

Polymères biosourcés

Principaux enjeux et perspectives

Luc Avérous, Sylvain Caillol et Henri Cramail

- Résumé** Les polymères biosourcés sont des polymères synthétiques partiellement ou totalement obtenus à partir de dérivés issus de la biomasse. Bien que ne représentant qu'environ 1 % de la production totale des matériaux polymères, ils connaissent aujourd'hui un essor indéniable et sont sources d'innovation. Sur le plan industriel, deux grands types de ressources sont à l'origine des polymères biosourcés : les oléagineux et les polysaccharides, en lien avec les productions agricoles correspondantes. Dans une démarche globale qui doit tenir compte du prix de ces nouvelles ressources renouvelables, le caractère biosourcé, certes essentiel, ne suffit pas au développement industriel de ces polymères ; la recherche de performances et de nouvelles fonctionnalités reste un enjeu majeur pour cette classe de polymères. De même, les contraintes législatives seront probablement un des principaux moteurs du développement de ces matériaux d'avenir.
- Mots-clés** **Lignocellulose, huiles végétales, bioraffineries, biopolymères, polymères biosourcés.**
- Abstract** **Bio-based polymers: main issues and perspectives**
Bio-based polymers are synthetic polymers partially or totally obtained from derivatives issued from biomass. While representing only 1% of the global polymer production, they have today a fast growing and are source of innovation. At the industrial scale, two main resources are at the origin of bio-based polymers: oils and fats, and polysaccharides, linked to the corresponding agricultural crops. In a context of real economy and existing markets that must consider the price of these novel bio-based substrates, the bio-based feature, certainly essential, is not sufficient to promote the industrial development of these polymers, and the search for high performances and new functionalities remain a challenging objective for this new polymer family. In addition, the legislative constraints will also play a major role in the development of these polymeric materials.
- Keywords** **Lignocellulose, vegetable oils, bio-refineries, biopolymers, bio-based polymers.**

Les polymères synthétiques occupent une place considérable dans l'industrie chimique avec une production mondiale qui a dépassé les 300 millions de tonnes (Mt) en 2016 et des applications dans tous les secteurs économiques, depuis les films d'emballage jusqu'aux matériaux de pointe pour les sports et loisirs, le bâtiment, l'aérospatial ou le médical. Ainsi, la moitié des molécules produites par l'industrie pétrochimique – au premier rang desquelles on trouve l'éthylène (160 Mt/an) – se retrouve *in fine* intégrée pour l'élaboration de polymères.

La « chimie verte », traduction française du concept de « green chemistry » proposé en 1998 par Anastase et Warner [1], est une réponse aux enjeux de la réduction d'impacts environnementaux de notre société. La chimie du végétal (ressources renouvelables) mobilise actuellement moins de 0,5% des terres arables dans le monde. Cette chimie plus responsable vise notamment à utiliser une source de carbone renouvelable pour réduire la dépendance aux ressources fossiles et, par voie de conséquence, stabiliser les émissions de gaz à effet de serre (notamment le CO₂) en fin de vie. L'utilisation de ressources renouvelables est d'un intérêt majeur pour l'élaboration de polymères biosourcés, que ceux-ci miment les polymères d'origine fossile (e.g. polyéthylène biosourcé) ou possèdent de nouvelles structures chimiques (e.g. poly(acide lactique), PLA).

Quelques rappels sur les notions abordées (biopolymère, biodégradable...) sont donnés dans le *glossaire*.

Glossaire

Biomasse : matière d'origine biologique (élaborée par des organismes vivants), à l'exception des matières de formation géologique ou fossile.

Biopolymère : polymère élaboré par des organismes vivants, extrait de la biomasse (ex. : polysaccharides, protéines, polymères bactériens).

Polymère biodégradable : polymère dont le mécanisme de dégradation principal peut être biotique, par voie enzymatique. Sous l'action de micro-organismes et en présence d'oxygène (aérobie), le composé organique se décompose en dioxyde de carbone, eau et sels minéraux, avec l'apparition d'une nouvelle biomasse ; en l'absence d'oxygène (anaérobie), le composé organique se décompose en dioxyde de carbone, méthane, sels minéraux, avec création d'une nouvelle biomasse.

Polymère biosourcé : polymère synthétique partiellement (généralement > 20 %) ou totalement obtenu à partir de dérivés issus de la biomasse. Le caractère biosourcé d'un polymère peut être notamment déterminé à partir de sa teneur en carbone 14, selon la norme ASTM D6866. Pour les matériaux d'origine totalement fossile, cette teneur est nulle.

Bioplastique : terme de vulgarisation qui désigne une « matière plastique » biosourcée (définition restreinte) et/ou biodégradable (définition plus large).

Bioraffinerie : par analogie avec une raffinerie classique qui fonctionne à partir de ressources fossiles, une bioraffinerie traite des biomasses pour produire suivant le cas de l'énergie des carburants, des matériaux, des produits chimiques et polymères, et/ou de l'alimentation animale et humaine.

À l'heure actuelle, deux biopolymères représentent une part non négligeable de la consommation mondiale de matériaux polymères : le 1,4-cis polyisoprène (caoutchouc naturel, environ 12 Mt/an), précurseur d'élastomères, et la cellulose issue des pâtes de bois (cellulose régénérée, éthers et esters de cellulose, pour un total d'environ 5 Mt/an). Quant aux polymères biosourcés, ces derniers ne représentent qu'environ 1 % de la production globale de matériaux polymères, mais leur production connaît un essor considérable et correspond à la catégorie de polymères dont la dynamique est la plus importante, tant en termes de production que d'innovation (figure 1).

On détermine le taux de carbone renouvelable d'un polymère biosourcé par dosage de l'isotope ^{14}C du carbone (norme ASTM D6866), qui n'est présent que dans les ressources renouvelables car sa durée de demi-vie est négligeable au regard de l'âge des réserves fossiles formées il y a plusieurs millions d'années.

