

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

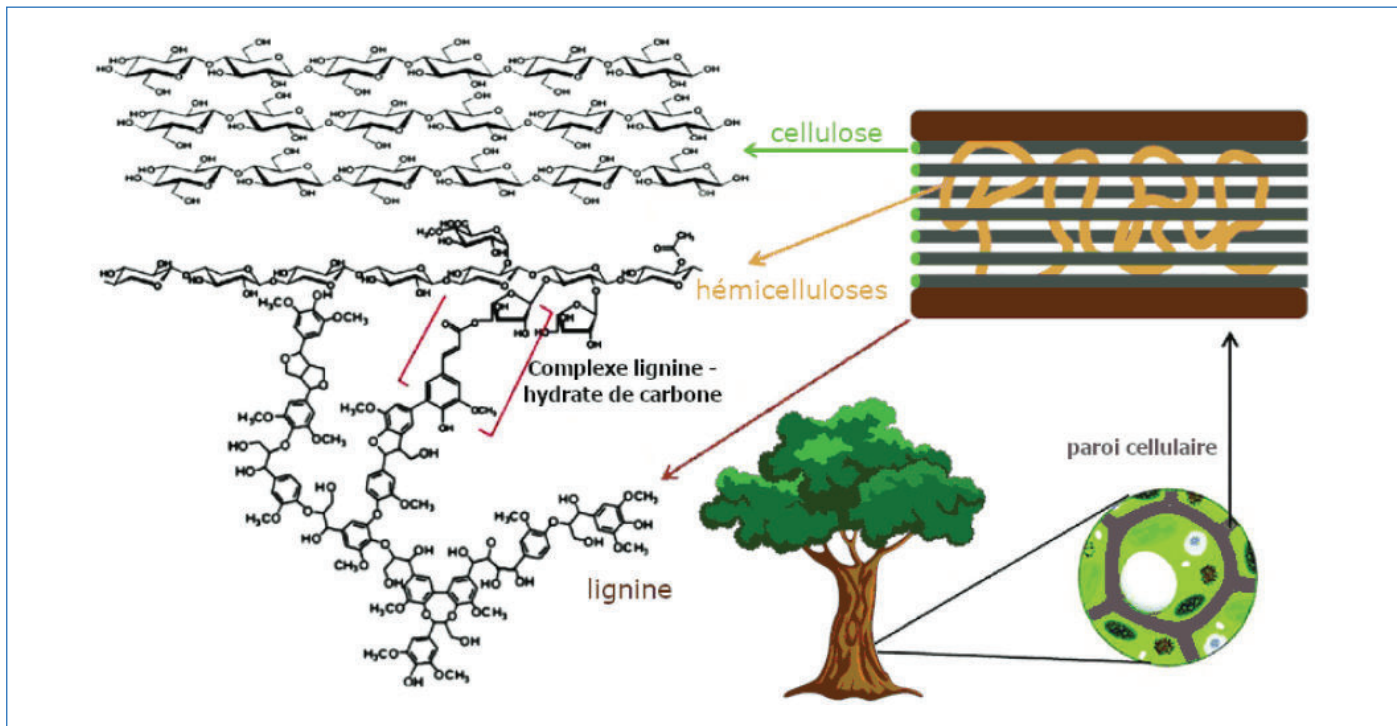


Figure 1 - Structure moléculaire des parois cellulaires des fibres de bois. Les microfibrilles de cellulose sont représentées entourées d'hémicelluloses et de lignine. Ensemble, ces trois polymères forment la matrice lignocellulosique.

