

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,

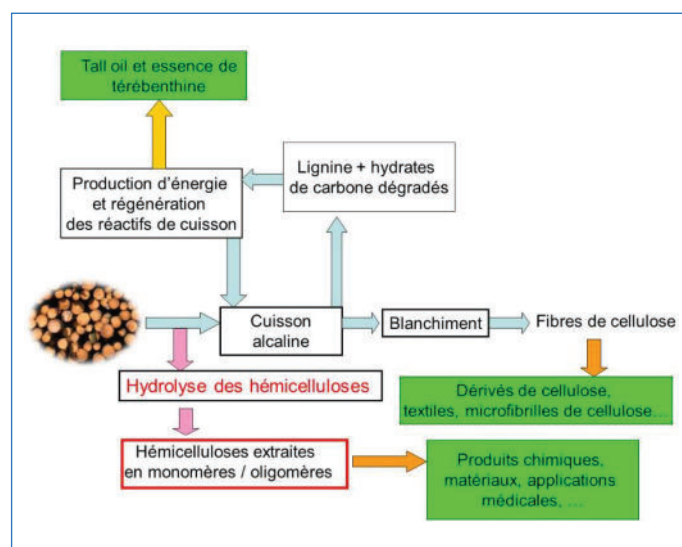


Figure 1 - Bioraffinerie lignocellulosique intégrée dans une usine de production de cellulose pour la production simultanée de cellulose et de sucres.

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].

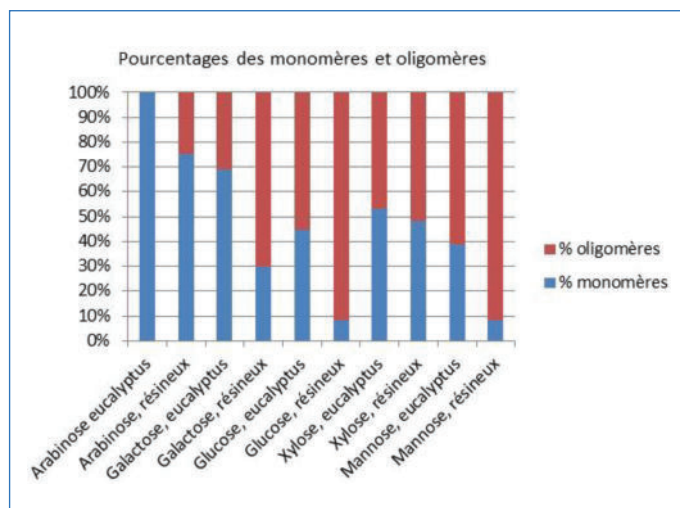


Figure 2 - Proportion de monomères et d'oligomères dans les hydrolysats de bois d'eucalyptus *globulus* et de résineux issus d'une autohydrolyse. Autohydrolyse : 160 °C ; 2 heures, L/B = 4. Durée de montée en température : 30 minutes.

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

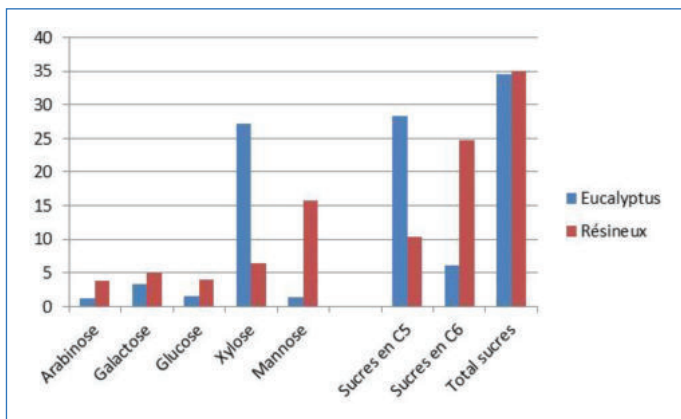


Figure 3 - Concentration totale (monomère + oligomère) en sucres en g/L pour les hydrolysats de bois d'eucalyptus *globulus* et de résineux issus d'une autohydrolyse. Autohydrolyse : 160 °C ; 2 heures ; L/B = 4. Durée de montée en température : 30 minutes.

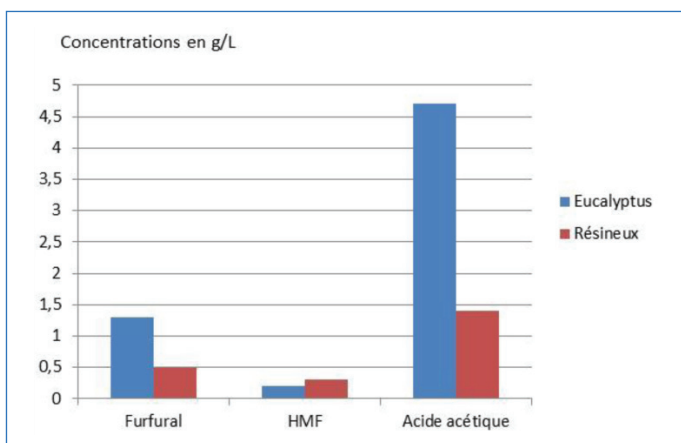


Figure 4 - Concentrations en acide acétique, furfural et HMF des autohydrolysats d'eucalyptus et de résineux. Autohydrolyse : 160 °C ; 2 heures ; L/B = 4. Durée de montée en température : 30 minutes.

