

Note sur les nouveaux usages de certains constituants du bois

Synthèse de la séance publique du 15 Mars 2017

La séance avait pour but de présenter les nouvelles utilisations , non pas du bois sous une forme massive, ou sous forme de combustible, mais de ses constituants élémentaires que sont principalement la cellulose, les hemicelluloses , la lignine , ainsi que d'autres constituants extractibles tels que les tanins, les résines, etc.. présents en beaucoup plus faibles quantités.

1 - Quelques rappels :

Les matériaux lignocellulosiques sont principalement composés de 45 à 50% de cellulose, de 20 à 25% d'hémicelluloses, et de 20 à 25% de lignines. Des matières extractibles sont également présentes en quantité nettement plus faibles (1 à 5% selon les espèces de bois) pour leur protection.

Dans sa globalité, le bois sec est composé d'environ 50% de carbone, 44% d'oxygène et 6% d'hydrogène, avec moins de 1% d'azote et des traces d'éléments minéraux.

La cellulose et les hémicelluloses sont des polymères naturels de sucres (glucose, xylose, galactose, mannose, arabinose), alors que les lignines sont des polymères aromatiques tridimensionnels. Les matières extractibles sont des composés de petite taille et de types très variés; elles sont extraites par de l'eau ou des solvants organiques.

La production du papier a été la première utilisation de la cellulose, le développement rapide de l'imprimerie créant d'énormes besoins en papier. Au-delà des techniques traditionnelles chinoises utilisant, le bambou bouilli dans du lait de chaux, ou bien des morceaux de tissu en guise de matière première, René Antoine Ferchault de Réaumur a soumis en 1719 un traité à l'Académie Royale , expliquant qu'on devait pouvoir faire du papier à partir de certains bois, suite à l'observation des guêpes américaines , extrayant des fibres des bois aux alentours , pour bâtir des alvéoles ayant la consistance du papier. Il fallut attendre 1839 , pour qu'Anselme Payen, chimiste français, isole la cellulose en attaquant le bois par l'acide nitrique.

A partir de là, des procédés industriels d'extraction de la cellulose se sont rapidement développés pour produire de la pâte à papier: procédé à la soude de Watt et Burgers en 1853, procédé au sulfite de Tilghman en 1866, et enfin procédé kraft amorcé par Eaton en 1870, mis au point par l'allemand Carl F. Dahl en 1879. Grâce à ce procédé, les fibres obtenues donnaient une meilleure résistance au papier, d'où le nom "kraft" issu de l'allemand, qui signifie "fort". La première usine kraft a démarré en Suède en 1890.

La production massive de fibres de cellulose, et donc de pâte à papier, était dès lors lancée, d'abord pour les papiers d'impression écriture , puis progressivement pour les papiers d'emballage et les papiers ou produits d'hygiène, ainsi que pour des papiers spéciaux.

Utilisant des rondins d'éclaircies , des dosses, des délignures , et autres copeaux et sciures de scieries, la production mondiale annuelle de pâte à papier avoisine aujourd'hui les 180 MT (millions de tonnes) et celle de papier les 400 MT.

Le procédé kraft est le principal procédé d'extraction de la cellulose par voie chimique, loin devant le procédé au sulfite et les procédés mécaniques ou thermomécaniques .

Dans le kraft, la lignine et les hemicelluloses sont brûlées dans la boucle de régénération des produits chimiques servant à la cuisson du bois. Elles sont donc valorisées sous une forme énergétique et non pour elles-mêmes.

Dans les usines kraft utilisant certains résineux, on extrait, depuis de nombreuses années, des tall-oils, utilisés à diverses fins telles que : textiles, huiles de coupe, lubrifiants, polissage des métaux, émulsifiants, surfactants,....

Dans le procédé au sulfite, une partie de la lignine est récupérée sous la forme de lignosulfonates, utilisés par exemple dans les boues de forage, la fabrication de plaques de plâtre, comme adjuvants du béton, comme défloculants, agents de teinture, pesticides, ou dans la fabrication des pneumatiques... L'oxydation de lignosulfonates, produits à partir de résineux, permet de fabriquer la vanilline.

Dans les procédés mécaniques et thermomécaniques utilisés pour fabriquer du papier journal ou des papiers magazines, la lignine et les hémicelluloses ne sont pas extraites, et sont modifiées lors des étapes de blanchiment de la pâte.

A la fois pour répondre à une demande toujours croissante des volumes, et pour réduire les coûts de production, l'industrie des pâtes et papiers s'est focalisée toutes ces dernières années, sur la taille, toujours plus grosse, de ses unités de production. Ainsi, les unités de production de pâte les plus récentes produisent plus de 1MT par an avec une seule ligne de production. De même les dernières machines à papier mises en service sortent, en continu, un ruban de 10 mètres de large, à plus de 2000 mètres par minute.

