

MAtériaux et Polymères Éco-Compatibles

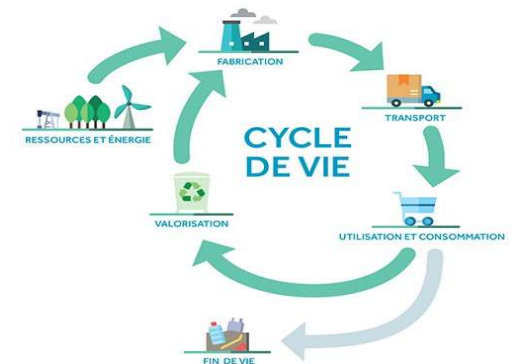
Thématique depuis 2004

Polymères et composites **biosourcés**
et/ou **éco-compatibles**

Valorisation de la **biomasse** et de **co-produits** de l'industrie
et des **bioraffineries**

Elaboration de matériaux plus respectueux de
l'environnement

Recyclage et économie circulaire



MAtériaux et Polymères Éco-Compatibles

Biomasse végétale de 2^{nde} génération

Cellulose
Hemicellulose
Lignine
Huiles végétales (ex. Lin)

Sous-produits de l'industrie

Lignine
Déchets textile
Marc de café
Noyaux d'olive
Parties non nobles du liège

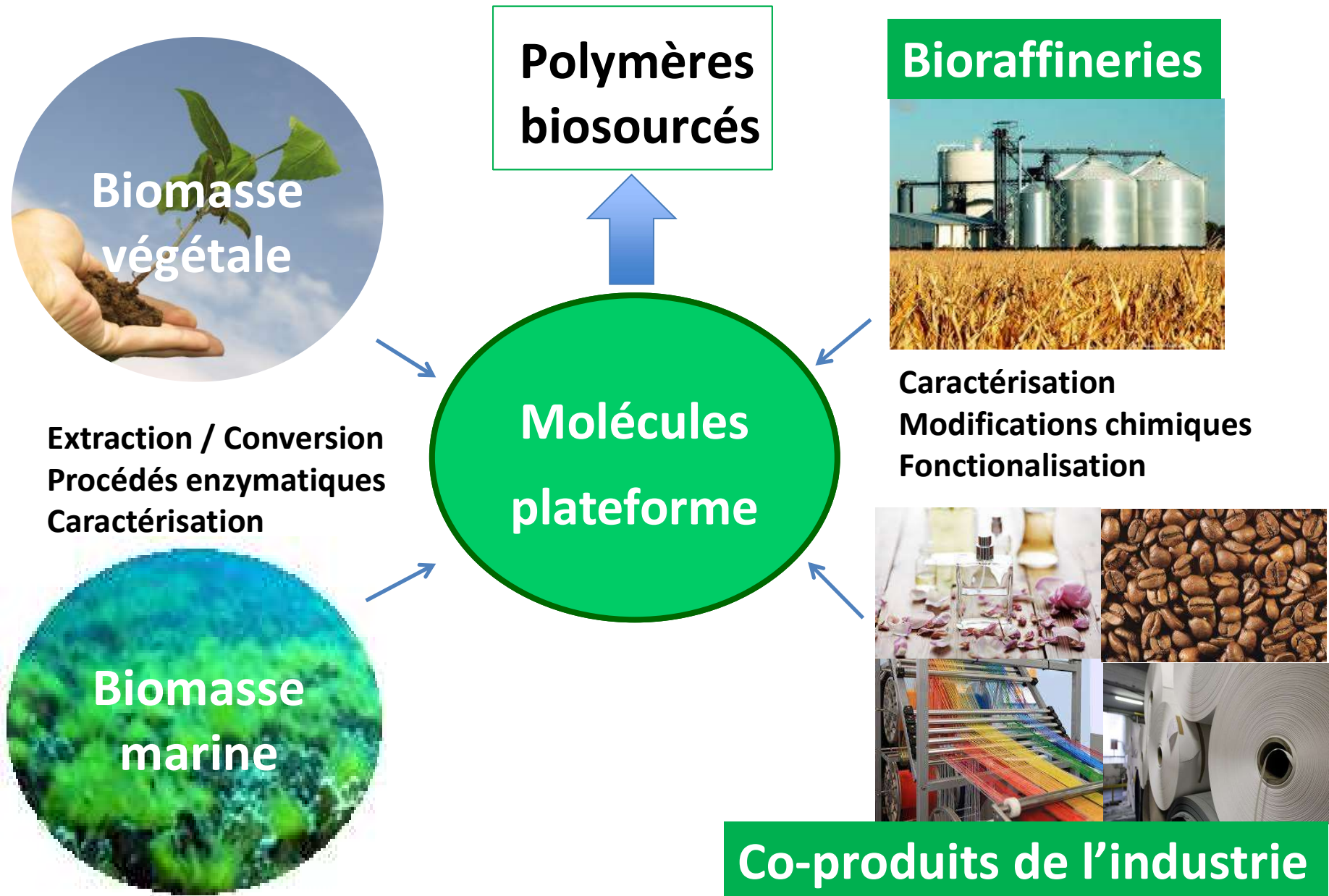
Sous-produits des bioraffineries

Humines / Lignine

Ressources naturelles marines 3^{ème} génération

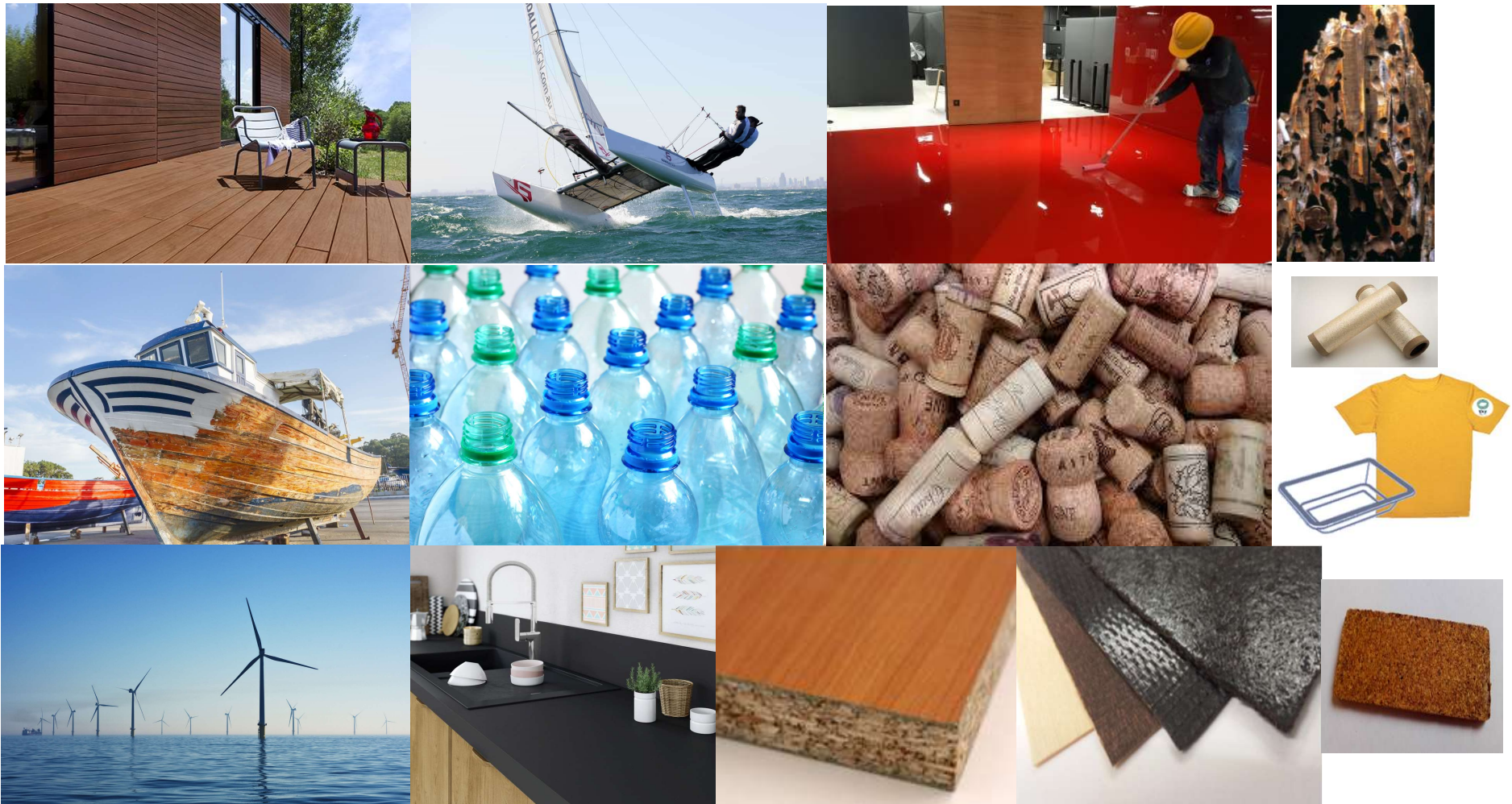
Algues (biomédical, réparation des tissus)

MAtériaux et Polymères Éco-Compatibles

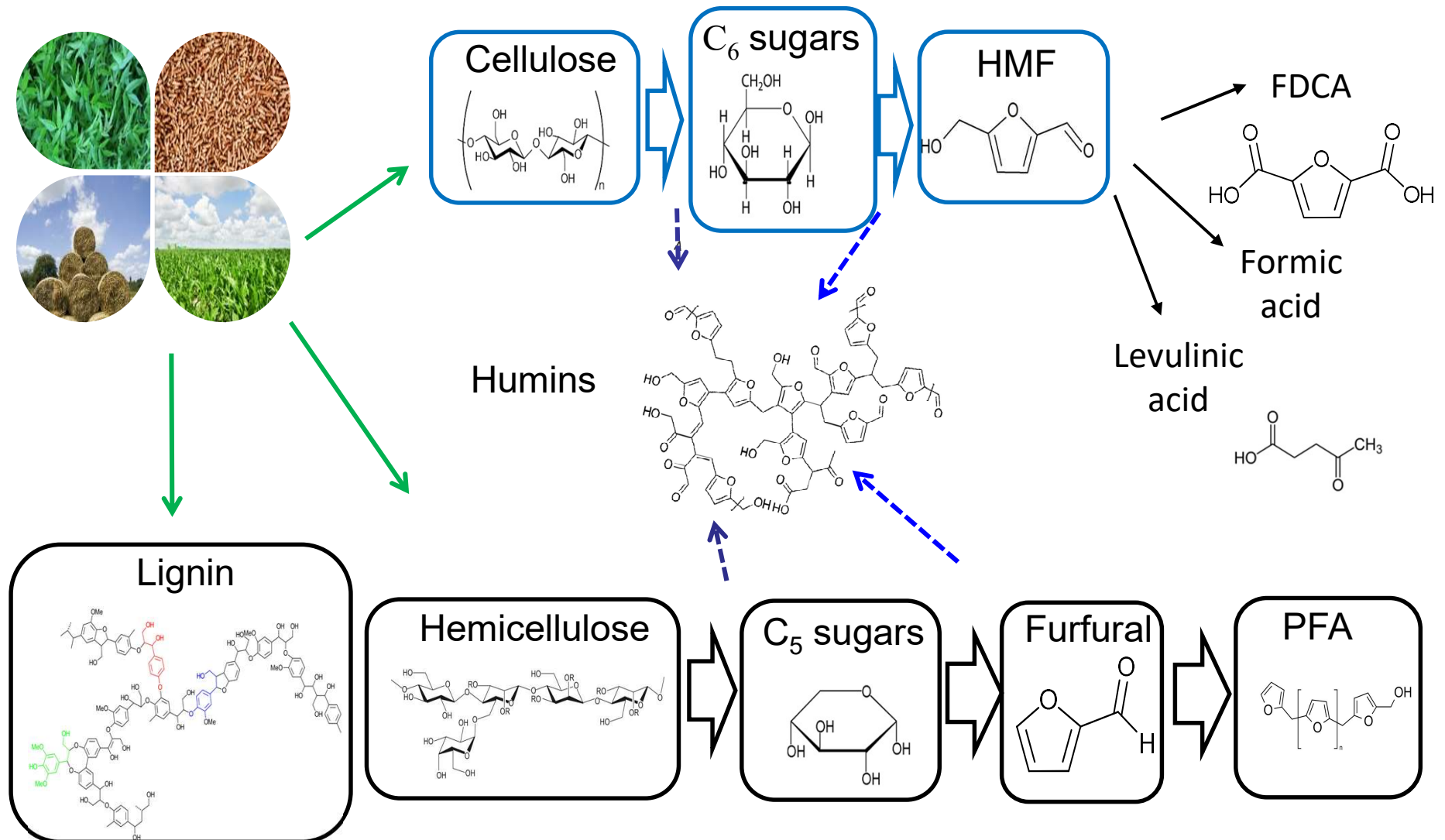


MAtériaux et Polymères Éco-Compatibles

Quelques exemples



Valorisation de la biomasse lignocellulosique



HMF = Hydroxymethylfurfural, PFA = polyfurfuryl alcohol, FDCA = Furandicarboxylic acid

