

Les synthons biosourcés porteurs d'innovations dans le domaine des polymères

Par définition, les polymères biosourcés sont des polymères partiellement ou totalement obtenus à partir de dérivés issus de la biomasse. Le secteur connaît actuellement un fort développement avec des croissances s'écrivant à deux chiffres et une production mondiale estimée à deux millions de tonnes par an. C'est un domaine dans lequel recherche et développement se rejoignent pour un futur plus respectueux de l'environnement, dans une approche de développement durable et de chimie verte. Les notions de base, structures chimiques, avantages et applications de ces polymères dits « verts » ou « renouvelables » ont été en partie décrits précédemment dans *L'Actualité Chimique* [1-2].

Comme pour les polymères d'origine fossile, la notion de synthon (brique moléculaire de base, « building block » en anglais) est fondamentale dans les schémas d'élaboration des polymères biosourcés. Il est cependant à noter que dans le biosourcé, il existe une multitude de ressources différentes, qui se cachent sous le terme générique de biomasse, issues des différents types de végétaux, animaux, champignons...

À l'analogie des raffineries conventionnelles qui traitent de ressources fossiles (pétrole, gaz...) et produisent des synthons ou molécules de base, comme des briques de Lego®, tels que les BTX (benzène, toluène, xylène), il existe des bioraffineries où l'on retrouve en entrée diverses biomasses qui sont transformées par voies physiques, chimiques et/ou biochimiques. Ces biomasses sont souvent spécifiques et issues, par exemple, de la culture de plantes annuelles (blé, maïs, colza...) ou de l'exploitation du bois, associée ou non à des unités de papeterie. Afin d'avoir des entités industrielles économiquement équilibrées, l'ensemble des coproduits récupérés est valorisé vers des secteurs tels que l'énergie, la chimie, les matériaux et l'alimentation humaine et animale. On produit donc à la fois des composés en larges volumes, souvent à faible valeur ajoutée, et d'autres plus rares à plus haute valeur ajoutée.

Les synthons porteurs d'enjeux stratégiques

Au niveau des États, le développement de la production de synthons biosourcés s'inscrit dans une approche stratégique et économique en relation avec les agricultures et les agro-industries nationales. Ceci explique, par exemple, que le département de l'énergie des États-Unis (DoE) a sélectionné dès 2004 une douzaine de synthons biosourcés stratégiques et plateformes pour l'économie du pays (*figure 1*) [3]. Ces molécules portent pour la plupart des groupements réactifs tels qu'une double liaison, des fonctions hydroxyle ou acide carboxylique, ce qui va permettre, par transformation chimique ou biochimique (biotechnologie blanche), d'ouvrir de grands domaines applicatifs vers les solvants, les additifs, les matériaux... L'idée de ce rapport était de stimuler la production de ces molécules biosourcées sur le sol américain, dans des bioraffineries locales, pour fournir l'industrie en substitution ou complément aux molécules issues de ressources fossiles. Certains auteurs de ce rapport ont plus récemment fait évoluer la liste en la complétant et en intégrant d'autres molécules stratégiques telles que l'éthanol [4]. Comme le montre l'exemple brésilien, cette molécule relativement commune est hautement stratégique pour la chimie. En effet, on peut par exemple, par déshydratation de l'éthanol, obtenir de l'éthylène, qui permet ensuite de produire communément du polyéthylène biosourcé dans des unités de production conventionnelles, à l'exemple du procédé développé par Braskem. Au-delà de leur utilisation en tant que monomères, les synthons sont aussi souvent des molécules plateformes,

