

La chimie des substances renouvelables

Alessandro Gandini et Mohamed Naceur Belgacem

Summary

Introduction to the chemical exploitation of renewable materials

This introduction to the special issue describes briefly the wide possibilities of using vegetal biomass (a renewable resource) as a source of monomers, oligomers and polymers. The interest of this strategy is double: on the one hand because a large variety of products is available either directly or after chemical modification and, on the other hand because these sources are continuously renewed and ubiquitous. Thus, simple and complex molecular structures like terpenes, different types of resins, oils, hemicelluloses, tannins, lignins, starch, cellulose... can be extracted directly from many vegetable species whereas other compounds, such as furfural, fatty acids, xylitol, sorbitol... are obtained by isolating different precursors and modifying them chemically.

Mots-clés

Ressources renouvelables, polymères, oligomères, monomères.

Key-words

Renewable resources, polymers, oligomers, monomers.

Grâce à l'énergie solaire, l'activité biologique de photosynthèse produit environ 300 milliards de tonnes de biomasse végétale par an sur un gisement d'environ 10^{13} tonnes. Cette biomasse constitue le poumon de la Terre, car elle sert à absorber le dioxyde de carbone qui est dégagé par l'activité humaine et à produire de l'oxygène indispensable à la vie sur notre planète ; c'est en bref le régulateur de l'équilibre écologique primaire. Elle est également une source irremplaçable de l'alimentation humaine et animale. Le bois, les fibres naturelles et les sous-produits de la production agroalimentaire ont également été utilisés tout au long de l'histoire de l'humanité comme matériaux de structure, comme sources d'énergie et de tissus et, plus récemment, pour l'industrie papetière. A ceci il faut ajouter les utilisations plus spécifiques, comme les colorants et teintures naturelles, les essences, les huiles et les médicaments.

Le but de ce numéro spécial est de donner un aperçu des utilisations de ces ressources renouvelables dans les domaines des matériaux au sens large, qui incluent les peintures et les encres d'imprimerie et des molécules « industrielles » spécifiques comme les solvants, les lubrifiants, les tensioactifs, etc. Dans ce contexte, les produits naturels (ou dérivés) comprenant les essences, les colorants et les médicaments ne seront pas traités et l'utilisation primaire de la biomasse végétale comme source d'alimentation est tout naturellement absente ici.

La biomasse végétale présente trois atouts fondamentaux, à savoir : i) son caractère renouvelable, ii) sa biodégradabilité, et iii) sa disponibilité partout dans le monde, même si sous des espèces différentes.

Les bois et les plantes annuelles constituent l'essentiel de la biomasse végétale disponible sur notre planète. Historiquement parlant, parmi ces trois sources, le bois

détient la part du lion concernant son utilisation comme source d'énergie et comme matériau, tandis que les plantes annuelles fournissent en premier lieu les sources d'alimentation animale et humaine. Cependant, l'exploitation des résidus non comestibles à des fins énergétiques et pour l'élaboration de matériaux constitue des voies de plus en plus importantes de valorisation des plantes annuelles.

Le bois [1-3]

Depuis l'Antiquité, le bois est sans doute le matériau le plus précieux que l'humanité ait connu. On aurait du mal à imaginer le chemin qu'aurait pris l'évolution de l'être humain sur Terre si le bois n'avait pas existé. En effet, le bois a été utilisé depuis toujours comme source de chauffage, pour la fabrication d'armes, comme matériau de construction civile et navale, pour l'ameublement, etc. Le matériau « bois » est essentiellement la masse ligneuse compacte qui constitue le tronc et les branches de l'arbre.

Presque un tiers de la surface terrestre du globe (29 %) est occupé par les forêts, soit environ 4 milliards d'hectares correspondant à quelques 300 milliards de m^3 de bois (environ 150 milliards de tonnes). L'accroissement annuel du bois sur notre planète est estimé à 2,6 milliards de m^3 , correspondant à 1,3 milliard de tonnes. Si l'on compare cette production annuelle avec celle correspondant à d'autres matériaux, on s'aperçoit qu'elle est très importante car elle représente le double de la production du ciment ou de l'acier et sept fois la production des matières plastiques.

La surface boisée est équitablement partagée entre les hémisphères sud et nord. On peut distinguer deux types de bois : i) celui provenant des régions tropicales, dont la croissance est assez rapide grâce à l'abondance du soleil et de l'humidité et ii) celui poussant dans les zones tempérées,

dont la croissance est plus modeste. Les feuillus dominent dans les régions tropicales, tandis que dans les zones tempérées, on trouve plus de conifères. La croissance annuelle dans les zones tempérées est estimée à 3-5 m³ par hectare et par an, alors que celle des zones tropicales s'élève à 15-20 m³ par hectare et par an. A titre d'exemple, on peut estimer la production moyenne journalière d'un pin poussant dans des conditions optimales à 56 cm³, se décomposant en 13,7 g de cellulose, 8,2 g de lignine, 6,5 g d'hémicelluloses et 0,3 g d'extractibles.

En France, la surface relative occupée par les forêts est de l'ordre de 14 sur les 55 millions d'hectares du territoire métropolitain, soit un peu plus de 25 %. Parmi les arbres qui la composent, on compte le double de feuillus (2/3) par rapport aux résineux (1/3). On peut estimer cette ressource sur pied à 1,4 milliard de m³ et son accroissement annuel s'évalue à environ 45 millions de m³. Seulement 30 millions de m³ sont utilisés dans divers secteurs : 63 % pour le bois d'œuvre, 33 % pour l'industrie et 4 % comme bois de feu commercialisé.

Structure anatomique du bois

Le bois est le matériau dur qui constitue l'essentiel du tronc de l'arbre et de ses branches. On distingue différentes parties en allant de l'extérieur vers le cœur du bois, notamment :

- l'écorce externe (rhytidome) qui joue un rôle de protection du bois et est constituée de cellules mortes ;
- l'écorce interne (liber) qui conduit la sève ;
- l'assise génératrice (ou cambium) qui produit des cellules du bois vers l'intérieur et du liber vers l'extérieur ;
- le bois proprement dit (ou xylème) qui se présente sous forme de couches correspondant à la croissance saisonnière et annuelle.

A l'extérieur de la cellule de soutien, on trouve la lamelle mitoyenne d'une épaisseur de 0,5 à 2 μm (figure 1). Cette lamelle est composée essentiellement de lignine (environ 70 %) et d'hémicelluloses, bien qu'une faible présence de pectines et de cellulose est à noter.