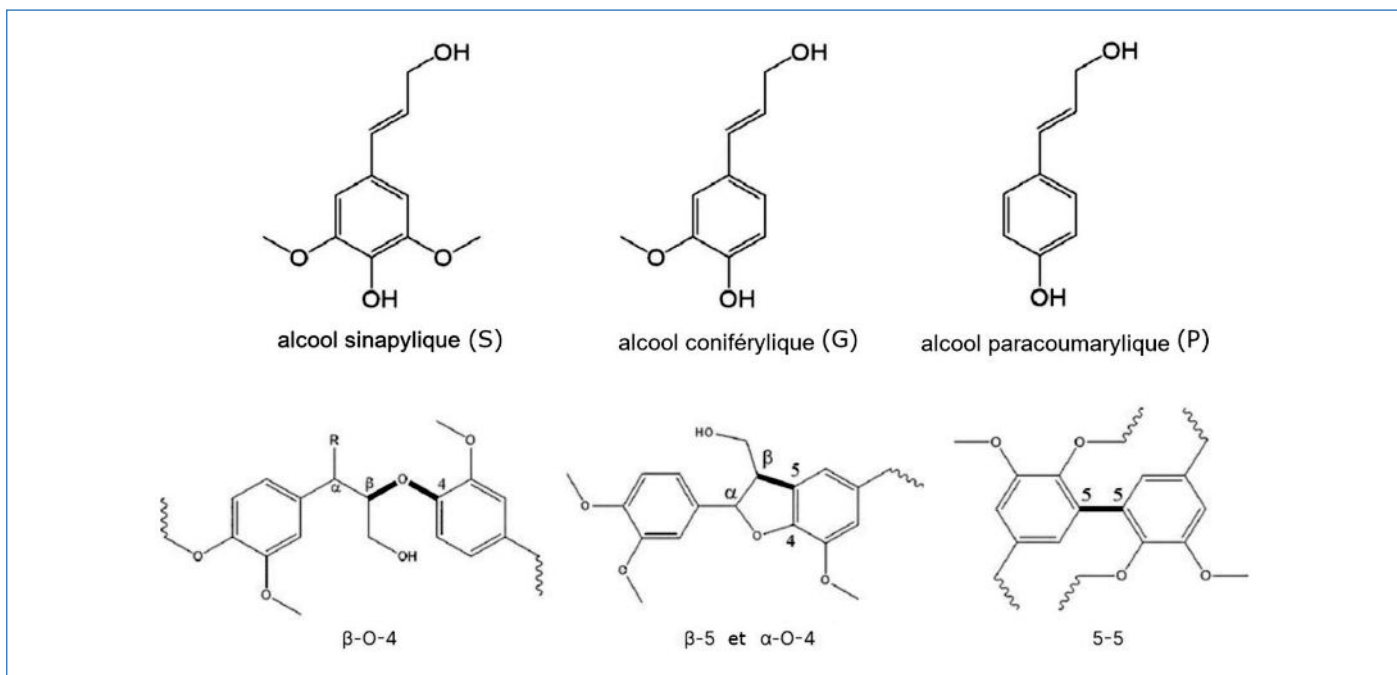


Figure 2 - Les monomères de lignine S, G et P ainsi que trois types de liaisons covalentes que l'on retrouve communément dans la lignine : α -O-4, β -O-4 et 5-5.

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 α -O-4 et β -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