2- Une évolution des produits existants:

La prise de conscience des problèmes environnementaux, le développement des nouvelles technologies de communication, et le besoin de plus d'hygiène constituent des opportunités que l'industrie a commencé à saisir, pour offrir de nouvelles propriétés à des produits traditionnels et, en même temps, créer plus de valeur ajoutée.

Le papier étant un matériau bio-sourcé, son recyclage a connu un essor considérable depuis plusieurs décennies. Des produits, comme le papier journal ou certains papiers d'emballage, sont depuis longtemps fabriqués à partir de papiers et cartons récupérés (PCR).

Les innovations pour les imprimés se jouent principalement autour de l'éco-conception visant à faciliter le désencrage et le recyclage. Pour répondre à cette exigence environnementale, la recherche concentre sa réflexion sur l'élaboration de colles hydrodispersibles, le désencrage des impressions jet d'encre, pour lever les freins aux recyclages.

La remise en cause du plastique d'origine fossile, dans certains domaines de l'emballage, devient possible, grâce désormais à la possibilité de rendre le papier "barrière" aux graisses, à l'eau, aux odeurs et aux gaz.

La chromatogénie, qui est un procédé sans solvant de greffage d'acides gras à la surface du papier, applicable directement en continu sur le support papier, confère ces fameuses propriétés "barrières", sans impact sur l'imprimabilité et la recyclabilité des sacs en papier ou des étiquettes ainsi produites. L'avantage de ce procédé est qu'il peut s'implanter très facilement sur des lignes de

production classiques. Il est déjà industrialisé et va connaître de nouveaux développements en particulier pour l'emballage alimentaire.

Une autre approche , encore au stade de développement, consiste à utiliser des micro fibrilles de cellulose (MFC) à la surface du carton, non seulement pour lui conférer ces mêmes propriétés “barrières” , mais également pour augmenter sa résistance mécanique , en particulier lors des phases de stockage en atmosphère humide. Le matériau devient à la fois plus léger et plus résistant.

Les produits d'hygiène bénéficient eux aussi d'innovations remarquables pour plus de douceur et de confort.

Ces progrès sont aujourd'hui possibles par un choix intelligent de fibres et un traitement mécano-enzymatique, afin d'élaborer un produit fini toujours aussi résistant ! Améliorer la capacité d'absorption est un autre axe de recherche exploré.

Mais le domaine de l'impression , et de ce qu'on appelle aujourd'hui l'électronique imprimée , est celui qui connaît un très fort développement.

Face à l'explosion d'internet , des smartphones , tablettes et autres médias électroniques, l'imprimé classique a subi une très forte chute du volume produit. Au-delà du perfectionnement des techniques d'impression , visant à obtenir des produits plus personnalisés, et à ennoblir le matériau , sa couleur et sa texturation pour une communication sensorielle prisée en particulier dans le domaine du luxe, des liens avec le monde électronique extérieur sont recherchés.

L'impression de QR code (code barre à deux dimensions) sur une affiche ou un magazine par exemple , permet , en le photographiant avec son smartphone , d'avoir directement accès par internet à des informations spécifiques complémentaires relatives à l'article ou à la publicité attaché au QR code.

Mais les vrais progrès récents concernent l'impression sur le support papier , à l'aide d'encres conductrices, de petits circuits électroniques, tels que des antennes, ou des micro capteurs d'humidité par exemple . Dans le procédé “DECARTAG” , le tag RFID est imprimé directement sur l'emballage carton ou papier , ce qui permet d'identifier à distance le produit, de connaître pour le consommateur toutes ses caractéristiques, mais aussi de détecter la contrefaçon , fléau considérable dans le monde moderne avec de gros risques dans certains cas pour le consommateur. Le monde de la grande distribution a bien compris tout l'intérêt qu'il peut tirer de ce procédé , tant sur le plan de la logistique que pour ses clients consommateurs.

Un capteur d'humidité , permettra de s'assurer que le produit a bien respecté les règles de la chaîne du froid. Certes il est clair qu'on n'imprimera jamais des circuits électroniques de la même densité que ceux obtenus avec du silicium dans les circuits intégrés. Néanmoins au niveau laboratoire , on sait déjà faire des petites batteries sur papier ou des éléments photovoltaïques. Le support papier étant souple , disponible sous forme de grandes surfaces et recyclable, peut disposer d'un avantage décisif dans certains domaines d'application.

