] *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, C.A. Wilkie, A.B. Morgan (eds), Taylor & Francis Group, 2009, p. 107-127.  
 [5] M. Denis, Thèse de doctorat, Université de Montpellier, 2022.  
 [6] M. Denis, D. Le Borgne, R. Sonnier, S. Caillol, C. Negrell, Synergistic effect of DOPO and VMDMS for flame retardancy of alkyd resins, *Prog. Org. Coat.*, 2022, 172, 107086.  
 [7] Z.W. Wicks, Alkyd resins, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2000, 2, p. 147-169.  
 [8] K.A. Salmeia, S. Gaan, An overview of some recent advances in DOPO-derivatives: chemistry and flame retardant applications, *Polym. Degrad. Stab.*, 2015, 113, p. 119-134.  
 [9] C. Negrell *et al.*, Self-extinguishing bio-based polyamides, *Polym. Degrad. Stab.*, 2016, 134, p. 10-18.  
 [10] J. Qi, Q. Wen, W. Zhu, Research progress on flame-retarded silicone rubber, in *Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2018, 392, 032007.  
 [11] S. Hamdani, C. Longuet, D. Perrin, J.-M. Lopez-Cuesta, F. Ganachaud, Flame retardancy of silicone-based materials, *Polym. Degrad. Stab.*, 2009, 94, p. 465-495.  
 [12] T. McNally *et al.*, Polyethylene multiwalled carbon nanotube composites, *Polymer*, 2005, 46, p. 8222-32.

**Damien LE BORGNE**<sup>1\*</sup>, responsable R&D, **Maxinne DENIS**<sup>1,2</sup>, doctorante CIFRE, **Laurent CUBIZOLLES**<sup>1</sup>, directeur R&D, **Rodolphe SONNIER**<sup>3</sup>, maître assistant, **Sylvain CAILLOL**<sup>2</sup>, directeur de recherche CNRS, et **Claire NEGRELL**<sup>2</sup>, ingénieure de recherche.

<sup>1</sup>Lixol, groupe Berkem, Blanquefort.

<sup>2</sup>ICGM, Université de Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier.

<sup>3</sup>C2MA, IMT - Mines Alès, Alès.

\* damien.leborgne@berkem.com

## L'éco-conception d'un ingrédient actif cosmétique : l'exemple du jojoba

**Résumé** Le vieillissement cutané est dû à un ensemble de facteurs endogènes et exogènes conduisant à des modifications de la structure de la peau et à l'apparition de rides et une perte de densité. La zone du cou et du décolleté est extrêmement fragile et nécessite une routine cosmétique adaptée pour prévenir les signes du vieillissement. Afin de proposer un ingrédient cosmétique dédié, SILAB a dans un premier temps caractérisé les effets du vieillissement sur cette zone. Un procédé d'extraction éco-conçu a par la suite été développé à partir de tourteau de jojoba, un arbuste reconnu pour ses nombreuses propriétés cosmétiques. L'ingrédient actif résultant permet, grâce à la présence de galactotrioses et de méthylgalactinol, de réduire la fragmentation des fibres du derme afin d'accroître sa densité et d'activer la production de composants fondamentaux de la jonction dermo-épidermique afin de favoriser sa restructuration. La féminité de la zone du cou et du décolleté est ainsi sublimée et préservée des dommages du vieillissement.

**Mots-clés** Jojoba, vieillissement cutané, cou, décolleté, éco-conception, hydrolyse enzymatique.

**Abstract** Eco-design of a cosmetic active ingredient: the example of jojoba

Skin aging is due to a combination of endogenous and exogenous factors leading to changes in skin structure and consequently to the appearance of wrinkles and loss of density. The neck and decollete area is extremely fragile and requires an adapted cosmetic routine to prevent the signs of aging. In order to propose a dedicated cosmetic ingredient, SILAB first characterized the effects of aging on this area. An eco-designed extraction process was then developed using jojoba oil cake, a shrub known for its numerous cosmetic properties. The resulting active ingredient, thanks to the presence of galactotrioses and methylgalactinol, reduces the fragmentation of fibers of the dermis in order to increase its density, and activates the production of fundamental components of the dermal-epidermal junction in order to promote its restructuring. The femininity of the neck and decollete area is thus sublimated and preserved from the damage of aging.

**Keywords** Jojoba, skin aging, neck, decollete, eco-design, enzymatic hydrolysis.

Depuis plus de trente-cinq ans, la nature est au cœur de l'activité de SILAB (voir encadré 1). Chaque ingrédient actif commence son histoire en tant que matière première naturelle, source de molécules actives capables de réactiver les mécanismes endogènes cutanés. D'un point de vue biologique, la fermeté de la peau est assurée par deux structures incontournables : la jonction dermo-épidermique (JDE) et le derme. La JDE est une structure complexe et une interface dynamique contribuant à la cohésion de l'épiderme et du derme. Le derme, quant à lui, est un tissu de soutien principalement constitué d'une matrice extracellulaire (MEC) dont le réseau de protéines assure les propriétés mécaniques de la peau (figure 1).

Face au temps et à l'exposition aux différentes agressions (pollution, UV, etc.), ces structures subissent un profond remodelage qui se traduit par un aplatissement de la JDE, une désorganisation et une fragmentation des composants matriciels du derme. Ces deux modifications sont considérées comme les causes majeures du vieillissement de la peau. De plus, un déficit en périostine\* entraîne une altération des propriétés biomécaniques de la peau. Au niveau cutané, ces altérations moléculaires se traduisent par la perte de densité du derme et l'apparition de rides.

Exposée aux effets du temps, de la gravité et des stress externes, la zone du cou et du décolleté est fragile et elle témoigne des premiers signes de vieillissement. Néanmoins, il n'existe que peu de soins sur le marché dédiés à cette partie du corps. L'objectif prioritaire de SILAB était donc de développer un actif naturel à partir de molécules actives identifiées et ayant une efficacité sur les marqueurs

### Glossaire

Les termes suivis par un astérisque\* dans le texte sont définis ci-dessous.

**Collagène** : dans la peau humaine, ces protéines sont les plus abondantes puisqu'elles constituent plus de 90 % de son poids sec [5]. Le réseau de fibres de collagène assure les propriétés de tension et de résistance aux déformations de la peau.

**Glycoprotéines** : ces protéines accomplissent de nombreuses fonctions, notamment dans l'assemblage de la matrice extracellulaire, la liaison aux facteurs de croissance, ainsi que la promotion de l'adhésion entre les cellules dermiques appelées fibroblastes.

**Glycosaminoglycanes** : ces macromolécules glucidiques sont intercalées dans le réseau de collagène où leurs caractéristiques physico-chimiques leur permettent de se lier aux molécules d'eau mais aussi aux facteurs de croissance ou de sécrétion de la matrice extracellulaire.

**Métabolomique** : discipline permettant l'étude de l'ensemble des métabolites ; dans cet article, l'étude métabolomique s'est focalisée sur la fraction glucidique obtenue par un procédé d'extraction enzymatique sur un tourteau de jojoba.

**Périostine** : cette protéine matricielle joue un rôle dans la formation et la maturation du collagène.

**Protéoglycanes** : protéines auxquelles sont attachés des glycosaminoglycanes.

biologiques impliqués dans le relâchement de la peau du cou et du décolleté.

Le jojoba (*Simmondsia chinensis*), une plante reconnue pour ses nombreuses propriétés cosmétiques, a été sélectionnée car elle répond à plusieurs critères de l'entreprise. Surnommé

## Encadré 1

### SILAB, ou quand la science sublime la nature !

Fondée en 1984, SILAB est une entreprise française indépendante basée en Corrèze, spécialisée dans la recherche et le développement, l'industrialisation et la commercialisation d'ingrédients actifs biologiques d'origine naturelle, destinés aux marchés cosmétique (département SILAB Cosmetics) et dermo-cosmétique (département SILAB Softcare).

Chaque actif est issu d'une matière première naturelle. Dans un souci constant de préservation du patrimoine végétal et de la biodiversité, cette matière première est rigoureusement sélectionnée par des experts botaniques et identifiée grâce aux techniques analytiques les plus récentes. Les micro-organismes sont également une autre source de matières premières utilisée par SILAB. L'entreprise en maîtrise la culture jusqu'à l'échelle industrielle au sein de son unité de production par biotechnologies. Ainsi, SILAB garantit que l'ensemble de ses approvisionnements, qu'ils soient internes ou externes, sont responsables, tracés et maîtrisés.

Une fois la matière première réceptionnée, SILAB met en place des procédés éco-conçus (solubilisation, hydrolyse enzymatique, chimie verte, etc.) permettant d'isoler les molécules actives. Ces dernières sont ensuite purifiées et concentrées par les procédés les plus appropriés (résine, ultrafiltration, etc.) au sein d'unités de production conformes aux exigences des bonnes pratiques de fabrication de l'industrie cosmétique. Il en résulte ainsi des ingrédients actifs naturels aux propriétés uniques.

L'efficacité de ces molécules actives est démontrée à partir de protocoles robustes, grâce à des études *in vitro* de biologie moléculaire, cellulaire et tissulaire, et *in vivo*, à savoir des évaluations cliniques sur volontaires. C'est ainsi que chaque année, quatre à six nouveaux produits sont développés sur la base de concepts innovants, inspirés des dernières avancées scientifiques. Chaque ingrédient actif dispose alors d'un dossier d'évaluation de la sécurité, prouvant que son utilisation est sans risque pour l'Homme et pour l'environnement.

Conformément à sa stratégie d'indépendance résolument tournée vers l'innovation, SILAB a internalisé l'ensemble de ces multiples expertises et technologies sur son site unique. Relayée par un réseau de distributeurs exclusifs et indépendants et cinq filiales implantées sur des marchés très porteurs (États-Unis, Brésil, Chine, Corée et Singapour), l'entreprise est aujourd'hui un des leaders mondiaux sur le marché des actifs naturels et réalise 60 % de son chiffre d'affaires à l'export.

En tant que fournisseur engagé, SILAB intègre la responsabilité sociale, environnementale et sociétale dans toutes ses activités, comme en témoigne le programme RSE Actively Caring. Ce dernier rassemble les actions durables quotidiennes et fixe des objectifs clairs et ambitieux pour les prochaines années. Appliqué à tous les niveaux d'activité, il est structuré en cinq piliers essentiels : stratégie durable, développement du potentiel humain, approvisionnements responsables, environnement préservé et soutien aux communautés. Ce programme transversal fédérateur est un véritable moteur d'initiatives d'une entreprise naturellement tournée vers un monde durable.

#### Chiffres-clés

- 68,5 millions d'euros de chiffre d'affaires en 2022
- 60 % du chiffre d'affaires réalisés à l'export
- 20 % des investissements dédiés à l'innovation
- 400 collaborateurs ; 38 ans de moyenne d'âge
- [www.silab.fr/fr](http://www.silab.fr/fr)

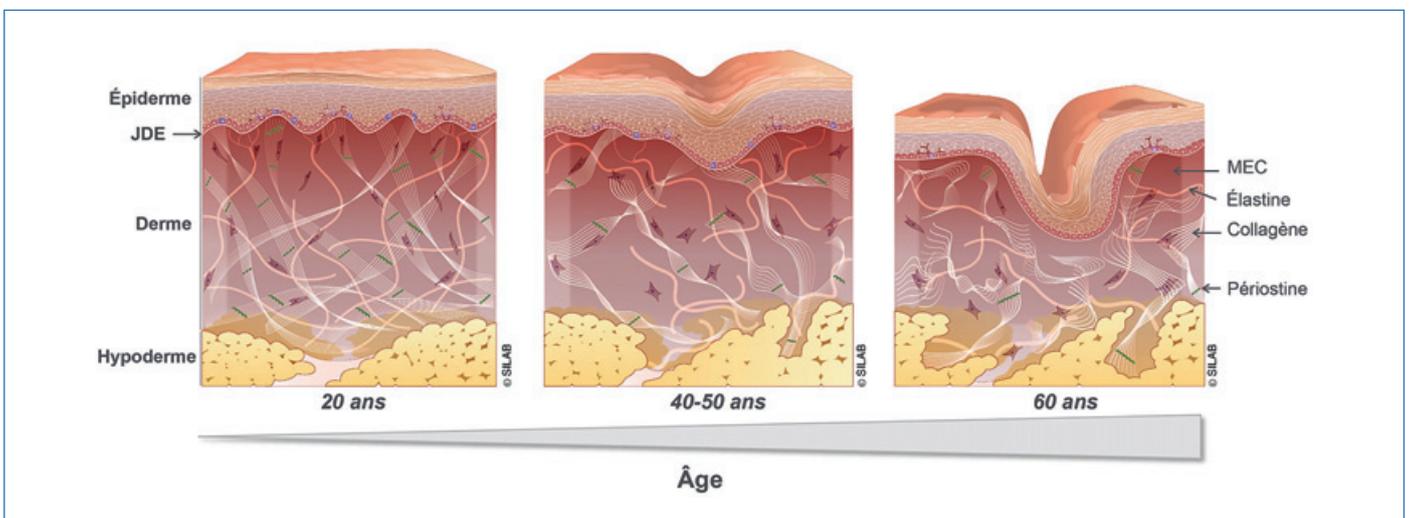


Figure 1- Représentation schématique d'une coupe de peau en fonction de l'âge.

« or du désert » ou « la plante qui n'a jamais soif », le jojoba affiche une longévité supérieure à un siècle et présente des propriétés d'adaptation remarquables [1-2].

Originaire du Mexique, cette plante résistante pousse dans des conditions extrêmes où les précipitations annuelles ne sont que de 200 à 250 mm environ et où la température peut atteindre 54 °C à l'ombre. Ses longues racines lui permettent de capter l'eau dans les couches profondes du sol. Cet arbuste est en général épais et buissonnant, avec des feuilles vertes-

bleues allongées possédant une cuticule épaisse et cireuse. Bien que les feuilles se renouvellent tous les deux à trois ans, la plante reste verte pendant toute sa vie. Au bout de cinq à dix ans, la plante femelle produit des graines solides et brunes, semblables à des noisettes. Afin de permettre la croissance de la nouvelle plante, la graine doit posséder une réserve énergétique sous forme de protéines, glucides et lipides. Le cœur des graines de jojoba contient une huile précieuse riche en cécides (esters d'un alcool gras et d'un acide gras). Le jojoba est la

	Panel jeune 15 volontaires (âge 26 ± 2 ans)	Panel âgé 24 volontaires (âge 65 ± 4 ans)
Photographies du cou et du décolleté		
Elasticité (cutomètre)	1,067 UA	0,519 UA***
Longueur de la JDE (LC-OCT)		
	1 297 µm	1 146 µm ***
Réseau de fibres dermiques (LC-OCT)		
	88 640 pixels	Fragmentation 75 200 pixels ***

Figure 2 - Visualisation des modifications fonctionnelles apparaissant sur la zone du cou et du décolleté chez des volontaires jeunes et âgés.

première plante identifiée comme étant capable de produire ces molécules, jusque-là uniquement retrouvées dans la graisse de baleine.

### Impact du vieillissement sur le cou et le décolleté

Dans un premier temps, le relâchement cutané du cou et du décolleté a été visualisé et mesuré par différentes approches (figure 2).

Conformément aux données connues, les résultats confirment qu'avec le vieillissement cutané, le cou et le décolleté présentent une diminution de l'élasticité de la peau, une réduction de la longueur de la JDE ainsi qu'une fragmentation du réseau de fibres dermiques.

Au niveau biologique, la matrice extracellulaire (MEC) est structurée par un réseau de protéines structurales et de protéines pouvant remodeler ou interagir avec cette matrice. L'ensemble des gènes codant pour ces protéines est regroupé sous le terme de matrisome. Le matrisome principal est composé de gènes codant pour les éléments structuraux du derme, tels que les collagènes, protéoglycanes et glycopro-

téines\* [3]. Les protéines associées à la MEC regroupent des facteurs de croissance et des enzymes qui modifient le réseau matriciel [4].

L'expression de trente gènes du matrisome de fibroblastes issus de donneurs présentant ou non une peau relâchée au niveau du cou et du décolleté a été étudiée. Cette analyse a mis en évidence que dans des peaux relâchées, l'expression de onze de ces gènes est dérégulée. Ces gènes codent à la fois pour le matrisome du derme et pour ceux de la JDE.

Parmi les protéines codées par ces gènes, le collagène 1, un composant principal de la MEC et la périostine, une protéine structurale favorisant la réticulation du collagène, sont deux marqueurs biologiques représentatifs des modifications biologiques intervenant lors du relâchement de la peau du cou et du décolleté.

Les résultats démontrent que sur les fibroblastes issus de peaux relâchées, l'expression du gène codant pour le collagène 1 est significativement réduite de 39 % ( $p < 0,05$ ) (figure 3a) et celle de la périostine de 35 % ( $p < 0,05$ ) (figure 3b), en comparaison aux fibroblastes issus de peaux non relâchées. Ces deux marqueurs biologiques ont ensuite été

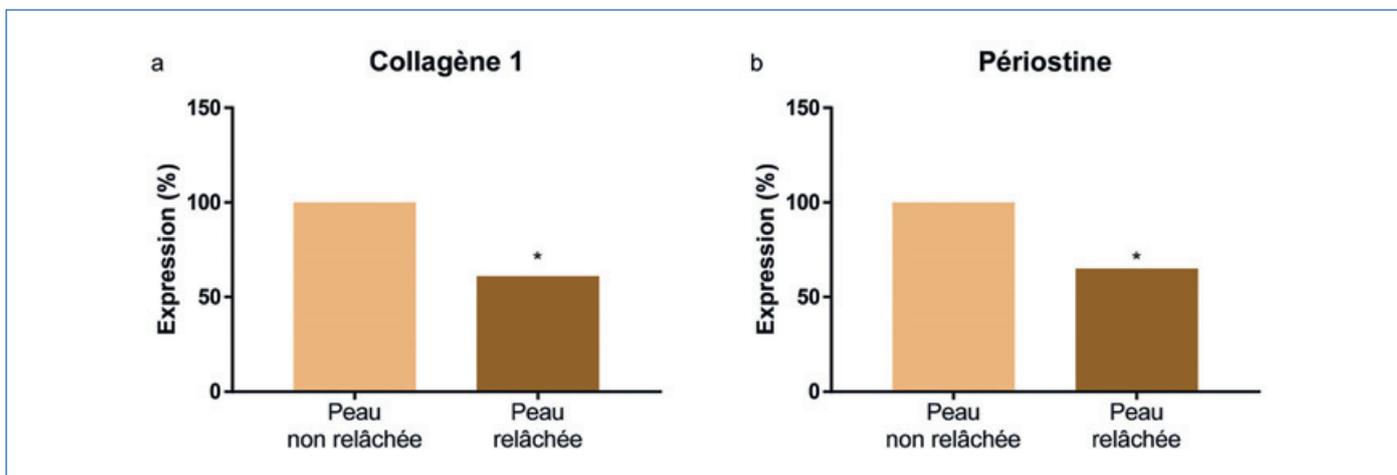


Figure 3 - Expression du collagène 1 (a) et de la périostine (b) analysée par q-PCR sur des fibroblastes issus de peau non relâchée et de peau relâchée. Résultats significatifs avec \* :  $p < 0,05$ .

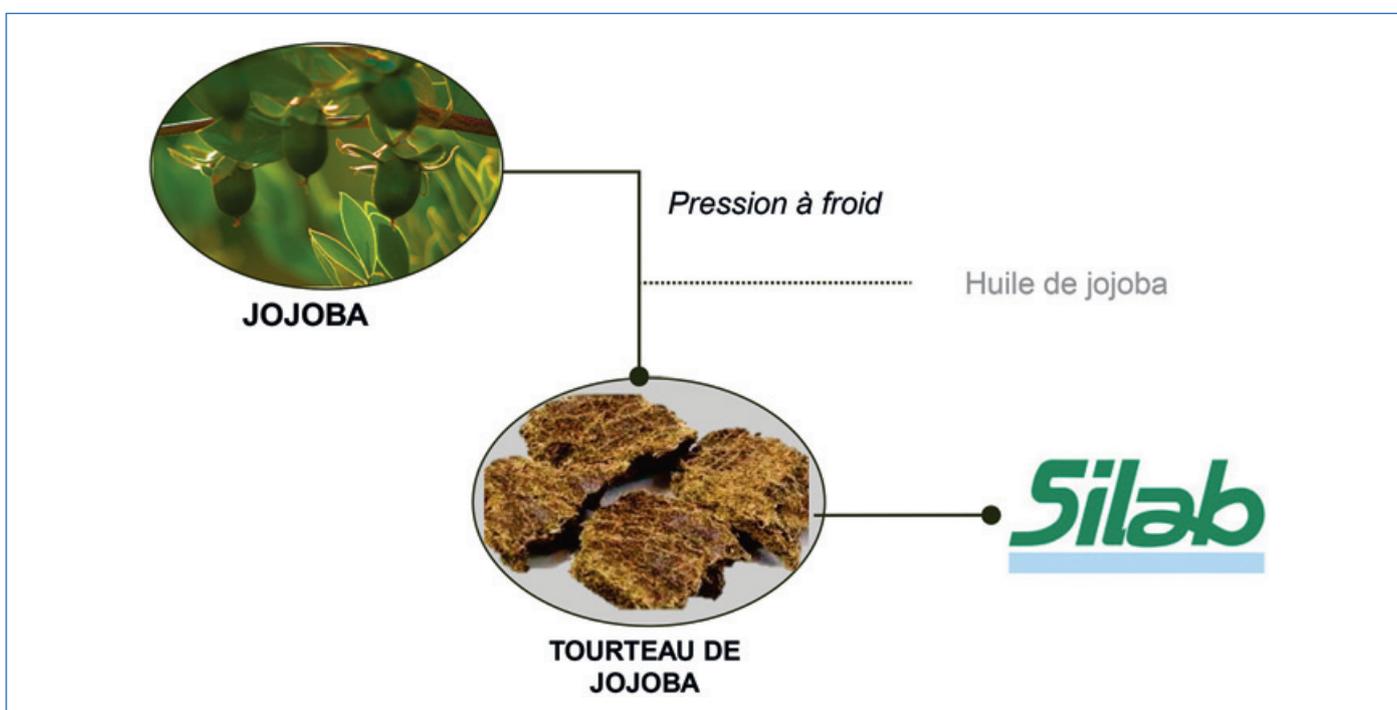


Figure 4 - Obtention du tourteau de jojoba utilisé par SILAB.

utilisés afin de guider le développement de l'actif en termes d'efficacité.

### La matière première naturelle : le jojoba

L'huile de jojoba est actuellement utilisée en cosmétique pour ses nombreux bénéfices tels que l'hydratation, l'effet anti-séborrhéique, l'effet antipelliculaire, etc. Cette huile est obtenue par pression à froid, donnant lieu au tourteau de jojoba (figure 4). En tant qu'expert du naturel depuis plus de trente-cinq ans et engagée dans sa politique de développement durable, SILAB a décidé de valoriser ce co-produit en isolant des molécules naturelles capables de restaurer la fermeté et la tonicité de la peau du cou et du décolleté.

Afin d'assurer une traçabilité parfaite, l'approvisionnement est obtenu auprès d'un producteur localisé dans le désert du Néguev. Ce fournisseur, à la fois cultivateur et transformateur, maîtrise la qualité et la traçabilité de l'ensemble de sa production. Vingt-cinq années d'expérience appuient son

expertise technologique et sa politique de gestion durable afin d'employer les meilleures méthodes à chaque étape de la culture et du procédé de transformation. Ces pratiques agronomiques respectueuses de l'environnement valorisent les énergies renouvelables et le recyclage de l'eau et minimisent les intrants phytosanitaires. De plus, une sélection rigoureuse des variétés les plus adaptées à la culture dans le désert du Néguev contribue à la lutte contre la désertification. Ce vaste savoir-faire a été mis à profit afin de promouvoir et d'améliorer la culture et la transformation du jojoba.

### Développement d'un ingrédient actif naturel

Afin d'extraire des molécules actives présentant une efficacité sur le relâchement cutané du cou et du décolleté, SILAB a mis au point plusieurs procédés éco-conçus. Dans la mesure où l'eau constitue 70 % du corps et de la peau, elle est naturellement utilisée comme solvant d'extraction principal pour ses actifs naturels. Parmi ces procédés, quatre d'entre eux sont

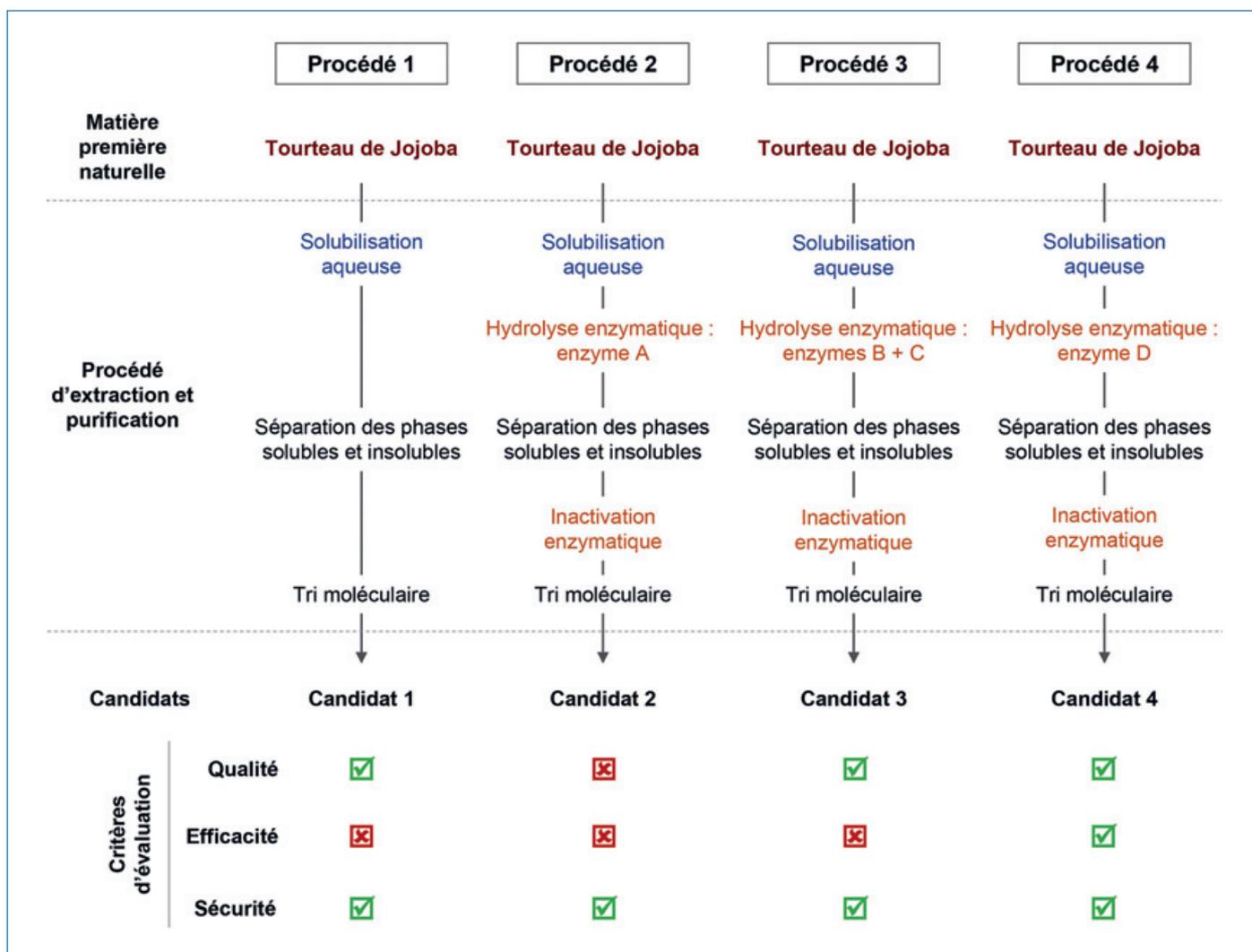


Figure 5 - Approche expérimentale pour la validation du procédé optimal.

détaillés sur la figure 5 afin d'illustrer l'approche expérimentale :

- **Qualité** : la stabilité des paramètres physico-chimiques a été suivie au cours du temps afin de répondre aux standards de qualité de SILAB et du marché cosmétique : couleur claire, sans odeur et efficacité des molécules actives ;

- **Efficacité** : chaque candidat a été évalué en utilisant les deux biomarqueurs préalablement identifiés : le collagène 1 et la périostine ;

- **Sécurité** : le toxicologue de SILAB a évalué la matière première naturelle, ainsi que l'innocuité et l'absence de molécules toxiques dans le candidat final.

Suite à la solubilisation dans l'eau, le candidat 1 ne montre aucune efficacité sur l'expression du collagène 1 ou de la périostine (données non présentées). Cette étape de solubilisation ne semble pas suffisante pour libérer des molécules actives, probablement enfermées dans leur structure naturelle (figure 5), suggérant ainsi la nécessité de réaliser une étape d'hydrolyse extractive.

L'entreprise a utilisé des enzymes afin d'optimiser le procédé et de libérer les molécules d'intérêt. À cette fin, quatre enzymes ont été sélectionnées parmi une boîte à outils interne contenant plus de quarante enzymes parfaitement maîtrisées. Puisque les protéines et les glucides (amidon, composés pectiques, etc.) sont les composants principaux des graines de jojoba, le tourteau de jojoba a été soumis à l'action

d'une amylase (procédé 2), une carbohydrase et une protéase (procédé 3), ou à une carbohydrase ayant une activité différente (procédé 4) (figure 5).

Le candidat obtenu selon le procédé 2 n'est pas stable au cours de temps selon des paramètres physico-chimiques évalués. Les résultats ont révélé que le procédé 3, par l'utilisation des enzymes B et C, ne permet pas l'extraction de molécules ayant une action positive sur l'expression du collagène 1 (figure 6a) ou de la périostine (figure 6b).

Avec le procédé 4, il est intéressant de noter que l'enzyme D libère, à partir du tourteau de jojoba, des molécules qui augmentent significativement l'expression du collagène 1 et de la périostine respectivement de 30 % ( $p < 0,01$ ) et de 21 % ( $p < 0,05$ ) dans des fibroblastes issus de peau relâchée, restaurant ainsi l'expression à des niveaux comparables à ceux de fibroblastes issus d'une peau non relâchée (figure 6).

Ainsi, seul le candidat 4 répond aux critères de SILAB en termes de sécurité, de qualité et d'efficacité. Il a donc été sélectionné pour poursuivre les investigations.

### Identification des molécules actives par une étude métabolomique

Afin de caractériser davantage les molécules actives isolées selon le procédé 4, une attention particulière a été portée à la fraction glucidique. Le chromatogramme obtenu est

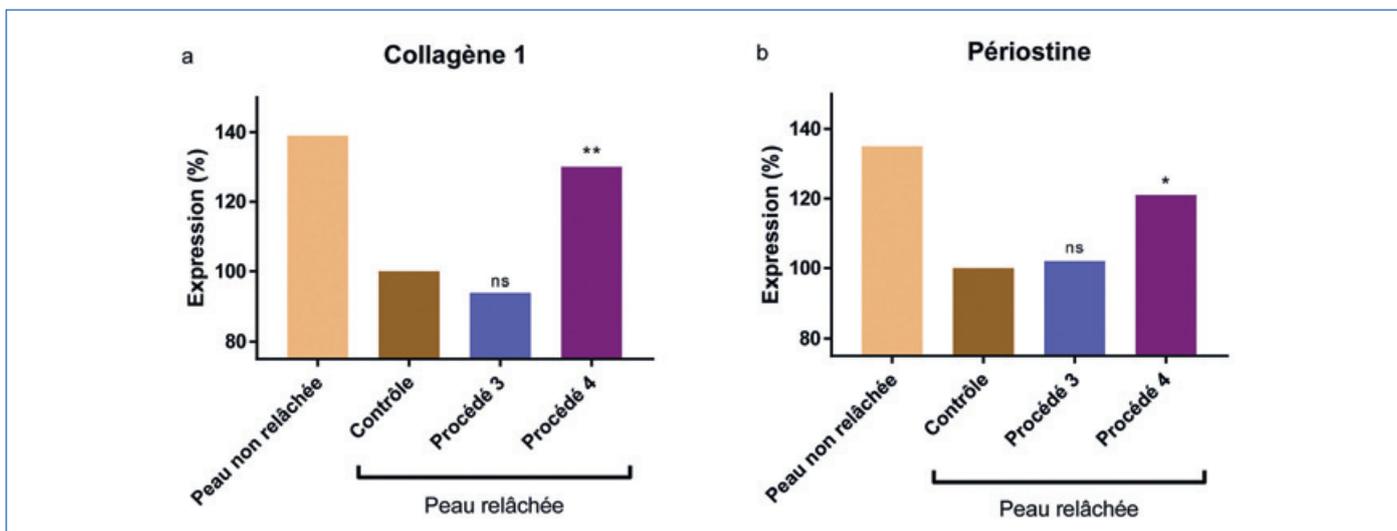


Figure 6 - Expression du collagène 1 (a) et de la périostine (b) analysée par q-PCR sur des fibroblastes issus de peau relâchée ou non relâchée, soumis ou non à l'exposition aux molécules extraites selon les procédés 3 ou 4. Résultats significatifs avec \* :  $p < 0,05$  ; \*\* :  $p < 0,01$ .