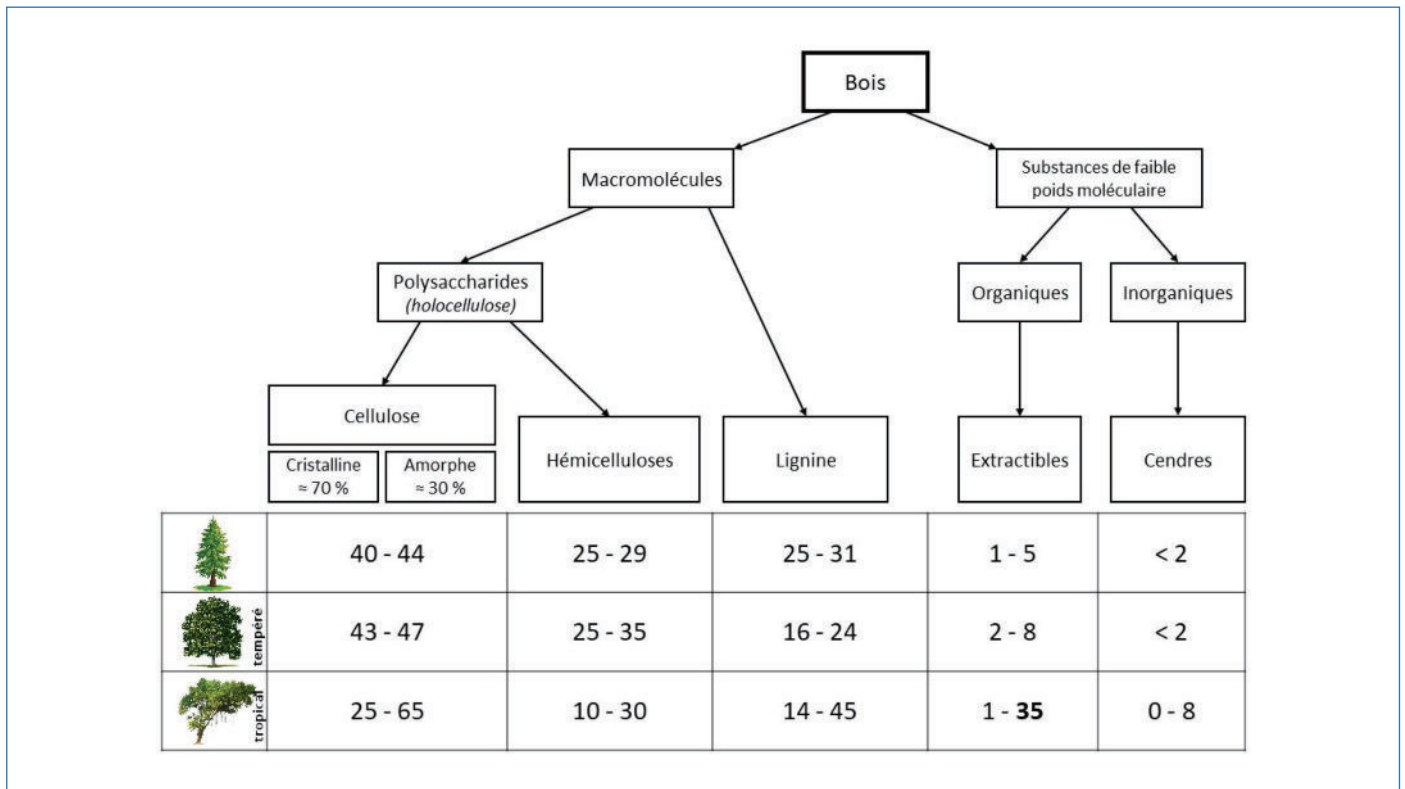


Figure 3 - Composition chimique des différentes familles d'essences de bois (résineux, feuillus tempérés, feuillus tropicaux). Données extraites de [4-5].

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, ellagitannins, 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 déchetage 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.