Le développement actuel des polymères biosourcés est d'abord motivé par la recherche de performances et de nouvelles fonctionnalités. En effet, dans une démarche globale qui doit tenir compte du prix de ces nouvelles ressources renouvelables, l'aspect biosourcé, certes essentiel, ne suffit pas au développement industriel de ces nouveaux polymères. Par ailleurs, la réduction d'impacts, en particulier via l'utilisation de monomères et catalyseurs moins toxiques, est un moteur essentiel au développement des ressources renouvelables. En effet, l'accroissement de l'arsenal réglementaire – avec notamment le règlement REACH⁽¹⁾ – vise à réduire l'exposition aux substances dangereuses des salariés de l'industrie et des utilisateurs finaux. Dans le secteur des polymères, la chimie verte peut apporter une réponse à ces enjeux, en proposant notamment des monomères (et catalyseurs) moins dangereux et éventuellement biosourcés. Dans tous les cas, le danger d'une substance ne provient pas de sa composition en carbone renouvelable mais bien de sa structure chimique et le qualificatif « biosourcé » ou « naturel » ne signifie pas *sans danger* ! Des substances identiques apporteront les mêmes propriétés et les mêmes dangers. Le seul avantage – à court terme – est de posséder des outils industriels de transformation et des secteurs applicatifs existants. La réglementation considère cependant toutes les nouvelles molécules – biosourcées ou non – sur un même pied, et les industriels doivent étudier leurs effets sur l'homme et l'environnement avant leur mise sur le marché, ce qui est fort coûteux et limite le développement de nouveaux produits.

Actuellement, le développement des polymères biosourcés se fonde notamment sur la valorisation de deux grands types de ressources au niveau industriel : les oléagineux et les polysaccharides, en lien avec les productions agricoles correspondantes. En effet, de nombreux projets de développement et quelques produits déjà commercialisés concernent la valorisation des huiles végétales et du glycérol pour l'élaboration de précurseurs de polymères tels les polyamides, polyuréthanes, polyesters et polyéthers, avec des acteurs mondiaux comme Arkema, Oleon (Avril), Evonik, Elevance, Hunstman en Europe et Biobased US aux États-Unis. De même, les ressources amylicées et saccharidiques sont en développement industriel pour l'élaboration de polyols, polyesters, solvants... avec des groupes mondiaux comme Roquette, Tereos, Solvay. Les États-Unis ont développé très tôt (avant 2004) une stratégie ciblée avec une vision stratégique du DoE (Department of Energy) pour le développement industriel de douze synthons (« building blocks ») stratégiques pour l'économie américaine (voir figure 2). Quant



Figure 1 - Évolution et prévision de la capacité de production des « bioplastiques » en kilotonnes (2015-2021). Deux classes distinctes : les polymères biosourcés non biodégradables tels que les biopolyéthylène (BioPE), bio-poly(téréphtalate d'éthylène) (BioPET), différents polyamides biosourcés (PA)... (en orange), et les matériaux polymères biodégradables comme ceux à base d'amidon, le poly(acide lactique) (PLA)... (en vert).
Source : European Bioplastics, Nova-Institute, 2016.

au Brésil, il a fait le choix industriel autour de la valorisation de ressources ciblées comme la canne à sucre, avec notamment la production de polyéthylène biosourcé (société Braskem) par polymérisation de l'éthylène issu de la déshydratation de l'éthanol obtenu par fermentation. C'est notamment ce bioéthylène qui est utilisé pour élaborer du bio-poly(téréphtalate d'éthylène) (BioPET). D'autres acteurs s'intéressent à la valorisation d'« extractibles » issus de la biomasse, tels les terpènes ; la société DRT, implantée au cœur de la forêt landaise, est un leader mondial dans ce secteur. Enfin, de nombreux efforts de recherche se consacrent aujourd'hui à la valorisation de la lignine issue de différentes ressources lignocellulosiques abondantes, notamment par déconstruction de celle-ci, pour proposer des synthons aromatiques d'intérêt.

Polymères issus des huiles végétales

La production annuelle mondiale des principales huiles végétales en 2015-2016 a atteint les 180 Mt. Ces huiles sont une source inépuisable de synthons pour la chimie. Elles présentent en effet de nombreux avantages liés à leur disponibilité et leurs structures offrent de nombreuses possibilités de modification chimique permettant la synthèse de monomères de structure et de fonctionnalité variées. Les constituants principaux des huiles végétales sont les triglycérides, produits de l'estérification entre le glycérol et les acides gras. Ces derniers représentent environ 95 % massique des triglycérides. Les acides gras et les esters méthyliques d'acides gras (FAME) sont obtenus respectivement par saponification et estérification avec le méthanol. Les acides gras les plus communs contiennent entre 14 et 20 atomes de carbone et entre zéro et trois doubles liaisons. À titre d'exemple, les huiles de soja et de tournesol contiennent principalement des acides linoléique (C18:2) et oléique (C18:1). La structure chimique et la composition des huiles végétales les plus répandues sont indiquées figure 3.

Deux voies principales sont généralement suivies pour synthétiser des polymères à partir des huiles végétales. La première voie utilisant directement les triglycérides natifs ou modifiés chimiquement – principalement via leurs doubles liaisons – conduit à des matériaux réticulés (réseaux 3D).