Pour la fibre lignocellulosique proprement dite, on peut également distinguer différentes parties en allant de l'extérieur vers l'intérieur, notamment :

- la paroi primaire, P, très mince (30 à 100 nm d'épaisseur)

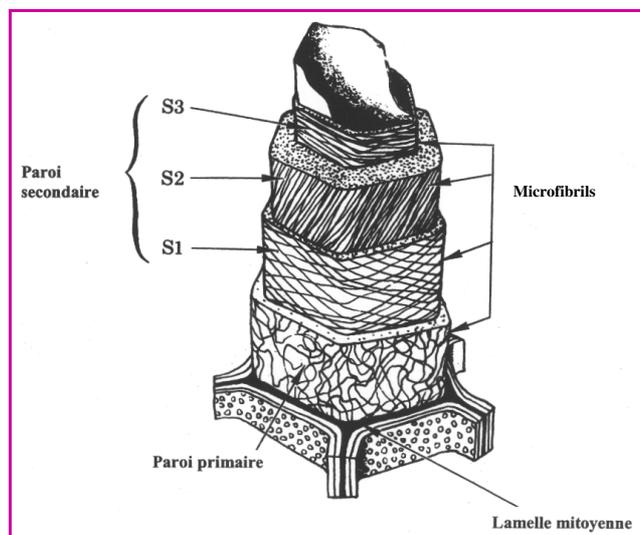


Figure 1 - Structure anatomique du bois.

- cette paroi est souvent confondue avec la lamelle mitoyenne ;
- la paroi secondaire qui se divise en trois parties : la paroi externe S₁ (100-200 nm), la paroi centrale S₂ (0,5-8 μm) et la paroi interne S₃ (70-100 nm).

Si la lamelle mitoyenne contient essentiellement la lignine, les parois primaires et secondaires contiennent majoritairement la cellulose.

Utilisations courantes du bois

Le bois massif

On entend par bois massif les produits dont la plus petite dimension est plusieurs fois supérieure à la largeur des cernes annuelles. On trouve cette catégorie de bois dans :

- les poteaux (type poteaux téléphoniques ou électriques) ;
- les poutres et chevrons pour les charpentes ;
- les lambris et parquets pour finition ;
- les poteaux de soutènement dans les mines ;
- les traverses de chemin de fer ;
- les palettes et caisses d'emballage ;
- les coffrages et bardages en planches.

Pour toutes ces utilisations, la tenue mécanique et la longévité de ces matériaux sont une exigence incontournable. Dans ce but, les bois destinés à ces applications sont soumis à des classifications (présence de nœuds, rectitude du fil de bois, coloration anormale...) et à des traitements de préservation contre les agressions atmosphériques (humidité, lumière...) et biologiques (champignons, insectes...).

Les particules et les plaquettes de bois

Dans la catégorie des plaquettes de bois, on classe les pièces ayant pour dimensions quelques centimètres de longueur et une largeur et une épaisseur dans un rapport de 1 à 1/2 et de 1/20 à 1/40, respectivement. Ces plaquettes sont obtenues par divers procédés de coupe et constituent une voie de valorisation des chutes de scierie. Les particules issues des sciures sont de dimension beaucoup plus fine. Les plaquettes et les particules, en combinaison avec des résines synthétiques ou naturelles, servent à fabriquer les panneaux de particules pour le mobilier, les revêtements et les cloisons et certains éléments structuraux.

Les fibres de bois

Les fibres (ou trachéides) constituent les éléments de base du matériau composite naturel qu'est le bois. Elles sont obtenues par plusieurs procédés : défilage mécanique, explosion à la vapeur ou cuisson chimique. Le procédé chimique le plus couramment utilisé pour la production de fibres lignocellulosiques (procédé Kraft) fait appel à la soude et au sulfure de sodium à haute température (160 °C). Les pâtes Kraft ainsi obtenues peuvent être blanchies par des techniques faisant appel au peroxyde d'hydrogène et à des composés chlorés. Les fibres obtenues ont essentiellement deux débouchés : la fabrication de panneaux de fibres et les pâtes à papier. Les dimensions typiques des fibres lignocellulosiques sont regroupées dans le tableau 1.

Tableau 1 - Dimensions des fibres de bois résineux et feuillus.

	Dimensions des fibres	
	Résineux	Feuillus
Longueur, mm	1,5-5	0,6-1,6
Diamètre, μm	20-50	10-30

Tableau II - Inventaire des principales fibres disponibles annuellement dans le monde à partir des plantes annuelles et des déchets agricoles.

Source	Milliers de tonnes de fibres sèches
Pailles (blé, riz, orge, avoine, seigle, lin)	1 145 000
Tiges (maïs, sorgho, coton, jute, kénaf, chanvre)	978 000
Bagasse de canne à sucre	75 000
Roseaux	30 000
Bambou	30 000
Fibres de coton	15 000
Papyrus	5 000
Périllibériennes (jute, kénaf, chanvre)	2 900
Linters de coton	1 000
Alfa	500
Feuilles (sisal, abaca, henequen)	480
Sabai (herbe à éléphant)	200
Total	2 283 080

Les besoins en bois

Les estimations pour la consommation mondiale du bois se situent entre 3,8 et 6,2 milliards de m³. Cette demande peut se diviser selon :

- les besoins pour la production de toutes sortes de papiers nécessitant environ 600 millions de m³ de pâtes à papier et donc environ 1,2 milliard de m³ de bois. Ces besoins sont en constante croissance, ce qui pousse les industriels à valoriser les vieux papiers. En effet, dans les pays développés (Japon, États-Unis, Canada, France, Italie, Angleterre...), pas moins de 40-50 % de vieux papiers sont recyclés. Ceci constitue un apport d'environ 500 millions de m³ de fibres secondaires ;

- les besoins en bois pour des fins énergétiques qui se stabilisent actuellement aux alentours de 1,5 milliard de m³ ;
- le reste constitue les besoins de bois industriels, notamment les bois de structure y compris les panneaux de particules, c'est-à-dire des matériaux qui valorisent les déchets de la transformation du bois.

Si l'on se réfère à ce que nous avons mentionné précédemment, il apparaît clairement que la demande de bois est plus importante que la quantité fournie par la nature. Pour cette raison, la valorisation des déchets agricoles (source de fibres et/ou d'énergie) conjuguée au recyclage des vieux papiers doivent être des solutions à ne pas négliger.

D'ores et déjà, pas moins de 170 millions de tonnes en équivalent charbon de ces matériaux fibreux sont utilisées comme source d'énergie à travers le monde, surtout dans les pays en voie de développement. De plus, les plantes annuelles et les déchets agricoles offrent une disponibilité non négligeable en fibres, comme décrit ci-après.

Les plantes annuelles et les résidus agroalimentaires

Comme mentionné plus haut, la production annuelle de la biomasse végétale est de 300 milliards de tonnes dont la moitié est constituée d'arbres (le bois) et l'autre moitié de plantes annuelles offrant une variété d'espèces extrêmement étendue. Dans cette catégorie, on distingue :

- les plantes annuelles servant pour l'alimentation et donnant lieu à la production de résidus agroalimentaires ;

- les plantes annuelles qui sont inexploitablement dans le domaine alimentaire, mais utilisables directement comme source de fibres, d'huiles et/ou d'énergie.

Les végétaux appartenant à la première classe laissent des sous-produits tels que la paille de blé ou de riz, la bagasse de canne à sucre, les épis du maïs, les grignons d'olive, les troncs de bananier... Dans la deuxième classe de végétaux, on trouve l'alfa (*alfa tenississima*), l'artichaut sauvage (*cynara cardunculus* L.), le sisal, le lin et d'autres plantes qui produisent des huiles non comestibles, le chanvre...