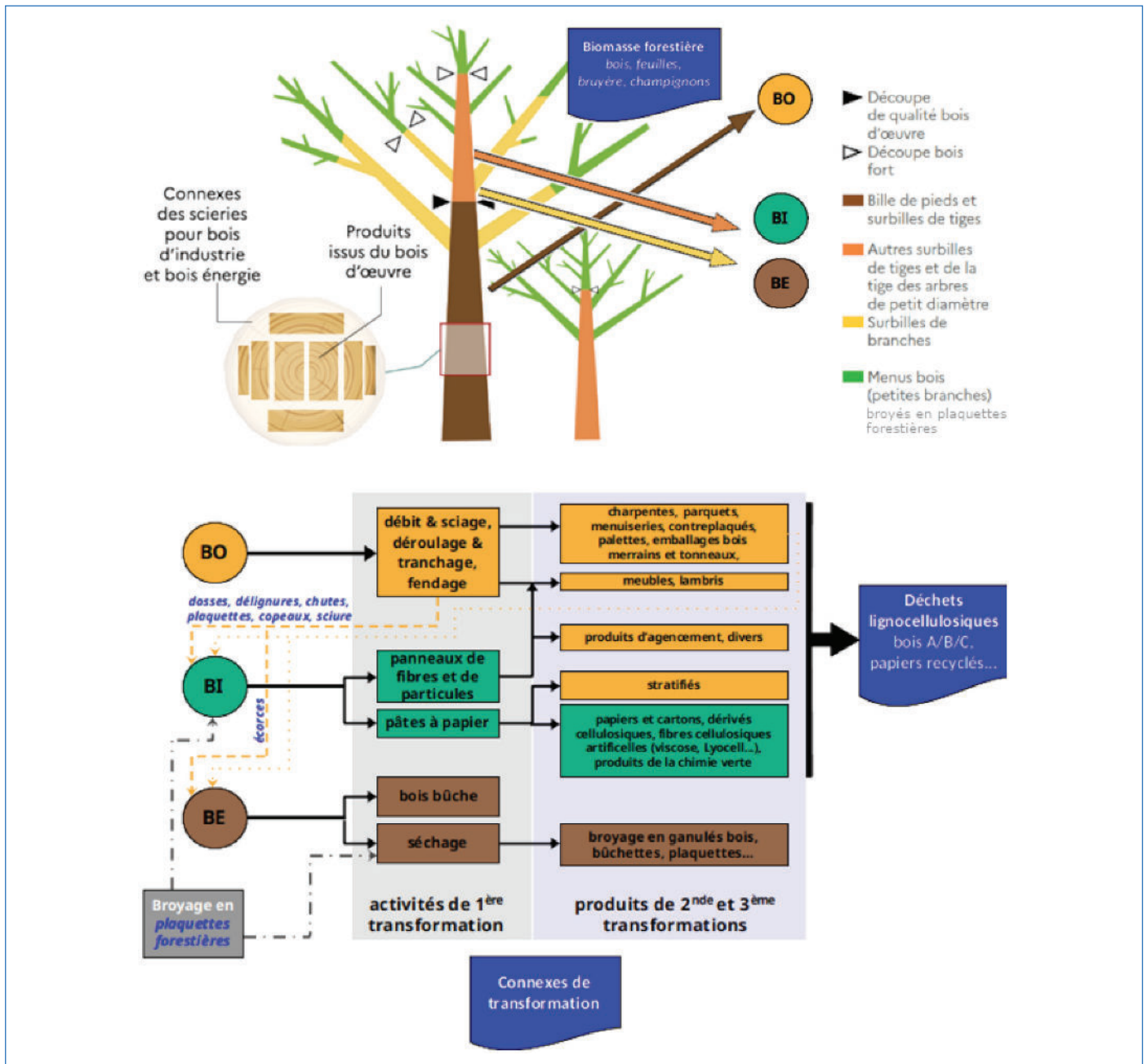


Figure 4 - Principales activités de transformation du bois en fonction de la catégorie (bois d'œuvre, bois d'industrie ou bois énergie) de bois issu de la découpe. Trois types de gisements pour la chimie du bois sont indiqués en bleu. Adapté de [7-8].

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

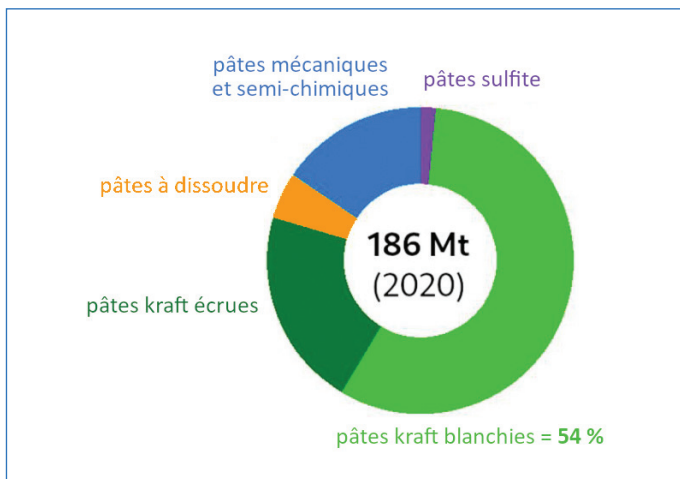


Figure 5 - Parts des différents procédés de production de pâtes de bois dans le monde pour un total de 186 millions de tonnes produites en 2020. Données extraites de [9].

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.