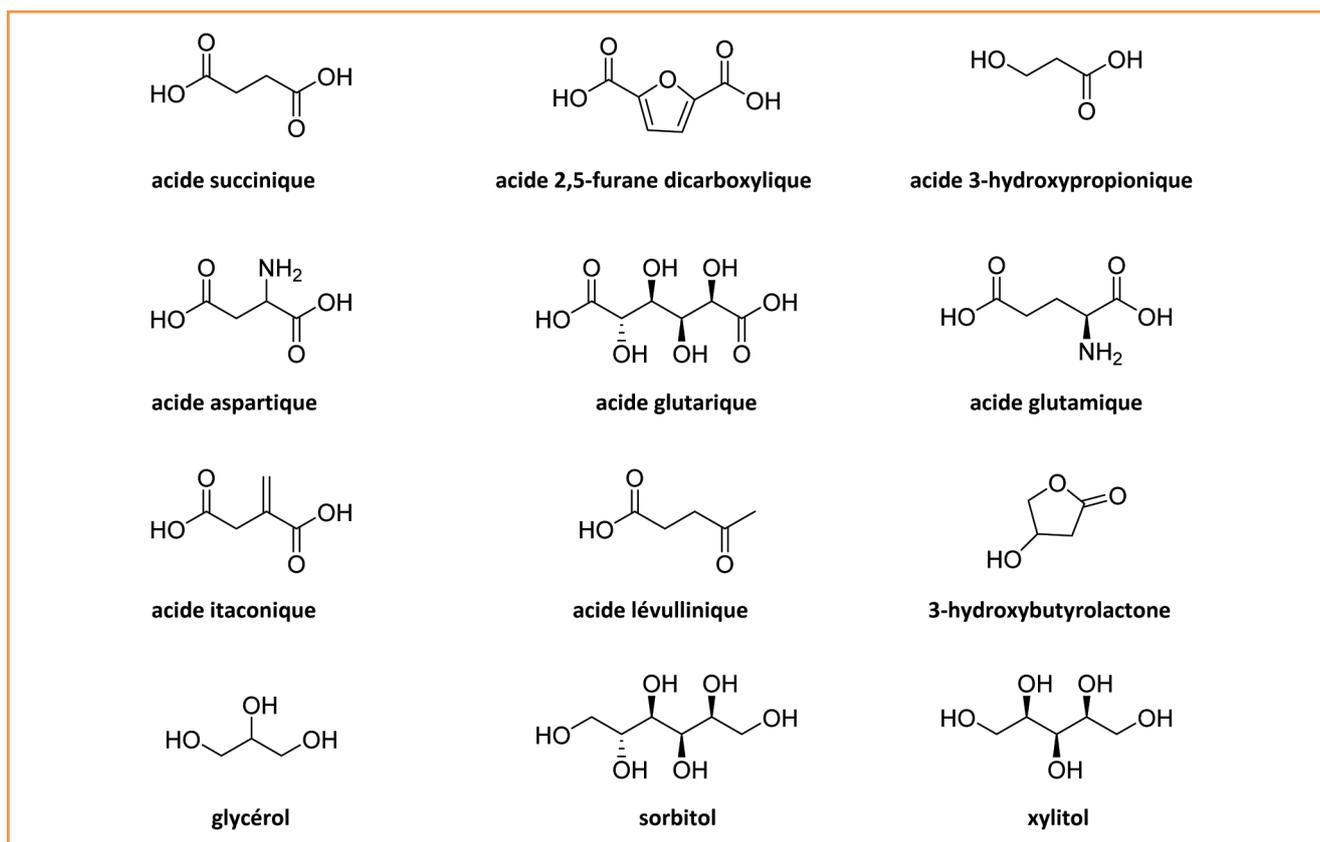


Figure 2 - Les douze « building blocks » stratégiques ciblés par le Département américain de l'Énergie (DoE).

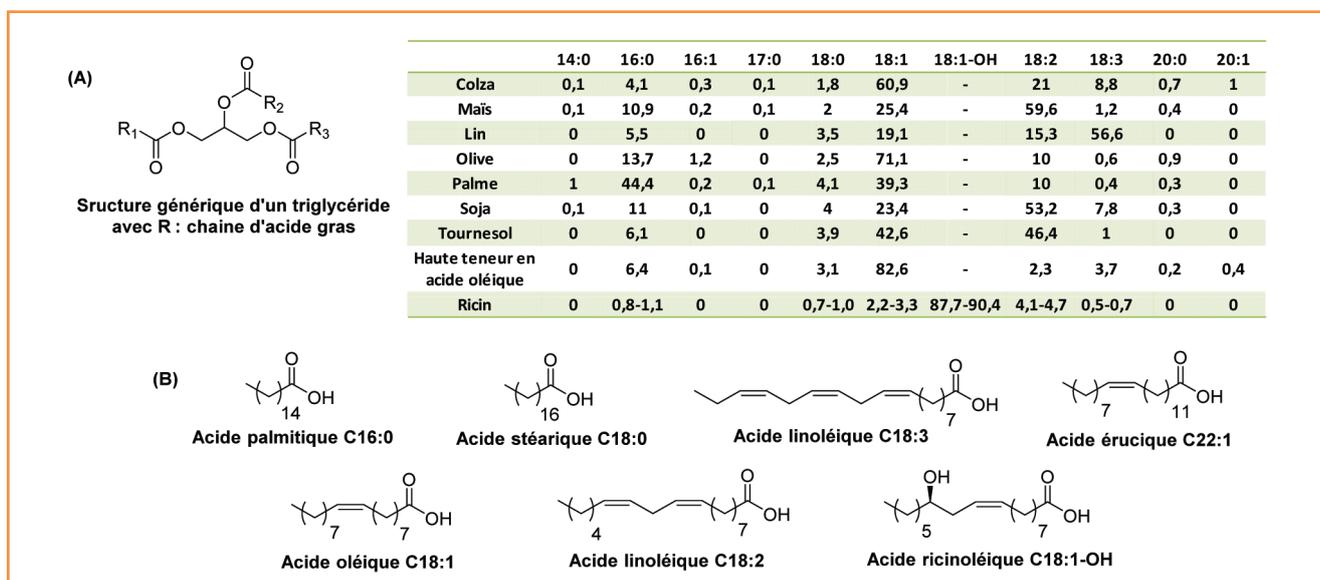


Figure 3 - (A) Structure générale des triglycérides et proportion des différents acides gras par triglycéride. (B) Principaux acides gras rencontrés dans les huiles végétales (Cx:y, avec x le nombre de carbones et y le nombre de doubles liaisons).

La seconde voie part des acides gras ou des esters méthyliques d'acides gras et permet de synthétiser des polymères linéaires thermoplastiques ; elle autorise généralement un meilleur contrôle des relations structure/propriétés des matériaux polymères ainsi formés.

