

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 défilage est effectué principalement via une action mécanique.

Les pâtes dites au sulfite (dénomination impropre car le réactif est en fait le bisulfite, 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.

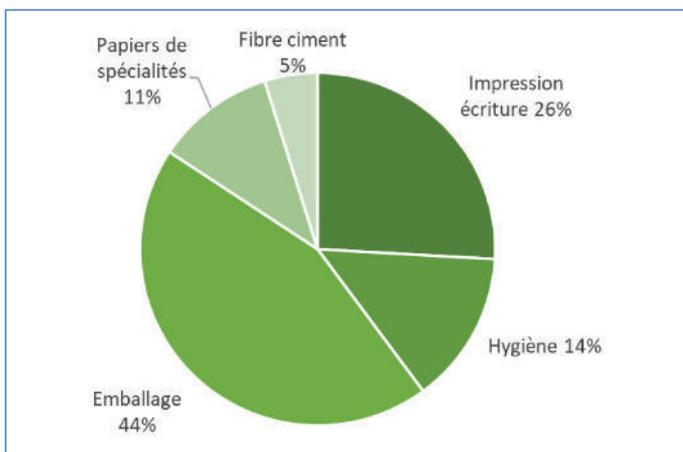


Figure 1 - Panel des applications des pâtes à papier produites par Fibre Excellence.

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.

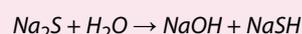
Une usine de pâte kraft se rapproche déjà de ce concept (voir encadré 2). Les constituants du bois y sont valorisés de diverses manières en tant que matériaux (pâte à papier), énergie (vapeur et électricité) ou encore produits chimiques, dans une moindre mesure (essence de térébenthine et tall-oil). 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 (Na_2CO_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 (Na_2SO_3). Du sulfure de sodium (Na_2S) 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 cellululosiques, 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 cellululosiques 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 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

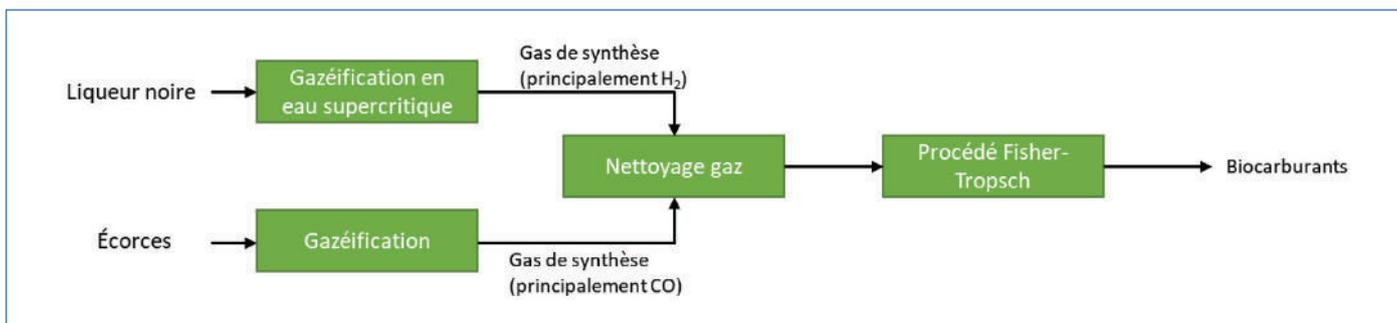


Figure 2 - Schéma de production de biocarburants grâce à deux gazéifications complémentaires, l'une de la liqueur noire et l'autre des écorces.