Les plantes annuelles et les déchets agricoles offrent de plus une disponibilité annuelle très importante en fibres, comme le montre le *tableau II* qui fait l'inventaire des principales fibres disponibles au plan mondial. Il est intéressant de voir que la somme des quantités de fibres disponibles à partir des plantes annuelles (2,3 milliards de tonnes) est supérieure à la quantité de fibres obtenues à partir du bois

(1,8 milliard de tonnes).

Les propriétés morphologiques des fibres de plantes annuelles sont données dans le *tableau III*. Ces chiffres, ainsi que ceux donnés dans le tableau précédent, témoignent de l'importance capitale que cette source de fibres et/ou d'énergie joue dans l'équilibre écologique, géopolitique et économique.

Tableau III - Dimensions de certaines fibres naturelles.

Source de fibres	Longueur (mm)	Diamètre (µm)
Paille de riz	1-1,4	10-16
Paille de blé	1-1,5	8-10
Bagasse	1-1,2	26-30
Bambou	2-4	15-25
Roseaux	1-2	10-20
Sorgho	1-1,2	20
Kénaf	2-3	20-25
Linters de coton	2-5	20
Lin	20-35	22
Chanvre	20	20
Jute	2-2,5	15-25
Abaca	6	15-20
Sisal	3	15-20
Alfa	1-1,2	9-10
Ramie	75	50
Ananas	4,5	10

Composition chimique du bois et des plantes annuelles [1, 3-6]

Qualitativement, tous les végétaux sont composés de cellulose, hémicelluloses, lignine, substances dites « extractibles » et sels minéraux. D'autres composants, beaucoup plus spécifiques à une espèce donnée, peuvent être présents, même en proportions très élevées, comme par exemple la subérine dans le liège.

Tableau IV - Composition typique de bois résineux et feuillus.

	Composition massique (%)		Rôle
	Résineux	Feuillus	
Cellulose	40-45	38-50	Renfort
Hémicellulose	7-15	19-26	Matrice
Lignine	26-34	23-30	Matrice
Extractibles	4	4	Lubrifiant
Cendres	< 1	< 1	-

Tableau V - Composition chimique de certaines fibres naturelles.

	Composition massique (%)			
	Cellulose	Lignine	Pentoses	Cendres
Fibres de pailles				
Riz	28-36	12-16	23-28	15-20
Blé	29-35	16-21	26-32	4,5-9
Orge	31-34	14-15	24-29	5-7
Avoine	31-37	16-19	27-38	6-8
Siègle	33-35	16-19	27-30	2-5
Fibres de canne à Sucre	32-44	19-24	27-32	1,5-5
Bambou	26-43	21-31	15-26	1,7-5
Fibres d'herbes				
Alfa	33-38	17-19	27-32	6-8
Sabai	22	23,9	24	6
Fibres de roseaux	44,8	22,8	20	3
Fibres périlébériennes				
Lin	43-47	21-23	24-26	5
Kénaïf	31-39	15-19	22-23	2-5
Jute	45-53	21-26	18-21	0,5-2
Fibres centrales				
Kénaïf	31-44	15-21	18-24	2-4
Jute	41	24	18-22	0,6-1
Fibres de feuilles				
Abaca	61	8,8	20	1,1
Sisal	43-56	7-9	12	0,66-1
Fibres de graines				
Linters de coton	80-85	-	1-3	0,8-2

Ainsi, une large gamme de produits peuvent être extraits et utilisés tels quels ou après modification. On peut classer ces substances en trois familles basées sur leur taille moléculaire : les petites molécules (qui incluent les monomères), les oligomères et les polymères. Les quantités relatives de ces composés varient fortement en fonction de l'espèce végétale, de son âge, de la saison de récolte, des conditions de croissance, etc.

Parmi les bois, on distingue essentiellement deux espèces végétales : les résineux et les feuillus. La composition typique de chaque espèce et le rôle de chaque famille de composés sont donnés dans le *tableau IV*.

Les plantes annuelles offrent une très grande diversité de compositions, qui en plus des éléments de base cités dans le *tableau V*, peuvent inclure des produits issus de leurs graines, comme les différentes huiles végétales utilisées depuis l'Antiquité à des fins alimentaires et non alimentaires.

Les monomères [6-8]

Le terme « monomère » comprend ici aussi bien sa signification spécifique de précurseur d'une macromolécule que celle de petite molécule avec des utilisations qui lui sont propres.

Les monomères obtenus directement

• Les terpènes

Les terpènes comprennent une famille de molécules oligomères de l'isoprène que l'on obtient directement à partir de plusieurs espèces de conifères. Les dimères sont des composés assez volatils et souvent isolés par condensation des gaz de cuisson des végétaux. Les principaux représentants de cette fraction prépondérante sont l' α -pinène (1), le β -pinène (2), le limonène (3), le myrcène (4), le 3-carène (5) et le camphène (6) (*figure 2*). Les détails concernant les propriétés et les utilisations de cette famille de produits sont donnés dans un chapitre approprié.

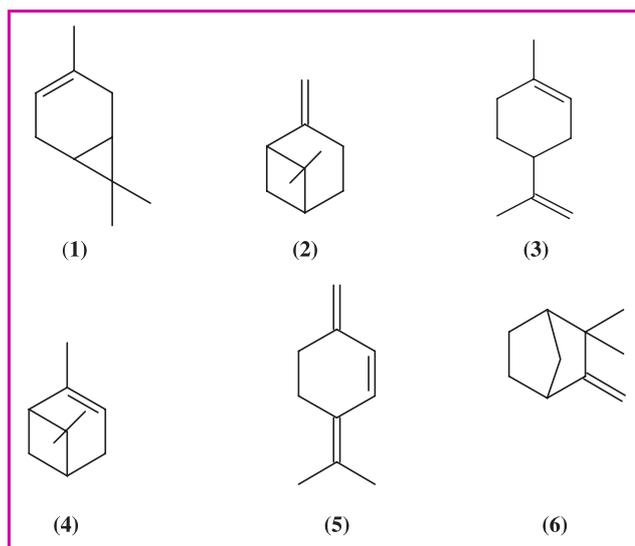


Figure 2 - Les terpènes.

• L'acide abiétique et ses homologues

Ces produits sont connus sous le nom générique de « résines du bois » et sont obtenus par extraction de certains végétaux ou en laissant décanter les solutions des cuissons papetières (« liqueurs noires »). On obtient alors un surnageant appelé « tall oil » que l'on distille pour obtenir un mélange d'acides. Les principaux représentants de cette famille sont l'acide abiétique (7) et ses homologues, notamment l'acide laevopimarique (8), l'acide palustrinique (9), l'acide néoabiétique (10), l'acide déhydroabiétique (11), l'acide dihydroabiétique (12), l'acide tétrahydroabiétique (13), l'acide pimarique (14), l'acide isopimarique (15) (*figure 3*). L'intérêt de ces résines est discuté dans le même chapitre traitant des terpènes.