Parmi les huiles végétales, l'huile de ricin (aussi appelée « castor oil ») est assez unique, car d'une part elle n'est pas comestible en raison de la présence de ricine qui est une protéine toxique, et d'autre part elle contient environ 90 % d'acide ricinoléique, acide gras mono-insaturé en C18

et naturellement hydroxylé. Ces caractéristiques, en plus d'une culture peu énergivore en engrais, pesticides et eau, font de cette huile une ressource particulièrement intéressante pour la synthèse d'intermédiaires chimiques et de polymères. Plusieurs molécules plateformes largement utilisées dans l'industrie chimique et donnant notamment accès au polyamide-11 (PA-11) et au PA-6,10 sont obtenues à partir de l'acide ricinoléique comme illustré dans la *figure 4*.

Une autre voie importante de valorisation des acides gras (et également des triglycérides) consiste à les transformer en

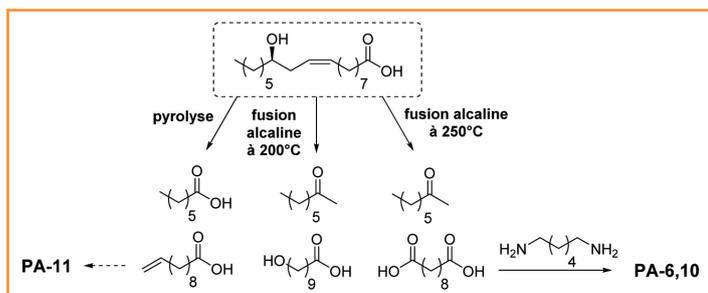


Figure 4 - Transformation de l'acide ricinoléique en synthons (di)acide et hydroxy-acide.

polyols, précurseurs de polyuréthanes (et de polyesters) [2]. À ce titre, le ricinoléate de méthyle est un ester d'acide gras qui peut très facilement se polymériser par autocondensation. Le polyester obtenu – poly(ricinoléate de méthyle), PRIC – est complètement amorphe et possède une température de transition vitreuse très basse, de l'ordre de $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Les PRIC sont en général fonctionnalisés à leurs extrémités par diverses fonctions alcool, acide ou autre, faisant de ces substrats des pré-polymères précurseurs de matériaux thermoplastiques et thermodurs. Une représentation de la structure du poly(ricinoléate de méthyle) et d'homologues α,ω -hydroxytéléchéliques est donnée figure 5. Avec la même philosophie, la réaction de Diels-Alder (suivie d'une étape d'hydrogénation) entre l'acide oléique et l'acide linoléique conduit à toute une gamme de dérivés dimères en C36 (voire trimères en C48), porteurs à chaque extrémité de fonctions terminales alcool, acide et amine, aujourd'hui produits par la société Croda Coatings & Polymers sous le nom commercial Priplast™ (figure 5).

De façon plus générale, ces dernières années ont vu l'apparition de nombreux travaux décrivant différentes voies

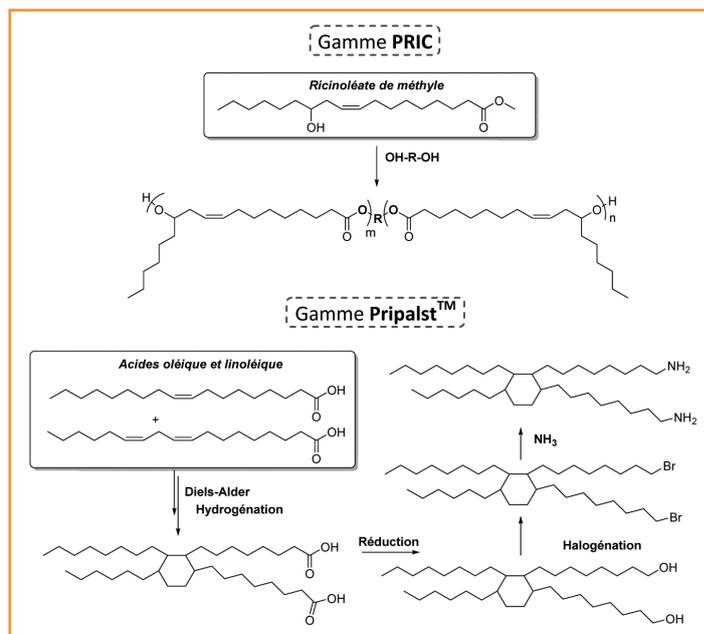


Figure 5 - Structures idéalisées des gammes PRIC et Priplast™.

d'accès à des polyols à partir de substrats oléagineux et plus particulièrement des triglycérides, à savoir : l'époxydation suivie de l'ouverture de l'époxyde, la transestérification et amidation, l'hydroformylation suivie d'une réduction, l'ozonolyse suivie d'une réduction, et l'addition thiol-ène [3] (voir figure 6). Un très grand nombre de ces polyols, porteurs de fonctions alcool de réactivité variable (alcools primaires ou secondaires...), précurseurs de polyuréthanes, sont aujourd'hui produits par des groupes industriels tels Cargill, Dow, BASF, Avril, Mitsui Chemicals...