Projet Européen ECOBINDERS FP6-NMP-011734 (2005 - 2008)

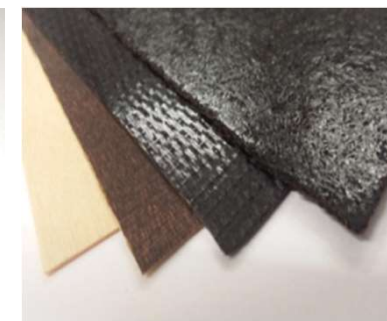
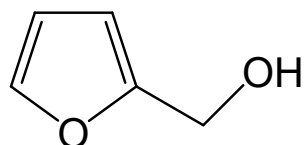
Furan and lignin based resins as eco-friendly and sustainable solutions for durable wood, panel&board and design products

Alcool furfurylique et lignine / TransFuran Chemicals (Belgique)

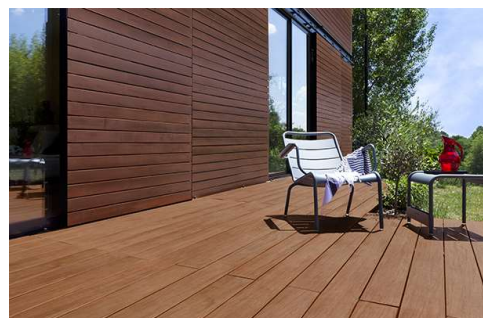
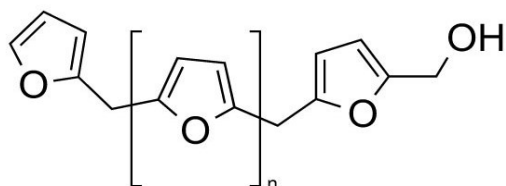


Remplacer les résines phénoliques : phénol – formaldéhyde toxiques

FA



PFA



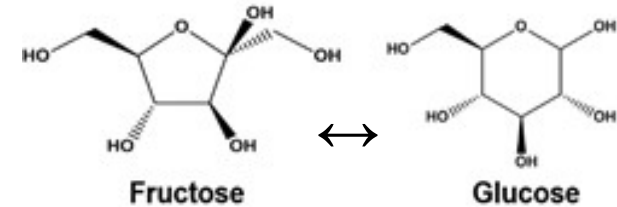
Poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate) (PEF)



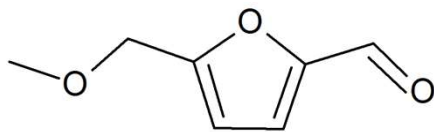
Lignocellulosic biomass

Cellulose
Hemicellulose

C₆
sugars

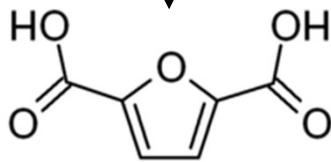


Acid catalyst, dehydration -3 H₂O in MeOH



MethoxyMethylFurfural (MMF)

Oxidation

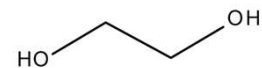


2,5-furandicarboxylic acid (FDCA)

« A sleeping giant »
of renewable
intermediate
chemicals

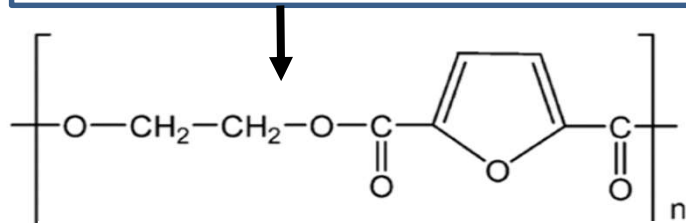
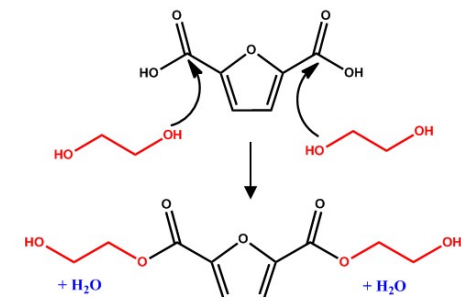
Biomass

Fermentation : Bioethanol



Bio Ethylene Glycol (EG)

Esterification



Poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate)

PEF



PEF is chemically
analogous to
oil-based PET

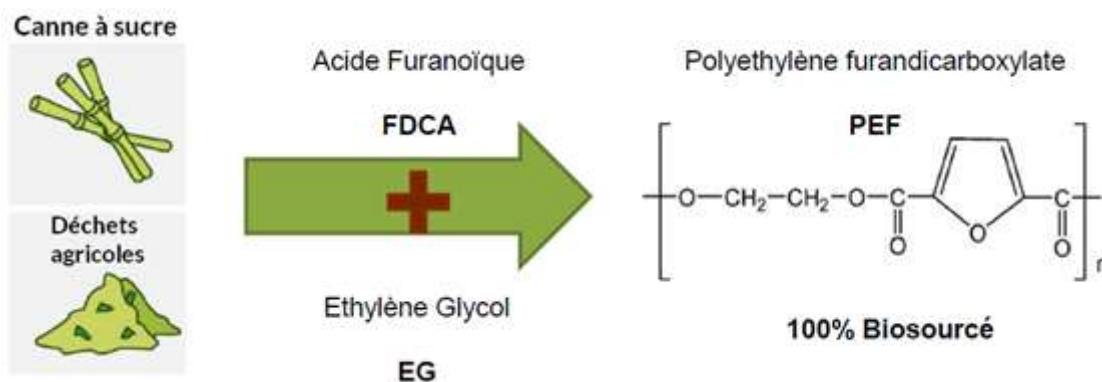
Projet Européen BIOFUR FP7-PEOPLE-2012-IAPP (2013 - 2017)