Avec la communication électronique, nous sommes de plus en plus exposés à des rayonnements électromagnétiques de toute sorte, ondes Wi-Fi, ondes pour le radio téléphone,... Au-delà des conséquences sur l'organisme humain, qu'on n'a peut être pas encore totalement appréciées, certains veulent se protéger dans leur habitation de ces rayonnements , dans le but d'éviter des perturbations sur leur propres appareils , mais aussi parfois par souci de sécurité ou de

confidentialité. "METAPAPIER", développé par le Centre technique du papier (CTP) à Grenoble, consiste en un papier à tapisser, sur lequel sont imprimés des motifs spécifiques à l'aide d'encre conductrices. Tapisser de la sorte une pièce permet ainsi de s'isoler totalement des perturbations extérieures, une véritable cage de Faraday ayant été de fait constituée. Ce produit peut tout aussi bien être inséré à l'intérieur de plaques de plâtre utilisées pour les cloisons, des travaux étant en cours avec le matériau verre.

3- Des innovations en perspective :

Nous allons ici évoquer les nouveaux domaines d'applications offerts par la cellulose, cette fois à l'échelle micrométrique, celle des micro-fibrilles de cellulose (MFC) et à l'échelle nanométrique, celle des nano-fibrilles et des nano-cristaux, ainsi que par les hemicelluloses et la lignine.

A quelques exceptions près, il s'agit de travaux encore au stade du laboratoire ou des premières phases de développement.

Tout commence par l'extraction, si possible sélective, des différents constituants du bois. Plusieurs industriels européens sont associés pour développer le procédé "DESS" (Deep Eutectic Solvents), qui permet, d'une part de travailler à plus basse température que les procédés kraft et au sulfite et d'autre part, d'extraire de manière sélective, la cellulose, la lignine et les hémicelluloses. Cet ambitieux projet, financé également par la communauté européenne, représenterait, en cas de succès, une tournant majeur pour l'industrie.

Aujourd'hui pour extraire des hemicelluloses ou de la lignine, les industriels sont contraints de faire appel au procédé kraft, et donc de modifier une partie de leurs installations.

Les hemicelluloses commencent à être utilisées pour leurs propriétés "barrières", par exemple dans l'emballage alimentaire, ou comme agents de renforcement des propriétés mécaniques en liaison avec la cellulose. De plus en plus on travaille sur la troisième dimension du papier, c'est à dire son épaisseur, pour le structurer sous forme de multicouches de nature différente, chaque couche devant apporter une propriété particulière: amélioration de la tenue mécanique, malgré une diminution d'épaisseur totale, amélioration de l'état de surface, barrière à tel ou tel élément.

Les xylanes et les glucomananes, caractéristiques des hemicelluloses, peuvent produire des films minces, faisant barrière à l'eau ou aux gaz dans les emballages alimentaires. Combinées à la cellulose, les hemicelluloses apportent au papier et au carton une meilleure résistance à la déchirure et une endurance au pliage.

Les hémicelluloses ont un potentiel prometteur dans les produits pharmaceutiques en tant que sources renouvelables de polymères biodégradables. Naturellement bioadhésifs et biocompatibles, les hémicelluloses sont déjà utilisées pour la production de cosmétiques et de médicaments à dosage traditionnel. Cependant, des avancées futures pourraient permettre à ces polymères de jouer un rôle important dans l'administration de doses thérapeutiques ciblées, particulièrement s'agissant du développement de nouveaux systèmes de libération contrôlée de médicaments dans le corps.

Comme indiqué précédemment, la lignine a été, hormis sous la forme des ligno-sulfonates issus du procédé au sulfite, exclusivement utilisée comme combustible dans le procédé kraft. Sa structure

plus complexe que celle de la cellulose ou des hemicelluloses , a rendu plus difficile son extraction et donc ses applications.

Un des procédés actuels , le procédé “LIGNOBOOST”, développé en Suède , consiste à extraire une partie de la liqueur noire dans le stade d’évaporation du procédé kraft. En abaissant le pH de cette liqueur avec du CO₂, la lignine est précipitée avant d’être déshydratée par pressage. Après quelques autres traitements, dont un deuxième lavage , un gâteau de lignine est obtenu.

Certaines usines se servent de cette lignine pour remplacer la majeure partie du gaz naturel utilisée dans le four à chaux , boucle périphérique traditionnelle du procédé kraft. Il s’agit dans ce cas d’une économie de combustible fossile et donc du bilan CO₂ global .

D’autres commercialisent cette lignine , pour la fabrication de dispersants, d’agents de couchage, ou de résines.

Certains laboratoires ont même produit un substitut de la fibre de carbone , à partir de la lignine.