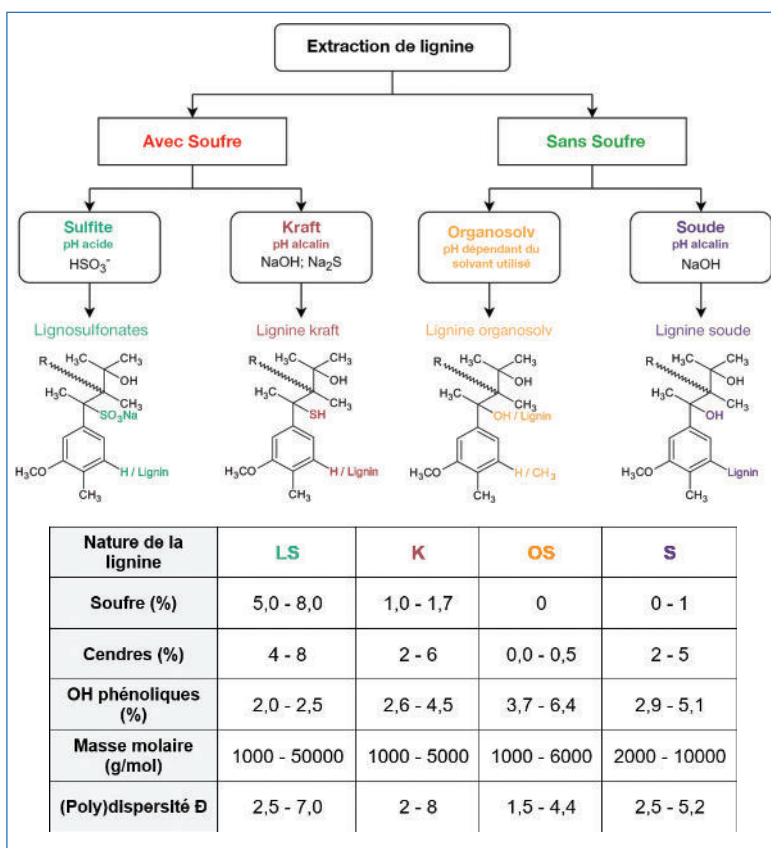


Figure 6 - Principales lignines techniques et leurs caractéristiques (schéma adapté de [10-11]). LS : lignosulfonate ; K : kraft ; OS : organosolv ; S : soude.

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 CO₂ 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 coniférylique 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

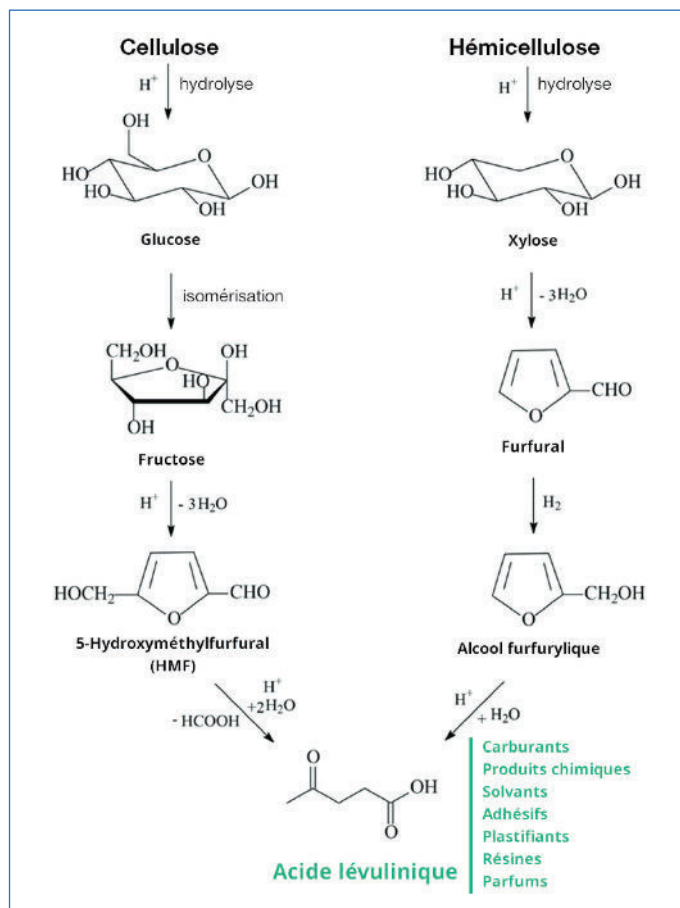


Figure 7 - Des hydrates de carbone à l'acide lévulinique, synthon biosourcé utilisé dans de nombreux secteurs en passant par deux autres molécules plateformes d'intérêt : le furfural et le 5-hydroxyméthylfurfural (HMF).