BIOpolymers and BIOfuels from FURan based building blocks

PEF – Humines / Avantium Chemical BV (Netherland)

Thèse Jesper van Berkel (2018)

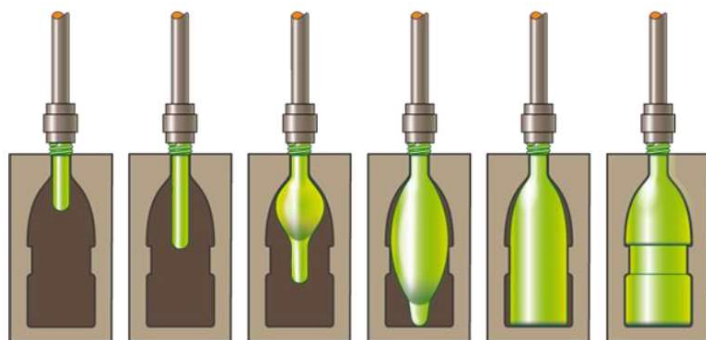
Remplacer le PET par du PEF



PEF has barrier !



Projet ADEME PAPTI (2017-2021) ICN / MinesParisTech
Process ability of PEF in thermoforming and ISBM applications – PEF / Avantium (Netherland)
 ISBM : Injection Stretch Blow Molding
 Thèse Emilie Forestier (2021)



Emilie Forestier



Macromolecules, 2020, 53(19), 8693.

Frontiers in Chemistry, 2020, 8, 585.

Polymer, 2020, 203, 122755.

Polymer, 2019, 187, 122126.

Polymer, 2018, 158, 364-371.

Macromolecules, 2018, 51(21), 8539.

Macromol. Mater. Eng., 2018, 303(3), 1700507.

J. Polym. Eng., 2017, 37(9), 869.

Carbohydrates Polymers, 2017, 174, 1026.

Composites Part B, 2017, 110, 96.

RSC Advances, 2016, 6, 59800.

Thermochim. Acta, 2017, 650, 66.

Phys. Chem. Chem. Phys., 2016, 18, 16647.

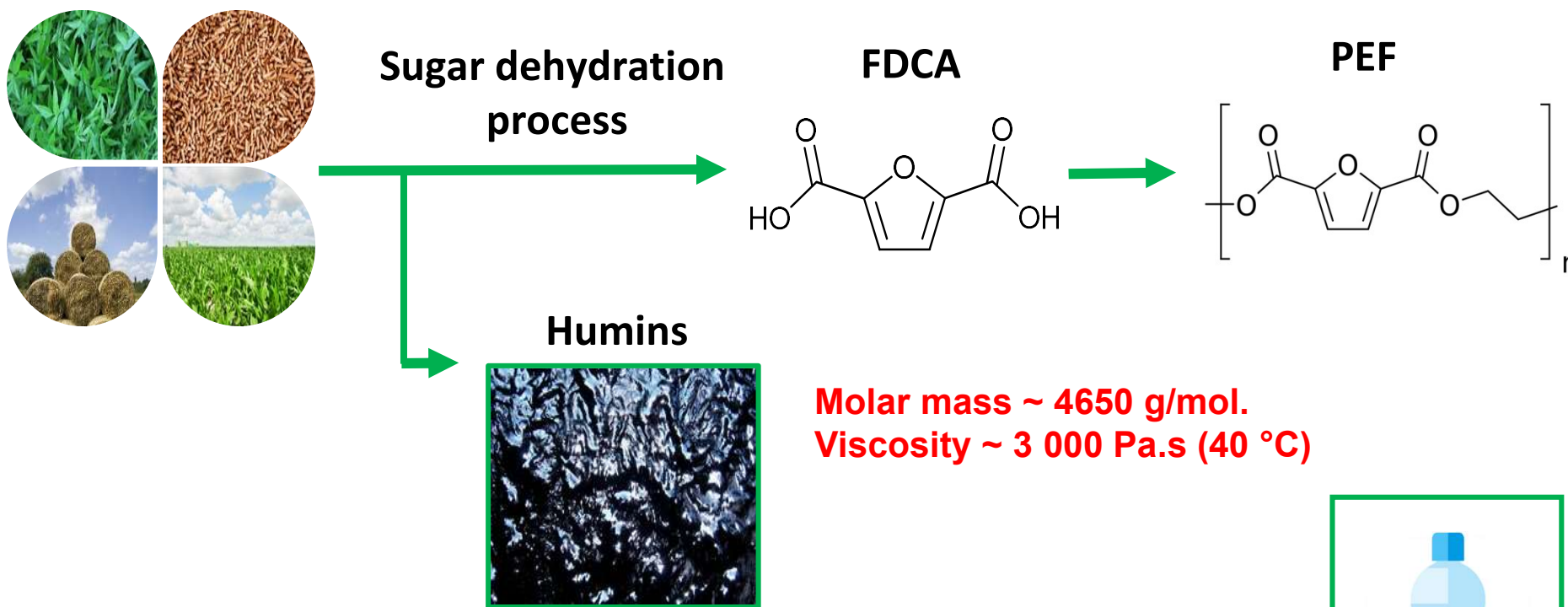
Macromol. Mater. Eng., 2016, 301(5), 586.

Macromol. Mater. Eng., 2015, 300(4), 466.

Macromol. Chem. Phys., 2014, 215, 2065.

Chapter : Thermal Properties of Bio-based Polymers, FDCA based polyesters, Springer Nature Switzerland AG, 2019.

Transformation des sucres



Humins are produced in the Avantium YXY[®] process to make FDCA, the main building block for PEF



Projet Européen HUGS H2020-MSCA-ITN-2015-EID (2015 - 2019)

HUmins as Green and Sustainable precursors of eco-friendly building blocks and materials

Humines / Avantium Chemical BV (Netherland)

Thèse Anna Sangregorio (2019)

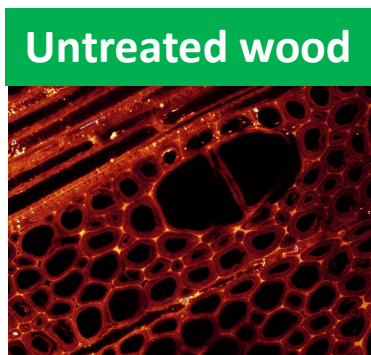


Sous produits issus des bio-raffineries

Valoriser un sous-produit de la synthèse du FDCA et du PEF
pour rendre le procédé industriel compétitif