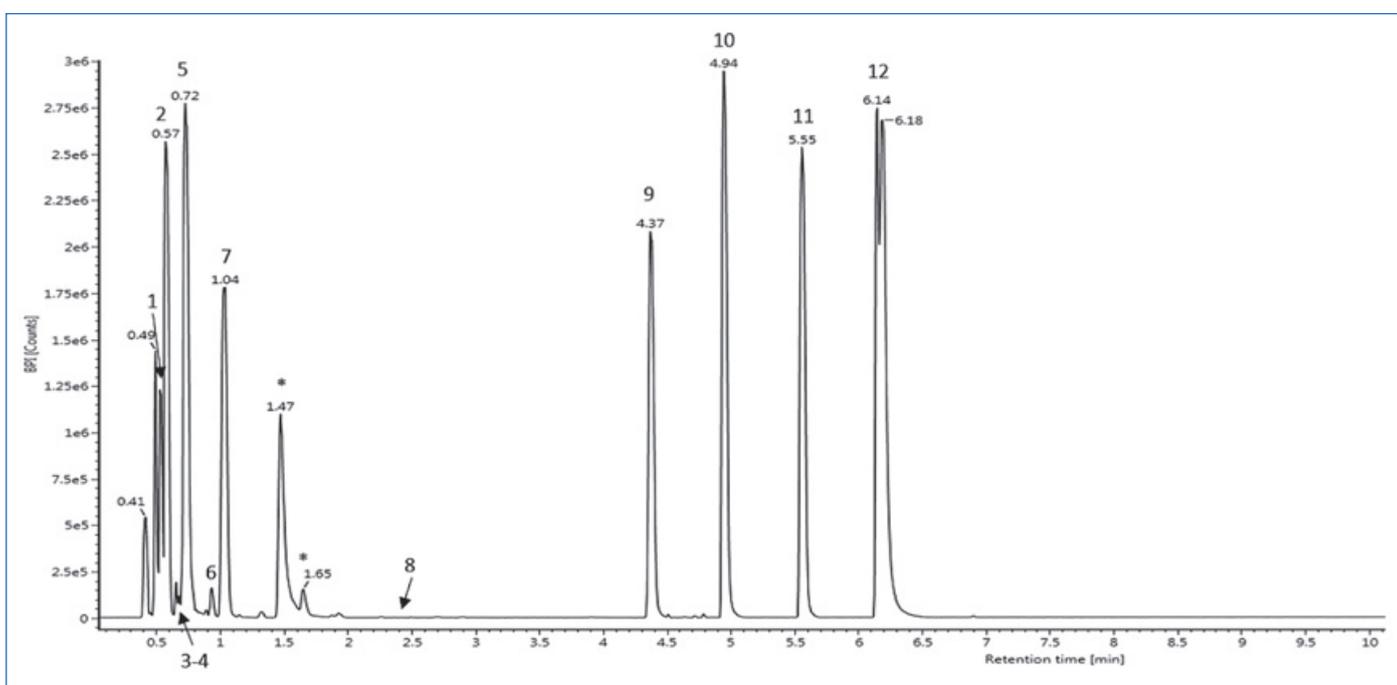


Figure 7 - Profil chromatographique des molécules isolées selon le procédé 4 et des principaux composés glucidiques identifiés (\* : composés non glucidiques).

donné sur la figure 7 et l'ensemble des résultats est résumé dans le tableau I.

La fraction glucidique isolée selon le procédé 4 est principalement composée d'oligosaccharides et de simmondsine et ses dérivés. Une étude statistique métabolomique\* par UPLC-MS/MS a été effectuée sur les molécules isolées selon le procédé 3, n'ayant aucune efficacité, et sur celles isolées selon le procédé 4, efficaces sur les expressions du collagène 1 et de la périostine. Cette étude a permis d'identifier des différences d'intensité de certains marqueurs entre les échantillons. L'analyse a démontré que les concentrations de certains galacto-oligosaccharides sont nettement plus basses dans les échantillons obtenus selon le procédé 3 et nettement plus élevées dans les échantillons obtenus selon le procédé 4. Les attributions détaillées sont données dans le tableau II.

Afin de démontrer l'intérêt d'utiliser le tourteau, la présence de ces molécules a été évaluée dans les feuilles et l'huile de joboba. Les résultats mettent en évidence que les molécules

Famille moléculaire	Attribution possible	Pic chromatographique
Acide uronique	Acide galacturonique	1
Disaccharide et dérivés	Méthylgalactinol*	2
	Digalactosyl Glycérine	3
	Saccharose*	5
	Méthyl $\beta$ -xylobioside	8
Tri-saccharide	Galactotriose*	4 - 6 - 7
Simmondsine et dérivés	Didémethyl simmondsine*	9
	Démethyl simmondsine*	10 - 11
	Simmondsine*	12

Tableau I - Possibles attributions des principales espèces détectées dans la fraction glucidique des molécules isolées selon le procédé 4 (\*: composés décrits dans la littérature de *Simmondsia chinensis*).

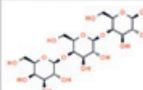
Composé n°	m/z ion détecté (-ESI)	Composition élémentaire	Attribution possible	CAS No./ référence	Structure
1	355.1240	C13H24O11	Méthylgalactinol	pubchem 10713243	
2	503.1612	C18H32O16	Galactotriose	chemspider 395580	

Tableau II - Détails des principaux marqueurs d'efficacité parmi les molécules isolées du tourteau de jojoba selon le procédé 4.

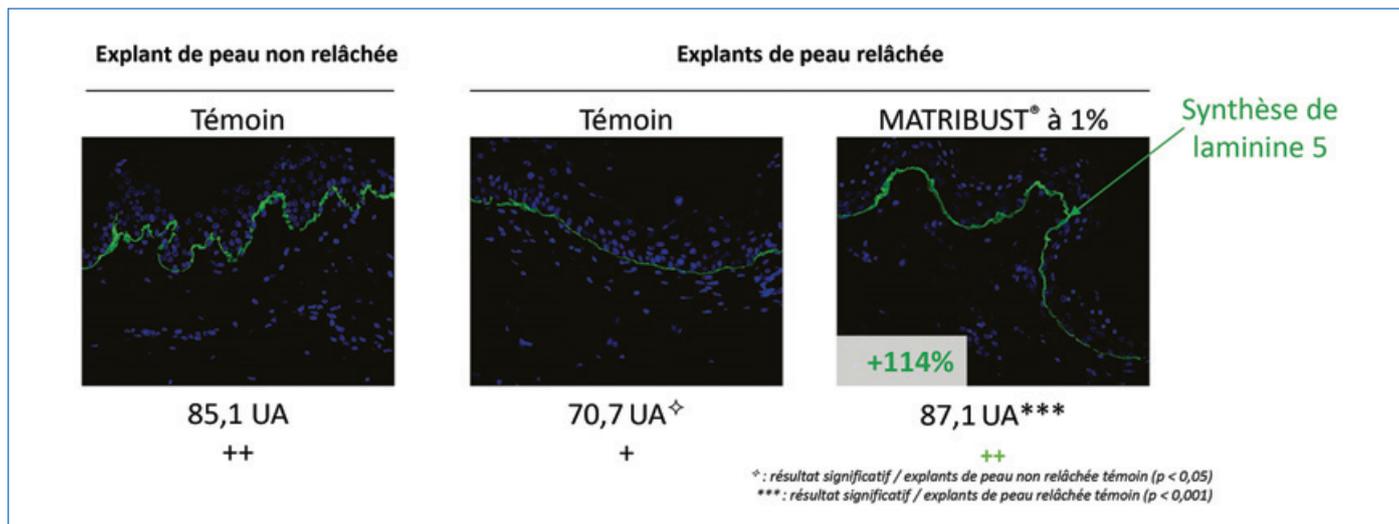


Figure 8 - Capacité du candidat 4 à restaurer la synthèse de laminine 5 par des explants humains issus de donneurs présentant un relâchement cutané.

isolées sont inhérentes au tourteau puisque leur présence est réduite dans les feuilles et elles sont absentes dans l'huile (résultats non présentés).

### Preuve d'efficacité des molécules isolées sur le relâchement de la peau du cou et du décolleté

Le candidat 4 (MATRIBUST®) répond à tous les critères de SILAB en termes de sécurité et de qualité et montre également une efficacité sur les deux marqueurs biologiques. Son efficacité sur les onze gènes du matrisome, préalablement identifiés pour leur implication dans le relâchement de la peau, a donc été évaluée.

Il est intéressant de noter que parmi les onze gènes altérés dans le relâchement de la peau du cou et du décolleté, l'expression de dix d'entre eux est restaurée par le candidat 4. Testé sur les fibroblastes issus de peaux relâchées, le candidat 4 agit sur le matrisome dermique en augmentant significativement l'expression de plusieurs de ses constituants (collagènes I et III), ainsi que sur des protéines impliquées dans la construction et la stabilisation du réseau (périostine, HAPLN1, lumican). Cette action augmente la capacité des cellules à produire un réseau de collagène I fonctionnel (+ 73 %) et augmente également significativement la densité globale des fibres dermiques à l'échelle tissulaire (+ 85 %), permettant de renforcer le tissu de soutien et de réduire ainsi l'impact du vieillissement au niveau cutané.

L'action de cet actif naturel sur le matrisome donne lieu à des effets positifs sur l'organisation et la densité du derme, deux facteurs indispensables à la fermeté de la peau.

Testé sur les fibroblastes issus de peaux relâchées, le candidat 4 agit sur le matrisome de la JDE en augmentant l'expression et la synthèse de ses composants principaux. Cet actif naturel induit l'expression du collagène IV de manière significative (COL4A : + 67 % et COL4A2 : + 48 %) et celle de l'agrine, protéine stabilisant le réseau (+ 63 %). De plus, cette action augmente la production de la laminine 5 à l'échelle tissulaire (+ 114 %) (figure 8).

Testé *in vivo* sur dix-neuf femmes, le candidat 4 relance la production des protéines constitutives du derme et de la JDE, redynamisant ainsi cette structure cutanée et restaurant la fermeté et la tonicité de la peau (données non présentées) (voir encadré 2).

### Un ingrédient éco-conçu répondant aux attentes du marché

Ce procédé éco-conçu met en lumière la stratégie de développement des ingrédients actifs de SILAB, basée sur le programme « Mastering natural ». L'un des piliers de ce programme correspond à la sélection et à la traçabilité du jojoba, une matière première naturelle connue pour ses multiples propriétés. De plus, SILAB a décidé de valoriser un co-produit dans l'objectif d'optimiser l'utilisation des matières premières naturelles. Un autre pilier concerne le développement d'un procédé de fabrication unique permettant de mettre à profit l'efficacité biologique des galactotrioses et du méthylgalactinol sur le matrisome cutané. Ce procédé repose sur la sélection rigoureuse d'une enzyme de type carbohydase dont l'activité est adaptée à l'extraction

## Encadré 2

### Matériel et méthodes

#### I - Étude *in vivo* des propriétés du cou et du décolleté

##### Description du panel

Cette étude a été conduite sur un panel composé de volontaires sains, caucasiens et de sexe féminin. Le groupe ne présentant pas de relâchement cutané était constitué de quinze volontaires âgés de 26 ans  $\pm$  2 ans et le groupe présentant une peau relâchée au niveau du cou et du décolleté comportait vingt-quatre volontaires âgés de 65  $\pm$  4 ans. L'ensemble des volontaires a signé un formulaire de consentement ainsi qu'une fiche d'information.

##### Étude des propriétés biomécaniques de la peau

L'étude des propriétés biomécaniques de la peau a été réalisée à l'aide d'un Cutomètre® MPA 580 (Courage & Khazaka) au niveau du cou et du décolleté.

##### Analyse de la longueur de la JDE

L'OCT (« optical coherence tomography ») est une méthode optique basée sur l'interférométrie à faible cohérence. Cette technologie permet d'imager en temps réel et de manière non invasive les structures de la peau à haute résolution, plus profondément qu'avec un microscope confocal laser *in vivo*, tout en gardant une résolution supérieure aux appareils basés sur les ultrasons. Un algorithme de calcul permet de reconstituer une image morphologique à partir du signal optique mesuré [6].

Les acquisitions ont été réalisées sur le décolleté par LC-OCT en vue en coupe. Une approche semi-automatique a permis de segmenter la JDE dans ces images de manière rapide et précise. Cette étape repose sur un traitement d'images détectant les contours de l'image à plusieurs échelles puis proposant des chemins potentiels. L'utilisateur peut ensuite en quelques clics, grâce à un algorithme semi-automatique, sélectionner le chemin le plus court afin de réaliser la segmentation. Plus ce chemin est long, plus la JDE est sinueuse, traduisant ainsi une JDE de peau non relâchée.

##### Étude de la fragmentation du réseau de fibres dermiques

Les acquisitions ont été réalisées sur le décolleté par LC-OCT en vue en face. Des piles d'images sont acquises automatiquement sur une profondeur de 429  $\mu$ m. Des images à - 150, - 170, - 190 et - 210  $\mu$ m ont été sélectionnées pour analyser le derme à différentes profondeurs. Un pré-traitement des images a permis de limiter le bruit et de mettre en évidence les fibres par suppression du flou gaussien. Plus le nombre de pixels détectés est important, plus le niveau de fragmentation du réseau de fibres est faible, traduisant ainsi une meilleure qualité de ce dernier.

#### II - Étude *in vitro* du matrisome d'une peau relâchée vs. non relâchée

L'expression des différents gènes ciblés a été évaluée par PCR quantitative (« quantitative polymerase chain reaction », q-PCR) sur des fibroblastes humains d'origine mammaire issus de donneurs ne présentant pas de relâchement cutané (jeunes  $\leq$  30 ans) et présentant un relâchement cutané (âgés  $\geq$  60 ans). Les fibroblastes humains sont ensemencés et incubés à 37 °C dans une atmosphère contenant 5 % de CO<sub>2</sub>. Au 5<sup>e</sup> jour, les fibroblastes sont récupérés et les ARN totaux extraits. Les ARN ont été reverse-transcrits et les ADN complémentaires obtenus ont été analysés par la technique de PCR quantitative. Les ARNm des protéines RPS18, GUSB et HPRT, témoins internes de référence, ont été analysés en parallèle des ARNm des marqueurs étudiés (collagène 1, périostine...). L'incorporation de fluorescence (SYBR Green) est mesurée en continu à l'aide d'un thermocycleur (LightCycler LC480, Roche). Une quantification relative par analyse des Ct (« cycle threshold ») est réalisée à l'aide du logiciel LC480 (Roche).

#### III - Développement d'un ingrédient actif dédié à la zone du cou et du décolleté

##### Obtention de l'ingrédient actif

Pour le développement de cet ingrédient actif, SILAB s'est approvisionnée en co-produit, le tourteau de jojoba. Le candidat 4 a été obtenu selon un procédé breveté.

##### Caractérisation moléculaire de l'ingrédient actif

Afin de caractériser davantage les molécules actives isolées selon le procédé 4, une attention particulière a été portée à la fraction glucidique. L'identification des espèces principales détectées en spectrométrie de masse (MS) a été réalisée par comparaison des masses exactes des ions détectés en MS et des fragments obtenus en MS/MS à des molécules précédemment identifiées dans la bibliographie de *Simmondsia chinensis*. D'autres attributions ont été effectuées en comparant les résultats aux spectres théoriques dans les bases de données.

##### Objectivation de l'ingrédient actif

Les fibroblastes issus de peau relâchée ont été traités pendant 24 heures avec le candidat 4 à 0,25 % (V/V). L'expression du collagène 1 et de la périostine a ensuite été étudiée par q-PCR selon la méthodologie précédemment décrite.

des galactotrioses présents naturellement dans la matière première. Toutes les étapes du procédé de fabrication sont contrôlées à l'échelle industrielle. L'utilisation d'un co-produit couplé à un procédé technologique spécifique permet d'obtenir un ingrédient éco-conçu unique répondant aux attentes du marché cosmétique, relatives au traitement du relâchement cutané du cou et du décolleté.

[1] W.F. Abobatta, *Simmondsia chinensis*, jojoba tree, *J. Adv. Trends Basic Appl. Sci.*, **2017**, 1, p. 160-165.

[2] A.K. Ghamdi, T.A. Elkholy, S. Abuhelel, H. Alabadi, D. Qahwaji, H. Sobhy *et al.*, Study of jojoba (*Simmondsia chinensis*) oil by gas chromatography, *Nat. Prod. Chem. Res.*, **2017**, 5, 1000282.

[3] M.A. Cole, T. Quan, J.J. Voorhees, G.J. Fisher, Matrice extracellulaire regulation of fibroblast function: redefining our perspective on skin aging, *J. Cell Commun. Signal.*, **2018**, 12, p. 35-43.

[4] R.O. Hynes, A. Naba, Overview of the matrisome - An inventory of matrice extracellulaire constituents and functions, *Cold Spring Harb. Perspect. in Biol.*, **2012**, 4, a004903.

[5] T. Quan, G.J. Fisher, Role of age-associated alterations of the dermal matrice extracellulaire microenvironment in human skin aging: a mini-review, *Gerontology*, **2015**, 61, p. 427-434.

[6] M. Pedrazzani *et al.*, Comparison of line-field confocal optical coherence tomography images with histological sections: validation of a new method for *in vivo* and non-invasive quantification of superficial dermis thickness, *Skin Res. Technol.*, **2019**.

**Laurie VERZEAUX\***, chef de projet communication scientifique, **Christa CHAUPRADE**, responsable laboratoire biochimie, **Catherine SOULIÉ**, responsable plateforme produits, **Stéphanie RICHER**, responsable laboratoire analytique, **Laetitia MARCHAND**, responsable laboratoire *in vitro* - pôle appliqué, **Elodie AYMARD**, responsable département recherche, et **Brigitte CLOSS**, présidente du directoire et directrice générale R&D, qualité, communication, SILAB, Département R&D, Saint-Viance.

\* [scientificom@silab.fr](mailto:scientificom@silab.fr)

## Nouveaux principes actifs pharmaceutiques

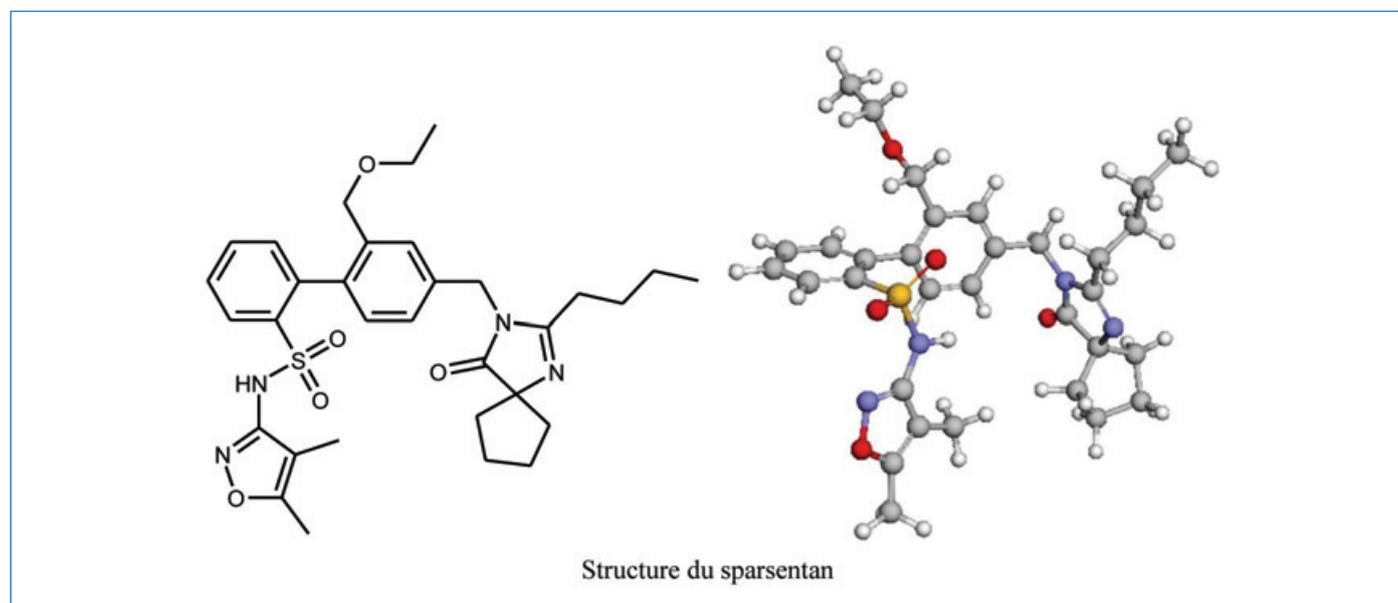
### Bilan des approbations FDA en février 2023

Au cours de cette période, trois nouvelles molécules de synthèse et une nouvelle molécule d'origine biologique ont été approuvées.

#### Molécules de synthèse

Principe actif	Compagnie	Indication
Daprodustat	GlaxoSmithKline	Anémie due à une insuffisance rénale
Sparsentan	Travere	Néphropathie à IgA
Omaveloxolone	Reata Pharmaceuticals Inc.	Ataxie de Friedreich

Le **sparsentan** est un médicament utilisé pour le traitement de la néphropathie à IgA. Il s'agit d'un antagoniste des récepteurs de l'endothéline et des récepteurs de l'angiotensine II.



Nomenclature : 4'-((2-butyl-4-oxo-1,3-diazaspiro[4.4]non-1-en-3-yl)méthyl)-N-(4,5-diméthyl-1,2-oxazol-3-yl)-2'-(éthoxyméthyl)-[1,1'-biphényl]-2-sulfonamide ; CAS : 254740-64-2.

\*La représentation 3D provient du site Drugbank<sup>(1)</sup> [https://go.drugbank.com/structures/small\\_molecule\\_drugs/DB12548](https://go.drugbank.com/structures/small_molecule_drugs/DB12548)

Le **daprodustat** est un médicament utilisé par voie orale pour le traitement de l'anémie due à une insuffisance rénale chronique. Il inhibe la dégradation du facteur de transcription induit par l'hypoxie (HIF) médiée par l'activité du domaine prolyl hydroxylase (PHD).

L'**omaveloxolone** est un médicament utilisé pour le traitement de l'ataxie de Friedreich. Il est administré par voie orale (l'ataxie est une pathologie qui fait référence à des troubles de la coordination des mouvements ainsi qu'à des troubles de l'équilibre).

Deux approbations de petites molécules ont été accordées à un isomère isotopique d'une molécule ancienne et à une association de deux molécules anciennes :

La **deutétrabénazine** est un inhibiteur vésiculaire du transporteur de monoamine 2 qui est utilisé pour le traitement de la chorée associée à la maladie de Huntington et à la dyskinésie tardive.

Chimiquement, la deutétrabénazine est un isomère isotopique de la tétrabénazine dans lequel les six atomes d'hydrogène de deux groupes méthoxy ont été remplacés par des atomes de deutérium. L'incorporation de deutérium ralentit le métabolisme des médicaments, permettant des dosages moins fréquents.

L'association **neostigmine méthylsulfate** et **glycopyrrolate**, association à dose fixe d'un inhibiteur de la cholinestérase et agent antimuscarinique, est indiquée chez les patients âgés de plus de deux ans pour inversion des effets des agents bloquants neuro-musculaires non dépolarisants (NMBA) après chirurgie.

## Molécule d'origine biologique

Principe actif	Type de molécule	Compagnie	Indication
Velmanase alfa-tycv	Enzyme	Chiesi Farmaceutici Spa	Alpha-mannosidose

La **velmanase alfa** est la première enzymothérapie substitutive approuvée aux États-Unis pour le traitement des manifestations non liées au système nerveux central de l'alpha-mannosidose. L'alpha-mannosidose est une maladie héréditaire rare causant progressivement des anomalies faciales et squelettiques, un déficit intellectuel, une déficience auditive et une immunodéficience, plus ou moins sévères. Elle est due à un déficit en alpha-mannosidase.

<sup>(1)</sup>Drugbank est une banque de données sur les principes actifs accessible sur Internet : D.S. Wishart *et al.*, DrugBank 5.0: a major update to the DrugBank database for 2018, *Nucleic Acids Res.*, 2018, 46, p. D1074-D1082, <https://doi.org/10.1093/nar/gkx1037>

## Actualités des substances actives phytopharmaceutiques

Avril 2023

Un colloque de l'INRAE, qui rassemblait 1 400 participants, a rendu compte, le 21 mars à Paris, de travaux en vue d'une agriculture excluant l'usage de produits phytosanitaires chimiques en 2050.

### Retraits d'autorisation

L'approbation européenne de l'oxamyl n'ayant pas été renouvelée, les AMM des spécialités qui en contiennent seront supprimées au plus tard le 1<sup>er</sup> août prochain.

L'approbation de l'abamectine a été renouvelée avec des utilisations limitées aux serres permanentes ; les retraits d'AMM ont été fixés au 1<sup>er</sup> avril 2023, la vente et la distribution interdites après le 1<sup>er</sup> septembre, et le stockage et l'utilisation limités au 31 mars 2024.

Six spécialités à base de carfentrazone-éthyl, utilisées comme herbicide et dévitalisant, sont retirées du marché. Il en est de même de cinq spécialités insecticides à base de cyperméthrine, d'un insecticide à base de spineforame, et d'une spécialité herbicide à base de péthoxamide.

Est interdite l'importation de cerises en provenance de pays qui autorisent le phosmet.

### Nouvelles autorisations

Formulé en suspension concentrée, un herbicide à base de quinmérac associé au métazachlore est autorisé en grandes cultures et cultures porte-graines, tropicales, plantes à parfum, aromatiques, médicinales et condimentaires.

Un fongicide en granulés dispersables à base de cyprodinil associé au fludioxonil est autorisé sur toutes cultures. Un autre à base d'azoxystrobine en suspension concentrée est autorisé en grandes cultures, cultures légumières et cultures porte-graines, tropicales, plantes à parfum, aromatiques, médicinales et condimentaires.

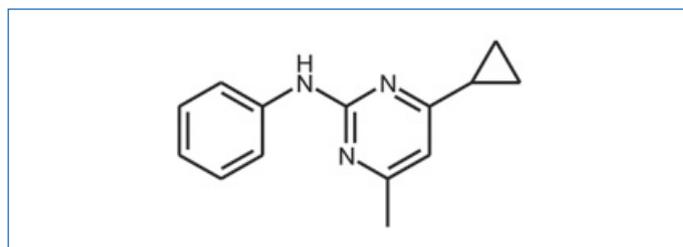
De plus, un molluscicide à base de phosphate de fer(III) est autorisé pour des usages amateurs sur cultures porte-graines, tropicales, plantes à parfum, aromatiques, médicinales et condimentaires.

### Modifications d'autorisations majeures

Un adjuvant pour bouillie insecticide, à base de siloxane polyéthoxylé-propoxylé, est autorisé après renouvellement décennal, de même qu'un insecticide à base de tébufénozide

après réapprobation de la substance active. Quatre insecticides à base de cyperméthrine sont autorisés avec des restrictions d'usage. Un herbicide à base d'imazamox est autorisé avec modification des conditions d'emploi. Un fongicide à base de fluopyrame associé à la trifloxystrobine est renouvelé après réapprobation de la substance active, de même qu'un fongicide à base de sithiofame, d'un herbicide à base de flazasulfuron et d'un herbicide à base de florasulame.

Les approbations de trente-sept substances actives en attente d'évaluation sont prolongées pour des durées différentes, à cause de retards dans leur réexamen. Les produits de synthèse chimique concernés sont le fosétyl-Al, le cyprodinil, le dichlorprop-P, le mépanipyrim, le metconazole, le pirimicarbe, le pyriméthanil, le triticonazole, le zirame, le triclopyr, le trinexapar, la métrafénone, le rimsulfuron, le clodinafop, le fenpyroxamate, le malathion et le pyridabène. Les autres sont des produits à base de souches bactériennes, de virus ou de champignons.



Le cyprodinil (CAS RN 121552-61-2).

Le **cyprodinil** est le nom ISO de la 4-cyclopropyl-6-méthyl-N-phénylpyrimidin-2-amine. Ce fongicide a été développé et introduit par Ciba-Geigy (maintenant Syngenta) en 1994. Il inhibe la biosynthèse de la méthionine et la sécrétion d'enzymes hydrolytiques fongiques. C'est un produit systémique d'application foliaire.

Cette rubrique est coordonnée et alimentée par **Jean-Marc PARIS**, ancien directeur de recherche pharmaceutique dans le groupe Rhône-Poulenc et ancien directeur scientifique de la chimie organique et biotechnologies de Rhodia ([jeanmarc.paris@free.fr](mailto:jeanmarc.paris@free.fr)), et **Josette FOURNIER**, qui a présidé de 2007 à 2010 le comité d'orientation et de prospective scientifique de l'Observatoire des résidus de pesticides (ORP) ([josette.fournier4@orange.fr](mailto:josette.fournier4@orange.fr)).

## Histoires de la chimie du bois

**Résumé** L'histoire de la chimie du bois ne commence véritablement qu'en 1838 avec l'identification, par Anselme Payen, de la cellulose puis de la lignine. Il faudra attendre le XX<sup>e</sup> siècle pour que se développe une étude systématique. Cet article présente quelques aspects de la connaissance du bois en relation avec ses applications.

**Mots-clés** Bois, histoire, cellulose, lignine, Payen, distillation, méthanol, tannin, nitrocellulose, enseignement.

**Abstract** History of wood chemistry

The foundation of wood chemistry really begins in 1838 when Anselme Payen identified cellulose and then lignin. Nonetheless, the systematic study of wood chemistry did not begin until the early 1900s. This paper presents various aspects of wood chemistry in relation to its applications.

**Keywords** Wood, history, cellulose, lignin, Payen, distillation, methanol, tannin, nitrocellulose, teaching.

Le bois est la ressource la plus ancienne et la plus familière de l'homme qui en a tiré chauffage, éclairage, outils, abri, alimentation et moyens de transport [1] (figure 1). C'est aussi la plus importante pour l'industrie des produits forestiers. L'usage du bois est attesté dans le bâtiment et les charpentes de navire depuis plus de cinq mille ans. Au XVI<sup>e</sup> siècle, la demande de grands fûts de chêne pour la construction navale était si forte que ce type de population forestière fut décimé. Aux XVII<sup>e</sup> et XVIII<sup>e</sup> siècles, la plus grande partie de l'Europe a subi une déforestation complète à cause de la consommation croissante de bois.

En 1899, Julien Lefèvre distinguait cinq sortes de bois :

- les bois blancs ou légers (peuplier, pin, sapin...) : mauvais combustibles, ils servent pour la menuiserie, les emballages, les allumettes, les charbons de bois, pour la poudre et la pâte à papier ;
- les bois durs ou lourds (chêne, châtaigniers...), employés par les menuisiers, ébénistes, charrons, pour le chauffage et la fabrication de charbon ;
- les bois de travail (acajou, palissandre...), durs, exotiques, odorants, pour l'ébénisterie ;
- les bois de teinture (bois du Brésil, bois de campêche...), généralement exotiques, riches en matière colorante extraite pour la teinture ;
- les bois résineux (cèdre, mélèze, cyprès...), qui résistent bien aux agents atmosphériques [2] (voir encadré 1).

### Les constituants chimiques du bois

Le bois peut être considéré comme un biopolymère composite tridimensionnel : sa matière sèche est constituée à 95 % de trois principales structures polymériques – la cellulose, les hémicelluloses et la lignine –, dans les proportions 2/1/1. Les deux premiers constituants (70 % du bois) sont des glucides complexes, et la lignine (20 à 30 %), appelée matière incrustante par Anselme Payen (1795-1871) et Paul Schützenberger (1829-1897) est un polymère polyphénolique [3]. Les extractifs (1 à 10 %) constituent une fraction économiquement importante mais non structurale de la biomasse du bois. Le premier a reconnu dans les tissus végétaux la présence d'une fraction résistante (44 % de carbone, 6 % d'hydrogène et 46 % d'oxygène), appelée plus tard cellulose [4]. Reconnue d'une importance capitale par les scientifiques américains, et comme la principale contribution scientifique de Payen,



Figure 1 - Sarcophages en bois stucqué polychrome d'époque ptolémaïque : à gauche Khonsou-Mès, à droite Tent-Amon (XXI<sup>e</sup> dynastie). Musée d'archéologie méditerranéenne de la Vieille Charité à Marseille. (Rvalette, CC BY-SA 4.0).

la découverte de la cellulose démontrait l'unité de composition chimique du monde végétal. Walter Norman Haworth (1883-1950) détermina ensuite la structure du glucopyranose monomère sans comprendre le mode d'assemblage (mélange ou macromolécule). Hermann Staudinger (1881-1965), lauréat du prix Nobel de chimie 1953, établit la nature bétaglucosidique de la liaison polymérique [5]. Insoluble dans l'eau, la cellulose n'est pas hydrolysée dans le système digestif. Le chimiste suisse Matthias Eduard Schweizer (1818-1860) découvrit en 1857 qu'elle était soluble dans une solution bleue, obtenue par oxydation du cuivre à l'air en présence d'ammoniaque, appelée liqueur de Schweitzer.