• Les huiles végétales

Les huiles végétales sont des triglycérides résultant de la condensation de trois molécules d'acides gras avec le

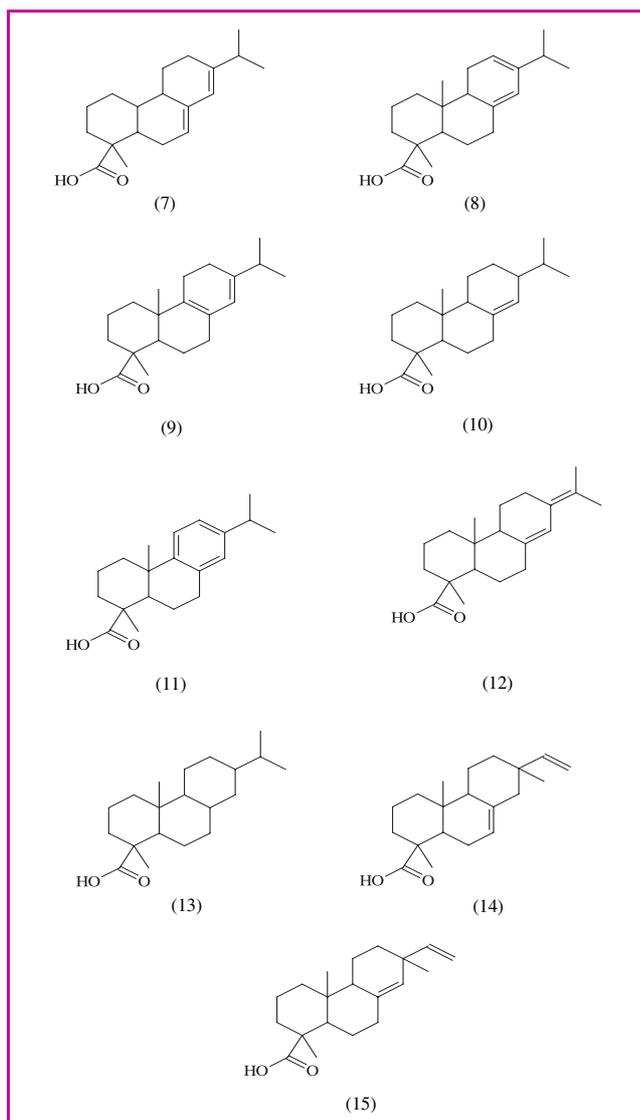


Figure 3 - L'acide abiétique et ses homologues.

glycérol. Ils sont donc des triesters d'acides aliphatiques à chaîne carbonée longue. Les huiles végétales peuvent être classées en deux familles : i) les huiles non siccatives et ii) les huiles siccatives. La première famille est constituée d'huiles contenant des chaînes saturées qui sont chimiquement stables à l'air, alors que la seconde inclut toutes les huiles contenant des séquences insaturées qui peuvent donc réagir avec l'oxygène atmosphérique et polymériser. L'ensemble de ces huiles intervient dans différentes applications qui sont discutées dans le même chapitre traitant des terpènes.

Les monomères obtenus après modification

• Diols et triols (figure 4)

Le glycérol (**16**) peut être obtenu à partir des huiles et des graisses végétales et animales. En effet, l'hydrolyse ou

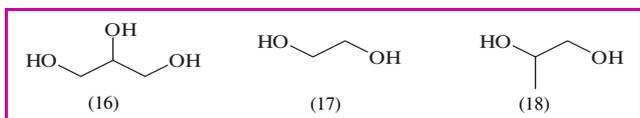


Figure 4 - Diols et triols.

l'alcoolyse de ces triglycérides donne lieu à une molécule de **16** et trois molécules de l'acide gras correspondant.

L'éthylène glycol (**17**) et le propylène glycol (**18**) sont des diols couramment utilisés dans la pétrochimie pour les réactions de polycondensation pour l'obtention des polyesters et des polyuréthanes. Ils sont préparés par scission catalytique de sucres en milieu réducteur. Le glycérol et ses diesters sont discutés dans un chapitre spécifique.

• Les acides gras [6, 9]

Les acides gras sont obtenus par saponification des huiles végétales. Les principaux acides gras que l'on rencontre dans les triglycérides sont les acides palmitique (**19**), stéarique (**20**), oléique (**21**), linoléique (**22**), linoléinique (**23**) et éléostéarique (**24**) (figure 5). Les acides gras saturés sont surtout utilisés sous forme de sel de sodium comme tensioactifs (savon de Marseille).

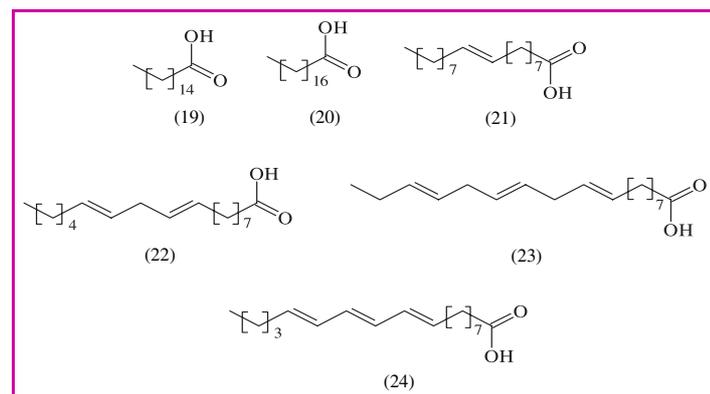


Figure 5 - Les acides gras.

• Le furfural, l'hydroxyméthyl furfural et leurs dérivés [10]

Le furfural, accompagné de son homologue 5-méthylfurfural (**25**), d'une part, et l'hydroxyméthyl furfural (**26**) d'autre part, sont des composés obtenus par scission hydrolytique de sucres, hémicelluloses et polysaccharides, suivie d'une déshydratation-cyclisation en milieu acide (figure 6). A partir de ces molécules de première génération, on obtient une large gamme de monomères polymérisables par polyaddition ou par polycondensation comme décrit dans le chapitre consacré au furfural et ses dérivés. Actuellement, l'application industrielle la plus importante d'un dérivé furanique est l'obtention de résines de l'alcool furfurylique (produit de réduction du **25**) et de leur utilisation dans les noyaux de fonderie et comme revêtements résistant aux hautes températures et aux produits chimiques très agressifs (acides et bases).

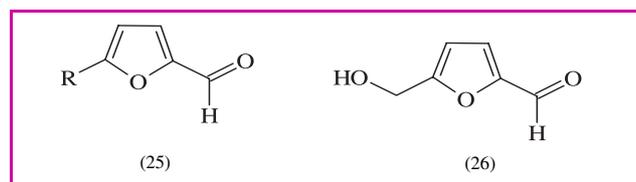


Figure 6 - Le 5-méthylfurfural et l'hydroxyméthyl furfural.

La chimie macromoléculaire faisant appel aux structures furaniques est traitée séparément.