Quant aux MFC et aux nano-celluloses on est encore au stade du laboratoire ou de la production de quelques kilos par jour maximum. Ces recherches intéressent de nombreux pays , vu les propriétés tout à fait nouvelles offertes par la cellulose à cette échelle.

On peut faire prendre à cette cellulose des formes de gel, de mousses , de films minces ayant différents types de propriétés (“barrières”, optiques, photovoltaïques, conductrices, ...). Grâce à la chimie des copolymères, en particulier la chimie “CLICK”, par auto-assemblage de briques élémentaires bio-sourcées , il devient possible de structurer la matière à l’échelle nanométrique et de créer des bio-senseurs et des bio-capteurs, utilisables entre autres en médecine, en électronique flexible, ou pour les cosmétiques.

Fabriquer de nouveaux matériaux, non plus à base de pétrole , mais à partir de sources naturelles ligno-cellulosiques, voilà donc tout le challenge offert par ces nouvelles recherches.

4 - Un défi industriel à relever pour la France :

Demain qui seront les acteurs qui se saisiront de ces opportunités? Les producteurs actuels de pâte à papier sont à priori bien placés pour produire ces différents constituants du bois. Mais voudront t’ils agir seuls ou bien s’associeront ils avec d’autres acteurs, peut être mieux armés, pour valoriser sous différentes formes ces constituants ? Ou bien encore seront ce des start-up qui sauront tirer tout le parti offert par la chimie verte ?

La France saura t’elle tirer profit , non seulement de la diversité de sa ressource en bois , mais aussi des travaux de sa recherche académique et de sa recherche appliquée, et prendre une position de leader dans certaines applications ?

Jérôme GRASSIN

Membre correspondant de la section 2 de l’AAF

5 - Bibliographie :

Intervenants lors de la séance du 15 Mars

- Julien BRAS : Directeur adjoint du LGP2 (Grenoble INP-PAGORA)
- Gilles LENON : Directeur Général du CTP (Grenoble)

- Redouane BORSALI : Directeur Recherche au CNRS- CERMAV- Institut Carnot POLYNAT

Références:

Statistiques de production

- <http://www.copacel.fr/fr/statistiques/statistiques-annuelles.html>
- <http://www.cepi.org/keystatistics2016>
- <http://www.fao.org/3/a-i5946t.pdf>

Procédé Kraft

- <https://www.tappi.org/content/events/08kros/manuscripts/1-1.pdf>

Lignine

- <https://www.risiinfo.com/product/lignin-technology-applications-and-markets/>
- <http://www.innventia.com/en/Our-Expertise/Chemical-Pulping-and-bleaching/Biorefinery-products/Biorefinery-separation-processes/LignoBoost/>
- <http://www.carbonepropres.com/fait-de-chimie-verte/lignine>
- <http://www.tappi.org/content/Events/11BIOPRO/26.1Tomani.pdf>
- <http://www.valmet.com/pulp/chemical-recovery/lignin-separation/lignoboost-process/>
- <http://www.innventia.com/en/Our-Expertise/New-materials/Carbon-fibres/>

Electronique imprimée

- <https://www.graphiline.com/article/17161/Electronique-imprimee--les-applications-concretes--nouvel-eldorado-pour-les-imprimeurs-->
- https://www.eurecom.fr/sites/www.eurecom.fr/files/REVUE_ATIP_fevrier_2012.pdf
- <http://www.futura-sciences.com/tech/actualites/internet-metapapier-papier-peint-bloque-ondes-wi-fi-gsm-38681/>

Hemicellulose

- <http://www.carbonepropres.com/fait-de-chimie-verte/hemi-cellulose>
- http://www.helsinki.fi/food-and-environment/research/groups/hemicellulose_research.html

Nanocellulose

- <https://en.wikipedia.org/wiki/Nanocellulose>
- http://www.fed3g.grenoble.cnrs.fr/web/IMG/pdf/JourneeFed3Glcarnot_Brasvimp.pdf
- <http://www.rncan.gc.ca/forets/industrie/demandes/13350>
- <http://www.cifq.com/fr/communiques-et-evenements/communiques/domtar-salue-un-investissement-dans-l-innovation-par-la-societe-schlumberger-dans-cellulforce>

Divers

- http://www.webctp.com/docs/fckeditor/file/Catalogue_Showroom_BD.pdf
- <http://www.ispt.eu/media/EU-DES-00-Provides.pdf>
- http://intechfibres.com/wp-content/uploads/sites/21/2015/09/liste-publications-intechfibres_2017.pdf
- http://grenoble-isere.com/media/upload/pdf_publications/AEPI-Cellulose-2014.pdf