Confocal laser scanning fluorescence microscopy

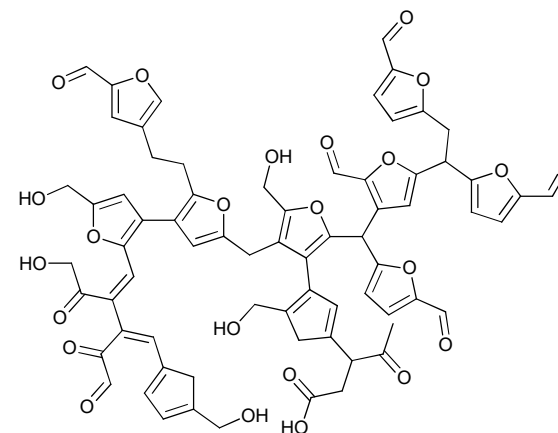


Untreated wood



Humins treated wood

Humines



Green Chem., 2020, 22, 2786

Polymers, 2019, 11(11), 1804.

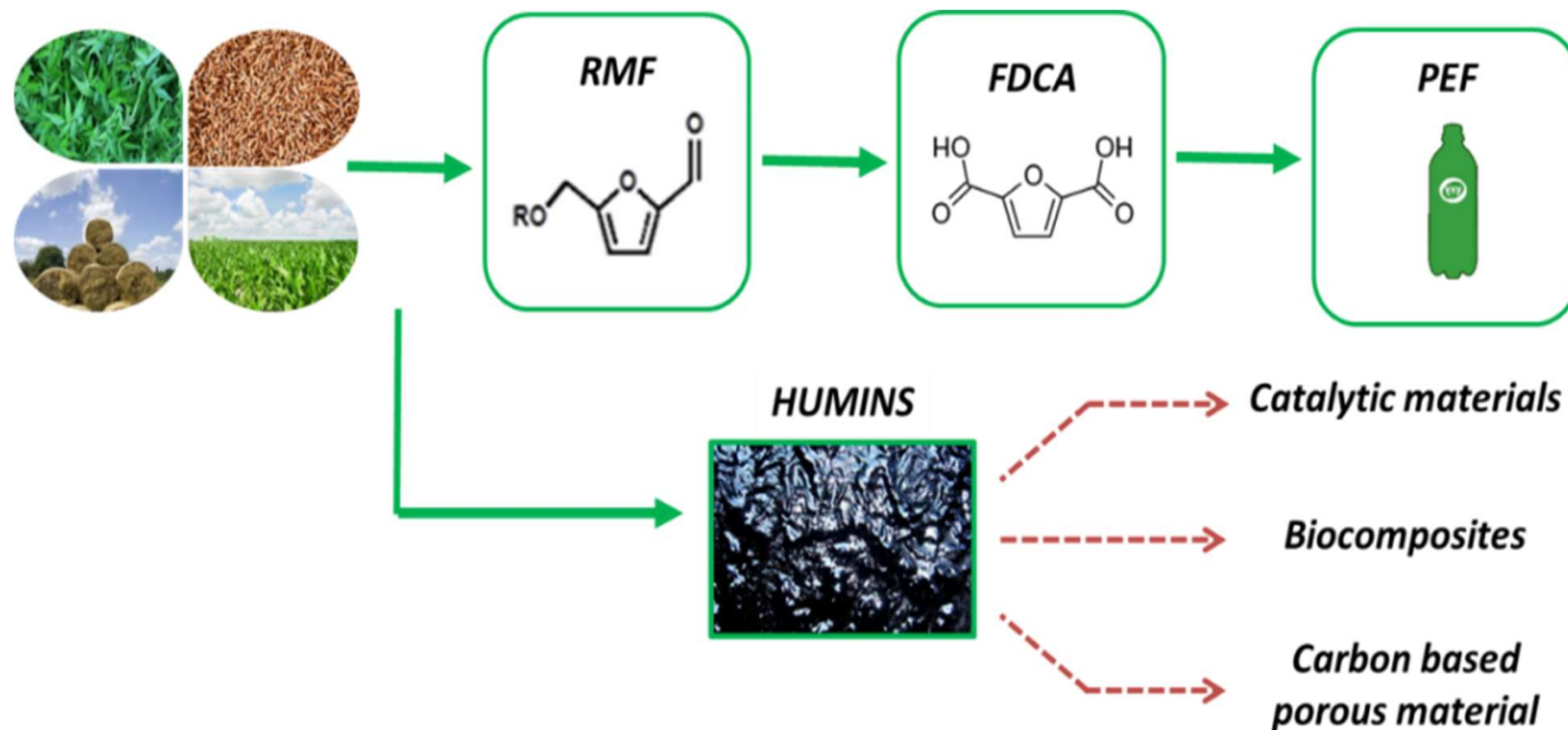
Composites Science and Technology, 2019, 171, 70.

ChemSusChem, 2018, 11(24), 4246.

ACS Sustainable Chem. Eng., 2018, 6(12), 16692.

ACS Sustainable Chem. Eng., 2014, 2, 2182.

Valorisation des Humines



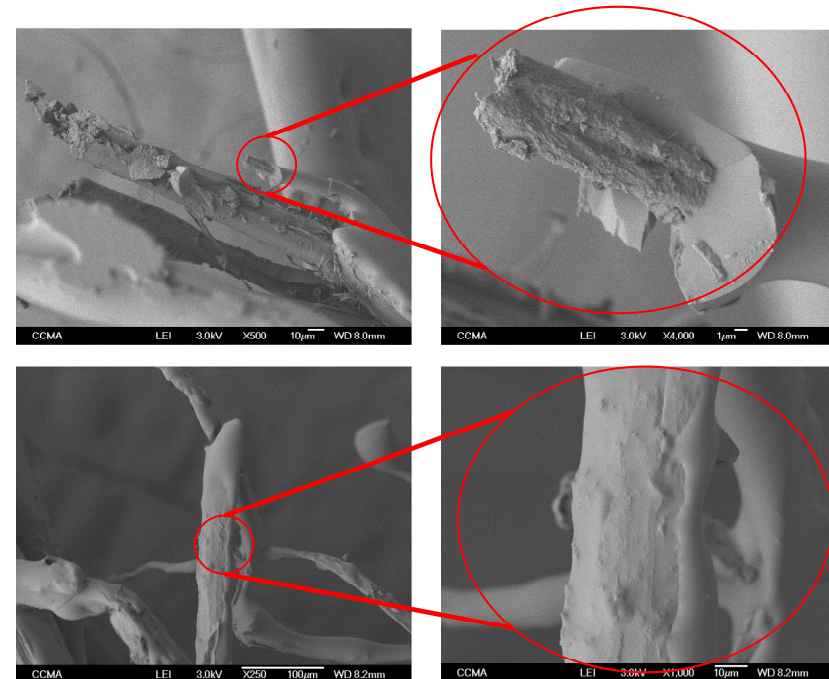
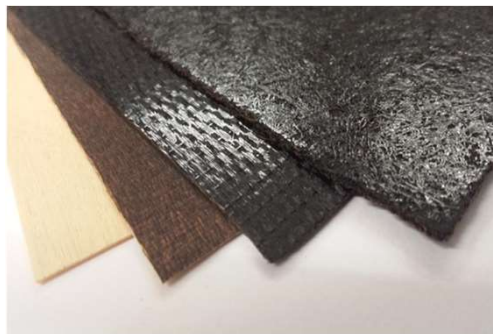
Valorisation des Humines