• Les dérivés aromatiques

Plusieurs dérivés phénoliques peuvent résulter de la dégradation de la lignine. Les plus importants sont : le phénol (**27**),

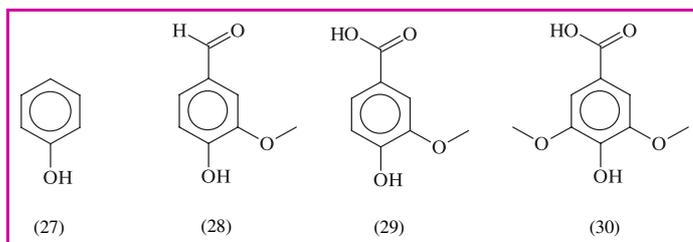


Figure 7 - Les dérivés aromatiques.

la vanilline (28) et les acides vanillique (29) et syringique (30) (figure 7), comme décrit dans les chapitres traitant des produits lignocellulosiques et plus spécifiquement de la vanilline (28).

- Les sucres [11]

Mise à part les sucres comestibles et non comestibles produits directement par des nombreuses espèces, l'hydrolyse acide des polysaccharides de la biomasse végétale produit une large variété de sucres. Le sorbitol (31) et le xylitol (32) (figure 8), qui sont deux sucres provenant de la réduction du glucose et du xylose, respectivement, sont utilisés l'un comme souche pour la production de polyols pour la synthèse des polyuréthanes, polyester et polyéthers, et l'autre comme édulcorant, comme décrit dans les chapitres qui leur sont consacrés.

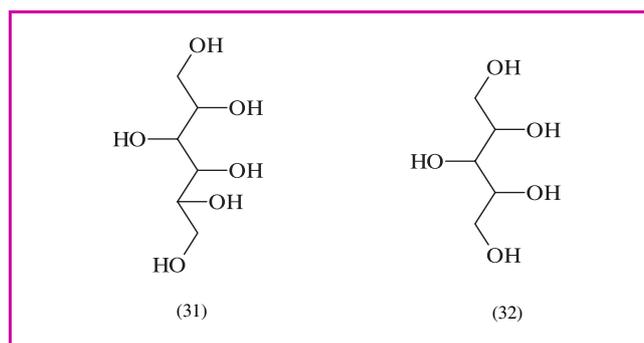


Figure 8 - Les sucres.

- Autres monomères

Les acides polycondensables issus de procédés de fermentation sont discutés dans un chapitre à part. D'autres monomères issus de la biomasse végétale ont également été recensés. On citera les huiles de cèdre rouge contenant essentiellement le cédrol (33) qui est utilisé pour la production de son acétate pour les formulations de parfums. D'autres molécules peuvent être extraites à partir des liqueurs de cuisson Kraft de *Tsuga heterophylla* et de *Abies amabilis*. On obtient ainsi une grande variété de produits, notamment : l'occidentatol (34), le dihydroquercetin (35), le β -thujaplicin (36), le juvabione (37), le méthyl thujate (38), l'acide plicatique (39), mais surtout le condendrin (40) qui constitue le composé principal (figure 9).

Les oligomères

Les tannins [12]

Les tannins sont des oligomères phénoliques naturels ayant des masses moléculaires qui varient entre 1 000 et 4 000 selon la source d'extraction. Ils sont présents essentiellement dans les écorces du pin et du mimosa. Les

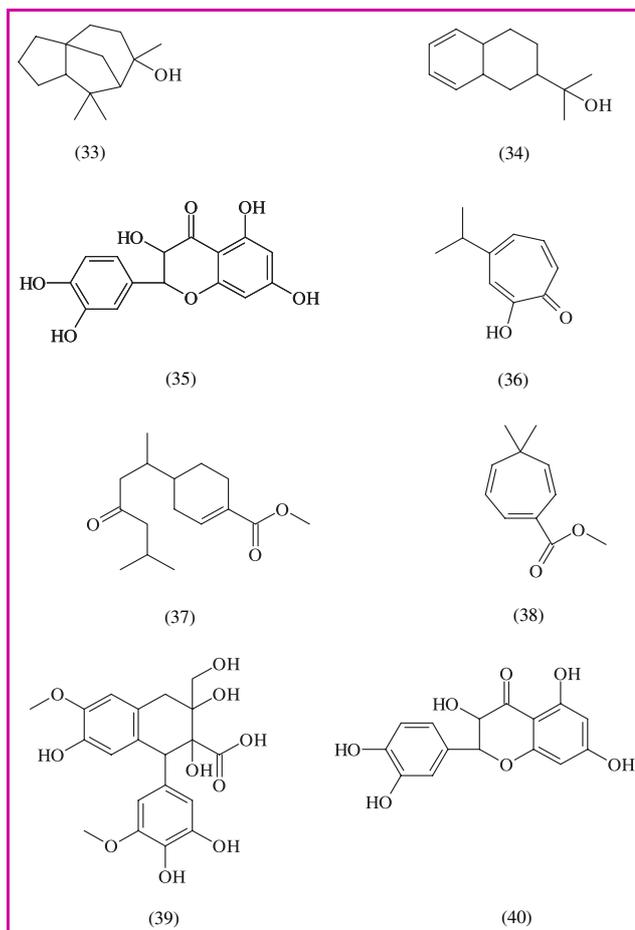


Figure 9 - Autres monomères.

deux structures les plus représentatives des tannins sont les flavonoïdes 4-6 (extraites du mimosa) (41) et 4-8 (extraites du pin) (42) (figure 10). Outre leur emploi traditionnel dans le traitement des peaux animales, les tannins sont aussi utilisés dans les adhésifs et dans les résines pour les matériaux à base de bois en remplacement partiel du phénol, comme décrit dans le chapitre qui leur est consacré.

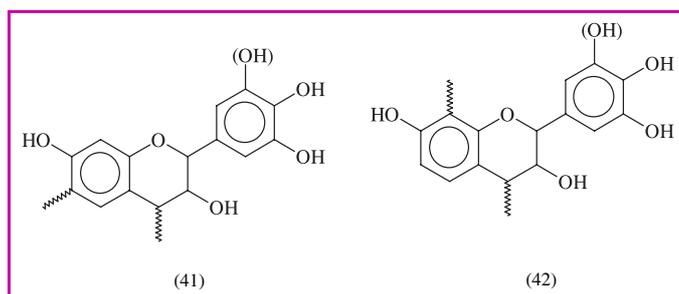


Figure 10 - Les tannins.

Les hémicelluloses [13]

Les hémicelluloses sont des polysaccharides, omniprésents dans les végétaux, caractérisés par des masses moléculaires plus faibles que celle de la cellulose et par des structures moins régulières à la fois par la présence de différentes unités dans leurs chaînes et/ou de ramifications. Si l'on considère que le bois est un matériau composite dans

lequel la cellulose est la fibre de renfort et la lignine est la matrice, les hémicelluloses jouent le rôle de compatibilisant à l'interface entre ces deux éléments.