## Encadré 1

### Ce que les cernes du bois révèlent



Cerne de *Taxodium distichum* (James St John, CC BY 2.0).

La croissance en diamètre des arbres est due à la division des cellules du cambium, couche située sous l'écorce interne. L'examen de la section transversale d'un tronc d'arbre montre des cernes : de l'extérieur vers l'intérieur, on trouve l'écorce plus ou moins riche en liège, puis le cambium dont les cellules produisent le bois nouveau vers l'intérieur, l'aubier et le cœur ou duramen. Les événements de la vie d'un arbre laissent des traces dans sa structure, dans l'aspect et le nombre des cernes ; on a pu ainsi dater (dendrochronologie) les productions humaines comportant du bois (habitat, bateaux) et reconstituer les variations climatiques subies par des arbres (dendroclimatologie).

La structure des hémicelluloses, polymères branchés, a été étudiée par Tore Timell : elles contiennent d'autres oses (pentoses et hexoses) que le glucose [6]. On s'est beaucoup intéressé à celles contenant du rhamnose parce qu'elles résistent à l'hydrolyse alcaline responsable de la dégradation de la pâte de bois.

La structure des lignines, étudiée par Karl Freudenberg à Heidelberg [7], a été confirmée par des recherches intensives par RMN <sup>13</sup>C [8]. On croit aujourd'hui que la lignine des bois tendres est constituée principalement d'unités guaiacyles provenant de l'alcool *trans*-coniférylique, tandis que la lignine des bois durs est constituée d'unités guaiacyles et syringyles dérivées des alcools *trans*-coniférylique et *trans*-sinapylique [9].

Le terme extractif désigne des substances organiques du bois solubles dans l'eau ou des solvants organiques, réparties en terpénoïdes et stéroïdes, graisses et cires, et composés phénoliques [10].

Un point sur la constitution chimique du bois, destiné à la formation de futurs ingénieurs et enseignants, biochimistes et agronomes français, a été établi en 1980 par Bernard Monties [11].

### La science du bois

Outre une connaissance de la chimie du bois, la science du bois impliquait celle de la mécanique des arbres et des performances des bois (mécaniques, acoustiques, esthétiques, stabilité à la lumière...), celle de la sylviculture (entretien et création des forêts) [12] et des technologies de mise en œuvre (abattage, séchage [13], débit, écorçage, sciage, transport, adhésifs, pâte à bois, papier, traitements adaptatifs et protecteurs [14]).

Pour répondre aux besoins de formation d'agents forestiers, une École royale forestière fut créée à Nancy en 1824 [15].

Le bois a longtemps été le principal combustible en même temps qu'un matériau de construction jusqu'à l'émergence des combustibles fossiles. Son usage excessif entraînant la déforestation, la rareté du bois devint le moteur d'innovations mécaniques et minières, et d'inventions technologiques pour le remplacer. Au XX<sup>e</sup> siècle, avec l'électrification des outils et du transport, de nouveaux modes d'utilisation du bois ont vu le jour – contreplaqués, lamellés, agglomérés, stratifiés –, avec ce qui était considéré jusque-là comme déchets bons à être brûlés (sciure, copeaux, chutes).

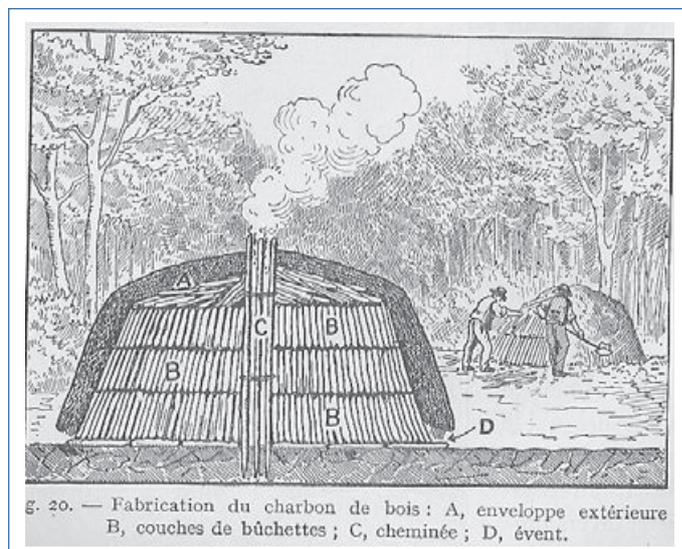
### La distillation du bois

Georges Dupont trace l'historique suivant [16] : « L'obtention du charbon par combustion incomplète du bois remonte aux temps les plus reculés de la civilisation humaine et l'on peut dire au jour même où l'homme utilisa le feu pour ses usages domestiques. La préparation industrielle du charbon de bois, par carbonisation en meules ou en fosses (voir figure 2), est aussi ancienne que l'usage des métaux à la préparation desquels le charbon de bois était indispensable. La distillation en vase clos, pour l'obtention des goudrons et du pyroligneux, était déjà connue des Égyptiens qui utilisaient ces produits à l'embaumement de leurs morts.

Les procédés de carbonisation ne subirent que peu de retouches et d'améliorations jusqu'aux temps modernes, et ceci tient à ce que, longtemps, le charbon de bois seul trouva son utilisation dans l'industrie pour laquelle, jusqu'à la découverte de la houille, il est resté le combustible et le réducteur par excellence.

C'est donc le procédé par combustion partielle (procédé à la meule) qui, jusque vers 1800, fut à peu près uniquement utilisé. Les fonderies et les forges s'établissaient généralement dans les régions boisées, et autour d'elles s'effectuait l'exploitation active et méthodique de la forêt. Les gros bois étaient généralement utilisés par l'usine pour le chauffage des fours et tout le petit bois, brûlé en meule, fournissait le charbon nécessaire pour de nombreuses fabrications, en particulier pour la préparation du fer.

Ce n'est qu'après 1800 que les progrès de la Chimie permirent d'étudier les produits de la distillation et d'en réaliser l'utilisation industrielle.



g. 20. — Fabrication du charbon de bois : A, enveloppe extérieure ; B, couches de bûchettes ; C, cheminée ; D, évent.

Figure 2 - Meule pour préparation du charbon de bois.

Le Français Philippe Lebon, fut le premier (en 1798) à effectuer industriellement la distillation du bois en cornue et le but qu'il poursuivait était l'utilisation du gaz de bois pour l'éclairage et le chauffage. Il créa au Havre une usine qui fut la première usine à gaz. La mort prématurée de Lebon, l'indifférence des Français pour cette invention dont ils ne surent pas voir la grande portée, laissa tomber cette industrie entre les mains des Anglais.

Pour la préparation du gaz d'éclairage, le bois fut, d'ailleurs, rapidement remplacé par la houille qui fournit un gaz plus riche et plus éclairant.

Dans le pyroligneux, Glauber avait, dès 1658, reconnu la présence de l'acide acétique et, en 1824, Jasmeyer indiquait le moyen d'en extraire industriellement de l'acide acétique bon goût, susceptible d'être utilisé pour la fabrication du vinaigre comestible. Ce n'est qu'en 1835 que Dumas et Péligot indiquèrent la présence, dans le pyroligneux, de deux autres « esprits », l'esprit de bois et l'acétone.

A la même époque Reichenbach publiait le résultat de ses recherches sur le goudron et en établissait la composition.

Cet ensemble de découvertes ouvrit, pour les produits liquides de la distillation du bois, des débouchés qui rendirent intéressante leur récolte et incita au remplacement des fosses et des meules, généralement utilisées, par des fours clos.

Le développement et le succès de ces industries subirent d'ailleurs, dans le cours de la dernière moitié du dix-neuvième siècle, des fluctuations importantes du fait des rapides transformations de l'industrie chimique. »

## Le jus pyroligneux

La distillation du bois donnait quatre produits : du gaz de bois (majoritairement des oxydes de carbone) – (voir encadré 2), du charbon de bois à près de 90 % de carbone, du goudron de bois provenant de la transformation des glucides, de la lignine et des résines, et une solution aqueuse brune appelée « jus pyroligneux » contenant surtout de l'acide acétique et du « méthylène ». En 1800, Nicolas Vauquelin (1763-1829) et Antoine Fourcroy (1755-1809) montrèrent que le jus pyroligneux, ou vinaigre de bois, était de l'acide acétique impur. En 1808, Fourcroy se félicitait de cette découverte devenue « un produit de l'art et un procédé de fabrique » pour l'obtention d'acide acétique pur que l'on ne retirait jusque-là que du vinaigre de vin [18]. Le méthylène était constitué à 80 % de méthanol – appelé esprit de bois et reconnu dans le méthylène par l'entrepreneur britannique Philip Taylor (1786-1870) en 1812 –, d'acétone à 15 %, – reconnue dans le jus pyroligneux par le chimiste français Jean-Jacques Colin (1784-1865) –, d'alcool allylique, de diverses amines et impuretés. Le méthanol a été utilisé dans l'industrie des matières colorantes et la préparation du chlorure, du sulfate et des esters de méthyle. En 1868, August Wilhelm von Hofmann (1818-1892) préparait l'aldéhyde formique (méthanal) en faisant passer un courant d'air chargé de vapeurs d'alcool méthylique (méthanol) sur une spirale de platine rouge.

La carbonisation en meule avait lieu sur place dans la forêt ; la distillation du bois se faisait grâce à la chaleur produite par la combustion d'une partie de la charge. Les produits volatils partaient en fumée dans l'atmosphère. Le nettoyage des forêts par les charbonniers était utile pour prévenir les incendies.

Les meules ont été remplacées par des fours qui ont permis de recueillir les goudrons et les jus pyroligneux en plus du charbon de bois pour le chauffage. Des fours mobiles ont été brevetés pour aller traiter en forêts.

## Encadré 2

### Le gaz de bois

Philippe Lebon (1767-1804), élève puis professeur de l'École des Ponts et Chaussées, a été le promoteur du gaz d'éclairage. Les premières rues de Londres ont été éclairées en 1807, mais la Compagnie Winsor n'installa le gaz, mal accepté à Paris, qu'en 1816 [17]. Le 6 vendémiaire an VIII (1799), Lebon prenait un brevet d'invention avec la description d'une « thermolampe » productrice de gaz d'éclairage, de goudron de bois et d'acide pyroligneux.

À la fin du XIX<sup>e</sup> siècle se sont développés largement des fours à distillation en vase clos, surtout pour les bois durs : le bois est chauffé par un foyer indépendant, à une température convenable pour provoquer la distillation, sans que les gaz du foyer se mélangent à ceux de la distillation. Ceux qui peuvent l'être sont condensés, les autres sont rejetés dans l'atmosphère ou brûlés ; les goudrons sont décantés, l'acide acétique des jus pyroligneux est fixé par la chaux. Le méthanol est séparé par distillations fractionnées.

### Esprit de bois et chimie organique

Après ceux de Payen sur la cellulose du bois, les travaux d'Eugène Melchior Péligot (1811-1890) sur l'esprit de bois eurent une grande importance pour la chimie organique [19]. Péligot et Jean-Baptiste Dumas (1800-1884) constatèrent que l'esprit de bois, entrevu par Boyle dès le XVII<sup>e</sup> siècle et isolé par Taylor dans les produits liquides de la distillation du bois, « ressemble singulièrement à l'alcool ordinaire [...], toutes les réactions caractéristiques de l'esprit-de-vin étant reproduites par l'esprit-de-bois [...], l'existence de deux alcools différents faisait soupçonner l'existence d'un plus grand nombre. [...] Chevreul avait extrait du blanc de baleine un principe défini particulier, qu'il avait appelé éthal ; Dumas et Péligot reconnurent que l'éthal constitue un troisième corps capable de donner les mêmes réactions et les mêmes dérivés que l'alcool ordinaire ou l'alcool méthylique, c'est-à-dire un troisième alcool ».

Comme le dit Georges Darzens, c'était la naissance de la notion de fonction en chimie organique. En effet, dans l'introduction de son cours de chimie organique en 1932 [20], il définit quatre points : le domaine de cette chimie, ses relations avec la chimie minérale, son rôle dans l'évolution de la théorie atomique, et son rôle économique et social. Une première partie traite des théories générales et la seconde est intitulée *Etude particulière des corps organiques*. Arrivé aux alcools (p. 145), « La notion très importante de fonction alcool, dit-il, fut introduite dans la science par DUMAS et PELIGOT en 1835, à la suite de leurs recherches sur l'esprit de bois. Ils montrèrent que ce corps devait être rapproché de l'alcool de vin dont il reproduisait les propriétés et, pour cette raison, le nommèrent alors méthylique ( $\mu\epsilon\theta\nu$ , vin ;  $\nu\lambda\eta$ , bois). Quelques années plus tard, l'éthal de CHEVREUL fut caractérisé comme alcool éthérique et l'huile de pomme de terre comme alcool amylique (CAHOURS).

KOLBE prédit l'existence des alcools secondaires et tertiaires : FRIEDEL réalisa les premiers en 1862 et BUTLEROW les seconds (1864) ».

### Le tannin

Naturellement imputrescible, le bois de châtaignier (figure 3), résistant aux insectes xylophages et répulsif pour les araignées, se retrouve dans les charpentes et parquets de

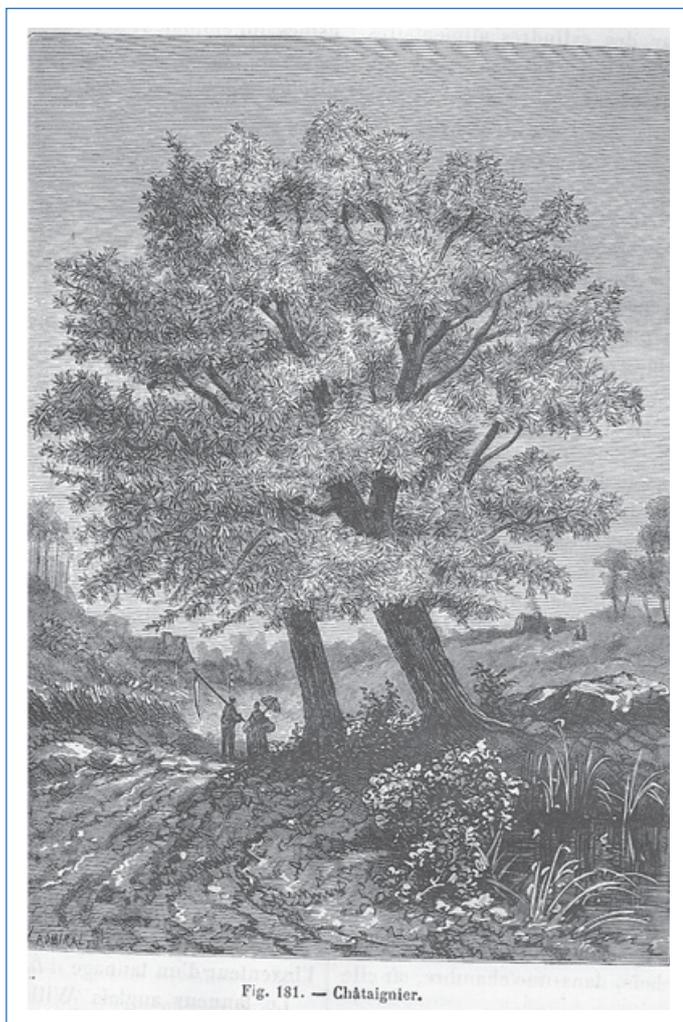


Fig. 181. — Châtaignier.

Figure 3 - Le châtaignier fut aussi exploité pour son tannin.

châteaux anciens. Rustique, l'arbre s'accommodait des terrains ingrats de Bretagne, Savoie, Auvergne, Périgord, Ardèche, Corse... La farine de châtaigne nourrissait les habitants pauvres de ces régions sans qu'il soit besoin de beaucoup de soins. À la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, la direction des Eaux et Forêts s'inquiéta de la destruction des châtaigneraies provoquée par la surexploitation et par la maladie de l'encre due à un champignon parasite. En 1875, il n'existait en France que sept fabriques de tannins ; en 1906, on en dénombrait vingt-six [21]. En dehors du bois en effet, l'un des produits les plus exploités de l'arbre depuis l'Ancien régime était le tannin. L'exploitation du tannin de chêne produit dans l'écorce a précédé celle du tannin de châtaignier produit par le cœur. Le 21 germinal an 8, Nicolas Vauquelin et Guyton de Morveau (1737-1816) établissaient un rapport sur un mémoire de Joseph Louis Proust (1754-1826) [22]. Proust exposait un procédé pour obtenir le tannin pur d'une infusion de noix de galle. Une galle est une excroissance tumorale sphérique provoquée par un parasite sur divers organes de végétaux (chêne, érable, peuplier...). Le 6 brumaire an 14 [23], Vauquelin et Nicolas Deyeux (1745-1837) faisaient un rapport à l'Académie des sciences sur un mémoire de Bouillon Lagrange (1764-1844) sur le tannin : « C'est à M. Seguin que l'on doit les connaissances les plus exactes et les plus importantes sur les propriétés du tannin. C'est lui qui a trouvé que ce principe immédiat des végétaux pouvoit se combiner à diverses substances animales, et qu'ainsi il étoit nécessaire pour le tannage des peaux. En démontrant qu'il étoit seul capable de précipiter la solution de colle forte, il a donné un moyen aussi

### Encadré 3

#### L'analyse du liège

Tout au long du XIX<sup>e</sup> siècle, chimistes et pharmaciens se sont employés à dresser un inventaire des espèces chimiques organiques ; ils ont développé des méthodes douces d'analyse fondées sur l'usage de solvants [24]. Le 10 janvier 1814, l'Institut prenait connaissance d'une communication de Chevreul (1786-1889), qui présentait un nouvel appareil qu'il appelait *digesteur distillatoire*. Selon le principe de la marmite de Papin, l'appareil de Chevreul permet d'extraire les constituants d'une substance en dissolution dans un solvant, à chaud et sous pression. Il l'a utilisé pour faire l'analyse immédiate du liège [25]. Oubliée, la technique de Chevreul est réapparue dans les laboratoires français en 1996, développée sous le nom d'« accelerated solvent extraction » (ASE).

*certain que facile d'en reconnoître l'existence dans tout le règne végétal, et de le distinguer des autres corps de la même origine.* « M. Proust s'est ensuite occupé à rechercher les moyens de séparer et d'obtenir à l'état de pureté, le tanin de la noix de galle [...] ». Humphry Davy (1778-1829) avait cherché le tannin dans les écorces de chêne, de saule, de châtaignier... Plus près de nous, en 1976, les ormes utilisés en ébénisterie, atteints par la graphiose due à un champignon disséminé par un petit insecte (scolyte), ont disparu de l'ouest de la France. On ne disposait pas alors de moyens de lutte, ni contre le champignon, ni contre l'insecte (voir encadré 3).

#### Colorants, résines, huiles essentielles et gommés

Le bois a été aussi source de colorants [26] (figure 4).

Un grand nombre d'arbres donnent des résines. Hormis l'ambre et le copal, la résine de pin seule a eu une importance industrielle jusqu'au XX<sup>e</sup> siècle [27]. C'est Jules Pelouze (1807-1867) qui a extrait le bornéol (ou camphol) du bois de *Dryobalanops camphora* en 1840 [28].

Le caoutchouc est une gomme produite par l'hévéa (figure 5) : Charles Marie de la Condamine (1701-1774) semble avoir été l'un des premiers à s'intéresser aux propriétés du latex en Amazonie sans avoir identifié l'arbre qui le produisait ; ce fut l'affaire de l'ingénieur François Fresneau, en 1747, qu'il rencontra en Guyane. L'importation de graines du Brésil et la culture de l'hévéa en Asie par H. Wickham, William et Joseph Hooker, attendirent le dernier quart du XIX<sup>e</sup> siècle, et l'exploitation de l'hévéa à Ceylan et en Malaisie le XX<sup>e</sup> siècle [29]. En 1823, Charles MacIntosh (1766-1843) découvre l'imperméabilisation des tissus par une dissolution du caoutchouc dans le naphte. En 1839, Charles Goodyear découvre la vulcanisation par le soufre. En 1852, Payen présente à l'Académie des sciences ses observations sur la composition élémentaire, l'effet des dissolvants et du soufre, et les altérations du caoutchouc et de la gutta-percha. Dans son *Précis de chimie industrielle*, il consacre 44 pages au caoutchouc et quinze à la gutta-percha de Sumatra [30]. En 1879, Apollinaire Bouchardat (1842-1918) réussit la synthèse de caoutchouc synthétique par polymérisation de l'isoprène, suivi par Fritz Hofmann (1866-1856) en 1909. En 1886, les frères André et Edouard Michelin (1859-1940) rachètent et relèvent à Clermont-Ferrand une manufacture auvergnate productrice de courroies de frein pour charrettes. Le 18 juin 1891, Edouard dépose un brevet pour un pneu de bicyclette démontable. En juin 1895, lors de la course Paris-Bordeaux AR, les deux frères pilotent une automobile équipée de pneus. Ils installent

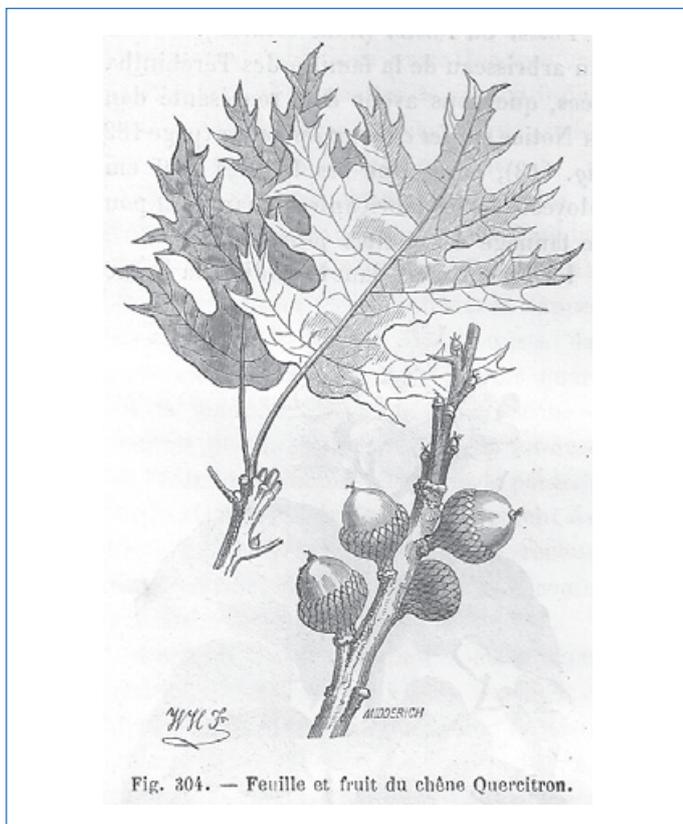


Fig. 304. — Feuille et fruit du chêne Quercitron.

Figure 4 - Le chêne Quercitron, un bois colorant.

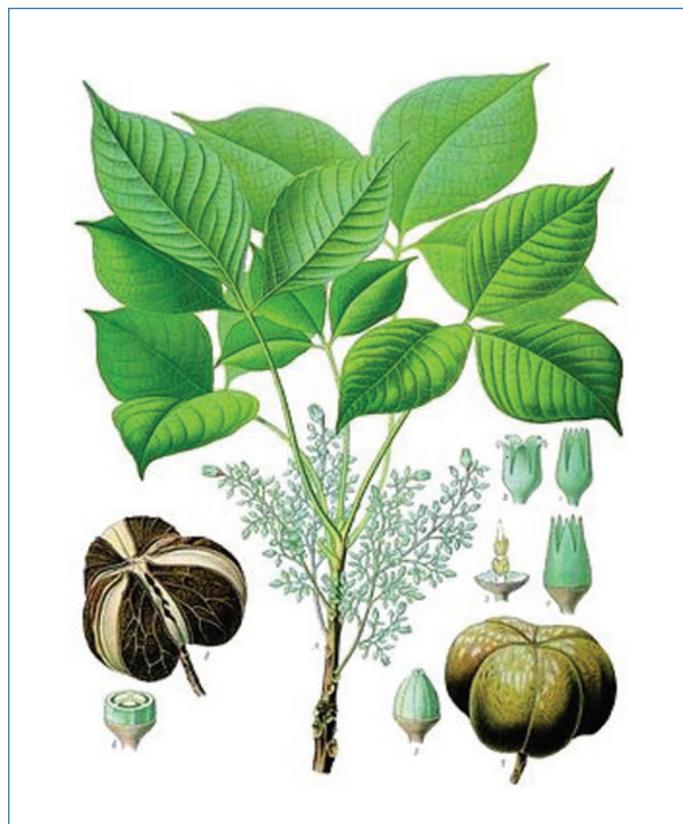


Figure 5 - Hevea brasiliensis.

en 1906 leur première usine à Turin. En 1925, Michelin achète deux plantations d'hévéas au Vietnam. En 1949, le succès du pneu radial (Michelin X) entraîne une forte expansion. En 2020, Michelin est leader mondial dans la fabrication de pneumatiques [31].

### La conservation des bois

La conservation des bois (bois de construction, traverses de chemins de fer, poteaux, bois archéologiques, tonneaux, bateaux) est un sujet de préoccupation qui a retenu l'attention des chimistes. Ils ont concouru à la prévention de leurs altérations par les agents atmosphériques (air, eau, exposition à la lumière) et biologiques (champignons et moisissures, insectes xylophages...), et de leur destruction par le feu. De nombreuses substances ont été proposées en couverture et en injections : sulfates de fer et de cuivre, chlorures de zinc et de mercure, alun, corps gras, bitume, vernis de colophane. Ainsi le *Bulletin de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale* publiait en 1839 un *Procédé pour garantir le bois de toute espèce d'altération, et principalement de la pourriture sèche*, breveté en Angleterre le 19 janvier 1835, par Louis Moll (1809-1880), chimiste et agronome [32] qui opérait par injection d'eupione et de créosote (tirées des goudrons de bois) dans les bois de charpente. Louis Melsens (1814-1886), élève belge de Jean-Baptiste Dumas, préconisant l'emploi de goudron, s'est particulièrement intéressé aux procédés d'incorporation des substances conservatrices [33].

### La soie artificielle

Le 12 mai 1884, le comte de Chardonnet (1839-1924) déposait à l'Académie des sciences un pli cacheté, qui sera ouvert à sa demande le 7 novembre 1887, intitulé *Sur une matière textile*

*artificielle ressemblant à la soie*. Le 17 novembre Chardonnet prend un premier brevet d'invention (n° 165.349) sous le titre de *Fabrication des soies artificielles par la filature des liquides* : « La cellulose purifiée, provenant des pâtes chimiques de bois et de paille, de cotons, de chiffons, des rognures de papier à filtrer, est traitée par des procédés habituels, pour la transformer en dérivés nitrés solubles dans le mélange alcool-éther. On fait dissoudre 3 grammes de pyroxyle dans 80 centimètres cubes d'un mélange à volumes égaux d'alcool et d'éther. D'autre part, on prépare une solution dans 20 centimètres cubes d'alcool, de 3 décigrammes d'un protochlorure réducteur de fer, de chrome, de manganèse, de quelques milligrammes d'une base organique oxydable, de la quantité convenable de matière colorante [...]. Toutes proportions variant selon les pyroxyles traités, l'élasticité du produit à obtenir. On mélange les deux solutions et on laisse reposer, on obtient ainsi la « solution mère » de la soie artificielle. Cette solution est filée sous une pression de plusieurs atmosphères dans des tubes capillaires débouchant dans l'eau, au contact de laquelle les fils se solidifient [...] ». Le coton nitré est le coton-poudre ou pyroxyle ; sa dissolution dans un mélange d'alcool et d'éther était connue sous le nom de collodion. En 1918, le collodion introduit dans des presses hydrauliques s'écoule dans des tubes capillaires ; il se coagule à l'air en formant un filament ténu. Les filaments réunis sont enroulés sur une bobine analogue à celles en usage pour les soies naturelles. La soie artificielle sera renommée rayonne.

La longue histoire de la mise au point et de l'industrialisation de la soie de Chardonnet est relatée par Auguste Demoment [34] (figure 6). Le textile artificiel cellulosique le plus répandu aujourd'hui est la viscose. La première a été préparée en 1891 par les chimistes anglais Cross, Bevan et Beadle.

La cellulose traitée par une lessive de soude conduit à plusieurs produits dénommés alcali-celluloses. Avec l'une des alcali-celluloses, riche en soude, le sulfure de carbone donne

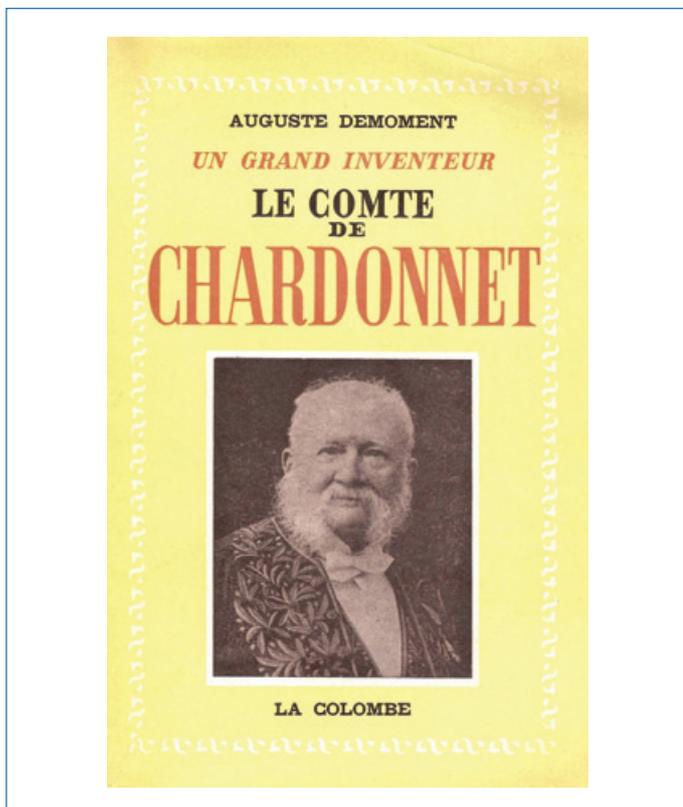


Figure 6 - Une histoire de la mise au point et de l'industrialisation de la soie de Chardonnet.

un xanthogénate de cellulose visqueux qui, après diverses opérations de mûrissage, peut être filé [35].

### Les explosifs

Le charbon de bois était nécessaire pour la fabrication de la poudre noire, poudre de guerre, constituée pour environ 75 % de salpêtre ou nitre (nitrate de potassium), le reste étant formé à parts égales de soufre et de charbon de bois. Il faut aussi de la poudre avec des dosages un peu différents pour la chasse et pour les mines [37]. La décapitation de Louis XVI, le 21 janvier 1793, a déclenché une coalition armée de l'Europe contre la France. Avant la Révolution, plus de la moitié du salpêtre provenait d'Inde par l'entremise d'importateurs anglais. Cette source était désormais interdite. La province d'Angers était la plus productive. Le pharmacien Joachim Proust (1751-1819), frère du chimiste auteur de la loi des proportions définies, Joseph Louis (1754-1826), fut chargé de la récolte du salpêtre dans le district d'Angers [38]. Le 4 nivôse an II, la France était divisée en huit arrondissements parcourus par huit inspecteurs commissionnaires. L'Anjou dépendait du territoire attribué au commissaire inspecteur Nicolas Vauquelin. À côté du nitrate de potassium, les matériaux salpêtrés contiennent d'autres sels (nitrates et chlorures de calcium et magnésium, chlorure de sodium) ; ils sont broyés et lessivés plusieurs fois. Les eaux de lessivage sont additionnées d'eaux de lessive de cendres riches en carbonate de potassium et chauffées. Les proportions et temps de chauffage sont déterminés par les résultats de mesures à l'aréomètre. Les carbonates de calcium et magnésium précipitent, et il reste en solution les nitrates et chlorures de potassium et de calcium. Le chlorure de sodium n'est pas beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid. On concentre par évaporation en chauffant la solution appelée cuite. Par refroidissement, on recueille ensuite le nitrate de potassium moins soluble à froid qu'à chaud [39].

Le charbon de bois reconnu le meilleur pour la poudre est celui du bois de bourdaine. Dès brumaire an II, les municipalités sont sollicitées par les administrateurs du district pour livrer des cendres, du bois de bourdaine réduit en charbon de bois, du parchemin pour les cartouches et des chaudières en cuivre pour accroître la capacité de production des salpêtriers.

Pendant ce temps, Joseph Louis Proust était en Espagne, chargé de la chaire de chimie et métallurgie à l'Académie militaire des cadets d'artillerie de Ségovie, où il faisait des recherches. À son retour en France, ayant récupéré quelques documents qu'il avait dû abandonner à cause de la guerre franco-espagnole, il publia ses travaux sur la poudre à canon en neuf mémoires dans le *Journal de Physique, de Chimie et d'Histoire naturelle*. Ces travaux ont été analysés par H. Mauskopf [40]. Proust s'était fixé un programme rationnel en cinq points : quels facteurs déterminent la force d'une poudre ; quel est le meilleur charbon de bois ; quel est le meilleur rapport du charbon au nitre ; quel est le rôle du soufre ; quelle est la composition du mélange gazeux résultant de la combustion ? Ce travail est considéré comme la première étude de cinétique chimique. En faisant au moins chaque fois trois essais, il compara seize échantillons avec des charbons de bois différents, maintenus dans des conditions aussi identiques que possible. C'est le charbon de bois de la tige de chanvre dépouillée de sa filasse qui lui donna les meilleurs résultats ; le chanvre n'exigeant pas de plus d'écorçage et le charbon de bois de bourdaine coûtant 28 fois plus cher. En 1808, Proust fut chargé par l'Administration impériale des Poudres et salpêtres de France de présider à des essais comparatifs à Essonne dans le but de décider du remplacement du bois de bourdaine par celui de chanvre. Enfin, les deux frères témoignaient de préoccupations très actuelles, en s'inquiétant de l'épuisement des forêts dû à l'usage intensif du charbon de bois par les fabriques.