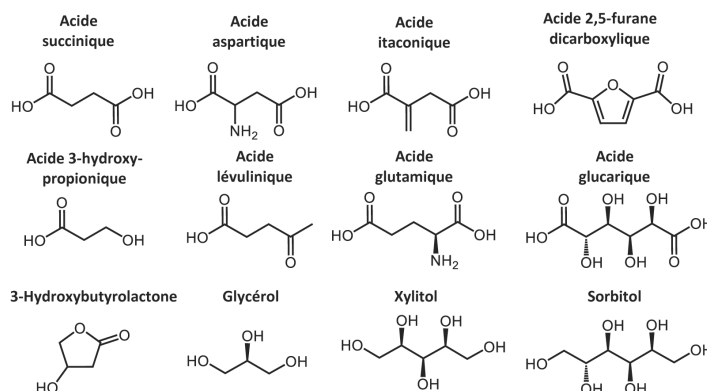
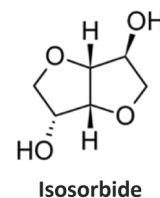


Figure 1 - Structures chimiques des principaux synthons biosourcés (top 12) sélectionnés par le DoE américain en 2004.

à partir desquelles on va pouvoir synthétiser d'autres nouvelles molécules par voie chimique ou biochimique [4].

On a ainsi vu assez récemment apparaître sur le marché de « nouveaux » synthons largement disponibles tels que l'isosorbide, produit industriellement par Roquette Frères (France) à partir de sorbitol, lui-même obtenu industriellement à partir d'amidon, ou des dérivés furaniques qui permettent d'envisager la production d'un substitut au PET totalement biosourcé, avec la production de poly(éthylène uranoate) (PEF) à partir d'acide 2,5-furane dicarboxylique obtenu à partir de cellulose ou d'hémicellulose. Ces nouveaux synthons biosourcés permettent notamment de synthétiser de nouvelles architectures macromoléculaires et d'offrir, comme le montre le cas du PEF, de nouveaux polymères avec des propriétés spécifiques, en ouvrant de nouveaux marchés.



Association Biotech-Chem

Au-delà des demandes du marché et des attentes sociétales en faveur de l'environnement, le développement et l'innovation dans le domaine des synthons et des polymères biosourcés est catalysé par l'association entre les domaines de la chimie (Chem) et des biotechnologies (Biotech). En contraste, et pour faire simple, la synthèse de polymères fossiles est grandement figée sur une base de chimie organique, même si celle-ci s'ouvre de plus en plus aux principes d'une chimie verte et à de nouvelles catalyses. Dans le cas des polymères biosourcés, l'association naturelle et initiale entre chimie et biotechnologie ouvre de très larges horizons. Cette association est actuellement favorisée par la forte croissance et le développement des biotechs, avec également l'essor de disciplines connexes relativement jeunes telles que la biologie synthétique qui permet, par exemple, de modifier des microorganismes afin de leur faire produire des molécules « à façon » en fonction de la source de carbone [5].

Les enzymes sont impliquées dans de nombreuses voies et aspects de synthèse. Par exemple, dans le cas de la polymérisation par voie enzymatique, des enzymes telles que des lipases sont utilisées en remplacement de catalyseurs conventionnels [5]. Au-delà de la catalyse, les microorganismes (bactéries, champignons...) ou les enzymes seules sont impliqués soit directement dans la bioproduction de polymères tels que les polymères bactériens (ex. : les polyhydroxycanoates),

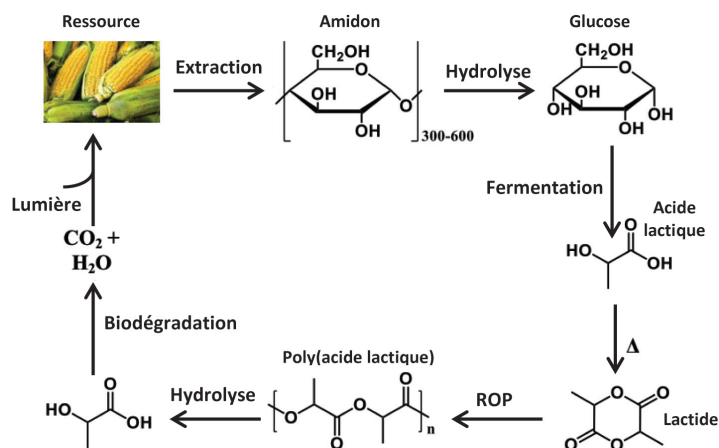


Figure 2 - Schéma du cycle de vie et de la synthèse du PLA [6].