Les hémicelluloses se caractérisent par leur solubilité dans des solutions alcalines diluées. Typiquement, une solution de 10 % de soude est nécessaire pour extraire les hémicelluloses qui reprécipitent lors de la neutralisation du milieu. On distingue deux catégories d'hémicelluloses : A et B. La première catégorie regroupe les hémicelluloses pratiquement linéaires, de masses moléculaires élevées et avec peu ou pas de groupements carboxyliques. Les hémicelluloses de la catégorie B, caractérisées par des structures ramifiées, de plus faible masse moléculaire et avec une teneur plus forte en fonctions carboxyliques, restent en solution lors de la neutralisation.

On distingue une grande variété d'hémicelluloses parmi lesquelles on citera les xylanes, les glucomannanes, les galactoglucomannanes, etc. Les structures **43** et **44** donnent quelques exemples typiques de fragments de xylanes que l'on rencontre dans les bois des feuillus et des résineux, respectivement, alors que la structure **45** représente un exemple de mannanes que l'on trouve dans les bois des résineux (figure 11).

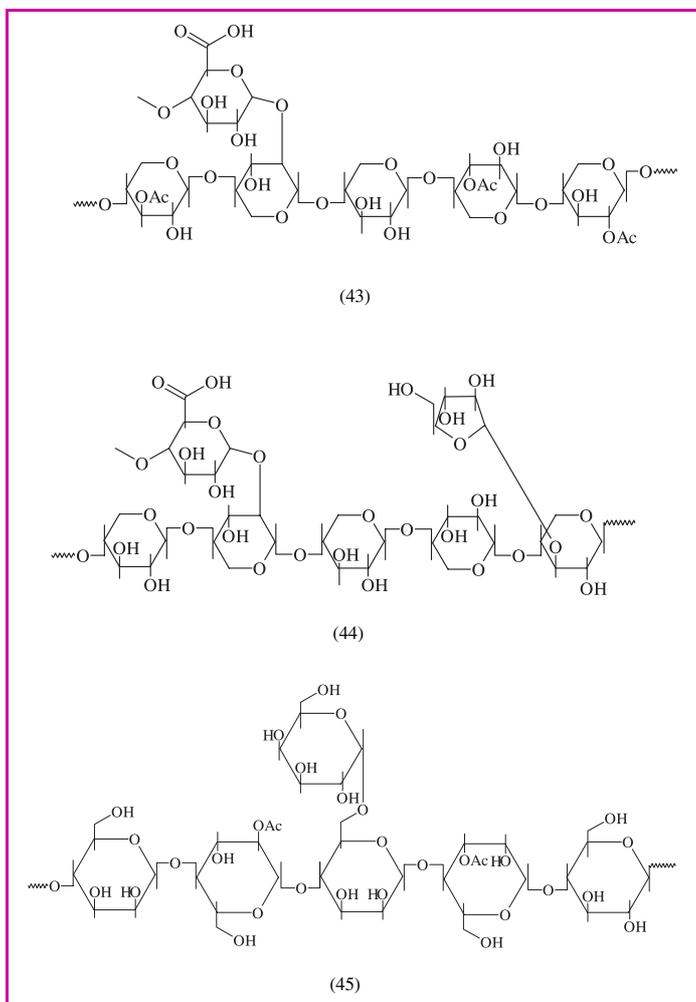


Figure 11 - Les hémicelluloses.

La présence de ces oligomères est indispensable pour la fibre papetière car ils améliorent d'une manière significative les propriétés mécaniques du papier. En dehors de cette application, la présence de pentoses et hexoses dans la

plupart des résidus agricoles permet de les exploiter comme matière première pour la production du furfural et de l'hydroxyméthylfurfural. Parmi les autres produits qui peuvent être obtenus à partir des hémicelluloses, on citera d'abord les sucres qui les constituent, mais aussi l'acide acétique, le butanol ou l'acétone par des procédés enzymatiques.

Les hémicelluloses sont aussi exploitées comme additifs alimentaires, épaississants, émulsifiants, agents gélifiants, adhésifs et adsorbants dans des domaines comme la médecine, l'agroalimentaire, la cosmétique et la pharmacie. Les hémicelluloses sont aussi utilisées pour l'obtention de dérivés esters ou éthers. Ainsi les carboxyméthylxylanes sont utilisés comme détergents, floculants et adhésifs.

Les gommages naturelles [6]

Les gommages naturelles sont des polysaccharides ayant une structure macromoléculaire similaire à celle des hémicelluloses. Le seul produit de cette famille qui constitue une commodité commerciale est l'arabinogalactane extrait du mélèze (*Larix*). Cette gomme est présente en quantités très intéressantes (5 à 35 % en poids) dans certaines variétés de *Larix*. Pour isoler cette gomme des végétaux, il est nécessaire de mouler la matière première en poudre fine et l'extraire à l'eau par des procédés contre-courant permettant d'obtenir typiquement 200 tonnes par an et par unité de production. L'arabinogalactane ainsi obtenu contient des impuretés qui sont partiellement éliminées par un traitement thermique en présence d'oxyde de magnésium actif. Cette gomme a été essentiellement utilisée comme agent gélifiant dans les industries alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques.

L'autre gomme végétale très connue est la gomme arabique qui est obtenue à partir de plusieurs variétés d'acacia (*Acacia*) poussant dans les déserts. Cette gomme est produite pendant la période de sécheresse. L'utilisation prépondérante de la gomme arabique se situe dans le domaine alimentaire, notamment pour la stabilisation des émulsions. Parmi les autres gommages naturelles connues, on peut citer la gomme de karaya, la gomme de tragacanth et la gomme de ghatti.

Les polymères

La cellulose [1, 4]

La cellulose est le polymère naturel le plus abondant sur terre puisqu'il est présent en proportions majoritaires quasiment dans toutes les espèces végétales. Il s'agit d'un polymère linéaire, semi-cristallin, constitué d'unités de cellobiose (**46**) (figure 12).

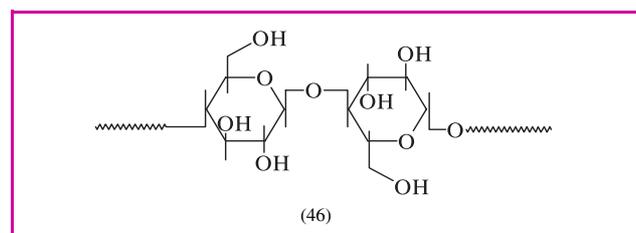


Figure 12 - La cellulose.

Elle a toujours été largement exploitée, surtout dans la fabrication du papier et des tissus (coton). Ces deux activités industrielles représentent des domaines scientifiques et

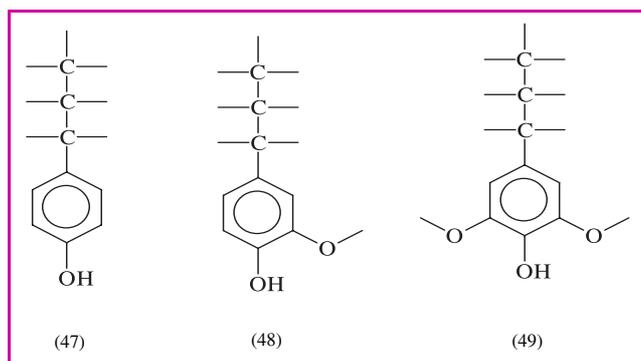


Figure 13 - Structures représentatives de la lignine.

technologiques très vastes qui ne sont pas traités ici car ils couvrent à eux seuls des disciplines entières. Puisque le but de cette monographie est de montrer les nouvelles tendances dans l'exploitation chimique des ressources renouvelables, seuls ces aspects seront discutés dans un chapitre traitant des produits lignocellulosiques.