Autour de 1840, plusieurs chercheurs en quête de poudre plus énergique que la poudre noire s'intéressaient aux produits de nitration de la cellulose [41].

En 1833, Henri Braconnot (1780-1855) avait nitré de l'amidon par le mélange d'acides nitrique et sulfurique. En 1838, Pelouze, continuant les recherches de Braconnot, appliquait le procédé au papier et au coton. En 1846, Christian Friedrich Schönbein (1799-1868), à Bâle, et Böttger à Francfort annonçaient la préparation de nitrocellulose, apte à remplacer la poudre noire. Mais selon Pelouze, Schönbein « *n'indiqua ni sa nature ni son mode de préparation ; il se borna à signaler les effets balistiques de cette matière inflammable* » [42]. Schönbein l'appela fulmi-coton ou coton-poudre ; Edme Fremy (1814-1894) le nomma pyroxyle ou pyroxyline. Faustino Malaguti (1802-1878) [43] rapporte ses propriétés étudiées par Antoine Bechamp (1816-1908) [44]. Il consacre au bois, à ses constituants et à ses applications 48 pages. La liaison entre les hydroxyles de la cellulose et l'azote nitrique C-O-NO<sub>2</sub> ne fut connue qu'au siècle suivant. La liaison O-NO<sub>2</sub>, plus longue et plus fragile que les autres, se brise pour engendrer du peroxyde d'azote très agressif qui déclenche des réactions en chaîne toutes exothermiques, et, en milieu fermé permet d'atteindre la température d'auto-inflammation de la poudre. Asciano Sobrero (1812-1888), ancien élève de Pelouze, poursuivant les recherches de son maître, découvrit la nitroglycérine à Turin en 1847 ; il en soulignait l'instabilité et la dangerosité et redoutait les usages qui pourraient s'ensuivre. La poudre noire continua à être préférée jusqu'après 1870. Marcellin Berthelot (1827-1907) s'intéressa, comme Proust, à la cinétique

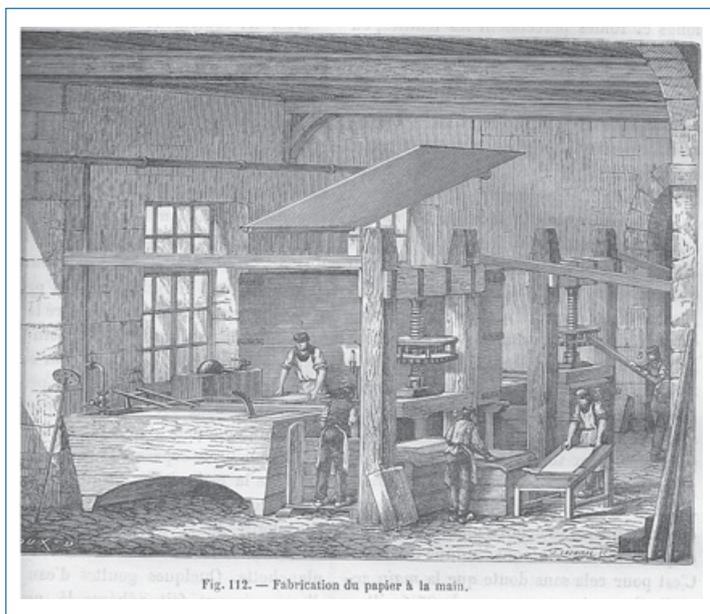


Figure 7 - Fabrication du papier.

et aux produits de la combustion. C'est son élève Paul Vieille (1854-1934) qui présenta, en 1884, la poudre B, sans fumée, à base de nitrocelluloses, introduisant de nouvelles méthodes d'étude des explosifs [45].

## Le papier

La première des fabrications engendrée par le bois est le papier [46] (figure 7). En 1950 déjà, il existait une variété de papiers adaptés à de nombreux usages : papier journal, papier pour lithographie, pour affiches, papier-support pour couchages, pour photographies, papier carbone, papier kraft, papier à cigarettes, à tapisser, papier buvard, papiers d'écriture, papier filtre... ainsi qu'une variété de transformations : papier sulfurisé inventé en 1846 [47], papier couché, ondulé, glacé, papier chromo, satiné, papier pour illustrations, cartons.

La papeterie de Condat-Le Lardin, en Dordogne, fait partie depuis 2010 du groupe Lecta qui possède des centres de fabrication en Espagne, France et Italie. En 1830, Cyrien Prosper Brard (1786-1838), ingénieur civil des mines, présentait à l'Académie de Bordeaux un système de fabrication de papier et de carton « à partir de bois de pin pourri ». Devenu concessionnaire des Houillères de Dordogne en 1816, il installa plusieurs fabriques au Lardin (fours à chaux, clouterie, briqueterie, verrerie). Vers 1900, la demande de cuir avait augmenté, pour le harnachement des chevaux, les garnitures de wagons et automobiles, le remplacement des sabots par des chaussures en cuir. En 1907, les descendants de François Gillet (1813-1895), teinturier de Lyon, et fabricants de textiles artificiels fondaient au Lardin une usine d'extraits tannants de châtaigniers. Pendant la Première Guerre mondiale, l'intendance militaire fonda, à Brive, le *Comptoir du châtaignier* chargé d'approvisionner les usines de tannin dispersées. Le commerce du bois résineux pour la production de pâte à papier, venu par voie maritime des pays du Nord, souffrait de la réquisition des navires marchands. Après la guerre, la Société Gillet, possédant des usines de produits chimiques à Pont-de-Claix, où elle avait fabriqué du gaz asphyxiant, eut l'idée d'utiliser le bois de châtaignier, au lieu de le brûler après extraction du tannin, pour produire de la cellulose.

Le 11 septembre 1920, l'usine de Condat passait à la Société Progil. Associée aux frères Montgolfier d'Annonay, Progil fondait à Condat, en 1924, une usine pilote de cellulose de bois de châtaignier, à fibres courtes, adaptée au papier à impression et écriture (voir [48] pour l'histoire de cette production et celle de l'usine de Condat).

## L'enseignement du bois

Pendant toute la Troisième République, le bois était enseigné de l'école primaire à l'université. Nous examinons ici trois volumes en remarquant combien, sous l'effet des changements d'échelle et des procédés de l'industrialisation, l'enseignement s'est éloigné des objets sensibles du quotidien.

L'ouvrage d'Honoré Regodt, destiné à l'enseignement primaire supérieur et enseignement spécial (formation des maîtres) [49], en est, en 1889, à sa 30<sup>e</sup> édition. Le chapitre III de la partie Chimie organique porte sur les « composés neutres » dont font partie le caoutchouc, la gutta-percha, les résines, les essences, la cellulose, le bois, le goudron et ses dérivés, le papier, les bitumes et le pétrole.

« La cellulose forme le ligneux ou les fibres de tous les végétaux. Quand elle est pure, elle est blanche et diaphane, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, les huiles, les acides fortement hydratés ; mais l'acide sulfurique concentré la change en dextrine, puis en glucose, et l'acide azotique concentré la change en un composé explosif, le coton-poudre. La cellulose est donc en grande partie la base du bois comme aussi des tissus qu'on obtient par les fibres du lin, du chanvre, du coton, etc., et même du papier, qu'on fabrique avec les vieux morceaux de linge ou de coton. »

« Le bois est plus dense que l'eau : s'il flotte, c'est à cause de l'air qu'il referme entre ses pores. Il est plus ou moins dense et contient plus ou moins de matières étrangères à la cellulose, suivant son espèce. On le divise en bois blanc, comme le peuplier et le bouleau ; bois dur, comme le chêne, l'acacia et le buis ; bois de travail ou d'ébénisterie, comme l'acajou, le palissandre et l'ébène ; bois résineux, comme le pin et le cèdre. Il est altéré par l'humidité et l'air, qui le changent en humus, et par les termites, qui le rongent. On le conserve par l'injection de liquides tels que le tanin, le sulfate de cuivre, le chlorure de zinc, etc., qu'on lui fait absorber par les racines, ou dont on l'imprègne quand il vient d'être coupé. Le même procédé le colore en bleu par l'azotate de cuivre, en vert par l'acétate de cuivre, en noir par la noix de galle et le sulfate de fer, en rouge ou en violet par le rocou, la garance et l'orseille.

Le bois altéré à la surface de la terre ou enfoui dans son sein donne l'humus, le terreau, la tourbe, le lignite, la houille, l'antracite, le bitume [...]. »

Dans le petit ouvrage de R. Lespieau et Ch. Colin, destiné à l'enseignement primaire supérieur [50], trois chapitres portent sur l'extraction, la préparation, les propriétés et les usages des produits du bois : l'essence de térébenthine (voir encadré 4), le caoutchouc (latex, caoutchouc normal, caoutchouc mastiqué en feuilles, caoutchouc vulcanisé et ébonite) et la cellulose (état naturel, papier, propriétés physiques et chimiques, coton hydrophile et mercerisé, parchemin végétal, nitrocelluloses, soies Chardonnet et viscosse, celluloïd (voir encadré 5) et acétate de cellulose).

Dans les *Leçons de sciences* de Boulet et Chabanas [51], la vingtième leçon, intitulée *Les combustibles*. - *Le carbone*, consacre une page (p. 99) aux charbons artificiels : le charbon de bois, « corps noir, sonore, assez friable ; il garde encore la forme du bois qui a servi à le préparer ». Le paragraphe

#### Encadré 4

### Sur l'essence de térébenthine



FIG. 21. — PIQUAGE DES QUARRES.

« **Extraction.** - I. Quand, au tronc de divers **pins** (en France, surtout dans les Landes: *Pinus maritima*), on fait des entailles, appelées quarres, il s'écoule des gouttes visqueuses, réfringentes comme des pierres précieuses, d'où le nom de **gemme** donné à ce qu'on recueille dans des pots en terre (1<sup>l</sup>,5 à 2<sup>l</sup> par quarre et par an).

II. Pour enlever les copeaux, les aiguilles de pin, on fond la gemme vers 100° et l'on obtient la **térébenthine**.

III. Soumise à la distillation avec de l'eau (la vapeur d'eau entraîne l'essence bien qu'elle bouille à 156°) la térébenthine se scinde 1° en un liquide volatil, l'essence de térébenthine, qui se condense avec de l'eau, et le mélange est recueilli dans des récipients appelés récipients florentins où se fait la séparation des deux liquides; 2° en un résidu solide, appelé colophane, arcanson, brai, qui reste dans l'alambic, (et) est utilisé dans la confection des mastics à greffer et à luter, de la cire à cacheter les bouteilles.

**Propriétés physiques.** - L'essence de térébenthine est un liquide incolore, fluide, à odeur forte et caractéristique; elle est moins dense que l'eau, et ne s'y dissout pas; elle bout à 156°.

Elle dissout les résines, les corps gras. Elle donne sur le papier buvard une tache qui disparaît par évaporation. Tout ceci explique, avec sa résinification, son emploi dans la peinture, dans la fabrication des vernis à l'essence.

**Propriétés chimiques.** - L'essence de térébenthine est formée surtout par le carbure  $C^{10}H^{16}$  appelé **pinène**, liquide incolore, mobile, odorant. Aussi elle s'enflamme facilement et brûle avec une flamme rougeâtre fuligineuse. (Enflammer une tige de verre trempée dans l'essence.)

A la température ordinaire, elle absorbe peu à peu l'**oxygène** de l'air, devient plus foncée et se résinifie. »

S'ensuivent une dizaine de questions dont les réponses font appel à l'observation, la sécurité et la réflexion.

« Comment on le prépare » décrit la fabrication: « On le fabrique en brûlant incomplètement du bois qu'on laisse ensuite s'éteindre à l'abri de l'air. Dans les forêts, les charbonniers carbonisent du bois qu'ils ont empilé de façon à en faire des meules qu'ils recouvrent de terre [...]. Dans des usines, on calcine le bois

#### Encadré 5

### Le celluloid



Poupée en celluloid (Høger Ellgaard, CC BY-SA 3.0).

Le celluloid, composé de nitrocellulose et de camphre, dont l'invention est attribuée aux frères Hyatt, a été la matière de jouets, balles de tennis de table, pellicules cinématographiques. Apparue en 1856 et considérée comme la première matière plastique, il est très inflammable et aujourd'hui abandonné [36].

dans des vases clos dénommés cylindres: c'est ainsi que procède le boulanger qui enferme dans un étouffoir la braise rouge de son four. Dans les forêts, les charbonniers carbonisent du bois qu'ils ont empilé de façon à en faire des meules qu'ils recouvrent de terre. Dans des usines, on calcine le bois dans des vases clos dénommés cylindres. On obtient ainsi, outre le charbon de bois, des produits liquides importants, tel que l'alcool de bois et le vinaigre de bois. On propose deux « expériences »: « Le charbon de bois est un excellent combustible, il brûle sans flamme; à poids égal, il donne deux fois plus de chaleur que le bois. » et « Les eaux corrompues ont souvent une mauvaise odeur d'ammoniacale ou d'œuf pourri due aux gaz qui s'en dégagent; elles perdent leur odeur si on les filtre sur de la poudre de charbon de bois.

**Conclusion:** Le charbon de bois a la propriété d'absorber les gaz.  
**Application.** - En médecine, on fait prendre du charbon de bois en poudre pour absorber les gaz qui se dégagent dans l'estomac ou l'intestin. »

L'ouvrage revient sur le bois à propos du chauffage, de l'éclairage et de la forêt.

### Un nombre illimité d'applications

À la diversité des essences de bois s'est ajoutée une diversité de technologies pour concevoir des produits à base de bois en nombre quasi illimité, permettant de répondre à la plupart des cahiers des charges et d'utiliser même les déchets de scieries et de forêts pour d'autres usages que le chauffage.

Les avancées majeures dans la chimie du bois sont postérieures à la Seconde Guerre mondiale et elles ont été considérables.

- [1] *The International Book of Wood*, Mitchell Beazley Publishers Ltd, Londres, **1976**, adaptation française Fernand Nathan, 1977.
- [2] J. Lefèvre, *Dictionnaire de l'Industrie*, J.-B. Baillière et fils, **1899**, article Bois, p. 99-102.
- [3] A. Payen, *Précis de chimie industrielle*, 4<sup>e</sup> éd., t. 2, L. Hachette et Cie, **1859**, p. 3 ; P. Schützenberger, article Bois, in A. Wurtz, *Dictionnaire de chimie pure et appliquée*, t. 1, première partie A-B, Hachette et Cie, **1874**, p. 640-644.
- [4] P. Vigreux, Payen Anselme, in *Les professeurs du Conservatoire national des arts et métiers, dictionnaire biographique 1794-1955*, C. Fontanon, A. Grelon (dir.), t. 2, L-Z, INRP et CNAM, **1994**, p. 357-371 ; Rapport sur un Mémoire de M. Payen, relatif à la composition de la matière ligneuse, *C.R. hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*, 14 janv. **1839**, p. 51-53 ; Dossier aux archives de l'Académie des sciences ; A. Payen, 3<sup>e</sup> et 4<sup>e</sup> Mémoires sur les développements des végétaux, Mémoires présentés par divers savants, **1846**, p. 1-76.
- [5] Hermann Staudinger, in *Nobel Laureates in Chemistry 1901-1992*, L.K. James, ACS CHF, **1993**, p. 359-367 ; *Cellulose, Structure, Modification and Hydrolysis*, R.A. Young, R.M. Rowell (eds), Wiley-Interscience, **1986**.
- [6] T.E. Timell, Wood hemicelluloses, *Adv. Carb. Chem. Biochem.*, **1964**, 19, p. 247-302 et 20, **1965**, p. 409-483.
- [7] K. Freudenberg, A.C. Neish, *Constitution and Biosynthesis of Lignin*, Springer, **1968**.
- [8] J.R. Obst, J. Ralph, Characterization of hardwood lignin: investigation of syringyl/guaiacyl composition by <sup>13</sup>C nuclear magnetic resonance spectrometry, *Holzforschung*, **1983**, 37, p. 297-302.
- [9] A. Sakakibara, Chemistry of lignin, in *Wood and Cellulosic Chemistry*, D. N.-S. Hon, N. Shiraishi, Marcel Dekker, **1991**, p. 113-175.
- [10] E. Sjöström, *Wood chemistry: Fundamentals and Applications*, Academic Press, **1993**.
- [11] B. Monties et al., *Les polymères végétaux : polymères pariétaux et alimentaires non azotés*, Gauthier-Villars, **1980**.
- [12] M. de Mainville, Extrait d'un mémoire sur les plantations et semis d'arbres résineux [...], *Bull. de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale*, 46<sup>e</sup> année, janv. **1847**, p. 133-138, <http://cnum.cnam.fr/CGI/fpage.cgi?BSP1.46/146/60/817/8/741>
- [13] C. Millet, Recherches sur les bois, *Bull. de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale*, 46<sup>e</sup> année, août **1847**, p. 436-437, <http://cnum.cnam.fr/CGI/fpage.cgi?BSP1.46/465/70/817/8/741>
- [14] A. Teischinger, The development of wood technology and technology developments in the wood industries – From history to future, *Eur. J. Wood Prod.*, **2010**, 68, p. 281-287.
- [15] M. Lorentz, *Cours élémentaire de culture des bois créé à l'Ecole forestière de Nancy, complété et publié par A. Parade*, 3<sup>e</sup> éd., **1855** ; Ch. Guyot, *L'enseignement forestier en France, L'Ecole de Nancy, Crepin-Leblond Nancy*, **1898**.
- [16] G. Dupont, *Distillation du bois, Encyclopédie Léauté*, Gauthier-Villars & Cie et Masson & Cie, **1924**, p. 60-61.
- [17] L. Figuier, *Les merveilles de la science*, vol. 4, Furne, Jouvet et Cie, p. 93, 97-109, 336-337 ; A. Fayol, Philippe Lebon, inventeur du gaz d'éclairage, *Les Publications techniques et artistiques*, **1943**.
- [18] Fourcroy et Vauquelin, Sur l'identité des acides pyromuqueux, hypotartreux et pyrologneux, *Ann. Chim.*, **1800**, 35, p. 161 ; *Rapport de Berthollet, Fourcroy et Vauquelin sur un mémoire présenté à l'Institut par J.B. Mollerat sur la distillation du bois et de l'emploi de ses produits*, Paris, **1808** ; P. Jobert, Jean-Baptiste Mollerat (1772-1855) Un pionnier de la chimie française, *Histoire, Economie et Société*, **1991**, 10-2, p. 245-268, [www.persee.fr/doc/hes\\_0752-5702\\_1991\\_num\\_10\\_2\\_1576](http://www.persee.fr/doc/hes_0752-5702_1991_num_10_2_1576)
- [19] E. Roth, E. Peligot, in *Les professeurs du Conservatoire national des arts et métiers, dictionnaire biographique 1794-1955*, t. 2, L-Z, INRP et CNAM, **1994**, p. 372-381 ; Mémoire sur l'esprit de bois et les différents composés éthers qui en proviennent (en commun avec Dumas), *Ann. Chim.*, 2<sup>e</sup> série, t. 58, p. 5 ; Dossier Peligot aux archives de l'Académie des sciences ; M.E. Jungfleisch, Notice sur Eugène Melchior Peligot, *Bull. Soc. Chim. Paris*, **1891**, 5, p. XXI-XLVII.
- [20] G. Darzens, *Cours de 1<sup>ère</sup> division à l'Ecole polytechnique, 1932-1933*, cours de chimie organique.
- [21] P. Dumesny, J. Noyer, *L'industrie chimique des bois, leurs dérivés et extraits industriels*, Librairie Bernard Tignol, **1906**.
- [22] « Sur différents points de chimie », *Archives de l'Académie des sciences, Procès verbal des séances*, t. II, p. 133-138.
- [23] *Archives de l'Académie des sciences, Procès verbal des séances*, t. III, p. 263-266 ; *Encyclopédie Roret, Fabrication des encres*, **1856**.
- [24] S. Tomic, *Aux origines de la chimie organique*, PUR, **2010**.
- [25] M. Chevreul, De l'action de l'acide nitrique sur le liège, *Ann. Chim.*, **1807**, LXII, p. 323-333 ; *Procès-verbal des séances de l'Académie des sciences*, **1812-1815**, 5, p. 300 et 346-347 ; M.E. Chevreul, Mémoire sur le moyen d'analyser plusieurs matières végétales et le liège en particulier, *Ann. Chim.*, **1815**, 96, p. 141-189 ; J. Fournier, L'ASE... en 1815, *L'Act. Chim.*, **2005**, 289, p. 51-54.
- [26] M.E. Chevreul, Recherches chimiques sur le bois de campêche et sur la nature de son principe colorant, *Ann. Chim.*, **1812**, LXXXI, p. 53-86, 126-147, 158-160 ; P. Schützenberger, Bois de teinture, in *Dictionnaire de chimie pure et appliquée*, A. Wurtz, t. 1, 1<sup>ère</sup> partie A-B, Hachette et Cie, **1874**, p. 644-651.
- [27] E. Grimaux, Résines, in *Dictionnaire de chimie pure et appliquée*, A. Wurtz, t. 2, 2<sup>e</sup> partie P-S, Hachette et Cie, **1876**, p. 1325-1327 ; E. Charabot, J. Dupont, L. Pillet, préface d'E. Grimaux, *Les Huiles essentielles*, Libr. polytechnique, Ch. Béranger, **1899** ; V. Schweizer, *La distillation des résines et les produits qui en dérivent*, trad. H. Muraour, H. Dunod et E. Pinat, **1906**.
- [28] P. Arnaud, Théophile-Jules Pelouze (1807-1867). Un pharmacien pionnier de la chimie organique, *Revue d'Histoire de la Pharmacie*, **2015**, 385, p. 79-100 ; M. Pelouze, Extrait d'un Mémoire sur les huiles essentielles, *C.R. hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*, **1840**, 11, p. 365-371 ; M. Biot, Expériences sur l'essence liquide qui m'a été remise par M. Pelouze comme secrétée par la plante jeune qui donne le camphre de Bornéo, *ibid.*, p. 371-377.
- [29] P. Bary, *Le caoutchouc*, Dunod, 2<sup>e</sup> éd., **1936** ; R. Bouvier, *Le caoutchouc. Brillante et dramatique histoire de l'hévéa*, Flammarion, **1947**.
- [30] A. Payen, Mémoire sur le caoutchouc et la gutta-percha, *C.R. hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*, **1852**, 34, p. 2-8 ; Extrait d'un Mémoire sur la gutta-percha : ses propriétés, son analyse immédiate, sa composition élémentaire et ses applications, *ibid.*, 35, p. 109-119 ; A. Payen, *Précis de chimie industrielle*, 4<sup>e</sup> éd., t. 1, L. Hachette et fils, **1859**, p. 139-183 et 184-198 ; J.-C. Brosse, I. Campistron, D. Derouet, D. Reyx, Le caoutchouc naturel, chimie d'un hydrocarbure polymère, *L'Act. Chim.*, **2002**, 258, p. 45-51.
- [31] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Michelin>
- [32] *Bulletin de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale*, 38<sup>e</sup> année, janv. **1839**, p. 36-37, <http://cnum.cnam.fr/CGI/fpage.cgi?BSP1.38/44/70/616/12/468>
- [33] P. de Heen, Notice sur Louis-Henri-Frédéric Melsens, *Annuaire de l'Académie royale des Sciences, des Lettres et des Beaux-Arts de Belgique*, **1893**, p. 483-506, [www.academieroyale.be/academie/documents/MELSENSLouisHenriFredericARB\\_189348156.pdf](http://www.academieroyale.be/academie/documents/MELSENSLouisHenriFredericARB_189348156.pdf) ; *Bulletin de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale*, 47<sup>e</sup> année, janv. **1848**, p. 666 <http://cnum.cnam.fr/CGI/fpage.cgi?BSP1.47/726/50/896/13/793>
- [34] A. Demoment, *Un grand inventeur, Le comte de Chardonnet*, La Colombe, **1953**.
- [35] M.M. Clément et Rivière, Matières plastiques Soies artificielles, *Encyclopédie de chimie industrielle*, dir. M. Matignon, J.-B. Baillière et fils, **1924** ; P. Baud, *Chimie industrielle*, **1922**, p. 526-529 ; P. Baud, *Traité de chimie industrielle*, t. III, Masson et Cie, **1951**, p. 331-334.
- [36] J.-M. Michel, La découverte du celluloid, *Contribution à l'histoire industrielle des polymères en France*, [https://new.societechimiquedefrance.fr/wp-content/uploads/2021/05/a\\_1\\_321\\_000.vfx2\\_sav.pdf](https://new.societechimiquedefrance.fr/wp-content/uploads/2021/05/a_1_321_000.vfx2_sav.pdf) ; <https://new.societechimiquedefrance.fr/groupes/groupe-histoire-de-la-chimie/contribution-a-lhistoire-industrielle-des-polymeres-en-france-par-jean-marie-michel>
- [37] J.J.A. Bottée, J.R. Riffault des Hêtres, *Traité de l'art de fabriquer la poudre à canon : contenant l'extraction du salpêtre, son raffinage, la fabrication du Salin sa calcination, la fabrication du charbon par divers procédés*, **1811**.
- [38] J. Fournier, Les pharmaciens et la récolte du salpêtre sous la Convention : l'exemple de Joachim Proust (1751-1819), *Revue d'Hist. Pharm.*, **2003**, 337, p. 79-102 ; J. Fournier, Joseph Louis et Joachim Proust : recherches sur les explosifs, *Mémoires de l'Académie d'Angers*, t. XVII, **2002**, p. 29-52.
- [39] P. Bret, *Lavoisier et l'Encyclopédie méthodique : le manuscrit des régisseurs des Poudres et salpêtres pour le dictionnaire de l'artillerie (1787)*, Florence, L.S. Olschki, **1997**.
- [40] H. Mauskopf, Chemistry and cannon: J.L. Proust and gunpowder analysis, *Technology and Culture*, **1990**, XXXI/3, p. 398-426.
- [41] J. Akhavan, *The chemistry of explosives*, RCS Paperbacks, The Royal Society of Chemistry, **1998**.
- [42] J. Pelouze, E. Fremy, *Traité de chimie générale*, t. IV, 2<sup>e</sup> éd., Libr. Victor Masson, **1855**, p. 525.
- [43] F. Malaguti, *Leçons élémentaires de chimie*, 2<sup>e</sup> éd., 2<sup>e</sup> partie, Dezobry, E. Madeleine et Cie, **1860**.
- [44] A. Bechamp, Recherches sur la pyroxyline, Thèse de chimie présentée à la Faculté des sciences de Strasbourg, **1853**, G. Silbermann.
- [45] Instrumentation, expérimentation et expertise des matériaux énergétiques, du XVI<sup>e</sup> siècle à nos jours, *Actes des 3<sup>e</sup> Journées scientifiques Paul Vieille*, 19-20 oct. 2000, Centre de recherche en histoire des sciences et des techniques (CRHST) et Association des amis du patrimoine poudrier et pyrotechnique (A3P).
- [46] J.-A. Porphyre, *L'industrie papetière*, J.-B. Baillière et fils, **1953** ; P. Schützenberger, Fabrication du papier, in *Dictionnaire de chimie pure et appliquée*, A. Wurtz, t. 2, 1<sup>ère</sup> partie, H.-P., Hachette et Cie, **1873**, p. 749-764.
- [47] M.M. Poumarède et L. Figuier, Mémoire sur le ligneux et sur les produits qui l'accompagnent dans le bois, *C.R. hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*, **1846**, XXIII, p. 59, 918-920 et 1159.
- [48] <http://cerig.pagora.grenoble-inp.fr/histoire-metiers/extraits-tannants-chataignier/page09.htm> ; F. Vitoux, *La Vézère coule depuis longtemps en Europe - Histoire des papeteries de Condat*, Exé productions, Paris, **1989**.
- [49] H. Regodt, *Notions de chimie applicables aux usages de la vie*, Imprimerie et librairie classiques, Delalain Frères, **1889**.
- [50] R. Lespieau, Ch. Colin, *Cours et Expériences, Chimie Troisième année*, Hachette, **1922**, p. 59-71.
- [51] V. Boulet, A. & C. Chabanas, *Leçons de sciences, cours moyen et supérieur - certificat d'études - des Ecoles de filles*, Hachette, **1932**.

**Josette FOURNIER,**  
Professeur honoraire des Universités.

\* [josette.fournier4@orange.fr](mailto:josette.fournier4@orange.fr)



# CHIMISTES sans frontières

## Une chimie sûre, responsable, durable

## Des actions au service des causes humanitaires

### Instrumentation

Monitoring qualité des eaux



### Diffusion du savoir

Apprentissage actif collèges/lycées



### Développement

Travaux pratiques en Réalité Virtuelle



### Expertise

Traitements des effluents d'une école



### Coopération

Valorisation de ressources naturelles



## Avec les soutiens



Société Chimique de France



Fondation de la Maison de la Chimie



Fédération  
Gay-Lussac  
zoecoledchimie.com

 [contact@chimistessansfrontieres.fr](mailto:contact@chimistessansfrontieres.fr)



[www.chimistessansfrontieres.fr](http://www.chimistessansfrontieres.fr)



# Rejoignez nous !

## Prix et distinctions

### Médaille de bronze du CNRS 2023

*La Médaille de bronze récompense le premier travail d'un chercheur ou enseignant-chercheur prometteur dans son domaine.*



© Faustine Romero DR13.

#### • Yaovi Holade

Maître de conférences à l'École nationale supérieure de chimie de Montpellier et membre de l'Institut européen des membranes (CNRS/ENSCM/Université de Montpellier), Yaovi Holade est un spécialiste des matériaux nanostructurés à destination des piles à combustible et des électrolyseurs pour l'hydrogène.

Yaovi Holade s'est formé à l'électrochimie à l'Université de Poitiers dès son master puis sa thèse soutenue en 2015. Après un séjour postdoctoral à l'Université d'Utah (États-Unis), il oriente ses recherches sur l'étude expérimentale et théorique des principes du remplacement galvanique à l'échelle mésoscopique et aux applications qui en découlent dans les domaines de l'énergie et de l'environnement. Le remplacement galvanique consiste en un échange d'atomes métalliques entre une surface et un électrolyte et permet, par exemple, de réaliser des nanostructures complexes. Il conçoit ainsi des composants qui améliorent les performances des piles à combustible et des électrolyseurs à membrane pour la production d'hydrogène vert. D'un point de vue plus fondamental, il a quantifié le changement de potentiel électrique lors du remplacement galvanique de l'argent par de l'or et a développé des solutions d'électrochimie analytique pour identifier certains mécanismes réactionnels.



© Sabrina Nehmar.

#### • Emmanuelle Jal

Emmanuelle Jal est chargée de recherche au Laboratoire de chimie physique - matière et rayonnement (LCPMR, CNRS/Sorbonne Université), spécialiste des phénomènes magnétiques ultra rapides au sein de l'équipe «Systèmes fortement corrélés – matériaux magnétiques».

Après une thèse réalisée à l'Institut Néel de Grenoble sur l'étude du profil d'aimantation au sein de films minces magnétiques de fer, Emmanuelle Jal a effectué un postdoctorat au Laboratoire national de l'accélérateur SLAC (Stanford, États-Unis) puis au LCPMR, avant d'être recrutée au CNRS en 2017. Elle conduit depuis des recherches dans le domaine du magnétisme, en particulier sur les phénomènes de désaimantation ultra rapide de films minces magnétiques. Ses travaux ouvrent des voies de recherche dans le domaine du femto-magnétisme afin de mieux comprendre la désaimantation ultra rapide et le mécanisme physique sous-jacent, alors que plusieurs modèles théoriques s'affrontent depuis trente ans. Elle a développé de nombreuses collaborations nationales et internationales. Lors de l'ouverture en 2019 de la ligne de lumière de rayons X mous du laser européen à électrons libres European XFEL, elle a coordonné une expérience rassemblant plus de trente scientifiques de cinq pays. Elle est aussi impliquée dans la communauté magnétique européenne ainsi que dans les réflexions menées sur l'empreinte carbone de la recherche.



© Arlette Kpebe.