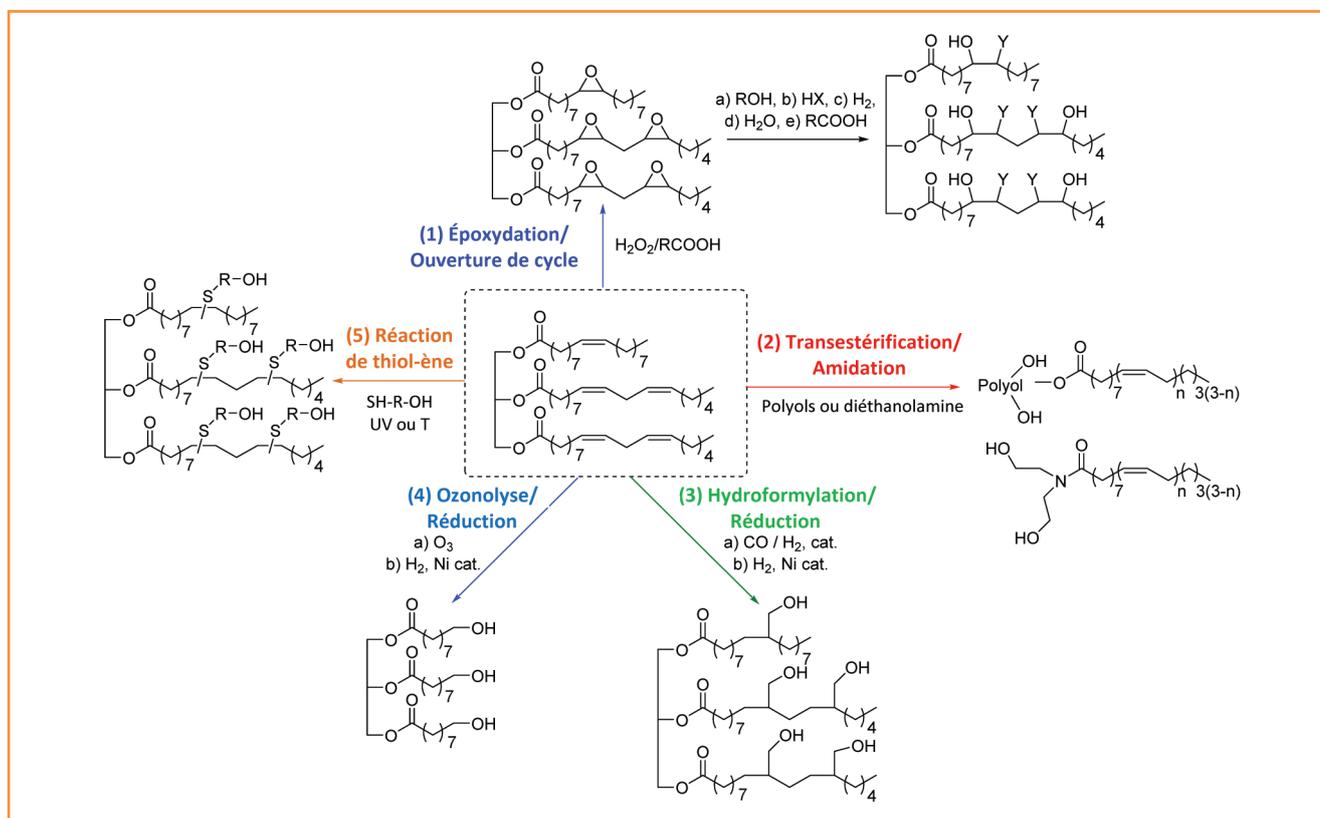


Figure 6 - Principales stratégies pour introduire des fonctions hydroxyle sur les triglycérides (synthèse de polyols).

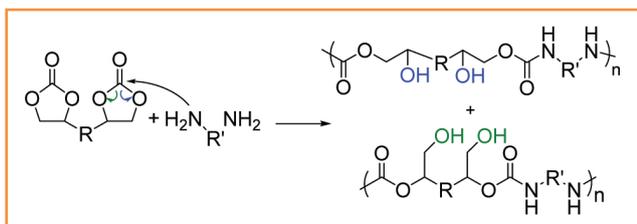


Figure 7 - Poly(hydroxyuréthane)s (PHU) obtenus par réaction de polyaddition entre biscarbonates et diamines.

Avec l'objectif de supprimer à terme l'emploi des isocyanates pour la synthèse des polyuréthanes, de nombreux groupes de recherche ont développé une voie alternative à partir de dérivés polycarbonates et pluri-amines. Ainsi, de nombreux précurseurs (pluri)carbonates issus de dérivés oléagineux sont aujourd'hui décrits pour la synthèse de poly(hydroxyuréthane)s (PHU) biosourcés (voir figure 7) [4].

La production d'esters méthyliques d'acides gras (FAME) – initialement comme source d'énergie (biodiesel) – a généré une quantité importante de glycérol qu'il a fallu valoriser. Pour l'essentiel, le glycérol est une molécule plateforme utilisée pour la production de nombreux intermédiaires chimiques ou monomères (voir figure 8), au premier rang desquels l'épichlorohydrine biosourcée, produite par Solvay.

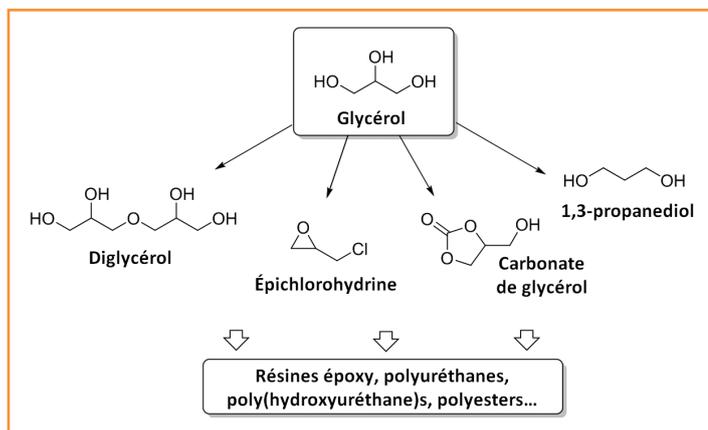


Figure 8 - Principaux synthons élaborés à partir de la plateforme glycérol.

Pour conclure, cette partie montre la très grande richesse qu'offrent les huiles végétales, en termes de sources de synthons et de polymères. Pour autant, la nécessité de conserver cette ressource pour une finalité essentiellement alimentaire conduit les chercheurs à explorer d'autres sources de triglycérides. En ce sens, la production de triglycérides par des procédés biotechnologiques – voie algale notamment – semble prometteuse.