soit dans la biosynthèse de synthons (ex. : fermentation lactique de sucres pour la production d'acide lactique). Le cas de la synthèse de l'acide polylactique (PLA), un polyester produit industriellement à des dizaines de milliers de tonnes par an, est un bel exemple d'association Biotech-Chem. En effet, comme on l'a vu, la synthèse d'acide lactique est réalisée par fermentation, généralement en plusieurs étapes en partant, par exemple, d'amidon (figure 2). Les étapes suivantes de synthèse relèvent d'une chimie relativement conventionnelle. Industriellement, à partir de l'acide lactique biosynthétisé, on passe au lactide qui est ensuite polymérisé chimiquement par ouverture du cycle (ROP), ce qui permet d'obtenir des PLA de structures relativement contrôlées et aux masses molaires importantes (figure 2). Le PLA peut ensuite s'hydrolyser, par exemple dans un compost, pour être biodégradé par des microorganismes. Cet ensemble s'inscrit dans un cycle de développement durable avec une « réincarnation » du carbone. On parle aussi d'une approche allant « du berceau au berceau » (« cradle to cradle »).

De manière globale, à partir des différents synthons produits par fermentation, on peut actuellement développer de très nombreux polymères avec de nouvelles architectures. Les principaux synthons largement disponibles sont des diols (ex. éthanediol, propanediol, butanediol, isosorbide), des acides dicarboxyliques (ex. acides oxalique, malonique, succinique, glutarique, fumarique, itaconique, adipique, furane-dicarboxylique ou sébacique), des hydroxyacides (ex. acide lactique, hydroxypropionique ou malique) et des diamines (ex. éthylènediamine, putrescine ou cadavérine) [5]. Les polymères biosourcés correspondants (polyesters, polyamides, polyéthers, polycarbonates, polyuréthanes...) sont synthétisés principalement par polycondensation, ROP ou polyaddition en utilisant les groupes réactifs portés par ces briques élémentaires. Dans une approche encore plus orientée vers la chimie verte, on peut aussi combiner polymérisation par catalyse enzymatique et utilisation de ces synthons produits par Biotech [6].

Les synthons biosourcés porteurs d'innovations

Comme le montre l'exemple récent de l'isosorbide, les synthons biosourcés sont sources de nombreuses innovations. En effet, à partir d'isosorbide et hors du domaine de la synthèse de polymères, on peut aussi synthétiser de « nouveaux » solvants verts et des additifs, par exemple pour la plastification du PVC, en remplacement des traditionnels et décriés phtalates.

Récemment, une étude réalisée entre l'Université de Strasbourg (ICPEES, UMR CNRS 7515), Soprema et Tereos (deux groupes internationaux) a permis l'élaboration d'une nouvelle molécule plateforme

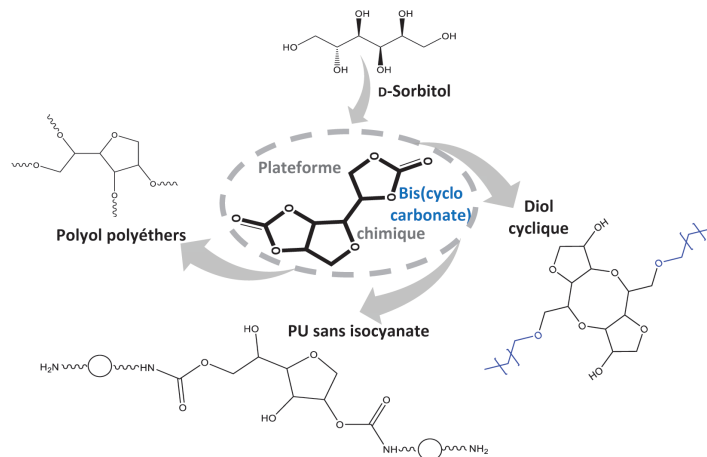


Figure 3 - Caractère plateforme et polyvalent du bis(cyclocarbonate) synthétisé à partir de sorbitol.