#### • Hélène Launay

Chargée de recherche au Laboratoire Bioénergétique et ingénierie des protéines (BIP, CNRS/Aix-Marseille Université), Hélène Launay déchiffre les régulations impliquées dans l'assimilation du CO<sub>2</sub> chez les microalgues. Spécialisée en biochimie structurale qu'elle étudie grâce à la résonance magnétique nucléaire (RMN), elle a forgé son expertise dans cette technique au cours de son doctorat et de ses deux postdoctorats. Entrée au BIP en 2018, elle étudie l'acquisition et l'assimilation du CO<sub>2</sub> par les microalgues, un processus particulier puisque le CO<sub>2</sub> dissous dans l'eau est moins accessible que le CO<sub>2</sub> gazeux. Cela se traduit par des mécanismes de concentration du CO<sub>2</sub> au sein du chloroplaste, le compartiment où ont lieu les réactions biochimiques de la photosynthèse. Les enzymes impliquées ne sont pas directement photosensibles, mais sont régulées par différentes transitions chimiques et structurales. Pour les décrypter, elle cultive des microalgues, dont des lignées mutantes qui expriment différemment les protéines et les enzymes. Elle compare ensuite leurs propriétés dans des milieux aqueux simples, des milieux qui miment l'environnement cellulaire et même *in cellula*.



© Sabrina Nehmar.

#### • Guillaume Lefèvre

Chargé de recherche à l'Institute of chemistry for life and health sciences (i-CLeHS, CNRS/Chimie ParisTech – PSL), Guillaume Lefèvre explore le potentiel des complexes organométalliques pour la catalyse.

Après une thèse sur la catalyse avec des métaux de transition, Guillaume Lefèvre est recruté par le CNRS en 2014 pour travailler sur la valorisation du CO<sub>2</sub> et de ses dérivés monocarbonés, comme le méthanol. Il développe et étudie de nouveaux complexes de fer au pouvoir catalytique et a fondé un groupe sur le sujet lors de son entrée à l'i-CLeHS en 2019. Il explore en effet le pouvoir catalytique des métaux non nobles, moins chers et plus disponibles. Il s'intéresse aux complexes de fer à basse valence, c'est-à-dire aux états d'oxydation inhabituels. Il analyse les mécanismes réactionnels des processus associés en combinant spectroscopie et modélisation informatique adaptée à la chimie. Guillaume Lefèvre conjugue les aspects fondamentaux et plus appliqués de ces systèmes, entre autres au travers d'un projet ERC dédié au développement de nouvelles plateformes organométalliques et du laboratoire commun Pherochem, consacré à la synthèse de phéromones d'insectes pour remplacer les pesticides.



© Sabrina Nehmar.

#### • Leïla Perié

Directrice de recherche en biologie cellulaire au Laboratoire physico-chimie Curie (CNRS/Institut Curie/Sorbonne Université), Leïla Perié est spécialiste de la différenciation cellulaire des cellules sanguines.

Leïla Perié mène des recherches originales sur la production des cellules immunitaires et sanguines et comment celle-ci s'adapte aux demandes changeantes de l'organisme. Elle utilise des modèles mathématiques et des techniques expérimentales de pointe lui permettant de suivre

le processus de division et de différenciation des cellules individuelles. Cette approche, menée sur des modèles murins, lui a notamment permis de remettre en cause le modèle existant de production des cellules immunitaires et des globules rouges. La chercheuse et son équipe ont également réussi à prédire le nombre de cellules produites par jour, ainsi que les besoins métaboliques associés. Ils ont également montré que le mécanisme de division cellulaire n'était pas toujours connecté au processus de différenciation cellulaire. Désormais, la chercheuse s'attelle à développer des outils quantitatifs afin d'étudier la production de cellules sanguines humaines. En parallèle de ses recherches, Leïla Perié a également mis en place et codirige la plateforme technologique d'étude des cellules uniques de l'Institut Curie.



© Olivier Fely.

#### • Daniele Preziosi

Chargé de recherche à l'Institut de physique et chimie des matériaux de Strasbourg (IPCMS, CNRS/Université de Strasbourg), Daniele Preziosi étudie la croissance et les propriétés physiques de couches minces d'oxydes complexes.

Daniele Preziosi a obtenu son doctorat au Max Planck Institute of Microstructure Physics en Allemagne, puis a effectué un postdoctorat à l'UMPhy CNRS-Thalès (Unité mixte de physique) avant d'être engagé à l'IPCMS en 2017. Il cherche à maîtriser les phénomènes physiques qui se déroulent dans des hétérostructures de couches d'oxydes, notamment à base de nickel, à électrons fortement corrélés, qui interagissent avec ceux des autres couches. Daniele Preziosi contrôle finement les structures cristallographiques et électroniques de ces matériaux, via leur croissance par ablation laser pulsé, puis les caractérise avec des techniques originales de rayonnement synchrotron. Malgré la difficulté des caractérisations liée à la très faible quantité de matière présente dans les films minces, il explore la répartition des charges et des spins dans ces matériaux, en lien avec leurs propriétés supraconductrices. L'objectif est, à terme, de les utiliser pour développer une nouvelle génération de composants électroniques efficaces et sobres en énergie.



© Thomas Hermans.

#### • Amparo Ruiz Carretero

Chargée de recherche à l'Institut Charles Sadron, Amparo Ruiz Carretero est responsable de l'équipe SYCOMMOR dédiée à la synthèse et à l'étude de matériaux pour l'électronique organique.

Après un doctorat obtenu en Espagne en 2009 et des postdoctorats aux Pays-Bas et aux États-Unis, Amparo Ruiz Carretero a été recrutée au CNRS en 2015. Elle est spécialisée en chimie supramoléculaire où les atomes et molécules sont assemblés autrement que par les seuls partages d'électrons. Elle explore par exemple l'influence des liaisons hydrogène, réversibles et donc plus modulables, sur les propriétés opto-électroniques des matériaux. Elle développe ainsi une électronique supramoléculaire où elle synthétise et fonctionnalise des matériaux semi-conducteurs à partir de molécules organiques qui s'assemblent toutes seules, dont la dicétopyrrolopyrrole, le pigment rouge Ferrari. Ses travaux touchent même à la spintronique, avec l'utilisation de molécules chirales pour contrôler le spin d'un matériau afin de mieux diriger les charges électroniques en son sein. Soucieuse de la transition énergétique, Amparo Ruiz Carretero souhaite

## Grand prix scientifique franco-taiwanais 2023

### Appel à candidatures

L'Académie des sciences et le National Science and Technology Council (NSTC) de Taïwan attribuent chaque année un grand prix scientifique à une équipe de chercheurs – l'un travaillant dans une institution taiwanaise et l'autre dans une institution française – pour leurs travaux scientifiques intéressant les deux régions. Le montant du prix (38 200 €) est partagé à parts égales entre les lauréats de l'année.

En 2022, le prix avait été attribué à Olivier Soppera, directeur de recherche CNRS à l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (Université de Haute-Alsace, Mulhouse) et à Hsiao-Wen Zan, professeure à l'Université nationale Yang Ming Chiao à Taïwan, en reconnaissance de leurs travaux sur la mise au point de matériaux et procédés laser pour l'élaboration de capteurs à base d'oxydes métalliques utilisés dans le cadre d'applications pour la santé.

**Date limite d'envoi des dossiers de candidature : 19 juin 2023.**

• [www.academie-sciences.fr/fr/Appel-a-candidature/grand-prix-scientifique-franco-taiwanais.html](http://www.academie-sciences.fr/fr/Appel-a-candidature/grand-prix-scientifique-franco-taiwanais.html)

améliorer l'efficacité des composants des cellules photovoltaïques organiques.



© Tanguy Le Bahers.

#### • Stephan Steinmann

Chargé de recherche au Laboratoire de chimie de l'École normale supérieure de Lyon (CNRS/ENS de Lyon), Stephan Steinmann est un spécialiste des modélisations moléculaires des interfaces solide/liquide et solide/gaz.

Après son doctorat obtenu à l'École polytechnique fédérale de Lausanne, Stephan Steinmann est recruté en 2016 par le CNRS pour explorer la catalyse hétérogène où le catalyseur est un solide et les réactifs sont soit en phase gazeuse, soit en solution. Il aborde cette question par la simulation moléculaire, qu'il pousse à toujours plus de réalisme en combinant mécanique quantique, mécanique moléculaire et intelligence artificielle. Ses avancées méthodologiques ont abouti au développement de plusieurs logiciels libres, notamment dans le cadre de partenariats industriels. Ses modèles aident en particulier à prévoir les performances de l'électrocatalyse hétérogène, c'est-à-dire stimulée par un courant électrique et en présence d'un électrolyte. Stephan Steinmann vise ainsi à améliorer l'utilisation et le stockage des énergies renouvelables, ce qui concerne des domaines comme le solaire, l'hydrogène et la conversion de la biomasse.

### Tatiana Besset, lauréate du prix « RSC Fluorine award » 2023



© Tatiana Besset.

C'est la première fois que ce prix de la Royal Society of Chemistry est remis à une scientifique française.

Tatiana Besset est chercheuse au CNRS dans le Laboratoire Chimie organique, bioorganique: réactivité et analyse (COBRA, CNRS/INSA Rouen/Université de Rouen Normandie).

Après son doctorat effectué auprès d'Andrew Greene (Université de Grenoble), suivi d'études postdoctorales avec Frank

Glorius (Université de Münster, Allemagne) et Joost Reek (Université d'Amsterdam, Pays-Bas), elle a été recrutée au CNRS en 2012 au sein du groupe de Xavier Pannecoucke « Synthèse de biomolécules fluorées » (UMR 6014 COBRA), actuellement dirigé par Philippe Jubault.

Ses travaux se concentrent sur le développement de nouvelles stratégies mettant en jeu la catalyse par des métaux de transition (activation des liaisons C-H) appliquées à la synthèse innovante de nouveaux synthons organiques et en particulier de dérivés fluorés. Auteure de plus de 80 articles, elle s'est dernièrement intéressée à des réactions d'(éthoxycarbonyl) difluorométhylthiolation catalysées au palladium et au développement de réactifs électrophiles pour l'introduction directe de groupes fluorés émergents dans des molécules (e.g.  $\text{SCF}_2\text{PO}(\text{OEt})_2$  et  $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Ph}$ ).

Lauréate en 2017 d'une ERC Starting Grant, elle a reçu la Médaille de bronze du CNRS en 2018 et plus récemment a été élue « Chemistry Europe Fellows » (class 2020/2021).

• Source : CNRS, 13/04/2023.

## Recherche et développement

### Douze bourses « ERC Advanced » pour le CNRS

Le Conseil européen de la recherche (ERC) vient d'annoncer les résultats de l'appel « ERC Advanced Grant 2022 ». Cette année, le Conseil financera 218 chercheurs et chercheuses, pour un montant total de 544 millions d'euros (M€), dans le cadre du programme Horizon Europe. Ces bourses permettent à des scientifiques, reconnus dans leur domaine aux niveaux national et international, de mener des projets novateurs à haut risque qui ouvrent de nouvelles voies dans leur discipline ou dans d'autres domaines. Visant des chercheurs confirmés avec des résultats significatifs en matière de recherche au cours des dix dernières années, ces bourses se situent à un niveau d'expérience plus élevé que les bourses « Starting » (jusqu'à 1,5 M€, visant des porteurs de projets européens ayant obtenu leur doctorat deux à sept ans auparavant) et « Consolidator » (jusqu'à 2 M€, sept à douze ans après le doctorat). D'une durée de cinq ans, ces projets bénéficient chacun d'un budget maximum de 2,5 M€.

Parmi les candidatures, 23 % ont été déposées par des chercheuses, la proportion la plus élevée depuis le début du programme « Advanced ». Au total, environ 13,2 % des 1 647 projets candidats ont été financés, en lien avec des universités, des centres de recherche et des entreprises de vingt pays européens, la France comptant trente-deux lauréats.

Avec douze projets lauréats dont l'organisme est l'institution hôte, le CNRS cumule le plus de bourses à l'échelle européenne, devant le Weizmann Institute of Science (sept projets), les Universités d'Oxford et de Cambridge (quatre) ou encore l'Institut Max Planck (quatre). Ces projets concernent les sciences physiques, la chimie, les sciences de l'Univers et l'ingénierie (huit projets), les sciences de la vie incluant l'écologie et l'environnement (trois projets), ainsi que les sciences humaines et sociales (un projet).

Parmi les lauréats figurent :

- **Didier Bourissou**, directeur de recherche CNRS au Laboratoire Hétérochimie fondamentale et appliquée (CNRS/Université Toulouse Paul Sabatier), pour le projet Gold-Redox : « Pushing gold beyond its common redox states »\* ;

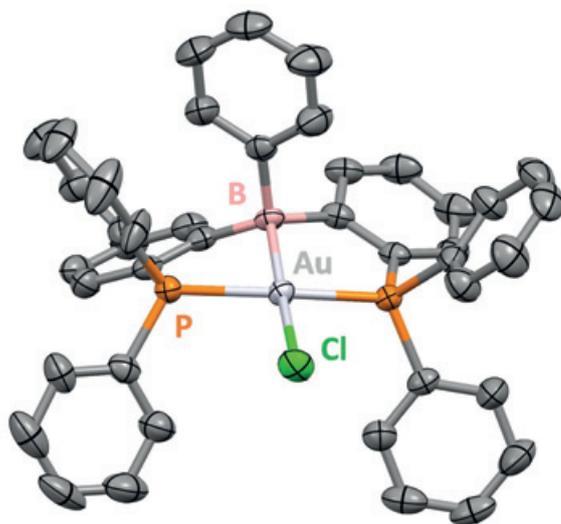
- **Philippe Poulin**, directeur de recherche CNRS au Centre de recherche Paul Pascal (CNRS/Université de Bordeaux), pour le projet Perla : « Percolation and conductivity in fluids containing rod-like particles »\*\*.

• Source : CNRS, 30/03/2023.

\* [www.inc.cnrs.fr/fr/cnrsinfo/gold-redox-une-recherche-en-or](http://www.inc.cnrs.fr/fr/cnrsinfo/gold-redox-une-recherche-en-or)

\*\* [www.inc.cnrs.fr/fr/cnrsinfo/perla-vers-une-electronique-flexible-grace-aux-fluides-conducteurs](http://www.inc.cnrs.fr/fr/cnrsinfo/perla-vers-une-electronique-flexible-grace-aux-fluides-conducteurs)

### Arrêt sur image sur les espèces réactives de catalyseurs au platine



© Didier Bourissou.

La catalyse à base de métaux rares et précieux reste incontournable pour de nombreux procédés de synthèse. Mais comment l'utiliser de façon la plus économe possible sans réellement comprendre la forme active de ces complexes métalliques ? La forme anionique (chargée négativement) a souvent été proposée comme la véritable espèce active dans d'importantes réactions catalysées par le nickel, le palladium ou le platine. Un exemple : la célèbre réaction de couplage croisé catalysée par le palladium, lauréate du prix Nobel de chimie en 2010. Malheureusement, ces complexes métalliques anioniques sont tellement riches en électrons qu'ils sont généralement trop instables pour être isolés et caractérisés pour en déterminer la structure moléculaire.

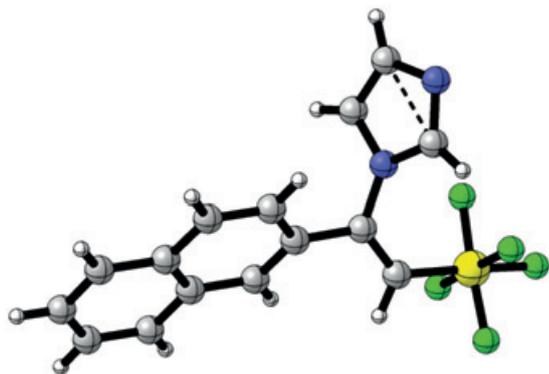
Une équipe franco-japonaise du CNRS (Laboratoire Hétérochimie fondamentale et appliquée de Toulouse (LHFA), CNRS/Université Paul Sabatier-Toulouse III), de la Graduate School of Science de l'Université publique d'Osaka et du National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) vient de réaliser la première analyse structurale de complexes anioniques du platine. Les scientifiques ont pour cela utilisé des ligands comportant un motif borane accepteur d'électrons et qui stabilisent le complexe anionique de platine.

Ces résultats n'apportent pas seulement un nouvel éclairage sur la structure et les propriétés de ces espèces hautement réactives, mais ouvrent également de nouvelles perspectives pour la stabilisation et l'optimisation d'intermédiaires catalytiques clés.

• Source : CNRS, 20/04/2023.

Réf. : H. Kameo, Y. Tanaka, Y. Shimoyama, D. Izumi, H. Matsuzaka, Y. Nakajima, P. Lavedan, A. Le Gac, D. Bourissou, Square-planar anionic Pt(0) complexes, *Angewandte Chemie Int. Ed.*, mars 2023, <https://doi.org/10.1002/anie.202301509>

## Chimie pharmaceutique : fluor et soufre font bon ménage



© Vincent Bizet.

On trouve fréquemment du fluor ou des motifs fluorés dans les composés bioactifs comme les médicaments, car ils rendent ces composés plus résistants aux processus oxydatifs qui peuvent rapidement les détruire dans l'organisme, mais aussi plus lipophiles (aptés à franchir les membranes cellulaires). Classiquement présent sous forme de groupement  $\text{CF}_3$  dont la chimie est bien connue, la rupture des liaisons carbone-fluor reste difficile à réaliser et rend délicate la biodégradation de la fraction métabolisée du médicament.

D'où l'idée de se tourner vers le groupement pentafluorosulfanyle ( $\text{SF}_5$ ), un petit nouveau en chimie médicinale, à l'avenir prometteur en raison de son efficacité thérapeutique différente et parfois supérieure à celle obtenue avec le motif  $\text{CF}_3$ . Accéder à une diversité de composés comportant le groupement pentafluorosulfanyle permettrait ensuite d'étudier ses aspects de biodégradabilité.

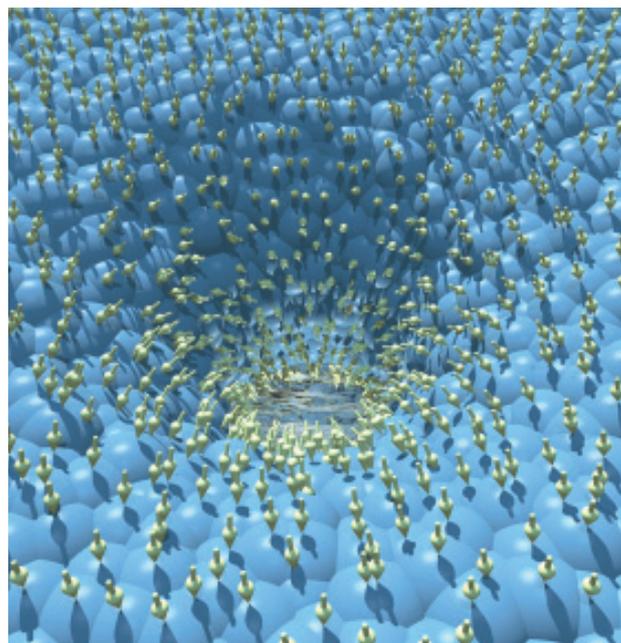
Les scientifiques du Laboratoire d'innovation moléculaire et applications (LIMA, UMR 7042 CNRS/Université de Haute-Alsace/Université de Strasbourg) et de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour (IPREM, CNRS UMR 5254, pôle CAPT) ont ainsi mis au point de nouvelles voies de synthèse permettant de greffer des briques moléculaires  $\text{SF}_5$  sur de nombreux édifices moléculaires organiques présentant un intérêt thérapeutique. Pour cela, ils ont utilisé comme briques élémentaires des alcynes\* –  $\text{SF}_5$  dont la synthèse est bien connue. Ils sont ainsi parvenus à greffer de manière contrôlée, économe en atomes et dans des conditions douces, sur des endroits précis, de nombreux motifs organiques utilisés en chimie médicinale ou agrochimie.

Les scientifiques ont également pu expliquer l'origine de la réactivité inédite de ces nouveaux composés par modélisation moléculaire (calculs DFT) en combinant le calcul des profils énergétiques de la réaction et des outils d'analyses de réactivité. Cette nouvelle chimie permet d'envisager l'insertion à volonté, de manière contrôlée, du motif  $\text{SF}_5$  dans de nombreux édifices moléculaires à vocation médicinale présentant des propriétés originales. Les premiers tests ont également montré qu'il était possible de greffer ce motif  $\text{SF}_5$ , de la même manière, sur des molécules issues du monde du vivant comme des briques élémentaires de l'ADN ou la théophylline contenue dans les feuilles de thé, ce qui pourrait mener, à terme, à la synthèse de principes actifs bien plus sélectifs.

\* Source : CNRS, 18/04/2023.

\* Hydrocarbure dérivant des alcanes contenant une triple liaison  $\text{C}\equiv\text{C}$  et de formule générale  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ .  
Réf. : L. Popek, J.J. Cabrera-Trujillo, V. Debrauwer, N. Blanchard, K. Miqueu, V. Bizet, Regio- and stereoselective hydroelementation of  $\text{SF}_5$ -alkynes and further functionalizations, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, DOI:10.1002/anie.202300685

## Comment les champs électriques percent les membranes cellulaires



Les résultats expérimentaux suggèrent que l'interaction du champ électrique avec les dipôles du voisinage membranaire (représentés ici par des flèches) déstabilise l'interface et conduit à l'ouverture de pores dans la membrane. © Carlos Marques.

L'électroporation est une technique bien établie qui permet de surmonter la barrière de la membrane cellulaire. Une brève impulsion électrique perce la membrane, permettant ainsi la délivrance de substances thérapeutiques à l'intérieur des cellules : médicaments, ADN et bien d'autres biomolécules. Mais cette technique, qui représente un marché de plusieurs milliards de dollars, repose étonnamment sur de maigres connaissances fondamentales. Dans un article qui vient d'être publié dans *PNAS*, une équipe du CNRS (Laboratoire de chimie, École normale supérieure de Lyon) et ses collègues de l'Université de Fribourg-en-Brisgau (Allemagne) dévoile un vaste ensemble de nouvelles données sur la formation de pores dans les membranes lipidiques sous champ électrique. Ces résultats montrent non seulement que les modèles de formation de pores existants ne peuvent rendre compte des observations, mais suggèrent également un mécanisme plus probable de formation des trous membranaires.

Les membranes lipidiques sont des auto-assemblages bidimensionnels de molécules amphiphiles. Elles forment les parois extérieures et intérieures des cellules, organisant ainsi les compartiments cellulaires, contrôlant les échanges de matière et servant de support aux réactions, à la transmission des signaux et à de nombreux autres processus essentiels à la vie. Ces membranes sont des contrôleurs de flux très efficaces : si elles permettent aux molécules d'eau de traverser facilement la barrière lipidique de 5 nm d'épaisseur, elles restent par contre très imperméables à la majorité des molécules hydro-solubles; imperméabilité que l'application de champs électriques permet de surmonter en ouvrant des pores.

Au cœur des divergences entre les modèles existants et les nouvelles expériences publiées dans *PNAS* se trouve la fréquence de formation des pores sous un champ électrique. Cette fréquence, qui dépend de la quantité d'énergie nécessaire pour ouvrir un pore, est mesurée en comptant combien de pores se forment pendant une seconde d'application du champ électrique. Sous des champs électriques croissants, cette énergie est réduite et les pores peuvent s'ouvrir spontanément.

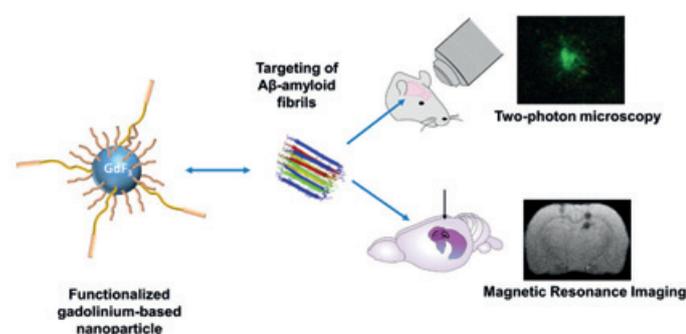
Les modèles existants supposent que le champ électrique applique une pression sur la membrane, ce qui facilite l'ouverture des pores. Mais un tel effet prédit une dépendance quadratique avec le champ : doubler la valeur du champ devrait diminuer le coût énergétique par un facteur quatre.

À l'inverse, les scientifiques ont observé que l'abaissement de la barrière énergétique varie linéairement avec le champ électrique. Cette dépendance linéaire suggère un mode d'action différent du champ : en faisant pivoter les molécules de la fine couche d'eau en contact intime avec la membrane, le champ électrique déstabiliserait l'interface membrane-eau. De quoi relancer théoriciens et simulateurs numériques à la recherche d'une vraie compréhension de ce phénomène-clé qui permettrait d'améliorer le transport des substances actives dans les cellules.

• Source : CNRS, 28/03/2023.

Réf. : E.J. Lafarge, P. Muller, A.P. Schroder, E. Zaitseva, J.C. Behrends, C.M. Marques, Activation energy for pore opening in lipid membranes under an electric field, *PNAS*, 2023, <https://doi.org/10.1073/pnas.2213112120>

## De nouveaux agents de contraste pour cibler la maladie d'Alzheimer



© Prepared with authors' own work, and additional material from SciDraw repository - modified from Wenbo Tang (doi:10.5281/zenodo.3925923), Elisa Galliano (doi:10.5281/zenodo.3926503), Agustin Carpaneto (doi:10.5281/zenodo.3926119).

Les plaques amyloïdes- $\beta$  ( $A\beta$ ), agrégats de protéines qui envahissent progressivement le cerveau, participent à la dégradation des communications entre les neurones. Premiers signes pathologiques de la maladie d'Alzheimer, elles apparaissent silencieusement dans le cerveau des décennies avant que les symptômes de la maladie ne se manifestent. Pour les détecter dans le cerveau, la seule solution à ce jour est d'avoir recours à des techniques de médecine nucléaire (imagerie à l'aide d'un traceur radioactif).

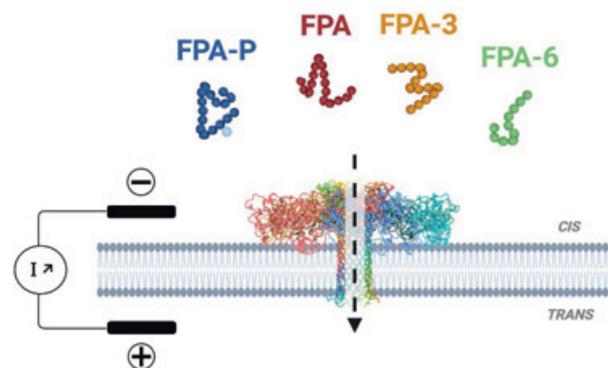
Un consortium européen, mené par des scientifiques du Laboratoire de chimie (CNRS/ENS de Lyon/Université Claude Bernard Lyon 1) et du Centre de recherche en neurosciences de Lyon (CNRS/Université Claude Bernard Lyon 1/Université de Saint-Etienne/Inserm), ont conçu, caractérisé et évalué sur différents modèles animaux, un nouvel agent d'imagerie multimodal ciblant les plaques amyloïdes- $\beta$ . L'originalité de cet agent de contraste : sous forme de nanoparticules de fluorure de gadolinium, il est enrobé d'une molécule spécifiquement conçue pour se lier aux plaques  $A\beta$ . Le noyau gadolinium, facilement observable en imagerie par résonance magnétique (IRM) mais aussi par imagerie aux rayons X, et la molécule greffée, détectable en imagerie par fluorescence, permettent ainsi de croiser plusieurs types d'imagerie pour étudier la pathologie à différentes échelles spatiales et mieux la diagnostiquer. La stabilité et les propriétés magnétiques et fluorescentes de l'agent de contraste ont été vérifiées *in vitro* (en tubes). La capacité de l'agent de contraste à se lier aux plaques  $A\beta$  et

à fournir un signal détectable en IRM, rayons X ou imagerie de fluorescence, a ensuite pu être démontrée *in vivo* dans des modèles rongeurs (rats et souris présentant des plaques amyloïdes  $A\beta$ ). Ces résultats montrent que cette nouvelle classe d'agents de contraste polyvalents pourra maintenant être utilisée pour cibler des processus pathologiques dans le cerveau.

• Source : CNRS, 20/03/2023.

Réf. : F. Lerouge, E. Ong, H. Rositi, F. Mpambani, L.-P. Berner, R. Bolbos, C. Olivier, F. Peyrin, V. Apputukan, C. Monnerneau, C. Andraud, F. Chaput, Y. Berthezène, B. Braun, M. Jucker, A.K.O. Åslund, S. Nyström, P. Hammarström, K.P.R. Nilsson, M. Lindgren, M. Wiart, F. Chauveau, S. Parola, In vivo targeting and multimodal imaging of cerebral  $A\beta$ -amyloid aggregates using hybrid GdF3 nanoparticles, *Nanomedicine*, 2023, [www.futuremedicine.com/doi/10.2217/nmm-2022-0252](http://www.futuremedicine.com/doi/10.2217/nmm-2022-0252)

## Des biomarqueurs peptidiques pour un diagnostic précoce de maladies graves



Le FPA existe sous plusieurs formes dans le sang, non phosphorylé (rouge), phosphorylé (bleu), et sous la forme d'une série de peptides issus de clivages séquentiels (jaune et vert). La signature électrique des biomarqueurs à travers un nanopore, en particulier le taux de blocage de courant et le temps de résidence dans le nanopore, permet de discriminer ces variants et les doser simplement. © Juan Pelta.

La détection précoce de maladies graves à des fins de prévention est, avec la gestion personnalisée des traitements, un des défis majeurs en matière de santé. Le développement de nouveaux tests analytiques très sensibles est nécessaire pour la détection directe de biomarqueurs à partir de biofluides. Par exemple, les troubles de la coagulation associés à un accident vasculaire cérébral, une crise cardiaque ou un cancer peuvent être reliés à l'évolution de biomarqueurs, en particulier, au biomarqueur fibrinopeptide A (FPA). Ce biomarqueur est une protéine qui existe sous plusieurs formes appelées variants. Les dosages actuels ne parviennent pas à discriminer entre ces variants et le FPA est donc sous-exploité comme biomarqueur pour la pratique clinique de routine.

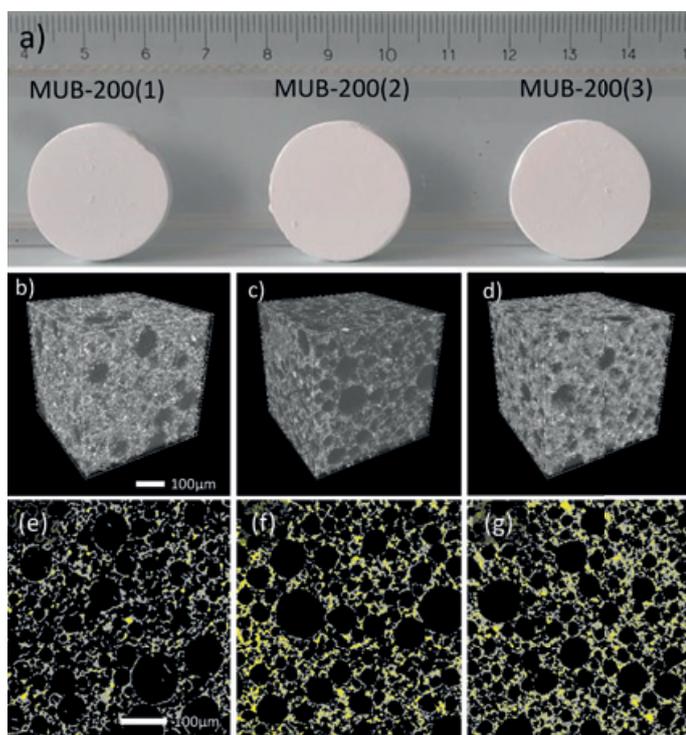
Dans ce contexte, des scientifiques du Laboratoire analyse, modélisation et matériaux pour la biologie, et l'environnement (LAMBE, CNRS/Université Paris-Saclay-Evry/CYU Cergy) et du Centre de ressources biologiques Lariboisière (CRB/Hôpital Lariboisière), en collaboration avec la start-up Dreampore, ont utilisé la détection électrique à travers un nanopore ( $10^{-9}$  m) pour identifier le FPA et ses variants, le FPA phosphorylé et deux autres dérivés. Cette technique d'analyse permet de détecter et d'identifier une seule espèce dans le nanopore à l'aide d'une mesure électrique. Par application d'une différence de potentiel entre deux compartiments remplis d'une solution ionique et séparés par une membrane percée d'un nanotrou, on peut mesurer un courant ionique. Quand une espèce entre dans le nanopore, elle bloque partiellement les ions et entraîne une chute de courant en fonction de sa nature chimique, de sa conformation et de sa taille.

L'étude parue dans *ACS Central Science* montre que cette technique permet de caractériser chaque variant du peptide FPA par un signal électrique unique. Les scientifiques ont également montré que la forme phosphorylée de FPA, un de ses variants, pouvait adopter deux conformations différentes, chacune ayant des réponses électriques différentes. Cette technique permet donc de discriminer simplement chaque variant dans un mélange, ouvrant la voie au développement de nouveaux tests de diagnostics portables sensibles.

• Source : CNRS, 11/04/2023.