Polymères issus de ressources polysaccharides et lignocellulosiques

Les polysaccharides sont la principale famille de biopolymères. Les principaux polysaccharides sont la cellulose, l'amidon, la chitine, le chitosane et les alginates. À l'exception de la cellulose d'origine bactérienne qui est le plus souvent valorisée dans le domaine biomédical, la cellulose est principalement extraite de ressources lignocellulosiques car notamment associée à des lignines du bois ou de plantes annuelles (paille...). L'amidon est la seconde ressource polysaccharidique notamment valorisée pour des applications alimentaires mais pas seulement. En effet, plus de 40 % de

sa production rentrent en Europe dans des applications non alimentaires [5]. La chitine est aussi un polysaccharide majeur ; c'est par exemple le principal composant de la paroi des cellules des champignons, de la cuticule des insectes et des exosquelettes des crustacés (crabes, crevettes...). Contrairement à l'amidon et à la cellulose qui ne portent que des groupements hydroxyle (primaires et secondaires), la chitine porte un groupement amide (-NH-CO-CH₃) par motif sucre. Par une dé-acétylation contrôlée de ce dernier, on obtient le chitosane (groupement -NH₂) qui trouve des applications notamment en tant que composé bactéricide et fongicide. Les alginates sont des polysaccharides qui peuvent être produits par voie bactérienne, mais dans leur très grande majorité, ils sont extraits d'algues. Ils sont notamment utilisés dans le domaine alimentaire et en cosmétique.

Bien qu'étudiée depuis fort longtemps, la modification chimique des polysaccharides – notamment les esters ou éthers de cellulose – est un thème de recherche qui retrouve aujourd'hui l'intérêt de nombreux acteurs académiques et industriels. Pour autant, cette classe de polymères artificiels qui présente un poids économique non négligeable ne sera pas traitée dans la suite de cet article.

En effet, un des grands enjeux actuels de la valorisation de la biomasse lignocellulosique réside dans le traitement biochimique (bioraffinerie) des polysaccharides qui passe, entre autres, par le développement des biotechnologies blanches. Ainsi, la bioraffinerie de l'amidon (première génération, 1G) ou, très prochainement de la cellulose (seconde génération, 2G) – afin d'éviter une compétition avec les applications alimentaires – permet d'accéder à des synthons de différentes structures à l'origine de nombreux polymères biosourcés [6].

Parmi les principaux synthons largement disponibles, on trouve notamment diverses molécules portant des fonctions hydroxyle et/ou carboxyle tel l'acide lactique, lequel conduit au poly(acide lactique) (PLA) (figure 9). À l'échelle industrielle, l'hydrolyse enzymatique de l'amidon produit du glucose, à partir duquel on obtient de l'acide lactique par fermentation. En contrôlant les souches bactériennes, notamment par manipulation génétique, il est possible de produire du L- ou du D-acide lactique. La dimérisation de l'acide lactique en lactide conduit à la formation de stéréoisomères L et D, que l'on peut séparer par distillation afin de contrôler les teneurs en unités L et D du PLA final. En effet, par (co)polymérisation par ouverture de cycle des lactides, on obtient du PLA avec des teneurs en unités L et D contrôlées. Les microstructures des différents PLA obtenus permettent de contrôler les propriétés d'usage de ces (co)polymères [7]. L'élaboration du PLA est un cas d'école qui montre les complémentarités entre chimie

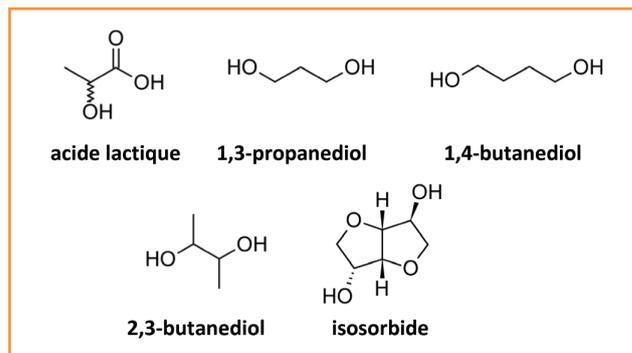


Figure 9 - Exemples de synthons (cyclo)aliphatiques (polyols et diacides carboxyliques) précurseurs de polymères biosourcés.

et biochimie. C'est cette complémentarité qui doit se développer dans l'avenir pour proposer des procédés synergiques de moindre impact environnemental et déplacer des compromis structures/propriétés. Le PLA est le principal polyester biodégradable biosourcé produit actuellement (280 kt/an) par différents acteurs mondiaux – le principal étant NatureWorks (États-Unis) –, pour des applications dans les secteurs très différents de l'emballage, l'électronique, l'automobile, le bâtiment jusqu'au biomédical, et de plus en plus pour des applications à long terme où la biodégradabilité n'est pas souhaitée (automobile, bâtiment). Pour autant, son développement ne connaît pas l'essor que l'on pouvait imaginer il y a quelques années car le PLA souffre de propriétés mécaniques limitées, notamment au choc à température ambiante, et d'une perte importante de ses propriétés mécaniques au voisinage de sa température de transition vitreuse (~ 60 °C).

L'**acide succinique** (voir figure 2) est un synthon diacide majeur obtenu par bioconversion de la biomasse. Produit industriellement (Roquette-DSM, BioAmber...) selon un procédé plus économiquement efficient que celui issu de la pétrochimie, il est aussi une molécule plateforme pour la synthèse d'autres molécules essentielles telles que l'acide fumarique ou maléique, le tétrahydrofurane (THF) et le butane-1,4 diol [6]. À partir d'acide succinique, on peut obtenir différents polyesters produits industriellement tels que le poly(succinate de butylène) (PBS) ou le poly(succinate-co-adipate de butylène) (PBSA) qui trouvent de multiples applications dans les secteurs de l'automobile ou de l'emballage.

De très nombreux **diols** (et polyols) sont depuis toujours utilisés dans l'industrie des polymères, notamment comme précurseurs de polyesters et de polyuréthanes. Citons le cas de diols courts du type **propylène-diol (1,3-PDO)** ou **butane-diol (BDO)** avec le 1,4-BDO et le 2,3-BDO (figure 9), lesquels portent respectivement des fonctions hydroxyle primaires ou secondaires de réactivités très différentes [8]. Même si Genomatica (États-Unis) a modifié génétiquement *E. coli* pour que cette souche métabolise des sucres en 1,4-BDO, ce dernier n'est pas encore produit massivement par biotechnologie directe mais il est principalement obtenu par hydrogénation de l'acide succinique. Ainsi, le 1,4-BDO est une molécule stratégique produite par différentes sociétés (Novamont, BioAmber, Genomatica-BASF...). Quant au 1,3-PDO, il est produit à une échelle pilote par Metabolix-Explorer (France). Ces diols courts rentrent dans la synthèse de différents polyesters tels les PBS, PBSA, ou encore le poly(adipate-co-téréphtalate de butylène) (PBAT). Le 1,4-BDO est notamment utilisé comme diol court dans la synthèse de polyuréthanes thermoplastiques (TPU).