All “green” composites comprising flax fibres and humins' resins

Fibres de lin (non tissées 600 g/m²) + humines + acide p-Toluene sulfonique monohydrate (PTSA) comme catalyseur

Bonne adhésion avec les fibres de lin



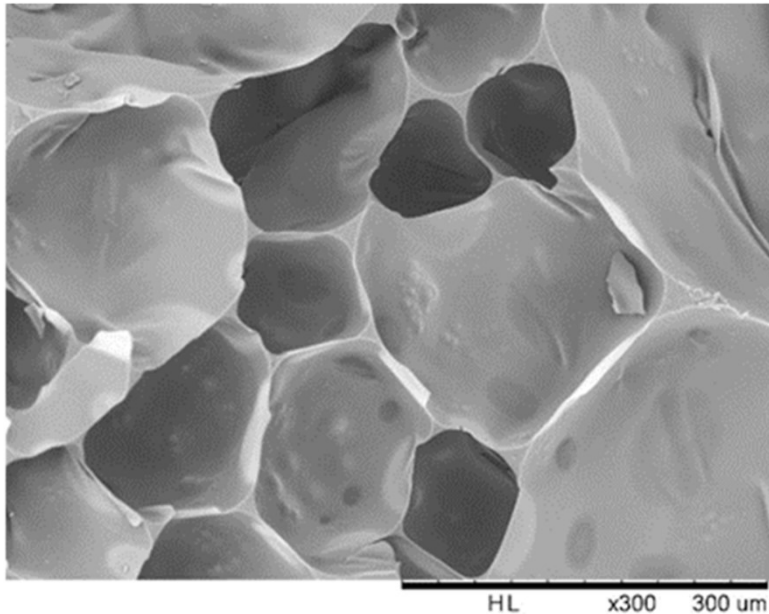
SEM pictures of tensile fracture surface of flax/humins composites

Valorisation des Humines

Collaboration ICN Université Côte d'Azur / LERMAB, University of Lorraine

Mousses

$0.11 < \text{Density} < 0.24 \text{ g/cm}^3$
 $0.39 < \text{Compressive Strength} < 1.70 \text{ MPa}$



Polyfuranic humins were prepared by the acid treatment of D-fructose
(0.01 M H₂SO₄ 150 or 180 °C during 6 h)



Tannin–humins foams
Mimosa tannin (*Acacia mearnsii*, De Wild)
bark extract

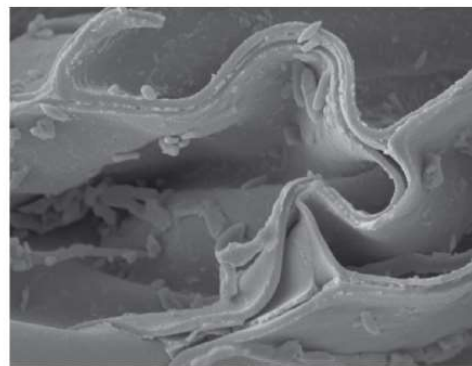
Projet Région IsoLiège (2016-2019)

Composite éco-compatible liège/liant bio-sourcé pour l'isolation thermique des bâtiments

Liège / Liège Mélior (Fréjus) et ma Terre bio

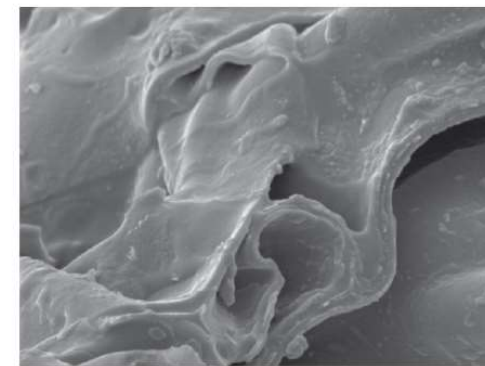
Thèse Charlotte Menager (2019)

- Valorisation de déchets de liège (granule, poudre fine) avec un liant 100 % biosourcé pour la fabrication de panneaux isolants et n'utilisant pas de colles toxiques
- Extraction de la subérine du liège : encapsulation d'un agent anticancéreux, activités anti-cancer et antimicrobienne renforcées



5 μ m
x 12000

Cork



5 μ m
x 12000

CoAcS

Projet IDEX UCA JEDI CALIN (2018-2021)

Université Côte d'Azur, Maison de la Chimie, sociétés Orineo et Malongo

Collaboration avec le GREDEG : Economie circulaire et biosourcée

Éco-Conception Azurienne d'un matériau alliant co-produits du CAFé et du LIN

Post-Doc Jonathan Tellers (2020) et thèse Mona Jamali-Moghadam-Siahkali

Valorisation de déchets alimentaires pour élaborer des résines biosourcées esthétiques

La couleur est apportée par les charges naturelles qui sont des co-produits de l'industrie alimentaire : marc de café, liège, rafle de maïs, pépins de canberge, noyaux d'olive, pépins de framboise ...