biosourcée : un bis(cyclocarbonate) (figure 3) [7]. Celui-ci a été synthétisé avec succès à partir de D-sorbitol dans un procédé respectueux de l'environnement, utilisant comme réactif le carbonate de diméthyle, et ceci sans catalyseur, sans solvant et à température modérée (150 °C), en accord avec les principes de la chimie verte [7]. Cette remarquable molécule pourrait concurrencer d'autres molécules plateforme polycycliques, comme l'isosorbide. Le caractère polyvalent de ce synthon a été largement démontré (figure 3) en synthétisant différents composés chimiques tels que des polyols courts et longs, ou de nouveaux polyuréthanes (PU) sans utilisation d'isocyanate, un composé toxique classé comme carcinogène [7]. Ces polyuréthanes, ou plus exactement ces polyhydroxyuréthanes (PHU), ont été synthétisés par réaction du bis(cyclocarbonate) avec des polyamines obtenues par modification chimique de dimères d'acide gras (dimérisation réalisée par une réaction du type Diels-Alder entre deux acides gras insaturés obtenus par hydrolyse de triglycérides). Par ailleurs, deux bis(cyclocarbonate)s ont été couplés pour obtenir de nouveaux diols cycliques à chaînes latérales pendantes. Des polyéther-polyols ont également été obtenus par ROP (figure 3). Ces différentes modifications et synthèses mettent en évidence la polyvalence de ce synthon et ont démontré son fort potentiel. Ce synthon biosourcé peut être considéré comme une molécule plateforme innovante et ouvre la voie à différentes architectures chimiques originales et biosourcées.

Cet exemple récent illustre parfaitement le caractère porteur d'innovation de ces « nouvelles » molécules issues de la biomasse.

[1] Avérous L., *Polymères biodégradables et biosourcés : des matériaux pour un futur durable*, *L'Act. Chim.*, **2013**, 375-376, p. 83.

[2] Avérous L., Caillol S., Cramail H., *Polymères biosourcés : principaux enjeux et perspectives*, *L'Act. Chim.*, **2017**, 422-423, p. 68.

[3] Werpy T.A., White J.F., *Top value added chemicals from biomass: I. Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas*, Pacific Northwest National Laboratory (PNNL), Richland, WA (E.-U.), **2004**.

[4] Bozell J.J., Petersen G.R., *Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates: the US Department of Energy's "Top 10" revisited*, *Green Chem.*, **2010**, 12, p. 539.

[5] Wiercx N. *et al.*, *Plastic waste as a novel substrate for industrial biotechnology*, *Microb. Biotechnol.*, **2015**, 8, p. 900.

[6] Debuissy T., Pollet E., Avérous L., *Biotic and abiotic synthesis of renewable aliphatic polyesters from short building blocks obtained from biotechnology*, *ChemSusChem*, **2018**, 11, p. 3836.

[7] Furtwengler P., Avérous L., *From D-sorbitol to five-membered bis(cyclo-carbonate) as a platform molecule for the synthesis of different original biobased chemicals and polymers*, *Sci. Rep.*, **2018**, 8, ID N°9134.

Cette fiche a été réalisée par **Luc AVÉROUS**, professeur à l'ECPM - Université de Strasbourg, BioTeam/ICPEES (UMR CNRS 7515) (luc.averous@unistra.fr).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon (jpfoulon@wanadoo.fr). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11.