Récemment, le marché a vu l'émergence de diols courts et très rigides issus de la famille des hexides, le plus connu étant l'**isosorbide** (figure 9). Ce dernier est un dianhydrohexitol chiral énantiomériquement pur, obtenu par double déshydratation du sorbitol, lequel est un produit de l'hydrogénation du glucose, lui-même issu de l'amidon. L'intérêt croissant pour l'isosorbide s'explique notamment par sa production industrielle récente (e.g. Roquette-France avec 20 000 t/an); cette disponibilité a permis sa valorisation dans divers domaines tels que celui de l'élaboration de nouvelles structures polymères du type poly(téréphtalate d'éthylène et d'isosorbide) (PEIT), de polyuréthanes (PU), ou encore comme plastifiant biosourcé du PVC [9].

Il est à noter que différents polyols aliphatiques tel le sorbitol lui-même (producteurs : Cargill (États-Unis), Roquette, Téréos (France)) peuvent aussi être valorisés dans des applications polymères, par exemple pour la synthèse de PU,

au même titre que d'autres polyols comme le glycérol (voir chapitre précédent).

Il existe actuellement une forte attente et une forte demande dans le domaine des synthons aromatiques biosourcés, non seulement en raison de leurs propriétés mais également parce que les fractions aromatiques issues du pétrole du type benzène/toluène/xylène (BTX) pourraient présenter des problèmes de disponibilité, en particulier avec le développement du gaz de schiste qui produit à bas coût de nombreuses molécules légères, principalement à base de un à trois atomes de carbone. Ceci entraîne la nécessité de développer des polyols aromatiques biosourcés, notamment obtenus à partir de ressources forestières ou de plantes annuelles. C'est le cas de la valorisation directe de **polyphénols dérivés de lignine ou tanin** (voir figure 10). Au-delà de la variabilité de ces ressources botaniques qui peut poser problème, ces polyols portent des fonctions hydroxyle encombrées et assez peu réactives. Aussi, il est souvent nécessaire de modifier ces dernières pour les rendre plus réactives, par exemple par oxy-alkylation qui a aussi pour effet d'abaisser la contrainte liée à la variabilité de la ressource par effet de dilution. Ces composés peuvent rentrer dans des structures macromoléculaires de types polyesters aromatiques, polyamides, PU ou polyisocyanurates. Cependant, jusqu'à maintenant et contrairement à de nombreuses idées reçues, les ressources aromatiques du type lignine ou tanin présentent des problèmes d'approvisionnement pour accompagner un développement industriel pérenne et majeur dans le secteur des polymères (semi)aromatiques.

La **lignine** (figure 10), extraite par exemple en grande quantité dans le procédé papetier, est aujourd'hui brûlée afin d'abaisser la lourde facture énergétique de ces unités de bioraffinerie. Les lignines plus techniques non soufrées et de structures plus ou moins contrôlées, obtenues par des procédés basiques ou « organosolv » (par exemple à partir de paille) présentent des coûts très élevés qui rendent leur valorisation difficile pour le moment [10-12]. Cependant, et concernant la lignine principalement, les investissements R & D au niveau mondial sont colossaux (estimation globale : un milliard d'euros), tant sur le fractionnement contrôlé que

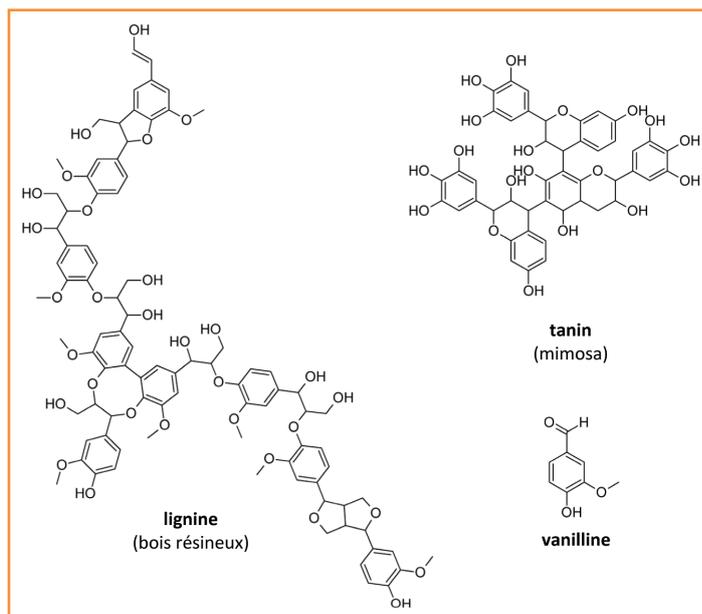


Figure 10 - Exemples de synthons aromatiques présentant un fort potentiel pour l'élaboration de polymères biosourcés (semi)aromatiques.

sur la valorisation de ces fractions qui présente un enjeu capital. Aussi, quelques voies pérennes pourraient s'ouvrir dans un avenir à moyen terme afin de faire de la lignine (ou de ses fractions) un synthon aromatique performant.

Actuellement, le seul composé industriellement produit à partir de lignine est la **vanilline** (par la société norvégienne Borregaard), utilisée uniquement jusqu'à présent pour des applications d'arômes alimentaires. Le syringaldéhyde, dérivé de la vanilline, est un synthon très intéressant en chimie des polymères biosourcés car il est aromatique, non toxique et difonctionnel, ce qui peut le destiner à de nombreuses synthèses de polymères aromatiques biosourcés pour des applications variées. Ainsi, plusieurs équipes académiques mais aussi des industriels de la chimie (Solvay) étudient des voies de valorisation de la vanilline [13].