Projet IDEX UCA JEDI CALIN (2018-2021)

Université Côte d'Azur, Maison de la Chimie, sociétés Orineo et Malongo

Collaboration avec le GREDEG : Economie circulaire et biosourcée

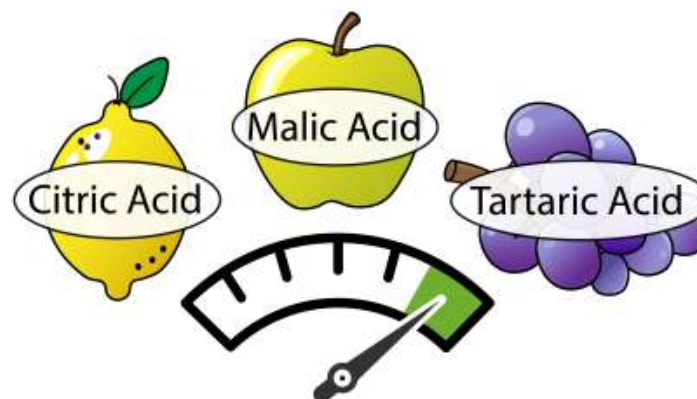
Éco-Conception Azuréenne d'un matériau alliant co-produits du CAFé et du LIN

Post-Doc Jonathan Tellers (2020) et thèse Mona Jamali-Moghadam-Siahkali

Valorisation de déchets alimentaires pour élaborer des résines biosourcés esthétiques.

Le système développé pour ce projet est 100% biosourcé, non toxique et de qualité alimentaire, ce qui n'est pas le cas des systèmes commerciaux actuels.

Alternative aux durcisseurs pétrosourcés



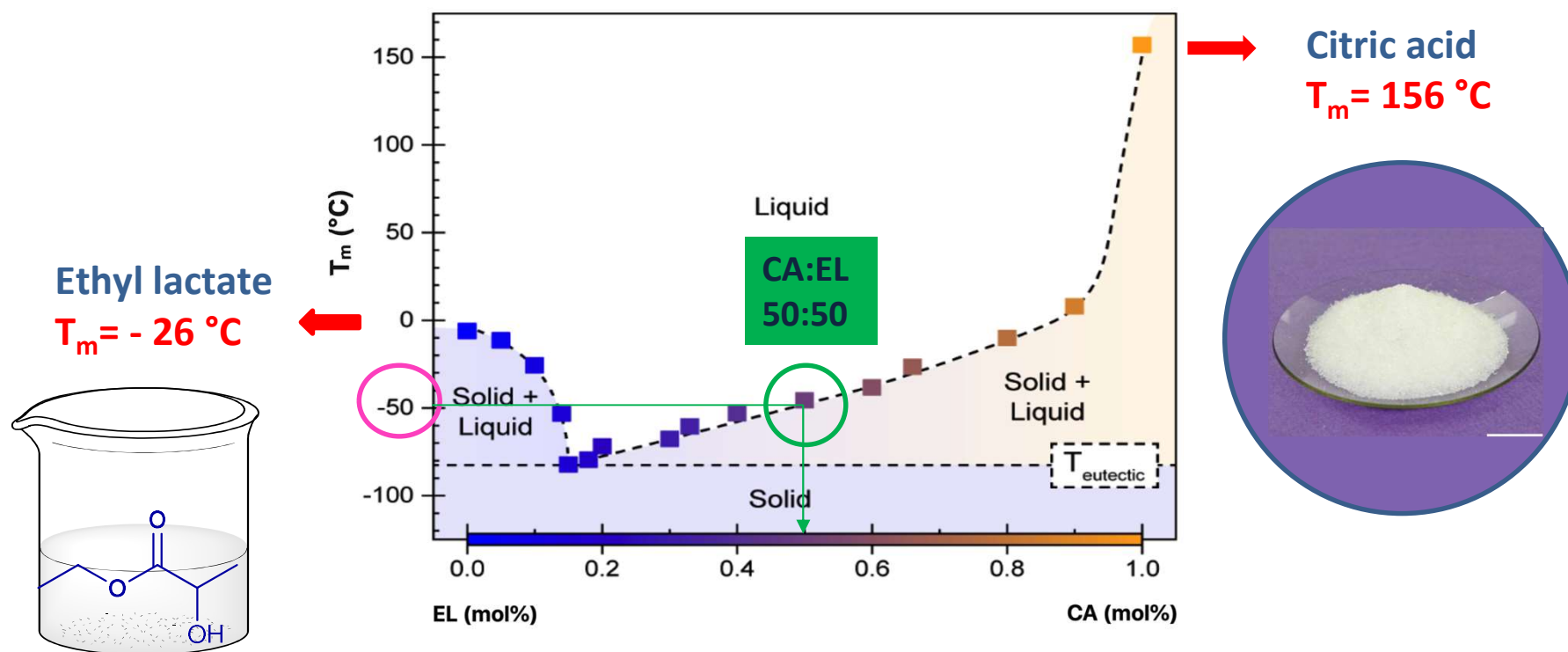
J. Tellers, P. Willems, B. Tjeerdsma, N. Guigo, N. Sbirrazzuoli. Green Eutectic Hardener from food-based chemicals to obtain fully bio-based and durable Thermosets. *Green Chem.*, 2020, 22, 3104

J. Tellers, M. Jamali, P. Willems, B. Tjeerdsma, N. Sbirrazzuoli, N. Guigo. Cross-linking behavior of eutectic hardeners from natural acid mixtures. *Green Chem.*, 2021, 23, 536

Projet IDEX UCA JEDI CALIN (2018-2021)