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 (CS₂ 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 celluloses 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 (O₂, graisses...) de matériaux pour le contact alimentaire et sur la recyclabilité des emballages celluloses.

• 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 fâines 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 Arroasia 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

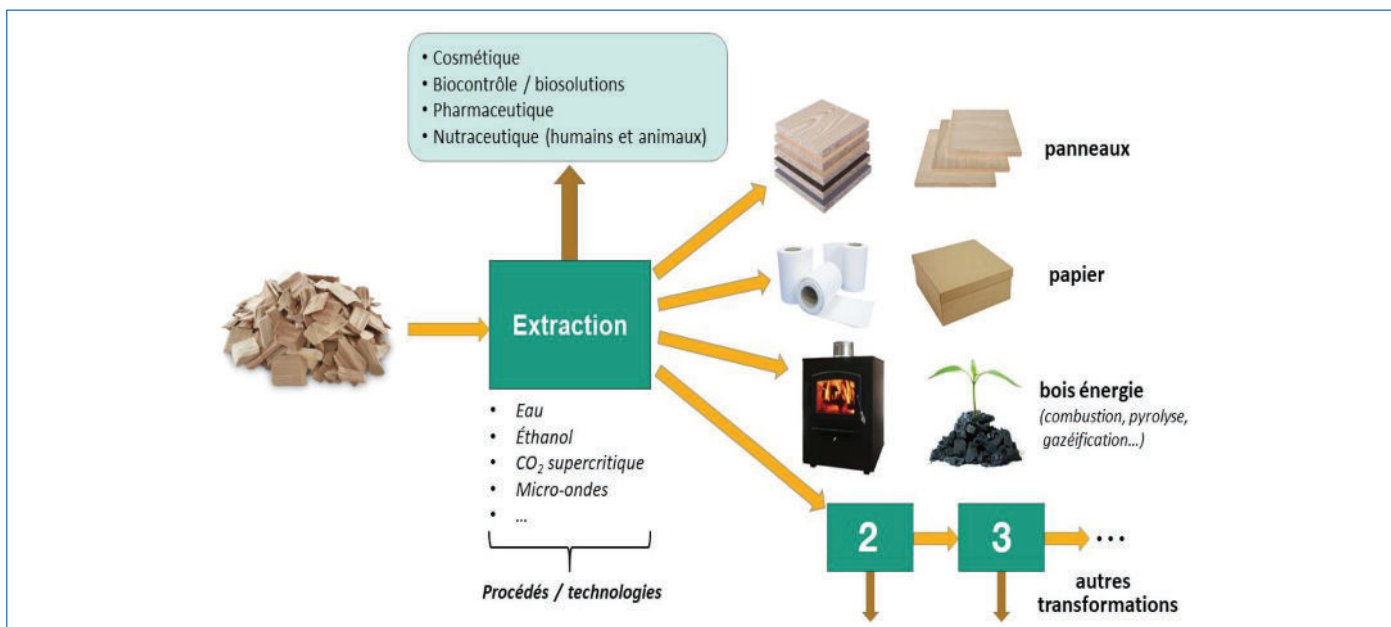


Figure 8 - Insertion d'une étape de valorisation des extraits du bois en amont de plusieurs chaînes de valeur existantes. Ce type de schéma est applicable à l'extraction des autres composants chimiques du bois.

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, Icél, 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 le 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
- [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
- [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
- [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: perspectives 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
- [28] Invest in Côte-d'Or, *Panorama éco filière bois chimie*, **2020**, 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

Etienne MONTET,

Chargé de recherche à l'Institut Polytechnique UniLaSalle¹
(ex chef de projet Chimie du bois-Énergie au pôle de compétitivité Xylofutur²).

¹ULR 7519, Transformations & Agroressources, Beauvais.

²Campus Bordeaux Sciences Agro, Gradignan.

* etienne.montet@unilasalle.fr



Photo J. Barrault (DR).