Réf. : A. Stierlen, S.J. Greive, L. Bacri, P. Manivet, B. Cressiot, J. Pelta, Nanopore discrimination of coagulation biomarker derivatives and characterization of a post-translational modification, *ACS Central Science*, 2023, <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acscentsci.2c01256>

## De nouveaux catalyseurs à la fois performants et écologiques



a) Exemples de monolithes mixtes  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  (série MUB 200) photo-actifs en volume à teneur en  $\text{TiO}_2$  croissante (de gauche à droite). b-d) Reconstitutions par micro-tomographie 3D des MUB-200) à teneur en  $\text{TiO}_2$  croissante (de gauche à droite). e-g) Coupes digitales 2D des images 3D ; la couleur jaune représente les inclusions colloïdales croissantes de  $\text{TiO}_2$  (de la gauche vers la droite). Image adaptée de [4]. © Rénal Backov.

En développant une chimie intégrative, des scientifiques du Centre de recherche Paul Pascal (CNRS/Université de Bordeaux)\* ont réalisé des céramiques à base de nanoparticules d'oxydes métalliques particulièrement efficaces en catalyse de contact. Elles permettent notamment de piéger certains composés organiques volatils, principaux polluants anthropiques de l'air intérieur.

Les composés organiques volatils (COV) sont bien connus pour induire de graves problèmes de santé. De nombreuses techniques d'assainissement utilisant des photocatalyseurs sont d'ores et déjà utilisées pour les éliminer. L'efficacité de ces catalyseurs est indéniablement corrélée à leur mise en forme qui détermine, par exemple, la surface spécifique accessible des sites catalytiques devant être optimale. S'agissant d'activation photonique, le trajet optique de la lumière à l'intérieur du matériau doit également être optimisé pour

## Lancement du PEPR « Recyclage, recyclabilité, ré-utilisation des matières »

Afin de relever les défis écologiques, économiques et technologiques nécessaires à la transition vers une économie circulaire, compétitive et respectueuse de l'environnement, le CNRS pilote le PEPR des stratégies nationales « Recyclage, recyclabilité et ré-utilisation des matières ». Ce programme est centré sur cinq grandes familles de matériaux utilisés quotidiennement : les plastiques, les matériaux composites, les textiles, les métaux stratégiques et les papiers/cartons, mais aussi des projets plus transverses relatifs à des filières comme les batteries, les nouvelles technologies de l'énergie – hydrogène, éolien, photovoltaïque –, les DEEE et les déchets ménagers (hors verre et déchets organiques). Les problématiques économiques, réglementaires, de normalisation, de territoires, politiques, etc. sont également traitées.

Ce programme concerne de ce fait pratiquement tous les secteurs économiques et s'accompagne d'une mobilisation de ressources inédites en termes de disciplines scientifiques, couvrant les sciences de la matière, la physique, l'ingénierie, les sciences de la terre et du vivant et les sciences socio-économiques et politiques.

Cet événement, qui se tiendra le **31 mai 2023** à l'INSA Villeurbanne, s'adresse aux partenaires scientifiques, aux acteurs du monde de l'innovation, aux industriels, ainsi qu'aux acteurs socio-économiques.

Cinq tables rondes permettront d'illustrer le transfert de la recherche et de l'expertise scientifique vers l'industrie pour chaque catégorie de matériaux et secteurs industriels. Le consortium CIRCLE, lauréat de l'appel à projets « Pré-maturation et maturation » de cette même stratégie nationale d'accélération, coordonné par CNRS Innovation et la SATT PULSALYS sera également présenté.

**Inscription gratuite mais obligatoire.**

• <https://premc.org/pepr-recyclage>

que la réaction photocatalytique puisse se produire dans le volume du matériau. Enfin, la macroporosité, adaptée à l'utilisation en flux continu, devrait permettre de travailler à débit constant pour traiter des volumes d'air importants. D'autres paramètres sont déterminants pour leur utilisation domestique : une mise en œuvre simple et peu coûteuse ; un volume aussi faible que possible pour miniaturiser les systèmes et limiter également l'empreinte écologique liée au recyclage ; le contexte de développement durable qui va contraindre les chimistes à éviter l'utilisation des métaux précieux souvent performants pour catalyser l'élimination des COV.

Les composés poreux à base de silice appelés Si(HIPE) (« high internal phase emulsion) possèdent à la fois une surface spécifique accessible élevée (1 000  $\text{m}^2/\text{g}$ ) et une macroporosité ouverte générant un volume poreux suffisant pour travailler en flux d'air continu, caractéristiques essentielles pour espérer éliminer de manière efficace les COV polluant l'air intérieur.

En combinant chimie sol-gel et physico-chimie des fluides complexes à base d'émulsions, les scientifiques sont parvenus à incorporer des oxydes métalliques (métal : Cu, Fe, Ce, Ni, Co...) à ces Si(HIPE), transformant ces simples matériaux poreux en catalyseurs particulièrement performants [1-3],

y compris pour la purification de l'air photo-induite [4]. Sans métaux nobles, leur coût de fabrication devient raisonnable et leur empreinte écologique est réduite. Leur mise en forme aisée leur confère de nombreux avantages au regard de catalyseurs plus conventionnels : sites actifs facilement accessibles ; macroporosité adaptée à l'utilisation en flux continu (limitant tant que faire se peut la perte de charge) ; faible volume d'encombrement limitant leur empreinte écologique ; circulation de la lumière optimisée au sein du matériau. Enfin, régénérer ces catalyseurs ne nécessite qu'un traitement thermique, voire un simple lavage.

Cette avancée scientifique fait partie de nombreux travaux émergents, à l'interface entre chimie moléculaire et génie des procédés, visant à améliorer ces dispositifs de purification de l'air par une chimie circulaire et durable.

• Source : CNRS, 07/04/2023.

\*Plusieurs laboratoires aquitains sont également impliqués dans ces travaux : ISM et ICMCB (Bordeaux), IPREM et DME (Pau), IC2MP (Poitiers), RESCOLL (Pessac). Des collaborations natives sont en cours avec L2CM (Nancy), IS2M (Mulhouse), LCMC-P (Paris), ICGM (Montpellier) et IPCMS (Strasbourg).

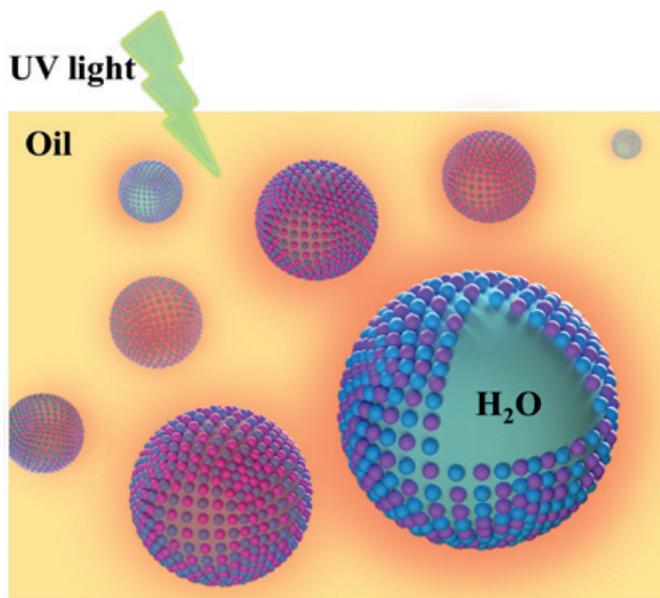
[1] A. Vardon, R. Backov *et al.*, Designing CuO-SiO<sub>2</sub> and Cu-SiO<sub>2</sub> monolithic ceramics bearing hierarchical porosity towards robust and cycling CO oxidation properties, *Chem. Mater.*, 2023, <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemmater.2c03022>

[2] I. Ly, R. Backov *et al.*, Binary CoOx-SiO<sub>2</sub> porous nanostructures for catalytic CO oxidation, *ACS Applied Nano Materials*, 2022, <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnm.2c01258>

[3] I. Ly, R. Backov *et al.*, Design of binary Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> self-standing monoliths bearing hierarchical porosity and their efficient Friedel-Crafts alkylation/acylation catalytic properties, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsmi.1c24554>

[4] E. Layan, R. Backov *et al.*, TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> self-standing materials bearing hierarchical porosity: MUB-200(x) series toward 3D-efficient VOC photoabatement properties, *Langmuir*, 2023, <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.langmuir.2c03062>

## Des électrons chauds pour une oxydation tout en douceur



Des émulsions stabilisées par des nanoparticules catalytiques sensibles à la lumière et qui se localisent et s'auto-assemblent à l'interface huile/eau permettent une catalyse interfaciale particulièrement efficace pour oxyder des alcènes en époxydes. © Véronique Rataj.

L'oxydation d'oléfines insaturées comme celle du cyclooctène en époxyde est une réaction très importante à l'échelle industrielle qui peut être catalysée par de nombreux composés en phase homogène ou en phase hétérogène. Elle fait toujours néanmoins l'objet de recherches afin de minimiser son impact environnemental, d'améliorer les conditions et d'optimiser ses performances. Dans le cadre d'une

collaboration interdisciplinaire entre l'Université de Cardiff (Royaume-Uni) et trois laboratoires français lillois – l'Unité de catalyse et chimie du solide (CNRS/Centrale Lille/Université d'Artois/Université de Lille), le Laboratoire avancé de spectroscopie pour les interactions, la réactivité et l'environnement et le Laboratoire Physique des lasers, atomes et molécules (CNRS/Université de Lille) –, des physiciens et des chimistes ont développé un nouveau système catalytique pour ces réactions qui est piloté par la lumière.

Ce catalyseur est à base de nanoparticules (NP) de métaux nobles qui peuvent en effet absorber la lumière pour générer des électrons chauds et provoquer un réchauffement local par hyperthermie. Ces propriétés permettent une conversion efficace de la lumière en énergie thermique et un transfert d'énergie vers le micro-environnement local autour des NP. Les scientifiques ont utilisé ces nanoparticules pour catalyser l'oxydation d'oléfines insaturées comme le cyclooctène en époxyde à température douce. En combinant des NP catalytiques à base de tungstène et des NP d'or, ils ont créé des émulsions huile (oléfines)/eau par sonication. Ces émulsions, dites de Pickering, ne sont pas stabilisées par un tensioactif mais bien par les nanoparticules catalytiques qui se localisent et s'auto-assemblent à l'interface huile/eau, créant ainsi une catalyse interfaciale de Pickering, particulièrement efficace.

Sous irradiation, la résonance plasmonique localisée à la surface des NP métalliques absorbe l'énergie lumineuse pour générer des électrons chauds et provoquer un réchauffement autour des NP à l'interface huile/eau. Contrairement au chauffage conventionnel, la catalyse pilotée par ces NP fait intervenir des électrons chauds et/ou un gradient de température à la surface du catalyseur sous irradiation lumineuse pour accélérer son activité et modifier la sélectivité des réactions en activant des liaisons chimiques spécifiques. Cet échauffement local permet une activité multipliée par 5 par rapport à la réaction thermique pour l'oxydation d'alcènes avec le peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (eau oxygénée). De plus, les nanoparticules sont aisément récupérées en fin de réaction et ont pu être réutilisées jusqu'à cinq fois sans perdre leur activité.

Ces résultats ouvrent une voie pour la conception de photo-réacteurs multiphasés pour des réactions d'oxydation à température douce avec, à conversion identique, une économie d'énergie potentielle de 74 % par rapport à celle des réacteurs chauffés thermiquement.

• Source : CNRS, 28/03/2023.

Réf. : Y. Feng, J.-F. Dechezelle, Q. D'Acromont, E. Courtade, V. De Waele, M. Pera-Titus, V. Nardello-Rataj, Light-driven pickering interfacial catalysis for the oxidation of alkenes at near-room temperature, *Green Chem.*, 2023, <https://doi.org/10.1039/D2GC04591E>

## Matière : un laboratoire commun pour répondre aux enjeux de l'agriculture de demain

Dans le contexte d'une agriculture en forte mutation – cours des matières premières fluctuants, aléas climatiques plus fréquents, évolutions des modes de production... –, le développement accéléré de solutions innovantes est nécessaire pour que les agriculteurs n'aient pas à choisir entre rendement, qualité et respect de l'environnement.

C'est dans cet objectif que le CNRS et l'Université de Haute-Alsace, via l'Institut de science des matériaux de Mulhouse (IS2M) et la société Timac Agro (groupe Roullier, leader mondial de l'innovation en nutrition des sols, fertilisation, biostimulation et production animale), ont décidé d'unir leurs forces en

## Frédéric Gauchet, nouveau président de France Chimie



Élu à l'unanimité pour un mandat de trois ans lors de l'Assemblée générale de France Chimie, Frédéric Gauchet succède à Luc Benoit-Cattin, dont le mandat arrivait à échéance. Président de l'ETI Minafin, il était jusqu'à présent vice-président de France Chimie.

Après des études à l'École Normale Supérieure (rue d'Ulm) et à l'École nationale supérieure des mines de Paris, Frédéric Gauchet a entamé sa carrière en 1988 chez Sanofi, d'abord aux États-Unis puis comme directeur du site d'Aramon en France. En 1992, il a intégré le groupe Total, nommé directeur chargé de la stratégie et du développement international de la division peintures. En 1994, il rejoint le groupe Vinci en tant que directeur du département concessions et sera également en charge des activités de Vinci Environnement, de la Société générale d'exploitation des parcs et garages (Sogeparc) et prendra la tête du pôle Vinci Concessions et Services de 1998 à 2002. De 2002 à 2004, il intègre en tant que directeur général et administrateur la société baloise Weitnauer AG, devenue en 2003 Dufry AG. En 2004, il fonde la société Minafin pour créer un groupe de chimie fine qui compte aujourd'hui six sites industriels et emploie plus de 900 personnes.

Frédéric Gauchet était jusqu'en 2022 vice-président du Cefic (Fédération européenne de la chimie). Il siège dans les instances de France Chimie depuis 2008 et a été vice-président de la Fédération depuis 2014.

Frédéric Gauchet entend « *poursuivre les actions engagées par la Fédération pour promouvoir en France une chimie responsable, capable de répondre aux enjeux de réindustrialisation et aux attentes de nos concitoyens. Le contexte de crise énergétique et de rareté de certaines matières premières donne à la chimie française l'opportunité de démontrer sa capacité à apporter des solutions innovantes et compétitives afin de contribuer pleinement à une économie résiliente et décarbonée. Ce sont des défis à la hauteur des nouveaux talents dont la chimie a besoin.* »

• Source : France Chimie, 25/04/2023.

## La chimie en France : une année 2022 marquée par la crise énergétique

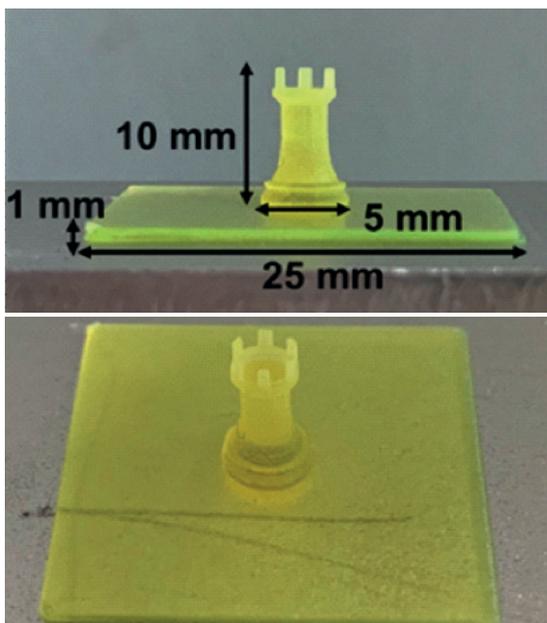
À l'occasion de son Assemblée générale, France Chimie, l'organisation professionnelle qui représente les entreprises de la chimie en France (4 000 sociétés, 225 000 salariés), a présenté le bilan annuel du secteur. L'année 2022 a été marquée par la crise énergétique et une perte de compétitivité des activités amont de la chimie. Sa dynamique de transformation se poursuit mais pourrait s'essouffler dans un contexte encore difficile en 2023. Le secteur appelle à des mesures pour préserver sa compétitivité et sa contribution à une économie souveraine et décarbonée.

Secteur le plus impacté de l'industrie du fait de la crise énergétique en Europe, la chimie européenne a connu un fort recul en 2022 (- 6 % en volume), effaçant ainsi son rebond post-pandémie. Certains secteurs à l'amont, plus particulièrement exposés aux prix de l'énergie, ont connu en Europe des périodes d'arrêt de production et ont fait face à une hausse des importations concurrentes facilitées par la normalisation du transport maritime.

créant le laboratoire commun Matiaire (MATériaux Innovants pour une Agriculture Respectueuse de l'Environnement), une création accompagnée par l'Institut Carnot MICA. Une équipe pluridisciplinaire (agronomie, chimie, physique, biologie, etc.) d'une quinzaine de personnes travaillera au sein de ce laboratoire, en particulier à l'élaboration de nouveaux éléments nutritifs pour soutenir la croissance et le développement des plantes tout en protégeant l'environnement. Matiaire s'intéressera au développement de matériaux innovants qui ont pour fonction de transporter des principes actifs pour la nutrition des plantes et des animaux d'élevage.

• Source : CNRS, 29/03/2023.

## Impression 3D/4D d'hydrogels antibactériens



Exemples d'objets à base d'hydrogels obtenus par impression 3D/4D de matrices photopolymérisables. © Jacques Lalevée.

L'impression 3D/4D\* s'est fortement développée ces dernières années et s'accompagne d'un changement de paradigme dans la façon de concevoir et construire les matériaux et les objets. Cependant, cette technique d'impression fonctionne encore mal pour les matériaux mous comme les hydrogels. Ces derniers ont pourtant des applications potentielles très importantes en chimie et dans le domaine biomédical et leur élaboration par impression 3D serait un réel progrès.

Des chimistes de l'Institut de science des matériaux de Mulhouse (IS2M, CNRS/Université de Haute-Alsace), en collaboration avec l'Institut de biologie intégrative de la cellule (I2BC, CNRS/CEA/Université Paris-Saclay), l'Institut de chimie radicalaire (CNRS/Aix-Marseille Université) et l'Australian National University (Canberra), ont développé des nouvelles matrices photopolymérisables pour l'impression 3D/4D d'hydrogels. Comme exemple d'application, la préparation *in situ* d'hydrogels contenant des nanoparticules d'argent montre une réactivité antibactérienne contre *Escherichia coli* directement valorisable.

• Source : CNRS, 11/04/2023.

\*L'impression 4D est le processus par lequel un objet imprimé en 3D peut modifier lui-même sa structure et changer de forme avec l'impulsion d'une énergie extérieure comme la température, la lumière ou un autre stimulus environnemental.

Réf. : H. Chen, T. Borjigin, C. Regeard, P. Xiao, F. Dumur, J. Lalevée, 5,12-dihydroindolo[3,2-a]carbazole derivatives-based water soluble photoinitiators for 3D antibacterial hydrogels preparation, *Small*, 2023, <https://doi.org/10.1002/sml.202300772>

En France, le secteur s'est montré relativement plus résilient que ses voisins européens avec une baisse de 3,3 % de sa production et se maintient en tête des secteurs industriels exportateurs (81 Md€). La chimie a en particulier bénéficié du poids important de ses secteurs aval (savons, parfums, produits cosmétiques) portés par une demande export toujours plus forte. La résilience globale du secteur masque toutefois le décrochage de la chimie amont (chimies minérale et organique) qui, à l'instar de ses concurrents européens, a reculé d'environ 10 % en 2022 (- 11 % pour la moyenne européenne, - 14 % en Allemagne). Ces dynamiques divergentes se sont accentuées en fin d'année, du fait d'une baisse de la demande, d'un effet déstockage et de la pression des importations.

Secteur en pleine transformation, la chimie en France a connu en 2022 une forte hausse des investissements encore portés par les plans de relance (6,6 Md€, dont 40 % d'investissement de croissance). Ses efforts de R&D restent dynamiques (3<sup>e</sup> secteur en demandes de brevets en France) et son tissu de start-ups continue de se développer. La branche poursuit le renouvellement des compétences avec une nouvelle croissance nette de ses effectifs (+ 2,3 %). Elle a accueilli 25 000 nouveaux salariés (y compris les alternants).

L'industrie chimique se mobilise également pour réussir sa trajectoire de décarbonation. Elle considère qu'une réduction de 36 % des émissions est accessible en 2030 par rapport à 2015. Les démarches engagées par les seize sites et huit bassins industriels les plus émetteurs vont lui permettre de consolider ce potentiel et d'explicitier les conditions de succès à réunir (nouvelles capacités d'électricité, accès au réseau, infrastructures CO<sub>2</sub> et hydrogène, compétences).

Cependant, alors que le secteur doit poursuivre ses multiples transitions (énergétique, écologique et numérique), une grande partie des adhérents de France Chimie s'interroge sur leur capacité d'investissement à court terme du fait des effets conjugués de la crise énergétique, de l'inflation et du ralentissement économique. Des incertitudes d'autant plus justifiées que France Chimie anticipe en 2023 un nouveau repli de la production en France.

France Chimie souhaite des mesures adaptées pour maintenir la dynamique d'investissement de la chimie, secteur innovant dont les productions sont essentielles à une économie souveraine et décarbonée.

• Source : France Chimie, 25/04/2023.

### Inauguration de la chaire industrielle Colibri : une collaboration autour du médicament de demain

Depuis bientôt trente ans, une collaboration fructueuse s'est construite entre le laboratoire de recherche académique COBRA (Chimie organique, bio-organique, réactivité et analyse) rattaché à l'INSA Rouen Normandie, le CNRS, l'Université de Rouen Normandie et la société pharmaceutique ORIL industrie (groupe Servier). Cette coopération animée au sein du laboratoire commun Idechem se renforce aujourd'hui avec l'inauguration de la chaire industrielle Colibri, lancée grâce au soutien de l'Agence nationale de la recherche.

Colibri déploiera ainsi un programme ambitieux sur quatre ans autour de deux grands enjeux :

- le développement d'une chimie verte, en proposant des innovations à impact environnemental faible, mettant en avant la catalyse et les technologies basées sur la photochimie et électrochimie ainsi que la chimie en flux. L'objectif est la mise au point de méthodes de fabrication de rupture et durable ;

- le développement de procédés de fabrication et d'outils modernes en chimie moléculaire, s'appuyant sur des techniques d'analyse de pointe.

Un accent particulier sera mis sur la formation des étudiants, avec la mise en place de nouveaux enseignements en chimie verte et la sensibilisation à la chimie industrielle. Il s'agit notamment de partager avec eux l'approche de travaux scientifiques menés selon une vision à long terme au sein d'un laboratoire de recherche académique couplée à l'expérience industrielle du groupe Servier.

Cette chaire contribuera à garantir la pérennité de l'outil industriel et des emplois en région Normandie à plus grande échelle et à favoriser la relocalisation de l'industrie pharmaceutique en France dans un environnement industriel très concurrentiel et mondialisé.

• Source : CNRS, 04/04/2023.

### Prix Mongolfier 2023

Les « Montgolfier », du nom des deux frères dont l'un fut fondateur en 1801 de la Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale, sont destinés à attirer l'attention sur des entrepreneurs et des inventeurs qui méritent, dans l'intérêt de la France, d'être plus largement connus. Le Comité Arts chimiques a mis en lumière cette année **Mathieu Bailly**, président d'**Eurodia**.

Arrivé chez Eurodia en 1997 en tant que doctorant en génie chimique, après un diplôme d'ingénieur à l'ENSIGC de Toulouse (aujourd'hui INP-ENSIACET), Mathieu Bailly a intégré l'équipe R&D pour y préparer sa thèse sur les procédés de purification d'acides organiques biosourcés. Puis il a rejoint l'équipe commerciale et en 2000 devient ingénieur d'affaires, en charge des industries amidonnées puis du développement du marché chinois. Aux côtés de jeunes talents, ils vont bâtir la réussite du groupe en relevant des challenges d'innovation, déposer des brevets, aller vers l'international (Amérique du Nord, Asie, Océanie, Amérique du Sud). Directeur

### Le CNRS présent à VivaTech 2023



Pour sa 4<sup>e</sup> participation au salon Vivatech\*, le CNRS, en lien avec CNRS Innovation et le Réseau SATT, mettra en lumière dix startups issues de ses laboratoires sous tutelle présentant des innovations répondant aux grands défis présents et à venir. L'accent est mis cette année sur le quantique, le développement durable, la santé et l'énergie.

Une riche programmation mêlera interventions d'experts, de scientifiques et d'acteurs issus du monde économique qui viendront éclairer le public sur les stratégies de recherche scientifique à l'œuvre et les innovations issues de la recherche publique.

• Source : CNRS, 03/04/2023.

\*Du 14 au 17 juin à Paris : <https://vivatech.com>

commercial en 2009, directeur général délégué en 2013, il va contribuer à asseoir la position d'Eurodia et prend la direction du groupe fin 2016.

Installé à Pertuis, près d'Aix en Provence, le groupe est aujourd'hui une référence internationale des procédés éco-efficacés de purification des fluides de l'industrie agro-alimentaire (lait, sucre, vin) et des industries de la transition éco-énergétique (chimie biosourcée, capture de CO<sub>2</sub>, industrie du lithium)\*.

• Source : Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale, 02/04/2023.

\*<https://eurodia.com>

## Genopole et L'Oréal partenaires pour accélérer l'innovation en cosmétique



L'équipe Algentech, première startup sélectionnée dans l'incubateur Green Sciences de L'Oréal et Genopole. © Antoni-Genopole.

Genopole, biocluster français dédié à la recherche en génétique et aux biotechnologies appliquées à la santé et à l'environnement, et L'Oréal Recherche & Innovation ont inauguré un nouveau dispositif d'accélération d'innovations biotech dans le domaine des sciences vertes.

Le « L'Oréal Green Sciences incubator @Genopole » accueille des startups de haute technologie, porteuses d'une innovation de rupture (biotechnologie, chimie verte, extraction verte) pour une application dans l'industrie cosmétique : peau, cheveux, packaging, gestion des ressources... Ce nouveau dispositif répond à l'objectif du numéro 1 mondial de l'industrie cosmétique d'utiliser, d'ici 2030, 95 % d'ingrédients biosourcés, issus de minéraux abondants ou de procédés circulaires, et à la mission de Genopole de soutenir l'innovation biotechnologique et la croissance des startups pour notre souveraineté industrielle nationale et la vitalité économique du territoire. Les startups bénéficieront de deux laboratoires équipés et dotés d'équipes expertes (Lab manager, responsable hygiène et sécurité, chercheurs L'Oréal), de l'accès aux plateformes technologiques partagées de Genopole (fermenteurs, spectromètre de masse...) et d'un programme d'accompagnement personnalisé (levées de fonds, accès marché, partenariats grands comptes, communication).

Les deux premières startups incubées sont :

- **Algentech**, qui développe des technologies de transformation des cellules végétales en usines vertes capables de produire des ingrédients biosourcés pour une industrie cosmétique plus durable.

- **Novobiom**, une société belge spécialisée dans le développement et la commercialisation de technologies fongiques bio-inspirées, offrant des solutions durables dans les domaines de la bioremédiation et la bioéconomie.

• Source : Genopole, 17/04/2023.

## Vers une industrie sans carbone fossile

Le gouvernement a confié au CNRS et à IFP Énergies nouvelles le pilotage d'un Programme et équipements prioritaires de recherche (PEPR) doté de 70 millions d'euros pour aider les industries françaises à se décarboner.

Pour atteindre en 2050 l'objectif de la neutralité carbone inscrit dans la loi énergie-climat, l'industrie doit remplir sa part. La stratégie d'accélération « Décarbonation de l'industrie » lancée par le gouvernement a ainsi l'ambition de réduire les émissions industrielles de gaz à effet de serre de 35 % d'ici 2030 et de 81 % d'ici 2050, par rapport à 2015 – des objectifs issus de la Stratégie nationale Bas carbone – et ce, en préservant l'emploi et les secteurs stratégiques. Or le secteur, qui représente 18,5 % des émissions de gaz à effet de serre nationales, est difficile à décarboner, la plupart des technologies nécessaires à une décarbonation à l'horizon 2050 n'étant pas encore assez matures pour être mises sur le marché et nécessitant d'importants efforts de R&D, selon Fabrice Lemoine, directeur pour le CNRS du PEPR Spleen adossé à la stratégie.

Ce PEPR impliquera des thématiques de recherche larges, y compris des sciences humaines et sociales. Les recherches seront complémentaires à celles menées dans le cadre d'autres PEPR, comme « Hydrogène décarboné » ou « Recyclabilité, recyclage et réincorporation des matériaux recyclés », copilotés par le CNRS, ou encore « ProdBio : Produits biosourcés et biotechnologies industrielles, carburants durables » copiloté par IFPEN et l'INRAE.

## L'industrie du papier carton recrute !



La filière « Papier-carton » conçoit et produit des solutions d'emballages, d'articles d'hygiène, de papiers graphiques à partir d'une matière vivante présente dans le bois, la cellulose, mais aussi à partir de papiers et cartons déjà consommés destinés à être recyclés.

Présente partout en France avec 1 280 entreprises (63 500 salariés), la filière recrute : 2 000 postes par an d'ici 2030, dont 94 % en CDI, sont à pourvoir dans les secteurs de la fabrication, de la transformation et de la distribution. Management, production, ingénierie, maintenance industrielle, contrôle qualité... la filière offre de nombreux débouchés. Elle dispose en outre de centres de formation spécialisés avec un réseau d'écoles et de CFA proposant des formations allant du CAP à bac + 5.

• [www.industriepapiercarton.fr](http://www.industriepapiercarton.fr)

Trois grands secteurs sont au cœur de la réflexion : la production de ciment, la métallurgie (en particulier la production d'acier) et le secteur de la chimie dont les sources de carbone, qui restent indispensables, doivent être « défossilisées ». Pour chacun, il faut limiter les émissions des procédés et des énergies utilisés. En particulier, l'industrie demande de la chaleur à haute température – typiquement au-dessus de 400 °C, voire bien plus – pour transformer la matière. Les trois quarts de cette demande, qui représente 17 % de l'énergie consommée mondialement dans l'industrie, sont aujourd'hui assurés par des énergies fossiles.

La capture du dioxyde de carbone sera au centre de plusieurs projets, allant de la nécessité de la rendre plus efficace d'un point de vue énergétique et plus économique à la conversion du dioxyde de carbone capturé en molécules d'intérêt pour la chimie ou en carburants, en passant par le stockage géologique sur le territoire français – un sujet qui fait débat et nécessite une étude des modalités de co-construction socio-techniques.

Au-delà de la décarbonation, se joue aussi un enjeu de restauration de la souveraineté industrielle française, et plus largement européenne.

• Source : CNRS, 14/03/2023.

Pour en savoir plus :

[www.cnrs.fr/fr/cnrsinfo/lindustrie-de-demain-sera-sans-carbone-fossile](http://www.cnrs.fr/fr/cnrsinfo/lindustrie-de-demain-sera-sans-carbone-fossile)

## Acquisition de Biopress par le groupe Berkem

Le groupe Berkem, acteur de référence de la chimie du végétal, vient d'acquérir la société Biopress, producteur français d'huiles et de protéines végétales 100 % naturelles.

Située à Tonneins (Lot-et-Garonne), Biopress est une des premières entreprises agroalimentaires françaises à s'être spécialisée dans la production d'huiles végétales extraites de graines oléagineuses biologiques issues d'exploitations agricoles locales. Présentant des propriétés proches des dérivés du pétrole tout en étant des ressources renouvelables et biodégradables, les huiles végétales peuvent assurer des applications très diverses dans des domaines variés tels que la cosmétique, les revêtements et encres, ou encore les lubrifiants. Les protéines végétales contenues dans les tourteaux issus du processus de trituration, opération consistant à extraire l'huile des graines, sont aussi particulièrement recherchées dans le domaine de la nutraceutique.

Les tensioactifs dérivés de ces huiles végétales sont également exploités dans de nombreuses applications industrielles, étant particulièrement recherchés pour leurs propriétés solubilisantes, détergentes, mouillantes ou émulsifiantes. Berkem bénéficie désormais d'un approvisionnement local en huiles végétales techniques, Biopress étant géographiquement proche de l'usine du groupe située à Gardonne dans le Sud-Ouest. Le groupe peut ainsi étendre ses capacités de production et assurer le traitement de plus de 8 000 tonnes de plantes par an.

Berkem consolide ainsi son offre à destination du pôle d'activité « Santé, Beauté & Nutrition » et plus précisément sur les marchés de la cosmétique. Cette opération s'inscrit dans le prolongement de l'acquisition d'i.Bioceuticals, distributeur nord-américain de compléments nutritionnels, annoncée en février dernier, et ouvre la voie à de nouvelles perspectives de croissance sur ce marché en plein essor.

• Source : Berkem, 03/04/2023.

## Exposition « Urgence climatique »



La nouvelle exposition permanente de la Cité des sciences et de l'industrie, dont le paléoclimatologue Jean Jouzel est le commissaire scientifique, offre au public un état des lieux du monde actuel, tout en suggérant que des solutions sont à la portée de chacun. Chaque citoyen a les moyens, à son niveau, d'agir et de s'adapter. L'objectif est moins de dire « ce qu'il faudrait faire » que de montrer « ce qui se fait déjà » à travers des récits, témoignages et expériences, la sobriété étant une voie essentielle pour atteindre des engagements en matière de décarbonation.