La lignine [1, 4, 14]

Après la cellulose, la lignine est la deuxième structure macromoléculaire présente dans les végétaux. Il s'agit d'un polymère réticulé *in situ* ayant une structure très complexe qui varie en plus en fonction de l'espèce végétale, de l'âge du végétal, des conditions climatiques environnantes, etc. Néanmoins, on peut dégager trois structures représentatives : des plantes annuelles (47), des bois résineux (48) et des bois feuillus (49) (figure 13). Dans ces motifs « monomères », on trouve une structure de base commune, connue sous le terme de phénol-propane ou C9 et une partie variable associée à la présence de substituants méthoxy en position 3, 4 et/ou 5 du noyau aromatique. L'autre caractéristique commune à toute lignine est la présence de fonctions OH aliphatiques, mais là-aussi, leur fréquence varie considérablement selon l'origine du polymère. La structure 50 représente un exemple générique de macromolécule de lignine illustrant les différents modes d'enchaînement des motifs monomères (figure 14).

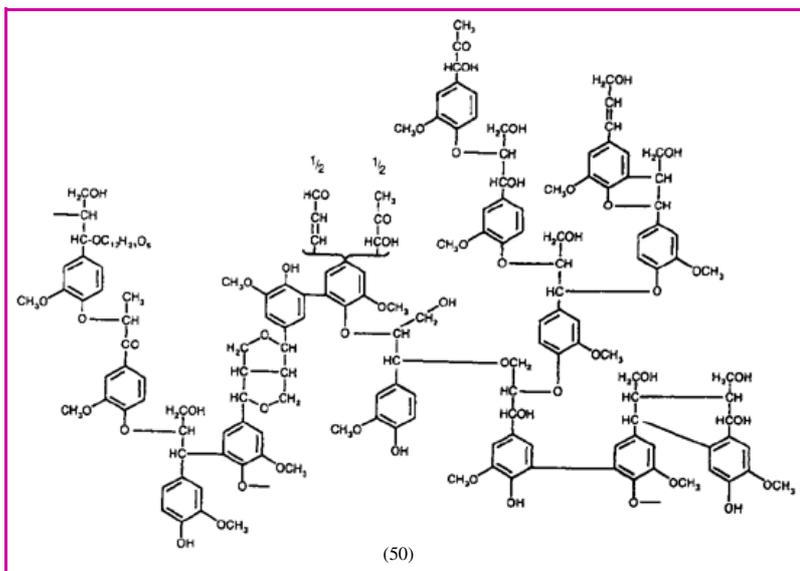


Figure 14 - La lignine.

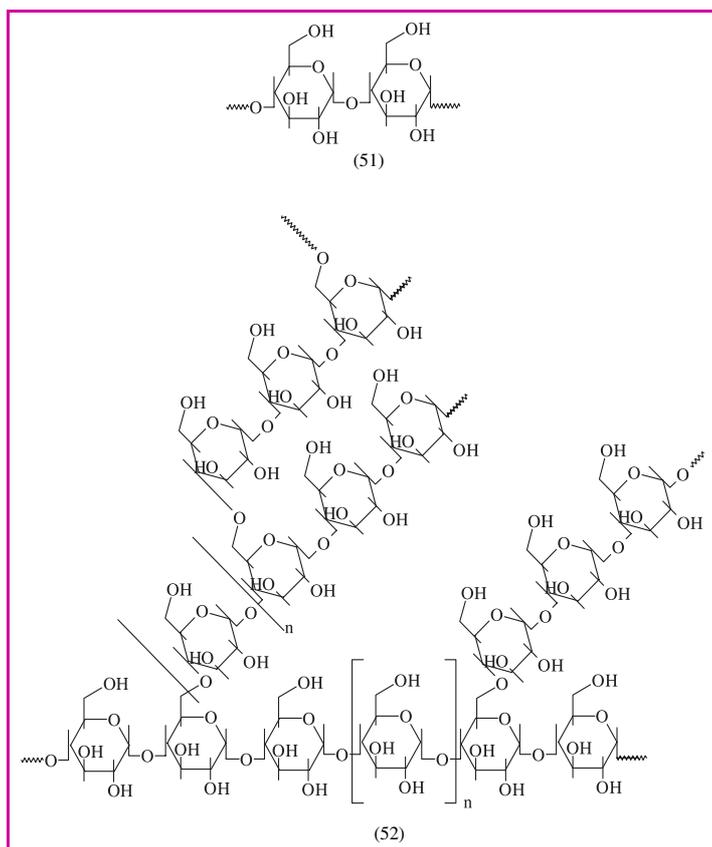


Figure 15 - L'amylose et l'amylopectine.

Il est important de souligner que dans le végétal, la lignine est liée aux polysaccharides par des connexions covalentes qui, bien que sporadiques, améliorent le caractère adhésif de l'interface entre cette matrice et les fibres cellulosiques. Cette compatibilisation est assurée par les hémicelluloses. L'utilisation des lignines comme charges ou comme macromonomères est traitée dans le chapitre sur les produits lignocellulosiques.

L'amidon [15]

L'amidon est un produit naturel à base de polysaccharides qui, à la différence de la cellulose, apparaît dans la partie comestible de nombreux végétaux tels que le maïs, le riz, le tapioca et les pommes de terre. L'amidon est un mélange de deux polymères : l'un linéaire, l'amylose (51) et l'autre ramifié, l'amylopectine (52), présents dans des proportions variables selon leur origine (figure 15).

Hormis son rôle capital d'aliment, l'amidon a toujours été utilisé dans l'élaboration de matériaux en tant que colle, adjuvant papetier, etc. Les détails concernant ce polymère sont donnés dans le chapitre correspondant.