Université Côte d'Azur, Maison de la Chimie, sociétés Orineo et Malongo

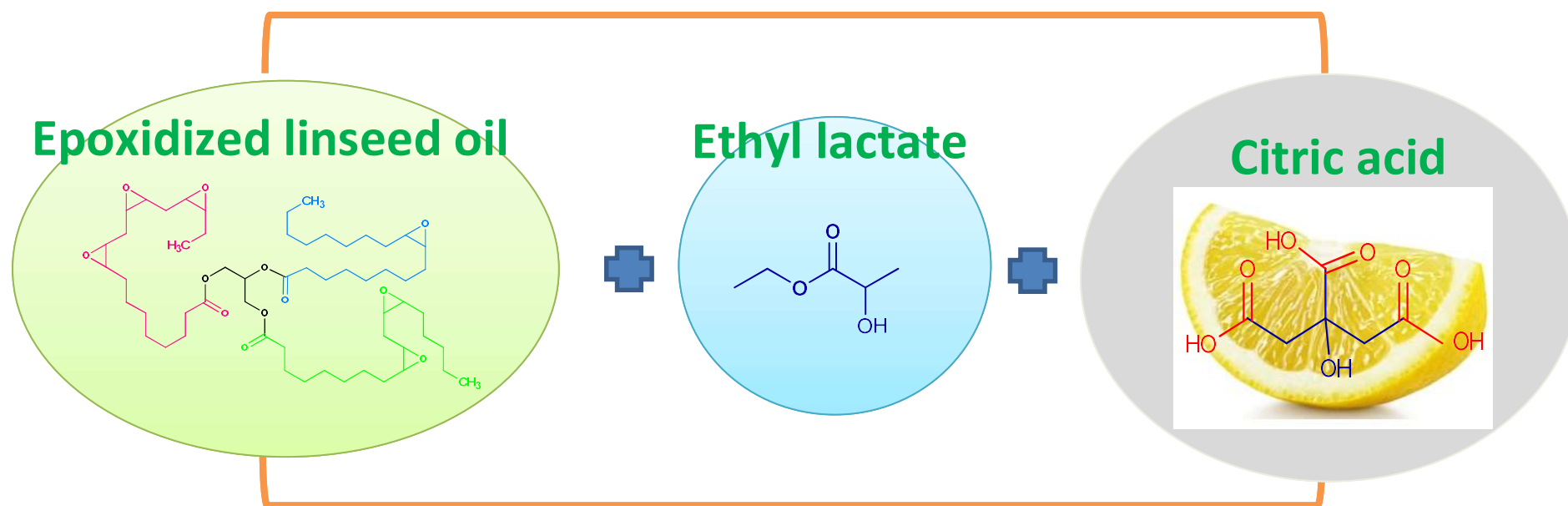
Natural eutectic mixture prepared by combination of ethyl lactate + citric acid



Projet IDEX UCA JEDI CALIN (2018-2021)

Thèse Mona Jamali-Moghadam-Siahkali (2020-2023)

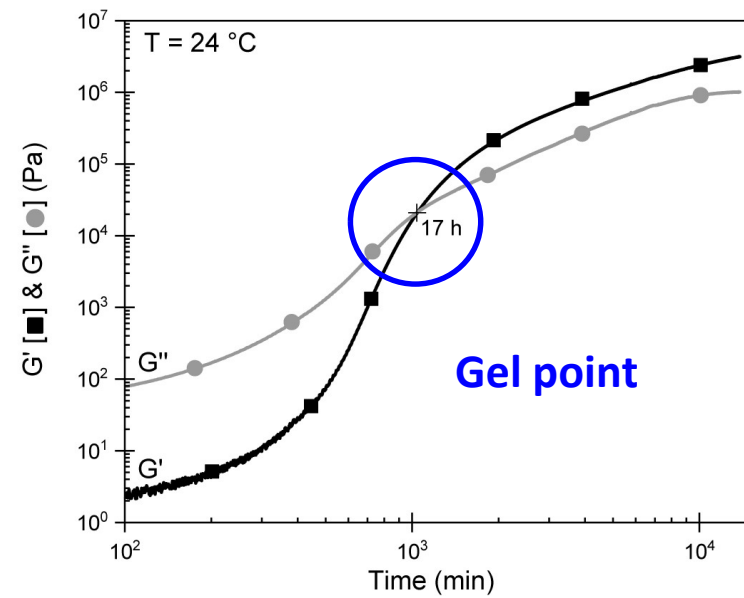
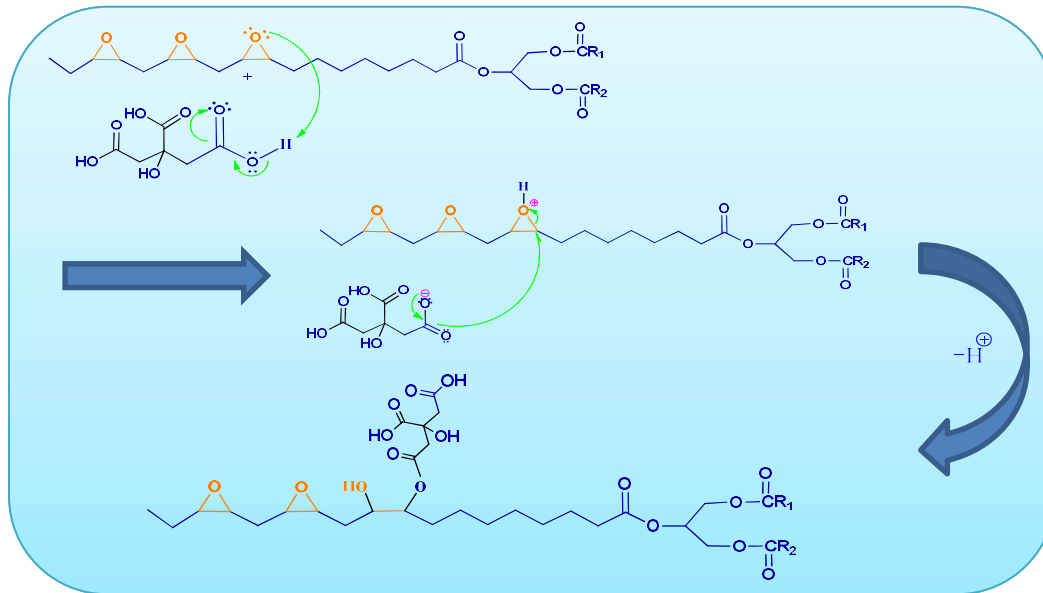
First Protocol: Isothermal curing reaction at 24°C (RTP, 7 j)



Second Protocol: High temperature reaction (HTTP, 1h 60°C + 2h 160°C)

$$2\text{ °C} < T_g < 40\text{ °C} / E(\text{HTTP}) = 630\text{ MPa}$$

Reactivité



Projet IDEX UCA JEDI CALIN 2018-2021 Éco-Conception Azuréenne d'un matériau alliant co-produits du CAFé et du LIN




Projet IDEX UCA JEDI CALIN 2018-2021



Projet IDEX UCA JEDI CALIN 2018-2021



Remerciements



Dr N. GUIGO
Dr L. VINCENT
Dr C. MENAGER
Dr A. SANGREGORIO
Dr J. van BERKEL
Dr J. TELLERS
E. FORESTIER
M. JAMALI-MOGHADAM-SIAHKALI
Société TRANSFURAN CHEMICALS
Société KEBONY
Société SICOMIN
Société AVANTIUM
Sociétés LIÈGE- MÉLIOR / MA TERRE BIO
Société ORINEO

Merci pour votre attention