Le parcours libre, séquencé en trois axes – décarbonons, anticipons, agissons – vise à donner envie de réinventer notre façon de vivre, qu'il s'agisse de modes de déplacement, de pratiques agricoles ou d'habitudes alimentaires. Les connaissances tout comme les moyens d'actions sont là !

• [www.cite-sciences.fr/fr/accueil](http://www.cite-sciences.fr/fr/accueil)

## Enseignement-formation

### Formation Classification et étiquetage des produits chimiques : les évolutions de la réglementation

Au niveau européen, le règlement européen dit « CLP » (CE n° 1272/2008), entré en vigueur en janvier 2009, vise à harmoniser les règles relatives à la classification, l'étiquetage et l'emballage des substances et des mélanges. Lié au règlement REACH, il aligne l'ancienne législation de l'Union européenne sur le SGH (système général harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques), un système mis en place par les Nations unies pour identifier les produits chimiques dangereux et informer les utilisateurs de ces dangers.

Afin d'aider les entreprises, utilisatrices de produits chimiques, à identifier ainsi qu'à comprendre les évolutions réglementaires en matière de classification et d'étiquetage des produits chimiques et les nouvelles responsabilités associées, France Chimie Ile-de-France et l'AFINEGE en partenariat avec FECHIM Services, organisme de formation de l'UFCC (Union française du commerce chimique), proposent cette formation qui se tiendra le **20 juin\***, avec au programme : La réglementation européenne et française - Déclinaison de REACH, SGH, Code du travail et réglementations transports ; Les objectifs du SGH et son champ d'application ; Le règlement européen CLP ; Les actions à mener en priorité ; Cas pratique sur une classification, un étiquetage et sur l'étude critique d'une FDS et son annexe.

• Information : Adélita Aullet ([a.aullet@chimie-idf.fr](mailto:a.aullet@chimie-idf.fr)).

\*De 9 h 30 à 17 h 30, Diamant A, 14 rue de la République, 92800 Puteaux.



### Le peuple du bois

Regards croisés sur la forêt et le bois

P. Triboulot et C. Claude

352 p., 35 €

Éditions du Signe, 2022

Destiné au grand public, cet ouvrage est un « beau livre », avec des photographies et des illustrations remarquables. La rédaction reprend le principe du livre très ancien de 1906 (*Le tour de la France par deux enfants*, réédité !) avec deux jeunes Lorrains, André et Julien, qui parcourraient la France et décrivaient leurs rencontres. L'auteur, G. Bruno, en avait fait un livre d'une très grande qualité pédagogique, englobant toutes les matières enseignées à l'école primaire, et qui servait de référence pour préparer le Certificat d'études primaires. Ici, le livre raconte les rencontres de deux adolescents, Sacha et Lisa, et de leur guide Jean à travers la forêt vosgienne. Plus de quarante articles (de six pages environ) sont regroupés en six thèmes.

On y apprend au départ que plus d'un tiers des terres sont recouvertes de forêts, que dans le cycle du carbone la forêt capte du CO<sub>2</sub>, et que les forêts absorbent chaque année près de 6 milliards de tonnes de CO<sub>2</sub>, soit près de 15 % du CO<sub>2</sub> total émis par la combustion des carburants fossiles.

Les forêts vosgiennes (qui possèdent de nombreuses essences autres que le sapin !) sont constituées de 60 % de forêts publiques contre 25 % sur le reste de la France ! La forêt française représente 17 millions d'hectares ; seulement 13 % sont des forêts de plantation. La forêt artificielle des Landes, qui occupe plus d'un million d'hectares, est la plus grande forêt d'Europe.

Le lecteur, à l'instar des promenades des

deux adolescents dans les forêts vosgiennes, est invité à découvrir tous les métiers du bois, avec des portraits de personnages attachants qui sont souvent des compagnons – pépiniériste, bûcheron, débardeur, rouleur, scieur –, mais aussi des entreprises comme les scieries, telle celle de Urmatt, la plus importante de France, qui produit 38 000 m<sup>3</sup> de produits finis par an ! Les entreprises vosgiennes (principalement des PME) fournissent des produits très variés, par exemple des panneaux de bois (la CGER de Rambervillers possède la plus grande unité de production en France !). Les sciures sont valorisées pour produire des pellets (120 000 tonnes par an en France). Les écorces sont utilisées pour fournir de la chaleur lors du séchage du bois et la vapeur d'eau formée fournit localement de l'électricité. L'utilisation de scanners aux rayons X permet de contrôler la qualité de chaque grume au moment de leur expédition.

Les applications en menuiserie sont aussi très variées : escaliers, sièges, caisses, tonneaux, maisons (cabanes dans les branches), immeubles ; on découvre à Saint-Dié-des-Vosges la maison de Jules Ferry, de sept étages tout en bois (devenue aujourd'hui un HLM). Les métiers d'art dans le domaine du bois sont très bien illustrés : sculpture, fabrication de lunettes (!), de jouets, lutheries, produits naturels (huiles essentielles de mélèze, eau florale de pin sylvestre, sirop de sapin...). Tous ces métiers nécessitent des formations régionales spécifiques : du compagnonnage aux écoles et universités telles que l'ENSTIB d'Épinal (École nationale supérieure des technologies et industries du bois, impulsée par Philippe Séguin, vosgien d'adoption) et l'école et le musée de la lutherie de Mirecourt (avec le soutien de Jack Lang, natif de la commune). Ce sont là l'occasion de rencontrer des chercheurs reconnus dans le monde entier, qui créent des matériaux originaux, par exemple en déconstruisant le bois et ses constituants pour former des structures aérées pouvant

stocker des gaz tels que l'hydrogène (!), ou en valorisant les écorces pour fabriquer des matériaux poreux.

Tout au long de l'ouvrage, de nombreuses réflexions sur le développement durable de la filière bois sont proposées au lecteur. En bref, un livre instructif et très agréable à lire.

Jean-Pierre Foulon

### À signaler



### Parlons nucléaire en 30 questions

P. Reuss

96 p., 7,90 €

La documentation française, 2023

La France, pays le plus nucléarisé au monde, a fait le choix de renouveler son parc de réacteurs nucléaires, investissant dans une source d'énergie dénuée d'émissions de gaz à effet de serre. L'énergie nucléaire suscite néanmoins toujours le débat.

Plus de dix ans après l'accident de Fukushima et après la sortie de plusieurs pays comme l'Allemagne du nucléaire, cette énergie suscite toujours autant de réticences. Tandis que le Japon après quelques années passées sans cette énergie relance doucement sa production.

Cette 3<sup>e</sup> édition réactualisée met à disposition les dernières données chiffrées et apporte des précisions sur les grandes questions autour du nucléaire. Pourquoi la France est-elle le pays le plus nucléarisé du monde ? Combien coûte et que produit une centrale ? Que fait-on des déchets nucléaires ? Comment la sûreté des réacteurs est-elle assurée ? Quelles sont les perspectives d'évolution ? Sortir du nucléaire : quelles conséquences ?

Paul Reuss, ancien professeur de l'Institut national des sciences et techniques nucléaires, a fait sa carrière d'ingénieur au Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA).

### Bulletin de l'Union des professeurs de physique et de chimie (« Le Bup »)

La rédaction de *L'Actualité Chimique* a sélectionné pour vous les articles suivants :



#### N° 1053 (avril 2023)

- Les hologrammes à la portée de tous : c'est possible !, par C. Guitard, M. Durot, M. Guoin et M. Peuzet.
- La spectrophotométrie Arduino en conditions réelles, par S. Drulhe.
- Le CO<sub>2</sub> supercritique pour la régénération des masques FFP2, par C. Aymonier, A. Cario, G. Aubert et T. Voisin.

• [Sommaires complets, résumés des articles et modalités d'achat sur www.udppc.asso.fr](http://www.udppc.asso.fr)

# Agenda

23-25 mai 2023

## Ceramics network

Limoges

<https://ceramicnetwork2023.vimeet.events/en/question/464>

31 mai 2023

## Lancement du PEPR « Recyclage, recyclabilité, ré-utilisation des matières »

Villeurbanne

Voir p. 108.

<https://premc.org/pepr-recyclage>

31 mai-2 juin 2023

## JNOEJC

*Journées Nord-Ouest européennes des jeunes chercheurs*

Villeneuve d'Ascq

Voir n° 483, p. 54.

<https://new.societechimiquedefrance.fr/Events/jnoejc>

1-2 juin 2023

## JCS 2023

*2<sup>e</sup> Journées de chimie supramoléculaire*

Montpellier

Voir n° 483, p. 54.

<https://jcs2023.sciencesconf.org>

1-2 juin 2023

## JCBF 2023

*4<sup>e</sup> Journées de la Chimiothèque nationale - ChemBioFrance*

Nice

<https://jcbf2023.sciencesconf.org>

1-3 juin 2023

## Chimie et terroir

Seyssinet-Pariset

Voir n° 483, p. 54.

[www.chimieetsociete.org/c-t-seyssinet-pariset-2023/inscriptionc-t.html](http://www.chimieetsociete.org/c-t-seyssinet-pariset-2023/inscriptionc-t.html)

5-7 juin 2023

## Polymères sous rayonnement

*Stage pédagogique du GFP*

Andrézieux-Bouthéon

<https://stage-gfp2023.sciencesconf.org>

6 juin 2023

## Journée Bois-Énergie

Paris

[www.cibe.fr](http://www.cibe.fr)

6-7 juin 2023

## Alternatives to animal experimentation

Romainville

<https://asso.adebiotech.org/alternatives-to-animal-experimentation>

6-9 juin 2023

## GECat 2023

Dunkerque

Voir n° 482, p. 60.

<https://gecat2023.sciencesconf.org>

8 juin 2023

## ConTech Pharma 2023

Londres (R.-U.) & online

[www.contech.live/contech-pharma-2023](http://www.contech.live/contech-pharma-2023)

14-15 juin 2023

## Connect in pharma

Genève (Suisse)

[www.connectinpharma.com](http://www.connectinpharma.com)

14-16 juin 2023

## XXII EuroFoodChem congress

Belgrade (Serbie)

<https://xxiieurofoodchem.com>

15-16 juin 2023

## Journées de la section régionale Centre Ouest

Orléans

Voir p. 120.

[https://new.societechimiquedefrance.fr/sections\\_regionales/centre-ouest](https://new.societechimiquedefrance.fr/sections_regionales/centre-ouest)

16 juin 2023

## Journée Arômes et parfums

Nice

<https://apc.univ-cotedazur.fr/jap2023>

18-21 juin 2023

## Fluoropolymer 2023

Denver (Colorado, États-Unis)

[www.polyacs.net/23fluoropolymer](http://www.polyacs.net/23fluoropolymer)

18-22 juin 2023

## ISOS 2023

*47<sup>th</sup> "A. Corbella" international summer school on organic synthesis*

Gargnano (Italie)

<https://corbellasummerschool.unimi.it>

18-23 juin 2023

## Calorimetry and thermal analysis 2023

Lyon

Voir p. 120.

[https://calo.catalyse.cnrs.fr/index\\_en.php](https://calo.catalyse.cnrs.fr/index_en.php)

19-20 juin 2023

## 4<sup>th</sup> European food chemistry congress

Rome (Italie)

<https://foodchemistrycongress.conferenceseries.com>

19-21 juin 2023

## 6<sup>e</sup> Journées des carburants solaires

Lyon

<https://solarfuels.cnrs.fr/evenement/7iemes-journees-des-carburants-solaires>

19-23 juin 2023

## ICEF14

*14<sup>th</sup> International congress on engineering and food*

Nantes

[www.icef14.com](http://www.icef14.com)

22 juin 2023

## Axelera day 2023

Villeurbanne

<https://www.axelera.org/fr/evenement/save-the-date-axelera-day-2023>

22 juin 2023

## Chimie biosourcée en Normandie

Mont-Saint-Aignan

<https://mailchi.mp/bioeconomyfor-change.eu/workshop-chimie-biosourcee-22-juin?e=0547ca5fa9>

22-23 juin 2023

## L'ICPEES fête ses 10 ans

Strasbourg

<https://10ans-icpees.sciencesconf.org>

26-27 juin 2023

## Li3

*International workshop on the characterisation and quantification of lithium*

Paris

<https://cqlmns.sciencesconf.org>

26-28 juin 2023

## PDS 2023

*Process development symposium Europe*

Frankfurt am Main (Allemagne)

[www.aiche.org/conferences/process-development-symposium-europe/2023](http://www.aiche.org/conferences/process-development-symposium-europe/2023)

26-29 juin 2023

### ESEE 2023

13<sup>th</sup> European symposium  
on electrochemical engineering

Toulouse

<https://13thesee2023.sciencesconf.org>

27-28 juin 2023

### La microbiologie du sol au service d'une agriculture durable

Romainville

<https://asso.adebiotech.org/la-microbiologie-du-sol-au-service-dune-agriculture-durable-diagnostics-et-solutions-innovantes>

2-6 juillet 2023

### XVIII ECERS

Conference of the European  
Ceramic Society

Lyon

[www.ecers2023.org](http://www.ecers2023.org)

2-6 juillet 2023

### FEZA 2023

9<sup>th</sup> Conference of the Federation  
of European Zeolite Association

Portorož (Slovénie)

[www.feza2023.org/en](http://www.feza2023.org/en)

2-7 juillet 2023

### 2<sup>e</sup> École thématique du CNRS C'Nano

Saint-Jacut-de-la-Mer

<https://erin2cnano2.sciencesconf.org>

2-7 juillet 2023

### Green chemistry postgraduate summer school 2023

Venise (Italie) & online

[www.greenchemistry.school](http://www.greenchemistry.school)

2-7 juillet 2023

### IOA3

26<sup>th</sup> World congress of the International  
Ozone Association

Milan (Italie)

[www.ioa-ea3g.org](http://www.ioa-ea3g.org)

3-4 juillet 2023

### Journées du GDR Synth Flux

Paris

<https://gdr-synthflux-2023.sciencesconf.org>

3-6 juillet 2023

### Formula XI

Lille

Voir n° 482, p. 60.

[www.formula11-lille.com](http://www.formula11-lille.com)

3-7 juillet 2023

### ChemPhysBio2023

Interdisciplinary summer school on che-  
mical and physical probes for biology

Orsay

<https://chemphysbio2023.sciencesconf.org>

4-6 juillet 2023

### SinS 2023

Solutions in science

Cardiff (Royaume-Uni)

[www.ilmexhibitions.com/sins](http://www.ilmexhibitions.com/sins)

5-7 juillet 2023

### RICT 2023

57<sup>th</sup> International conference  
on medicinal chemistry

Lille

[www.rict2023.org](http://www.rict2023.org)

5-7 juillet 2023

### 7<sup>th</sup> ISEKI-food conference

Paris

Thème : Next-generation of food  
research, education and industry.

<https://iseki-food2023.isekiconferences.com/en/>

8-12 juillet 2023

### FEBS 2023

47<sup>th</sup> Congress of the Federation  
of European Biochemical Societies

Tours

<https://2023.febscongress.org>

9-13 juillet 2023

### ESOC 2023

22<sup>nd</sup> European symposium  
on organic chemistry

Gand (Belgique)

[www.esoc2023.org](http://www.esoc2023.org)

9-13 juillet 2023

### Eurocarb 2023

21<sup>st</sup> European carbohydrate symposium

Paris

[www.eurocarb2023.com](http://www.eurocarb2023.com)

9-13 juillet 2023

### IMeBoron 17

17<sup>th</sup> International meeting  
on boron chemistry

Rennes

<https://imeboron17.sciencesconf.org>

9-13 juillet 2023

### PREPA 13

13<sup>th</sup> International symposium  
on scientific bases for the preparation  
of heterogeneous catalysts

Louvain-la-Neuve (Belgique)

[www.prepa13.org](http://www.prepa13.org)

9-14 juillet 2023

### Goldschmidt 2023

International conference  
on geochemistry

Lyon

<https://conf.goldschmidt.info/goldschmidt/2023/meetingapp.cgi>

9-14 juillet 2023

### ICSC 2023

38<sup>th</sup> International conference  
on solution chemistry

Belgrade (Serbie)

<https://icsc2023.pmf.uns.ac.rs>

10-11 juillet 2023

### 35<sup>th</sup> International conference on food science and technology

Prague (Rép. Tchèque)

<https://foodscience.foodtechconferences.com/events-list/molecular-gastronomy>

10-14 juillet 2023

### Isotope workshop XVI

European Society for Isotope  
Research meeting

Salzbourg (Autriche)

<https://esir.org.pl>

16-21 juillet 2023

### ICBIC 2023

20<sup>th</sup> International conference  
on biological inorganic chemistry

Adelaide (Australie)

<https://icbic2023.org>

23-28 juillet 2023

### ICP-2023

31<sup>st</sup> International conference  
on photochemistry

Sapporo (Japon)

<https://icp2023.jp>

23-28 juillet 2023

### 23<sup>rd</sup> ISFC

International symposium  
on fluorine chemistry

Québec (Canada)

<https://isfc2023.org>

24-28 juillet 2023

### OMCOS XXI

21<sup>st</sup> International symposium  
on organometallic chemistry  
directed toward organic synthesis

Vancouver (Canada)

<https://omcos21.ca>

## Prix des divisions 2023

### Catalyse

#### Prix Innovation



#### • François Jérôme

François Jérôme est depuis 2011 directeur de recherche CNRS à l'Institut de chimie des milieux et matériaux de Poitiers (IC2MP), et est membre de l'équipe MediaCat, « Catalyse et milieux non conventionnels », dont il est l'un des fondateurs. Ses travaux dans les domaines de la catalyse en milieu eutectique profond et de la catalyse assistée par mécanochimie et sonochimie sont reconnus par la communauté nationale et internationale.

Ce prix lui est remis pour distinguer les transferts technologiques de ses travaux vers l'industrie et son activité dans la création de réseaux publics-privés dans le domaine de la dépolymérisation et de la conversion catalytique de la biomasse, et plus précisément : ses partenariats industriels variés (Solvay, ARD, Adisseo, Biosynthis, L'Oréal) ; ses liens avec l'E2P2L, unité mixte internationale CNRS-Solvay à Shanghai, à travers le « laboratoire miroir » que constitue l'IC2MP avec l'E2P2L ; la création en 2015 et la direction de la Fédération de recherche INCREASE (FR CNRS 3707) qui regroupe des partenaires publics et privés dans le domaine de la chimie durable ; et son investissement dans la valorisation de ses travaux par des brevets et par la création d'une startup (BIOSEDEV).

François Jérôme a reçu la Médaille de l'innovation du CNRS en 2021.

#### Prix Jeune chercheur/jeune chercheuse



#### • Guillaume Lefèvre

Après sa thèse de doctorat à l'École Normale Supérieure, sous la direction d'Anny Jutand (2009-2012), et un postdoctorat à l'Université de British Columbia (Vancouver, Canada), Guillaume Lefèvre a été recruté comme chargé de recherche CNRS en 2014 au Laboratoire de chimie moléculaire et catalyse pour l'énergie, dans l'équipe de Thibault Cantat (CEA Saclay). Depuis 2019, il travaille à l'i-CleHS (Chimie ParisTech), dans l'équipe CSB2D (« Catalysis, synthesis of biomolecules and sustainable development ») dirigée par Virginie Vidal, où il anime un groupe de recherche sur les catalyseurs de bas degrés d'oxydation appliqués à des transformations comme le couplage croisé ou la cycloaddition d'alcynes. Il est titulaire d'une bourse ERC Starting Grant, et sa collaboration avec la société M2i LifeSciences a débouché sur la mise en place de processus de synthèse d'actifs phéromonaux industrialisables, reposant sur des étapes-clés impliquant la catalyse au fer.

Ce prix lui est attribué pour ses travaux sur l'élucidation des mécanismes catalytiques mettant en jeu le fer en catalyse homogène\*.

\*Voir son article dans *L'Act. Chim.*, 2022, 473-474, p. 28.



#### • Noémie Perret

Après un doctorat sur les catalyseurs à base de nitrures de molybdène et d'or, réalisé à l'Université Heriot-Watt (Edimbourg, Royaume-Uni) sous la direction de Mark Keane (2008-2012), suivi de postdoctorats chez Sasol Technology et à l'Université de Liverpool, Noémie Perret a été recrutée comme chargée de recherche CNRS à l'IRCELYON en 2015. Elle y travaille actuellement au sein de l'équipe « C'Durable », qui rassemble des expertises en catalyse et en synthèse de matériaux, appliquées dans le respect de la transition écologique. Elle effectue ses travaux sur l'utilisation de carbures et de nitrures métalliques en catalyse d'hydroconversion des molécules biosourcées\*. Ses travaux ont été valorisés au travers de nombreux projets et contrats de recherche (ANR, Institut Carnot, Cellule Energie...) et elle a reçu en 2021 la Médaille de bronze du CNRS. Ce prix récompense également son fort investissement à la SCF, en particulier comme présidente de la section régionale Rhône-Alpes (2020-2022).

\*Voir son article dans *L'Act. Chim.*, 2023, 481, p. 22.

#### Prix de thèse



#### • Arnaud Clerc

Ce prix récompense Arnaud Clerc pour ses travaux sur les interactions entre métaux du groupe 10 et ligands non innocents en catalyse multi-coopérative. Sa thèse, soutenue en février 2022 à l'Université Paul Sabatier (Toulouse), a été réalisée au Laboratoire Hétérochimie fondamentale et appliquée (LHFA), dans l'équipe « Ligands bifonctionnels et polymères biodégradables », sous la direction de Julien Monot et Blanca Martin Vaca. Arnaud Clerc est depuis septembre 2022 chercheur au sein de l'entreprise X-Chem (Montréal, Québec, Canada).



#### • Teddy Roy

Teddy Roy est récompensé pour ses travaux sur le rôle du support dans les processus physico-chimiques d'imprégnation des catalyseurs d'hydrotraitement additivés. Sa thèse, soutenue en novembre 2021 à l'Université PSL (Paris), a été réalisée à l'IRCP (Chimie ParisTech), sous la direction de Grégory Lefèvre, et à l'IFP Energies Nouvelles (Solaize), sous la direction de Thibaut Corre, Olivier Delpoux et Gerhard Pirngruber. Teddy Roy est depuis janvier 2022 ingénieur R&D chez SEGULA Technologies.

### Chimie organique

#### Prix de la division



#### • Frédéric Leroux

Frédéric Leroux a étudié la chimie à l'Université de Konstanz (Allemagne) où il a obtenu son doctorat (1997) sur les réactions de cycloaddition des complexes métallacumulènes

de tungstène et de chrome sous la direction d'Helmut Fischer. Après un postdoctorat dans le groupe de Manfred Schlosser à l'Université de Lausanne (Suisse) sur la chimie des superbases et des organolithiés, il a été recruté en 1998 comme maître-assistant à l'Université de Lausanne et a rejoint l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) en 2001 en tant que chargé de cours, puis le CNRS en 2003 en tant que chargé de recherche à l'Université de Strasbourg. Il obtient son HDR en 2005 et est promu directeur de recherche au CNRS en 2009 (DR1 en 2017).

En 2014, il crée l'équipe « Chimie organique et hétérochimie appliquées » (COHA) qu'il dirige depuis et qui comprend une quinzaine de personnes. Très impliqué dans l'administration de la recherche et l'animation scientifique, il a été membre (2011-2012) puis président de la section 12 du Comité national du CNRS (2012-2016). En 2014, il devient directeur du laboratoire commun CNRS-Bayer-Université de Strasbourg. Depuis 2018, il est directeur du Laboratoire d'innovation moléculaire et applications (UMR 7042 LIMA, Université de Strasbourg-Université de Haute-Alsace-CNRS). Il est également directeur du Réseau français du fluor (GIS CNRS Fluor) et président de la Société franco-japonaise de chimie fine et thérapeutique. Depuis 2023, il est référent scientifique auprès de la Direction des relations avec les entreprises (DRE) du CNRS.

Sa recherche est basée sur une interaction fructueuse de plusieurs objectifs : la synthèse de molécules biologiquement pertinentes, les méthodologies asymétriques utilisant la chimie organique et organométallique, la chimie des composés organofluorés, et l'application de ces objectifs à des problèmes industriels, ce qui a conduit à de fortes collaborations industrielles avec Bayer, Sanofi, Merck, Lonza, Novalix, Minakem.... Deux processus industriels ont émergé de ces travaux d'équipes, en particulier le développement d'un couplage stéréosélectif aryle-aryle sans métaux de transition (couplage aryne), ainsi que la construction de briques synthétiques, chirales ou non, portant des groupements fluorés émergents. Frédéric Leroux a reçu plusieurs prix et distinctions : Fellow de la Royal Society of Chemistry (2008), WRHI Fellow du Tokyo Institute of Technology (2017), et membre distingué de la SCF (2018).

## Prix Jean-Marie Lehn

*Ce prix est destiné à un chercheur/enseignant-chercheur « avancé ».*



### • Rodolphe Fouad Jazzar

Rodolphe Fouad Jazzar a commencé son parcours à l'Université de Poitiers avant de rejoindre l'Université de Liverpool (Royaume-Uni) dans le cadre d'une bourse Erasmus. Il a préparé ensuite une thèse à l'Université de

Bath (R.-U.) dans l'équipe de Michael Whittlesey, se concentrant particulièrement sur les phénomènes d'activation des liaisons carbone-hydrogène et métal-hydrure. Inspiré par les travaux du Laboratoire de chimie de coordination (LCC), il y développera notamment les premiers complexes carbéniques (NHC) de ruthénium hydrure.

Après plusieurs séjours postdoctoraux – avec Peter Kundig (Université de Genève), Guy Bertrand (UC Riverside), Philippe Belmont et Olivier Baudoin (UCB Lyon 1) –, il est recruté en 2008 comme chargé de recherche à l'Institut de chimie et biochimie moléculaires et supramoléculaires de Lyon, où il

obtiendra son HDR en 2013. En 2014, il rejoint l'International Research Laboratory (IRL 3555) du CNRS basé à l'Université de Californie San Diego (UCSD) et est promu directeur de recherche CNRS en 2020. En 2021, il prend la charge de directeur adjoint de cette unité dirigée par Guy Bertrand. Depuis 2022, il est « lecteur » chargé de cours à l'UCSD.

Chimiste organométallique de formation et chimiste moléculaire de sensibilité, ses travaux ont vocation de soutenir la chimie organique en étudiant les mécanismes réactionnels des phénomènes chimiques. Cette démarche le conduit notamment à découvrir de nouveaux outils pour la synthèse organique. Son activité de recherche est entourée d'un réseau de collaborations nationales et internationales, dont le Scripps Research Institute et l'Université de Rennes.

## Prix Jean-Pierre Sauvage

*Les prix Jean-Pierre Sauvage et Jean Normant sont destinés à de jeunes chercheurs et enseignants-chercheurs (moins de 8 ans de carrière).*



### • Guillaume Dagousset

Diplômé de l'École Normale Supérieure de Cachan et de l'École Nationale Supérieure (Chimie ParisTech, Paris), Guillaume Dagousset a obtenu son doctorat sous la direction de Jieping Zhu à l'Institut de Chimie des Substances Naturelles (ICSN, Gif-sur-Yvette), en travaillant sur le développement de nouvelles réactions multicomposants énantiosélectives catalysées par des acides phosphoriques chiraux. Il a ensuite effectué plusieurs stages postdoctoraux dans les groupes de Paul Knochel (Université de Ludwig-Maximilians, Munich), de Géraldine Masson et Emmanuel Magnier (ICSN/ILV Versailles) et de Fabien Gagosz et Géraldine Masson (Polytechnique/ICSN), au cours desquels il a abordé différentes thématiques telles que des échanges stéréospécifiques iode/lithium, la trifluorométhylation de liaisons doubles par catalyse photoredox, et des réactions multicatalytiques or/organo-catalyse.

Depuis 2015, il est chargé de recherche au CNRS au sein de l'Institut Lavoisier de Versailles, dans l'équipe « Composés fluorés et processus photo-induits » dirigée par Emmanuel Magnier, où il a soutenu son HDR en 2020. Il s'intéresse notamment au design de précurseurs de radicaux carbonés, soufrés, oxygénés ou sélénés par catalyse photoredox et à leur utilisation dans de nouvelles méthodologies, notamment pour des fonctionnalisations inédites de systèmes insaturés (alcènes, alcynes, hétéroarènes, éthers d'énol, éthers de diénol silylés).

## Prix Jean Normant



### • Zacharias Amara

Après un diplôme de pharmacie en 2008 puis un doctorat en chimie organique en 2012 à l'Université Paris-Sud (aujourd'hui Paris Saclay) sous la direction de Delphine Joseph au Laboratoire BioCIS, Zacharias Amara a réalisé

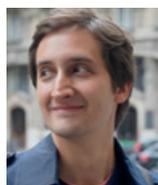
des travaux de recherche postdoctoraux dans la chimie en flux continu à l'Université de Nottingham (Royaume-Uni) dans les groupes de Martyn Poliakoff et de Mike George. En 2015, il revient à Paris pour un postdoctorat en chimie microfluidique au sein de l'équipe de Janine Cossy à l'École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles (ESPCI ParisTech), en

collaboration avec l'Institut Pierre-Gilles de Gennes (IPGG). En 2016, il est nommé maître de conférences et intègre l'École d'ingénieurs du Conservatoire national des arts et métiers (CNAM) et défend son habilitation à diriger les recherches en 2021. Il y enseigne la chimie organique, la chimie de formulation ainsi que des formations continues en photocatalyse et en chimie en flux pour l'industrie.

Ses sujets de recherche portent sur le développement de transformations photocatalytiques et de procédés en flux continu appliqués à la synthèse pharmaceutique et à la chimie fine. Zacharias Amara est notamment lauréat d'un « Ignition Grant Award » de l'ACS Green Chemistry Institute pour la conception de systèmes photocatalytiques hétérogènes et d'un financement de la Bill & Melinda Gates Foundation pour la mise au point des nouvelles voies de synthèse de l'artémisinine. Il a obtenu en 2021 une ANR JCJC pour développer des procédés photocatalytiques à plus faible impact environnemental par activation dans le proche infrarouge.

### Prix Marc Julia

*Le prix Émergence Marc Julia est destiné à des jeunes chercheurs (moins de 6 ans de recherche après la thèse).*



#### • Antoine Goujon

Antoine Goujon a obtenu son doctorat en chimie organique en 2016 à l'Université de Strasbourg sous la direction de Nicolas Giuseppone. Sa thèse portait sur l'amplification macroscopique des mouvements collectifs des machines moléculaires nanoscopiques. En 2017, il a rejoint le groupe de Stefan Matile à Genève (Suisse) où ses travaux ont porté sur le développement de sondes fluorescentes mécanosensibles pour la détection et l'imagerie de la tension des membranes cellulaires. Ces travaux ont conduit à la co-invention de trois sondes sélectives d'organelles désormais disponibles dans le commerce. Il a été nommé maître de conférences en 2019 à l'Université d'Angers au sein du laboratoire MOLTECH Anjou pour développer de nouveaux semi-conducteurs organiques de type n. Il est distingué en 2021 « Étoile montante » par la Région Pays-de-la-Loire et obtient un financement ANR JCJC. Il développe maintenant des méthodologies de synthèse dynamique axées sur la lumière pour contrôler la croissance de polymères conjugués semi-conducteurs et de nanographènes et nanorubans de type n.

### Prix Henri Kagan

*Les prix Henri Kagan et Dina Surdin récompensent des travaux de thèse.*



#### • Jean Michalland

Diplômé de l'École polytechnique (promotion X2014) où il a obtenu un Master de chimie moléculaire en 2018, Jean Michalland a effectué son doctorat sous la direction de Samir Zard au Laboratoire de Synthèse organique (LSO) de l'École polytechnique.

Ses travaux de thèse ont porté sur l'emploi de la chimie radicalaire par transfert de xanthates pour la synthèse de composés organoborés. L'étude et l'exploitation des radicaux adjacents à un groupement boryle ont permis la synthèse modulaire d'esters boroniques complexes, en particulier d'esters boro-

niques de cyclobutyle. Parallèlement, il a développé une méthode pour la synthèse d'esters boroniques alcéniques par allylation radicalaire. Il a rejoint AstraZeneca et le groupe de Matthew Gaunt (University of Cambridge, Royaume-Uni) pour un postdoctorat où il aborde la synthèse d'hétérocycles saturés, la photochimie et la chimie haut débit (HTE).

### Prix Dina Surdin



#### • Paul de Bonfils

Après un Master de chimie moléculaire et thérapeutique à l'Université de Nantes, Paul de Bonfils a préparé un doctorat en chimie organique au sein du Laboratoire Chimie et interdisciplinarité, synthèse, analyse, modélisation (CEISAM) sous la direction de Vincent Coeffard, Pierrick Nun et Élise Verron. Ses travaux de thèse, qui s'inscrivent dans la lutte contre la résistance bactérienne, ont porté sur la conception de photosensibilisateurs et de pièges réversibles à oxygène singulet ( $^1O_2$ ) pour des applications en photothérapie dynamique antibactérienne. Une première partie de ses travaux a notamment conduit à l'obtention de nouveaux photosensibilisateurs organiques de type phénalénone qui ont été investigués avec succès en photothérapie dynamique antibactérienne sur différentes souches bactériennes. En parallèle et afin de pallier les limitations inhérentes à la production d' $^1O_2$  par un photosensibilisateur comme le phénomène d'hypoxie, de nouvelles architectures hétérocycliques capables de délivrer de l' $^1O_2$  en absence de lumière ont été développées. Le piège le plus performant a alors été greffé sur une structure phénalénone afin d'obtenir une dyade photosensibilisateur-piège capable de produire en continu de l' $^1O_2$ . Il poursuit actuellement ses recherches en tant que chercheur postdoctoral au sein de la même équipe où il développe de nouveaux récepteurs moléculaires pour la libération contrôlée d' $^1O_2$ .