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'hydrolysat 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'autohydrolysat 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 »).

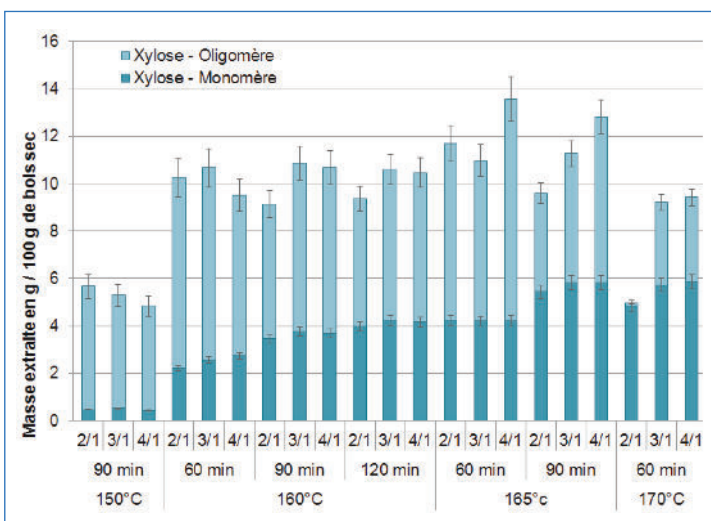


Figure 5 - Effets de la température, de la durée et du ratio liqueur/bois sur les quantités de xylose monomérique et oligomérique extraites par autohydrolyse du bois d'eucalyptus *globulus*. Durée de montée en température : 30 minutes.

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'autohydrolysat, et en faisant l'hypothèse que la concentration en sucres mesurée dans l'hydrolysat 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'hydrolysat. 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 traité 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 % H₂SO₄, 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

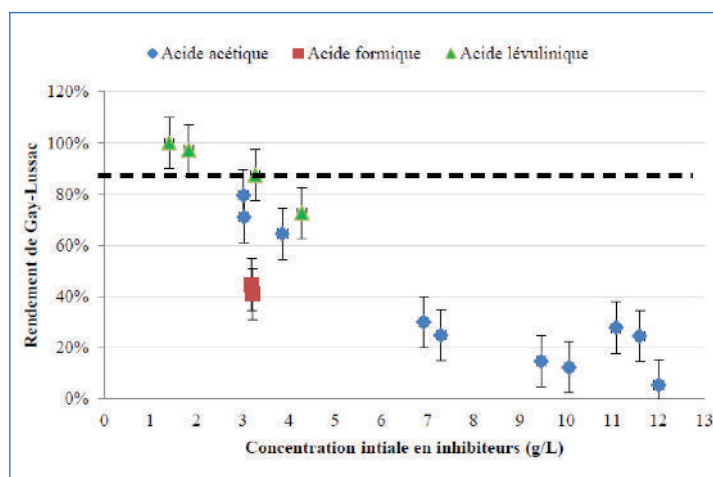


Figure 6 - Effet des acides organiques sur la fermentation d'un mélange de sucres en éthanol.

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

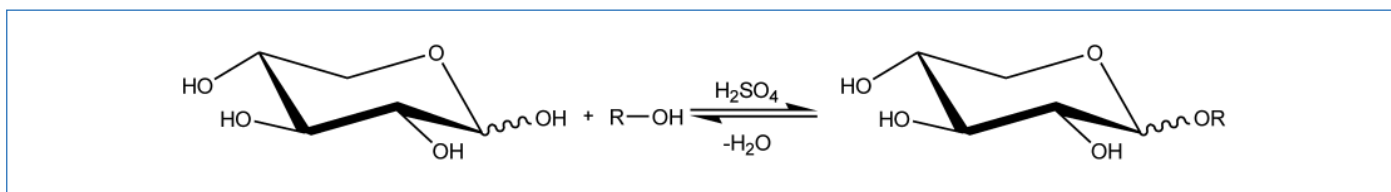


Figure 7 - Réaction générale de formation d'un APX.

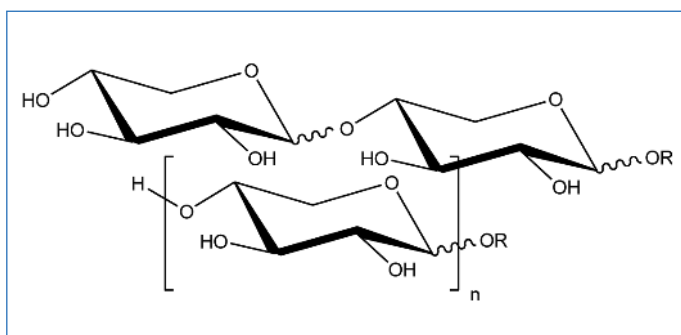


Figure 8 - APX de degré de polymérisation 2 et n.

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



www.iupac2023.org

18-25 August 2023
GENERAL ASSEMBLY

20-25 August 2023
WORLD CHEMISTRY CONGRESS

WORLD FORUM - THE HAGUE