Enfin, parmi les synthons aromatiques biosourcés qui font l'objet de développements importants ces dernières années, on trouve plus particulièrement l'**acide 2-5 furane dicarboxylique** (FDCA) (voir *figure 2*) produit à partir de différentes biomasses en combinant chimie et biotechnologie. Le FDCA permet notamment d'élaborer un substitut du PET totalement biosourcé : le PEF. Ce dernier est obtenu à partir d'un diol biosourcé et du FDCA (en remplacement de l'acide téréphtalique). Le PEF présente notamment des propriétés barrière améliorées par rapport au PET, ce qui assurerait une plus longue conservation des produits et permettrait de réduire l'épaisseur des emballages. À noter que l'acide téréphtalique peut être aussi produit à partir de biomasse par biotechnologie.

Conclusion et perspectives

Actuellement, le développement de synthons (« building blocks ») issus de la biomasse est en plein essor, tant dans la communauté académique qu'industrielle. La production de polymères biosourcés est un réel enjeu pour les années à venir afin de répondre au contexte de réduction des impacts environnementaux. Si de nombreuses voies sont à l'étude, certains produits sont déjà commercialisés : à partir d'huiles végétales, comme le PA-11 produit par Arkema ou des intermédiaires fonctionnels chez Elevance, et à partir de dérivés de sucres, comme l'isosorbide produit par Roquette.

Cependant, au-delà des questions scientifiques liées au traitement de la biomasse, quelques enjeux demeurent s'agissant du développement des ressources renouvelables pour une chimie durable [14].

Tout d'abord, il devient désormais évident que la voie mimétique (molécules équivalentes à celles issues de la pétrochimie) n'est pas obligatoirement la plus intéressante. En effet, la plupart des industriels font le choix de polymères biosourcés originaux avec pour cible de nouvelles propriétés ou fonctionnalités. L'unique présence de carbone renouvelable n'est valorisable que pour des applications très spécifiques et ne justifie pas systématiquement le passage au biosourcé. D'autant que la voie mimétique conduit à des intermédiaires qui possèdent exactement les mêmes problématiques que leurs homologues fossiles, sans résoudre les questions de réduction des niveaux d'exposition aux composés dangereux par exemple. Par contre, la richesse des structures et des fonctions issues de ressources renouvelables permet de dépasser certains compromis de propriétés, ce qui est très recherché par une industrie innovante.

Un autre enjeu majeur consiste à justifier la réduction d'impact réalisée par l'utilisation de ressources renouvelables. L'analyse de cycle de vie (ACV) prend ici tout son sens,

en particulier au regard de l'empreinte « eau » nouvellement intégrée (ISO 14046). L'ACV permet d'intégrer, très en amont, les impacts liés à la production et à la collecte des ressources renouvelables (intrants, transferts aux champs, etc.). Il ressort de ces ACV que l'utilisation de ressources renouvelables n'est pas systématiquement synonyme de réduction d'impact. En effet, les polymères fossiles bénéficient de procédés de polymérisation optimisés depuis plus de soixante ans et présentent les impacts les plus réduits possible. De fait, la synthèse d'un kilogramme de polypropylène présente actuellement moins d'impact que celle d'un kilogramme de PLA [15]. Il existe donc de très larges marges d'évolution pour l'amélioration des procédés de production des polymères biosourcés. C'est pourquoi l'utilisation de ressources renouvelables doit notamment procéder de choix attentifs concernant le niveau d'intensivité des cultures, le choix et les volumes de biomasse qui peuvent engendrer des différences d'impacts environnementaux importantes.

Ainsi, l'intérêt des bioraffineries prend dès lors tout son sens pour valoriser au maximum une ressource donnée en intégrant notamment la notion de valorisation des coproduits, et ainsi réduire les impacts et les coûts. Certaines entreprises initialement créées au cœur de filières agroalimentaires, comme les amidonniers, certaines papeteries ou des distilleries, sont déjà organisées en bioraffineries et valorisent au maximum leurs matières premières et les coproduits créés. Le déploiement de bioraffineries intégrées sur le territoire, le choix judicieux de leurs emplacements dans des bassins agricoles et l'optimisation de leurs procédés – en suivant le modèle des raffineries – sera le gage de la réussite du déploiement de la valorisation des ressources renouvelables. Cette organisation permettra de mutualiser les coûts, de rendre compétitifs les intermédiaires proposés et de se positionner au regard d'hypothétiques conflits d'utilisation avec l'usage alimentaire.

De même, le développement de la valorisation des ressources renouvelables – riches en atomes d'oxygène au regard des ressources fossiles – engendre un changement de paradigme en positionnant les procédés de réduction au cœur du dispositif de traitement, qui repose essentiellement sur l'oxydation catalytique dans le cas des ressources fossiles.

Enfin, le choix des ressources et des polymères biosourcés doit être également dicté par les variations d'accès aux ressources pétrolières. Actuellement, l'essor du gaz de schiste aux États-Unis réduit l'intérêt de l'éthylène biosourcé, mais renforce les besoins de nouvelles bioressources qui peuvent apporter des intermédiaires avec plus de quatre atomes de carbone, des molécules aromatiques, voire des dérivés possédant de longues chaînes grasses. De plus, l'utilisation de ressources renouvelables – globalement assez disponibles – permet de s'affranchir du commerce avec des pays producteurs de pétrole qui exercent une cartellisation de leur production, et dès lors de stabiliser des approvisionnements stratégiques tout en favorisant une agriculture pérenne et durable, en limitant aussi l'exode rural et en se réappropriant les sols.

Ainsi, le développement des polymères à partir de ressources renouvelables est inéluctable et augure un potentiel colossal tant pour la recherche académique que pour l'industrie chimique dans les années à venir. D'ailleurs, tous les grands groupes mondiaux se sont déjà lancés dans cette compétition en intégrant chimie et biotechnologies. Cette nouvelle thématique est présente désormais dans la plupart des laboratoires et conférences, justifiée par la chimie verte