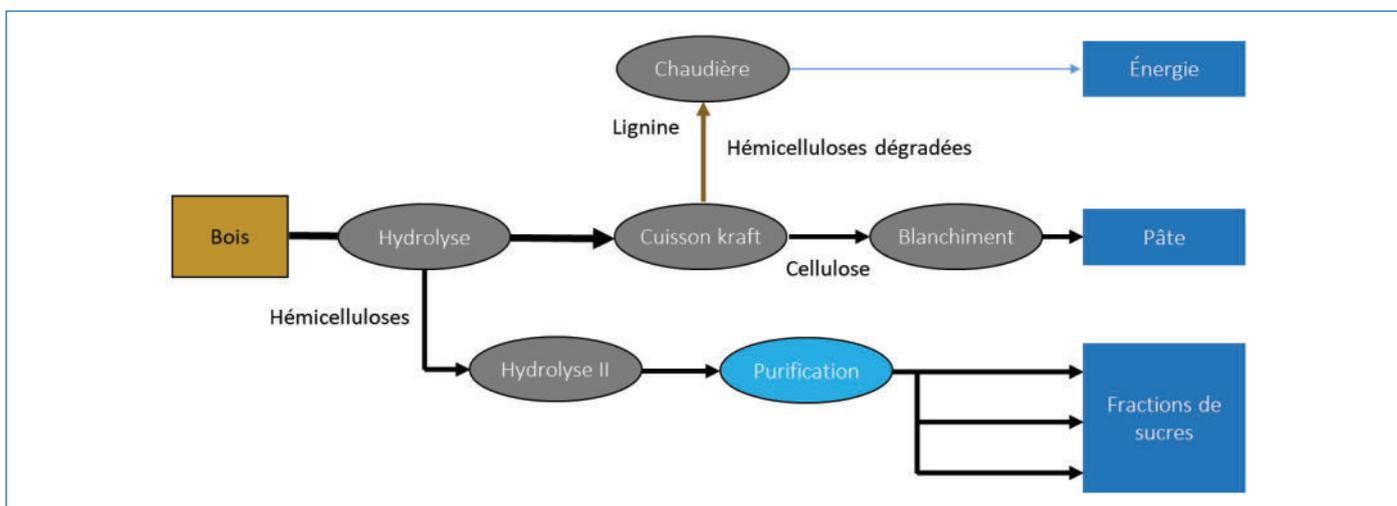


Figure 3 - Schéma décrivant le procédé développé lors du projet BIO4 permettant la production de pâte et de différentes fractions de sucres dérivées des hémicelluloses.

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.

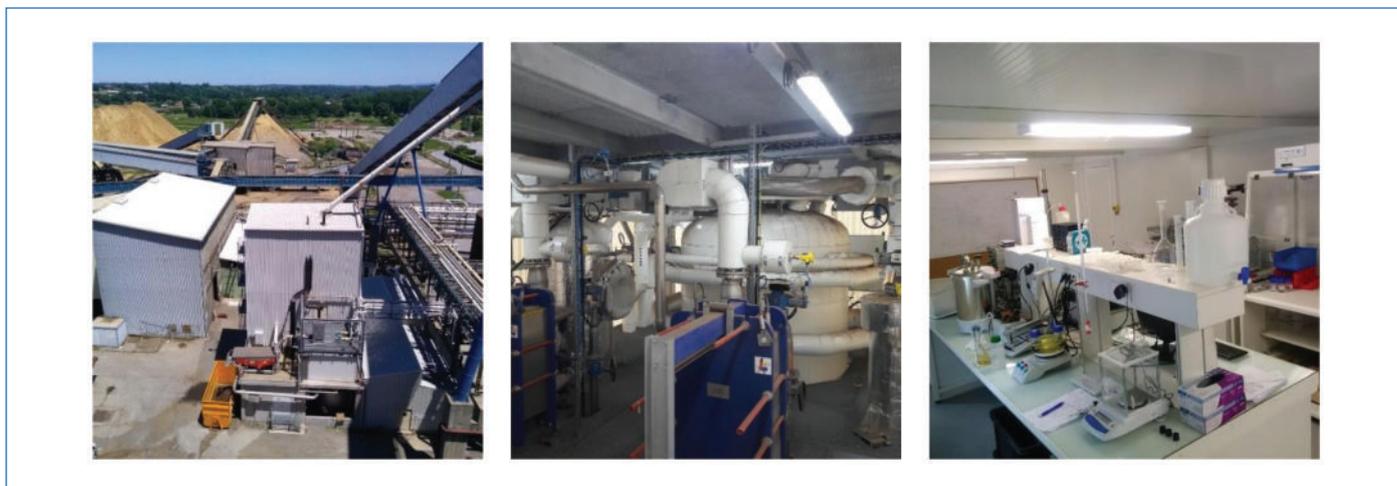


Figure 5 - Démonstrateur industriel : vue extérieure (à gauche), haut du réacteur (milieu), et salle de contrôle et laboratoire (à droite).

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, du IATA-CSIC, de l'IRNAS-CSIC, du CTP, du FCBA, du RAIZ, de MetGen Oy, de Soprema, de FINSa 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:j 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, Charte graphique, Olympiades,	Actualités, Les journées..., Ressources
Partenaires, Positions, Nous soutenons	Espace labo
Publications	Actualités, Ressources
Le Bup, Nous avons lu, L'arpenteur du web, Appel aux auteurs,	Divers
Parus au BO, 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^{er} 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