Autres polymères naturels [5] (figure 16)

Quelques autres polysaccharides d'origine végétale trouvent des applications importantes et sont discutés dans un chapitre spécifique. La subérine (53) est un polyester aliphatique-aromatique réticulé produit en petites quantités en tant que barrière de protection, mais elle est

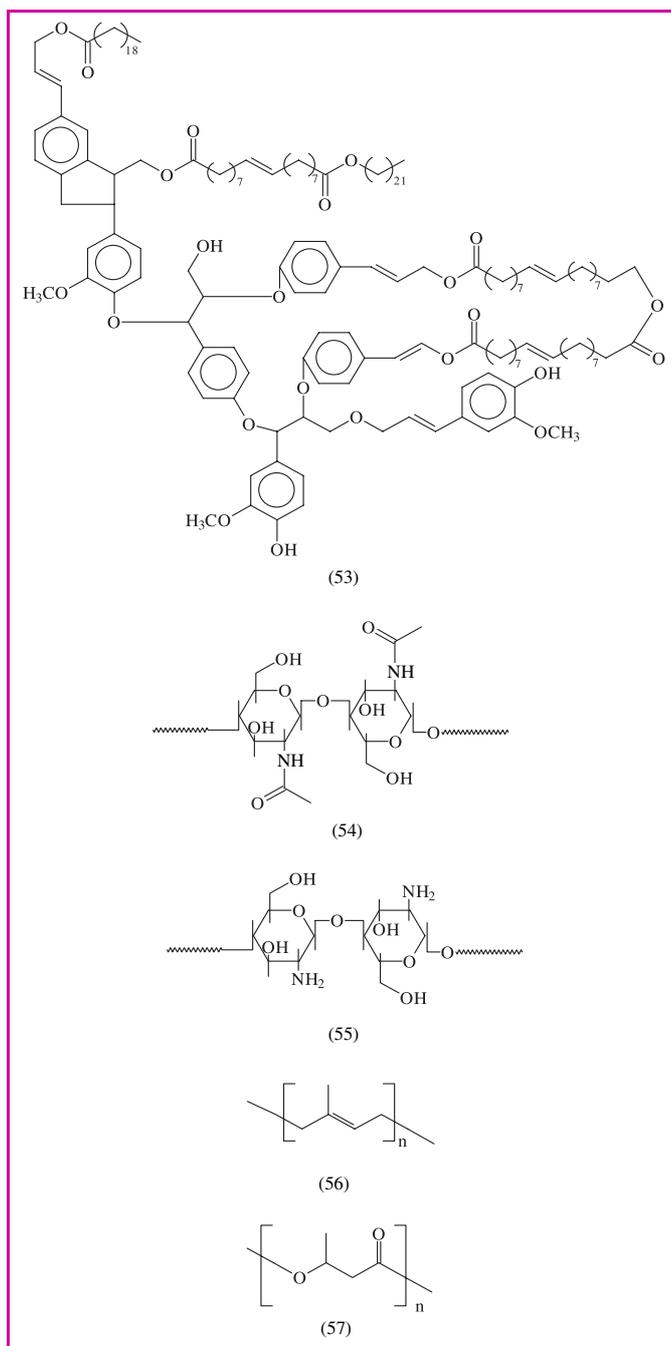


Figure 16 - Autres polymères naturels.

surtout présente dans des proportions très importantes dans le liège. L'exploitation d'oligomères de subérine et du liège lui-même est traitée dans le chapitre consacré aux produits lignocellulosiques.

La chitine (54) est un des rares polysaccharides d'origine animale. Un très grand intérêt est porté actuellement à ce polymère et à son dérivé désacétylé, le chitosane (55). Ces matériaux font l'objet d'un chapitre à part.

Le caoutchouc naturel (polyisoprène (56)) est évidemment l'un des polymères naturels que l'homme exploite depuis des siècles et son importance reste inchangée aujourd'hui. Un chapitre lui est donc consacré.

Finalement, les polyesters comme le polyhydroxybutyrate (57), synthétisés par des bactéries, seront aussi traités dans le chapitre sur les biopolymères.

Autres produits

La biomasse végétale est aussi une source de produits utilisés dans d'autres domaines. Ainsi, des chapitres seront consacrés aux lubrifiants et aux solvants d'une part et aux tensioactifs d'autre part. Finalement, l'éthanol issu de procédés basés sur la fermentation de structures saccharidiques fera l'objet d'une mise au point technique et économique.

Conclusion

Bien que l'aperçu présenté dans cette monographie ne puisse pas être considéré comme exhaustif, un effort a été fait pour essayer de couvrir les aspects les plus saillants de l'étendue des applications qui peuvent être valablement satisfaites en faisant appel à l'énorme variété des ressources renouvelables. Les exemples donnés dans les différents chapitres concernent aussi bien des produits courants, capables de remplacer avantageusement des contreparties basées sur la chimie du pétrole ou du charbon, et d'autres qui se caractérisent par une haute valeur ajoutée et/ou par des propriétés très spécifiques. A cela, il faut ajouter l'intérêt de pouvoir valoriser des déchets agricoles ou forestiers, plutôt que de la matière première noble, déchets qui constituent souvent une nuisance écologique s'ils sont accumulés dans l'environnement.

Références

- [1] Fengel D., Wegener G., *Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, Walter de Gruyter, Berlin, **1984**.
- [2] Guillard D., *Mécanique du matériau bois et composites*, Cepadues-Éditions, Paris, **1987**.
- [3] Wangaard F.F., *Wood: its structure and Properties*, The Pennsylvania State University, Pennsylvania, **1981**.
- [4] Klemm D., Philipp B., Heinze T., Heinze U., Wagenknecht W., *Comprehensive Cellulose Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, vol. 1-2, **1998**.
- [5] Kaplan D.I., *Biopolymers from Renewable resources*, Springer-Verlag, Berlin, **1998**.
- [6] Rowe J.W., *Natural Products of Woody Plants*, Springer-Verlag, Berlin, vol. I-II, **1989**.
- [7] Gandini A., *Comprehensive Polymer Science*, 1st Supplement, S.L. Aggarwal et S. Russo, Pergamon Press, Oxford, vol. 1, **1992**, p. 527.
- [8] Gandini A., Belgacem M.N., *Polymeric Materials Encyclopedia*, J. Salamone, CRC Press Inc., Boca Rota, vol. 11, **1996**, p. 8518.
- [9] Karleskind A., *Manuel des corps gras*, Technique et Documentation Lavoisier, Paris, vol. 1-2, **1992**.
- [10] Gandini A., Belgacem M.N., *Progress Polym. Sci.*, **1997**, 22, p. 1203.
- [11] David S., *Chimie moléculaire et supramoléculaire des sucres, Savoirs actuels*, Série Chimie, Paris, **1995**.
- [12] McGraw G.W., Riels T.G., Steynberg J.P., Hemingway R.W., *Plant Polyphenols*, R.W. Hemingway, P.E. Laks, Plenum Press, New York, **1992**.
- [13] Popa V., Spiridon I., *Hemicelluloses: Structures and Properties, Polysaccharides: Structural diversity and Functional Versatility*, S. Dimitriu, Marcel Dekker, New York, **1998**, p. 297.
- [14] Lin S.Y., Dence C.W., *Methods in Lignin Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, **1992**.
- [15] Galliard T., *Starch: properties and potential*, Wiley, New York, **1987**; Whistler R.L., BeMiller J.P., Paschall E.F., *Starch: Chemistry and Technology*, Academic Press, **1984**.



A. Gandini

Alessandro Gandini et Mohamed Naceur Belgacem sont professeurs à l'Institut National Polytechnique de Grenoble*.



M.N. Belgacem

* Laboratoire de génie des procédés papetiers, École Française de Papeterie et des

Industries Graphiques, BP 65, 38402 Saint Martin d'Hères.
Tél. : 04 76 82 69 00. Fax : 04 76 82 69 33.
E-mails : Alessandro.Gandini@efpg.inpg.fr ;
Naceur.Belgacem@efpg.inpg.fr