### Prix industriel Yves Chauvin



#### • Stéphane Streiff

Après son doctorat en chimie organique obtenu à l'Université de Strasbourg, Stéphane Streiff a rejoint l'Université Ruprecht-Karls-Universität à Heidelberg (Allemagne) pour un postdoctorat dans le domaine de la catalyse homogène et de la synthèse de produits naturels, puis le CEA à Paris en tant que chercheur dans les domaines de la nanotechnologie et des nanosciences.

« Solvay Research Fellow », il dirige actuellement le laboratoire R&I de Solvay en Chine ; le laboratoire E2P2 (UMI 3464 CNRS/Solvay) – laboratoire commun international dédié à l'éco-innovation et à la chimie durable – regroupe huit partenaires : Solvay, le CNRS, l'École Normale Supérieure de Lyon, les Universités de Lille et Poitiers, East China Normal University, Fudan University et East China University of Science and Technology. Ses recherches portent sur le développement de nouvelles solutions catalytiques respectueuses de l'environnement et la valorisation de la biomasse en produits chimiques à haute valeur ajoutée.

Il a plus de quinze ans d'expérience dans la direction de projets internationaux de recherche et d'innovation, aussi bien en

« business » qu'en « corporate research ». Son expérience comprend la gestion d'équipes R&I et de projets R&D dans le secteur de la chimie de spécialité et des plastiques. Il détient plus de 55 brevets et 30 publications. En 2021, il a reçu le titre de « Talent Ambassador » de la Nanjing Tech University.

## Prix des sections régionales

### Aquitaine

#### Prix de thèse 2022-2023



#### • Romain Wernert

Romain Wernert a effectué sa thèse à l'Institut de chimie de la matière condensée de Bordeaux, sous la direction de Laurence Croguennec, Dany Carlier, et Laure Monconduit (Institut Charles Gerhardt, Montpellier). Il est actuellement chercheur postdoctoral à l'Université d'Oxford. Ce prix récompense ses travaux portant sur la cristallochimie de matériaux d'électrodes positives pour la technologie naissante des batteries potassium-ion. Ses recherches ont permis de synthétiser de nouveaux phosphates oxyfluorures de vanadium, ceux-ci ayant été finement caractérisés à l'échelle locale afin de comprendre la relation entre le désordre anionique et les propriétés électrochimiques. En particulier, la composition  $KVPO_{4-x}F_{4x}O_{0.5}$  apparaît comme prometteuse et a fait l'objet d'une étude approfondie du mécanisme redox mis en jeu lors de la désintercalation du potassium. Il a été démontré qu'un mécanisme redox séquentiel résulte de la configuration (*cis* ou *trans*), de la nature (oxygène ou fluor) et du site cristallographique du vanadium, ces résultats venant enrichir la compréhension des propriétés électrochimiques des matériaux à anions mixtes.

## Manifestations

### 15-16 juin 2023

#### Journées de la section régionale Centre Ouest Orléans

Ces journées annuelles ont pour but de rassembler une centaine de chimistes (doctorants, postdoctorant, enseignants-chercheurs, chercheurs, personnels techniques) de différents horizons (Limoges, Orléans, Poitiers, La Rochelle, Tours). Les objectifs de ces journées sont doubles : d'une part apporter une vision élargie dans différents domaines de la chimie, et d'autre part permettre aux jeunes chercheurs, notamment aux doctorants, de présenter à leurs pairs leurs travaux de recherche et de se rencontrer. Trois prix seront décernés à l'issue de ces journées aux doctorants et jeunes docteurs : deux prix pour la meilleure communication orale et un prix pour la meilleure affiche.

Conférenciers au programme :

- Michael Badawi (Université de Lorraine) : « Conception par calculs *ab initio* de matériaux optimisés pour l'énergie et l'environnement ».
- Jean-François Brière (COBRA, Rouen) : « Synthèse d'hétérocycles chiraux par organocatalyse ».

Conférence grand public d'intérêt général organisée par la section Paris-Sud de la SFP

# Conférence amphi et zoom

Jean-Marie Tarascon  
Professeur au Collège de France

## Les batteries dans le contexte du développement durable

Science sans conscience n'est que ruine de l'âme

mercredi 7 juin à 16h  
à l'auditorium Pierre Lehmann d'UCLab

lien zoom disponible via : <https://andico.ijclab.in2p3.fr/event/9113/>

Logos : CNRS, IRFU, UCLab, etc.

- Isabelle Batonneau-Gener (IC2MP, Poitiers) : « Matériaux poreux et processus d'adsorption au service de la dépollution ».
- Cécile Genevois (CEMHTI, Orléans) : « Apport de la microscopie électronique en transmission à haute résolution pour le développement de nouveaux matériaux ».
- Frédérique Brégier (Université de Limoges) : « Développement de photosensibilisateurs pour des applications anticancéreuses et antibactériennes ».
- Yann le Godec (IMPMC, Paris) : « High pressure synthesis of new light materials with outstanding properties ».
- Clément Wespiser (CEA Le Ripault, Monts) : « L'IA au service de la synthèse organique : génération automatique de molécules synthétiquement accessibles aux propriétés optimisées ».
- Caroline West (ICOA, Université d'Orléans) : « La chromatographie supercritique : un outil au service du développement pharmaceutique ».

• [https://new.societechimiquedefrance.fr/sections\\_regionales/centre-ouest](https://new.societechimiquedefrance.fr/sections_regionales/centre-ouest)

### 18-23 juin 2023

#### Calorimetry and thermal analysis 2023 Summer school and workshop Lyon

L'école s'adresse aux doctorants, postdoctorants, chercheurs, ingénieurs, techniciens, appartenant à des structures académiques ainsi qu'à des entreprises privées, travaillant déjà ou intéressés à orienter leurs futures recherches dans le domaine de l'analyse thermique et de la calorimétrie, et qui souhaitent

acquérir la maîtrise de ces méthodes appliquées à la caractérisation des matériaux. Douze professeurs parmi les spécialistes les plus reconnus de ces techniques donneront des cours et répondront aux questions.

Des méthodes de calorimétrie et d'analyse thermique, seules ou associées à d'autres techniques, seront décrites avec des exemples d'application dans différents domaines : réactions catalytiques, cinétique, traitement de l'air et des eaux usées, énergies propres et renouvelables, raffinage des hydrocarbures, chimie verte, réactions à base de biomasse, production et stockage d'hydrogène, carbones et chars, captage de CO<sub>2</sub>, chimie alimentaire, polymères...

Le cours donnera également les notions de base pour la compréhension physico-chimique des phénomènes concernés (adsorption/désorption, fusion, cristallisation, transitions de phase, interactions et réactions chimiques...).

• [https://calo.catalyse.cnrs.fr/index\\_en.php](https://calo.catalyse.cnrs.fr/index_en.php)

**8-13 octobre 2023**

**JEPO 2023**

**50<sup>e</sup> Journées d'études des polymères**

Le Val Joly

Cette année, les journées sont organisées par la section Nord du Groupe français d'études et d'applications des polymères (GFP) et le Belgium Polymer Group (BPG) – l'anglais sera la langue officielle du colloque. Elles s'adressent principalement aux jeunes chercheurs (essentiellement doctorants) chimistes, physico-chimistes et physiciens provenant d'horizons divers (universités, établissements publics de recherche, industries) de France et de Belgique. Outre les jeunes chercheurs, des chercheurs confirmés, issus du monde académique et industriel, communiqueront également sur leurs domaines d'expertise et seront présents tout au long de la semaine pour échanger avec la jeune génération. L'objectif est de favoriser les échanges entre futurs spécialistes des polymères et d'apporter une vision aussi large que possible des concepts fondamentaux, des méthodes d'élaboration, d'analyse et de modélisation en sciences des polymères, ainsi que des applications technologiques qui en découlent.

Conférenciers au programme :

- Laure Biniek (ICS, Institut Charles Sadron, Strasbourg) : « Contrôle de la structure des polymères conjugués pour comprendre et améliorer leurs propriétés : application à la thermoélectricité ».
- Laurent Gervat (Renault) : « Quels sont les futurs besoins en polymères pour les véhicules électriques ».
- Karine Glinel (Institute of Condensed Matter and Nanosciences, UC Louvain, Belgique) : « Matériaux biomacromoléculaires pour le contrôle des procédés cellulaires ».

- Philippe Leclere (Research Institute for Materials Sciences and Engineering, University of Mons) : « Vers une cartographie quantitative des propriétés mécaniques des matériaux polymères par AFM dynamique : au-delà des observables ! ».

- Janus Leenders (Agfa Gevaert, Belgique) : titre de la conférence à venir.

- Vincent Monteil (CP2M, Université Claude Bernard Lyon 1, CPE Lyon) : « La catalyse au service du recyclage chimique des polymères ».

- Claire Negrell (ICGM, Institut Charles Gerhardt Montpellier) : « Phosphorylation : quel apport dans les matériaux polymères ? ».

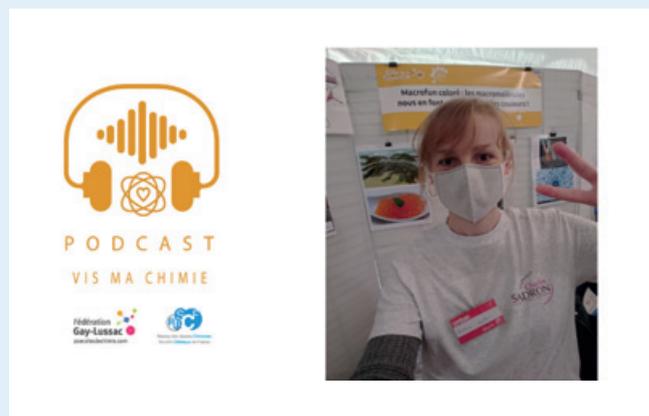
- Clément Robin (Hutchinson) : « Multiples facettes des matériaux élastomères en science des polymères ».

- Sandra Van Vlierberghe (Centre of Macromolecular Chemistry, Université de Gand, Belgique) : « Impression volumétrique en 3D de polymères photoréticulables au service d'applications biomédicales ».

**Date limite d'inscription et de soumission des résumés : 30 juin 2023.**

• <https://jepo2023.sciencesconf.org>

## Vis ma chimie : un nouveau podcast



Venez découvrir le cinquième épisode : Nébéwia Griffete, jeune chimiste du RJ-SCF échange avec **Madeline Vauthier**, maîtresse de conférences à l'École européenne de chimie, polymères et matériaux (ECPM).

Elles parlent de parcours, envies et choix professionnels, médiation scientifique... (Madeline a reçu en 2022 le prix de l'Innovation pédagogique créé par la Conférence des grandes écoles (CGE)).

Retrouvez dans les épisodes précédents d'autres interviews de jeunes chimistes\*.

\*<https://podcasters.spotify.com/pod/show/rj-scf>



Toute l'actualité de la  
Société Chimique de France

et bien plus...

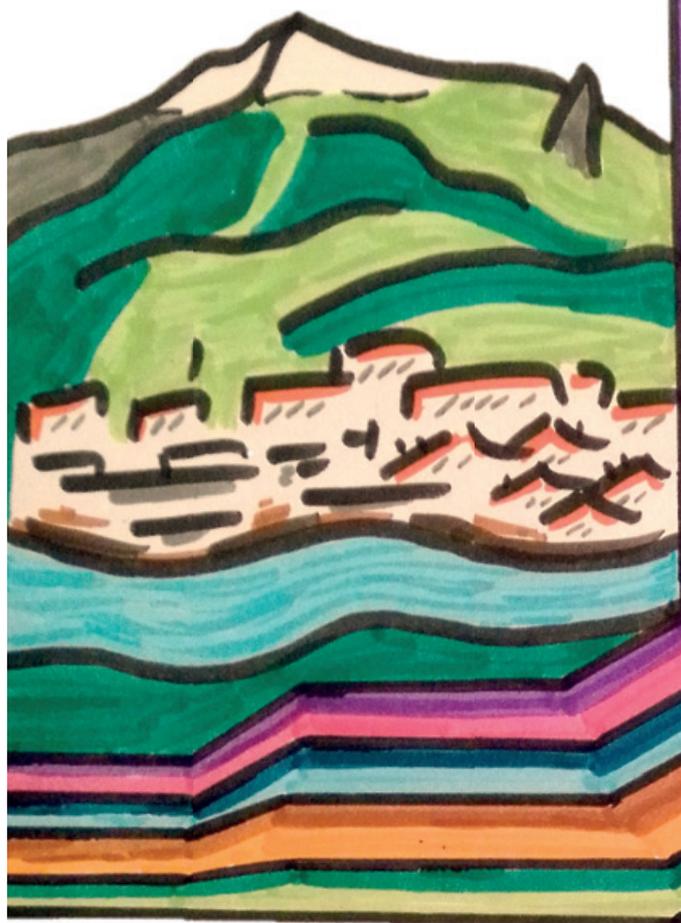
**societechimiquedefrance.fr**



Chimie  
& Société



Fondation de la Maison de la Chimie



# Chimie & Terroir

*Osez l'expérience !*

Gymnase Louis Carrel  
à Seyssinet-Pariset  
du 1 au 3 Juin 2023

Rencontres - animations  
ateliers - spectacles

[www.chimieetsociete.org](http://www.chimieetsociete.org)

Entrée libre et gratuite

Ne pas jeter sur la voie publique



Réalisation : Eder Tomás-Mendivil, CNRS, Univ. Grenoble Alpes

## Synthèse de tensioactifs biosourcés issus de polysaccharides anioniques

### Les tensioactifs dérivés de sucres commerciaux : une diversité structurale insuffisante pour répondre aux besoins de l'industrie

Aujourd'hui, la production de tensioactifs est un marché en pleine expansion, avec un taux de croissance annuel prévisionnel de 4,9 % entre 2021 et 2028 [1]. Les tensioactifs ont été développés dans le cadre de la chimie conventionnelle à partir de matières premières d'origine fossile. Cependant, les tensioactifs pétrochimiques sont souvent polluants et toxiques, notamment au regard de leur biodégradabilité faible, et ils libèrent des composés chimiques parfois plus nocifs que le tensioactif initial. Du fait de ces limites, les industriels se tournent de plus en plus vers l'utilisation de tensioactifs d'origine naturelle. Ces produits biosourcés sont généralement dérivés de sucres et appartiennent à la famille des tensioactifs non ioniques. Ils incorporent une tête glucose pour les alkylpolyglucosides (APG), saccharose pour les sucroesters et sorbitan pour les esters de sorbitan [2-3]. Selon le nombre d'atomes de carbone composant la chaîne lipophile (4 à 22), ces surfactants pourront posséder des propriétés hydrotrope, moussante, dégraissante, mouillante, booster de mousse et de viscosité, émulsionnante, et pourront conduire à de bonnes propriétés sensorielles. Néanmoins, ces produits commercialisés manquent de diversité et ne permettent pas de remplir toutes les fonctions des tensioactifs, en particulier celles des tensioactifs anioniques qui représentent la part la plus importante du marché de la détergence et de l'hygiène corporelle (shampoings, gels douche).

### Les polysaccharides anioniques : une nouvelle voie d'accès à des tensioactifs anioniques

Les principaux tensioactifs anioniques du marché appartiennent à la famille des carboxylates, des sulfates et des sulfonates. La grande majorité d'entre eux sont d'origine pétrochimique et présentent un caractère irritant et une forte écotoxicité. Les tensioactifs carboxylates provenant de carbohydrates anioniques naturels ne sont pas ou peu développés à l'échelle industrielle. Or plusieurs polysaccharides incorporant des groupements fonctionnels chargés négativement dans leur structure chimique sont commercialement disponibles et pourraient constituer une source anionique naturelle pour la production des tensioactifs. Généralement, ils sont extraits d'algues, comme dans le cas des alginates, ou issus de végétaux terrestres, comme avec les pectines.

Les alginates sont des polysaccharides présents dans la paroi des algues brunes produits à l'échelle de 30 000 tonnes par an dans le monde. Leur valorisation, inédite dans le domaine des surfactants, présente plusieurs avantages du point de vue impact environnemental puisque leur production ne nécessite pas de terres agricoles, ni d'eau douce ou d'engrais et de produits phytosanitaires [4]. Ces polysaccharides sont formés de ponts glycosidiques (1->4) entre les deux monomères  $\beta$ -D-mannuronate (M) et son épimère en C-5, l' $\alpha$ -L-gulonate (G). Ces motifs M et G sont arrangés d'une façon irrégulière par des blocs homopolymériques (MM ou GG) séparés par des blocs alternés (MG) tout le long de la chaîne de l'alginate.

Les pectines sont des polysaccharides hétérogènes complexes rencontrés dans la paroi cellulaire primaire de la plupart des plantes [5]. Elles sont principalement extraites de fruits et légumes issus de sous-produits de l'industrie agro-alimentaire, tels que les écorces d'agrumes, le marc de pommes et la pulpe

de betterave sucrière. Elles sont constituées majoritairement d'unités d'acide D-galacturonique estérifiées ou pas, reliées entre elles par des liaisons  $\alpha$ -(1->4). Leur proportion d'unités varie avec la présence de différents sucres neutres tels que le D-galactose, le L-arabinose, le L-rhamnose et le D-xylose.

Ces deux biopolymères, constitués de monosaccharides à fonctions carboxylate (100 % dans le cas des alginates et jusqu'à 70 % dans le cas des pectines sous forme estérifiée ou non), peuvent être engagés dans des réactions d'estérification ou de transestérification par des alcools lors de l'introduction des chaînes lipophiles, puis saponifiés dans une étape ultime afin de libérer la fonction anionique.

### Les réactions en un seul pot en mode cascade : une façon plus directe de produire des tensioactifs anioniques innovants

Pour faciliter le développement industriel de nouveaux tensioactifs à base de saccharides carboxylates, de nouvelles approches ont été proposées récemment pour produire ces tensioactifs sans sulfate et sans oxyde d'éthylène, selon une stratégie astucieuse réalisée en un seul pot (en mode cascade) sans séparer et isoler aucun intermédiaire réactionnel, applicable à des polysaccharides anioniques variés issus de biomasses différentes, et à tête modulable de type sucre ou furane sans avoir à modifier drastiquement les conditions réactionnelles [6-7] (figure 1).

L'innovation de cette recherche repose également sur son positionnement en chimie verte/bleue : réactions sans solvant, sans ou avec peu de rejet, réactifs biodégradables, valorisation de la biomasse végétale terrestre et marine, produits écocompatibles. Les synthèses mettent en jeu une succession de réactions chimiques telles que la dépolymérisation par hydrolyse acide des polysaccharides, l'estérification et la glycosylation avec un alcool court comme le *n*-butanol, la transestérification et la transglycosylation avec des alcools gras et la saponification. Un traitement final impliquant principalement des étapes de distillation et de filtration permet d'enrichir les compositions finales en matières actives en éliminant (au moins

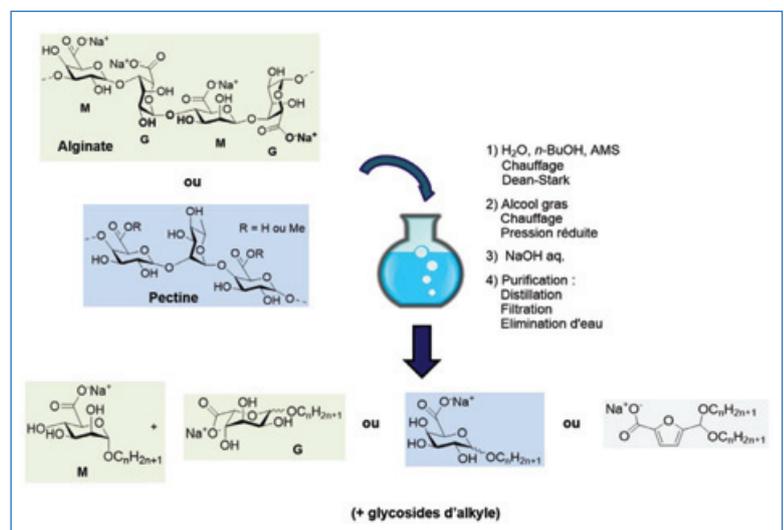


Figure 1 - Description du procédé en un seul pot en mode cascade de production des tensioactifs anioniques à partir d'alginate ou de pectine reposant sur des réactions d'hydrolyse, butanolyse, déshydratation, transestérification, transacétalisation et saponification (AMS : acide méthane sulfonique).

partiellement) les sels et les alcools gras résiduels. La production de nouveaux tensioactifs furaniques comportant un acétal à double chaîne alkyle en position 5 et un carboxylate en position 2 a été mise au point, sans avoir à changer la nature des matières premières utilisées et en conservant le même procédé général de transformation des polysaccharides [8] (figure 1).

L'ajustement de conditions réactionnelles telles que la température et la quantité d'acide organique utilisée permet de passer de structures tensioactives à tête sucre à des structures à tête furane, tout en maintenant la même séquence réactionnelle. Tous ces nouveaux produits dérivés de sucres présentent un excellent profil écotoxicologique avec une bonne innocuité vis-à-vis des organismes aquatiques et une forte biodégradabilité [6-8]. Au niveau des performances, ces composés anioniques permettent un abaissement de la tension superficielle à des valeurs  $\leq 30 \text{ mN m}^{-1}$  à des concentrations jusqu'à 10 à 15 fois plus faibles que les tensioactifs pétrochimiques de référence (sodium lauryl éther sulfate par exemple). D'autre part, selon la nature de la chaîne grasse, ils conduisent à la formation de mousses stables et fines, à un pouvoir dégraissant prometteur sur des surfaces salies par des matières grasses (99 % des salissures éliminées) et à une capacité à stabiliser des émulsions à température ambiante et à 70 °C à des concentrations 3 à 6 fois plus faibles que celles de références anioniques [6-9]. Une autre caractéristique attractive pour le secteur cosmétique concerne les propriétés sensorielles observées à partir de ces tensioactifs innovants : en effet, des touchers riches et non gras ont été obtenus dans le cas de formulations lavantes et de soin pour les mains et le corps.

## Vers l'utilisation de la biomasse brute pour le développement de compositions tensioactives anioniques performantes

Une nouvelle voie a été expérimentée avec succès reposant sur la valorisation directe de matières végétales à l'état brut, n'ayant pas subi de transformation chimique, notamment d'extraction à l'aide de solvant ou par voie enzymatique, mais tout au plus une transformation mécanique et/ou physique telle qu'un lavage, un broyage et/ou un séchage [10]. Un avantage notable de cette approche réside dans l'utilisation de matières végétales renfermant avantageusement une teneur en eau pouvant atteindre jusqu'à 15 à 50 % en poids, évitant ainsi l'ajout d'eau lors de l'étape de dépolymérisation par hydrolyse des polysaccharides. Le procédé a été appliqué à plusieurs matières premières brutes, comme la pulpe de betterave renfermant de la pectine ainsi que de l'hémicellulose, et des algues brunes contenant des alginates et des fucanes et/ou des fucoïdanes (figure 2).

Le procédé intègre les mêmes séquences réactionnelles que pour les polysaccharides (hydrolyse acide, estérification/glycosylation, transestérification/transglycosylation, saponification) avec l'ajout d'une étape préalable d'extraction réalisée *in situ*, ainsi que des étapes de filtration, de centrifugation ou de distillation sous pression réduite permettant d'éliminer les résidus de matière végétale n'intervenant pas dans les synthèses et de recycler les alcools excédentaires. Une étape supplémentaire de décoloration peut être envisagée par ajout de peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin immédiatement après l'étape de saponification.

Les compositions obtenues sont riches en sucres carboxylates mais elles contiennent également des glycosides d'alkyle dérivés de sucres neutres représentatifs de la structure des polysaccharides présents dans la matière végétale de départ (L-rhamnose, L-arabinose, D-glucose, D-galactose, D-xylose) qui modifient les propriétés physico-chimiques des compositions finales et optimisent leurs performances tensioactives [10]. En effet, des valeurs faibles de tension superficielle ( $27,0 \text{ mN m}^{-1}$ ) et de concentration micellaire

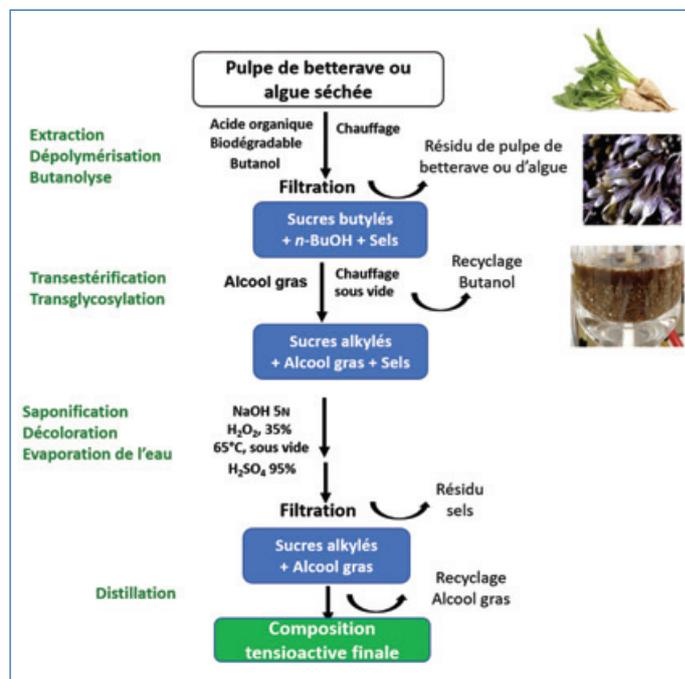


Figure 2 - Description du procédé de production de compositions tensioactives directement à partir de pulpe de betterave ou d'algue.

critique ( $0,007 \text{ g L}^{-1}$ ) ont été obtenues dans le cas de ces mélanges de tensioactifs anioniques et non ioniques dérivés de sucres. Les domaines d'application de ces produits concernent le traitement et/ou le nettoyage du corps, de plantes ou de surfaces dures, en particulier dans des produits cosmétiques, des produits ménagers, des produits de nettoyage industriel, des produits d'ensilage de fibres et des produits phytosanitaires. Ces nouveaux procédés ont été l'objet de dépôts de brevets et sont en cours de développement pour répondre aux enjeux techniques, environnementaux (chimie verte, valorisation de ressources végétales) et économiques visés par les entreprises et les consommateurs.

[1] [www.fortunebusinessinsights.com/surfactants-market-102385](http://www.fortunebusinessinsights.com/surfactants-market-102385)

[2] W. Ribinsky *et al.*, Alkyl polyglycosides - Properties and applications of a new class of surfactants, *Ang. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, p. 1328-45.

[3] *Sugar-based Surfactants: Fundamental and Applications*, C.C. Ruiz (ed.), Surfactant Science Series, vol. 143, CRC Press, Taylor & Francis Group, **2009**.

[4] A. Usman *et al.*, in *Algae Based Polymers, Blends and Composites: Chemistry, Biotechnology and Materials Sciences*, K. Mahmood Zia, M. Zuber, M. Ali (eds), Elsevier, **2017**, p. 115-153.

[5] K.H. Caffall *et al.*, The structure, function, and biosynthesis of plant cell pectic polysaccharides, *Carbohydr. Res.*, **2009**, 344, p. 1879-1900.

[6] T. Benvegnu *et al.*, Process for preparing compositions comprising alkyl(alkylglucoside)uronates, said compositions and use thereof as a surfactant, Brevet W02017/098175 A1, **2017**.

[7] T. Benvegnu *et al.*, Transformation of pectins into non-ionic or anionic surfactants using a one-pot and cascade mode process, *Molecules*, **2021**, 26, 1956.

[8] L. Renault *et al.*, Direct conversion of alginate oligo- and polysaccharides into biodegradable and non-ecotoxic anionic furanic surfactants - An experimental and mechanistic study, *Adv. Sustainable Syst.*, **2021**, 2100108.

[9] T. Benvegnu *et al.*, Process for obtaining D-galacturonic acid derivatives from pectins via acid-catalyzed hydrolysis, Brevet W02016146941, **2016**.

[10] C. Boyère *et al.*, Method for obtaining surfactant compositions from raw plant materials, Brevet W02022013500 A1, **2022**.

Cette fiche a été préparée par **Thierry BENVENU**, professeur des universités, Université de Rennes, ISCR - UMR 6226, École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes ([thierry.benvegnu@ensc-rennes.fr](mailto:thierry.benvegnu@ensc-rennes.fr)).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par Jean-Pierre FOULON ([jpoulon@wanadoo.fr](mailto:jpoulon@wanadoo.fr)). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur [www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org).

# Complétez votre collection

Les sommaires de tous les numéros peuvent être consultés sur notre site ([www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org))

Tous les articles et numéros de plus de cinq ans sont téléchargeables gratuitement

**Numéros spéciaux** également disponibles en **version électronique** sur le site à un tarif préférentiel

## Dernières parutions :

- Chimie et bois (mai-juin 2023) : 32 €
- De la vigne aux vins (décembre 2022) : 20 €
- La diffusion de neutrons (octobre 2022) : 20 €
- Le fer en catalyse : un élément d'avenir (mai-juin 2022) : 32 €
- Répondre aux menaces : explosifs, déminage et management de crises (avril 2022) : 20 €
- La chémiobiologie explore le vivant (décembre 2021) : 20 €
- Hydrogène décarboné (octobre 2021) : 20 €
- De la chimie du solide aux batteries de demain (juillet-août 2021) : 20 €
- Substances naturelles et chimie durable (mai 2021) : 20 €
- Radiochimie et chimie sous rayonnement (mars-avril 2021) : 32 €
- Le jubilé du Groupe Français d'Études & d'Applications des Polymères (nov.-déc.-janv. 2020-2021) : 32 €
- Pigments et colorants (oct.-nov. 2019) : 32 €
- La montée en puissance de la RPE (sept. 2019) : 20 €
- Les applications actuelles de la calorimétrie (juin 2019) : 20 €
- Quelles réponses aux menaces chimiques, biologiques et radiobiologiques ? (mai 2019) : 20 €
- Les startups de la chimie (mars-avril 2019) : 32 €
- La chimie supramoléculaire (juin-juil.-août 2018) : 32 €
- Chimie et développement durable (mars-avril 2018) : 32 €
- Polymères de demain, boosters d'innovations (oct.-nov. 2017) : 32 €
- Chimie et miniaturisation (mai-juin 2017) : 32 €



## Collection « Chimie et... », co-éditée et diffusée par EDP Sciences

### Dernières parutions :

- Chimie et agriculture durable (nov. 2022) : 25 €
- Chimie et énergies nouvelles (mars 2022) : 25 €
- Chimie et lumière (janv. 2021) : 25 €
- Chimie et nouvelles thérapies (sept. 2020) : 25 €
- Chimie et Alexandrie dans l'Antiquité (janv. 2020) : 25 €
- Chimie, nanomatériaux, nanotechnologies (sept. 2019) : 25 €
- Chimie et biologie de synthèse - Les applications (janv. 2019) : 25 €
- Chimie, aéronautique et espace (sept. 2018) : 25 €
- La chimie et les sens (janv. 2018) : 25 €
- La chimie et les grandes villes (sept. 2017) : 25 €
- Chimie, dermo-cosmétique et beauté (janv. 2017) : 25 €
- Chimie et changement climatique (sept. 2016) : 25 €
- Chimie et expertise : santé et environnement (janv. 2016) : 25 €



À commander  
chez votre libraire  
ou directement sur  
[laboutique.edpsciences.fr](http://laboutique.edpsciences.fr)



## Bon de commande

Nom ..... Prénom .....

Adresse (pour les particuliers, préciser l'adresse personnelle) .....

Code postal ..... Ville ..... Pays .....

Tél ..... Courriel .....

Adresse IP (pour l'abonnement multiple).....

**Montant total de la commande (frais de port inclus) :**

### Mode de règlement

- sur facturation (joindre obligatoirement le bon de commande)
- par chèque bancaire ou postal libellé à l'ordre de la SCF  souhaite recevoir une facture acquittée
- par virement bancaire ou postal  
France Société Générale Paris Seine Amont, 03081/00037265820/87 CCP Paris 30041 Compte 070786U020/90  
Étranger IBAN FR7630003030810003726582087 Swift.Sogefrpp
- par carte bancaire (Visa, Eurocard Mastercard)   Validité /  
Cryptogramme visuel (les trois derniers chiffres du numéro imprimé au dos)

L'Actualité Chimique

SCF, Service Abonnement, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris - Tél. : 01 40 46 71 66/60.

[abonnement@lactualitechimique.org](mailto:abonnement@lactualitechimique.org) - [www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org)

# Congrès SCF2023



26 – 28 juin 2023

**Cité des Congrès  
de Nantes**

Chimie, Lumière, Couleur

**Week-end grand public  
au Musée de Nantes :  
24 – 25 juin 2023**

<http://scf2023.fr/> | [contact@scf2023.fr](mailto:contact@scf2023.fr)