



## **Nouveaux matériaux renouvelables issus d'extractibles polyphénoliques xylé-sourcés modifiés chimiquement**

Responsable scientifique : Christine GERARDIN, Laboratoire d'Etudes et de Recherche sur le Matériau Bois (LERMAB)

Partenaires Labex : Antonio Pizzi (LERMaB), Francis Colin (SILVA), Philippe GERARDIN (LERMaB)

Action(s) thématique(s) concernée(s) : WP3

### **Contexte —**

La raréfaction des ressources fossiles facilement accessibles éveille depuis quelques années un intérêt croissant pour l'utilisation de matières premières renouvelables. Ainsi, les industriels sont plus enclins à développer et à utiliser des molécules bio-sourcées pour remplacer les produits de synthèse issus du pétrole afin de donner un label " vert " aux produits dans lesquels ces molécules sont incluses. La chimie biosourcée s'est développée principalement à partir de ressources agricoles annuelles et un certain nombre de revues et de rapports font état de l'intérêt manifesté pour le développement de ces ressources. Actuellement, l'intérêt commence à se concentrer sur l'utilisation de la biomasse lignocellulosique dérivée du bois, car elle constitue une source de carbone renouvelable, à la fois abondante et non concurrente des ressources alimentaires. Cependant, la chimie du bois est encore balbutiante, tant au niveau national qu'international, le bois n'ayant pas encore trouvé sa place parmi les autres matières premières agricoles. Ainsi, la ressource forestière française, tout en étant en croissance continue, est également sous-exploitée. De plus, l'industrie de la première transformation du bois, comme les scieries, génère chaque année un volume considérable de déchets (dosses, sciures, nœuds, écorces...) qui sont actuellement soit recyclés pour servir d'autres industries, comme celles des panneaux de particules ou de la pâte à papier, soit utilisés comme source d'énergie, donc vers des usages à faible valeur ajoutée.

### **Objectifs —**

Ce projet s'inscrit dans ce contexte de développement durable et de valorisation des sous-produits de l'industrie du bois non pas pour l'utilisation de polymères de cette biomasse mais pour l'exploitation des métabolites secondaires facilement extractibles du bois. Ce projet complète notamment les projets BARK-TAN-BIO (Labex) et Extra-For-Est (Ministère de l'Agriculture, de l'Agroalimentaire et de la Forêt) dirigés par le Dr Francis Colin et axés sur la disponibilité et la variabilité de la ressource extractible du bois. Ce projet s'intéresse donc à la partie aval de ce type de recherche et cible plus précisément la valorisation des extractibles polyphénoliques tels que les tanins ou les flavonoïdes pour concevoir de nouveaux matériaux respectueux de l'environnement.



De nombreux travaux de recherche concernent en effet, à l'heure actuelle, la conception, la caractérisation et le développement de nouveaux matériaux bio-sourcés pour remplacer les matériaux synthétiques d'origine fossile. Les tanins condensés sont des molécules extractibles, qui représentent jusqu'à 30% en masse de la matière sèche dans l'écorce ou le bois de différents feuillus (mimosa, acacia, pin, quebracho...). Leur structure chimique leur permet de se polymériser en réseaux d'architecture variable et d'être facilement fonctionnalisés. Leur caractère aromatique en fait d'excellents précurseurs de carbones de spécialité. Ainsi, les polymères tannins-furanes obtenus par polymérisation mixte d'alcool furfurylique (obtenu à partir des pentoses de la biomasse ligno-cellulosique) et de tannins, sont à 90% issus de matériaux biosourcés.

### **Démarche —**

Deux approches ont été envisagées dans le cadre de ce projet:

- La première correspond à la poursuite et à l'approfondissement d'une étude débutée précédemment sur l'incorporation d'extractibles polyphénoliques hydrophobés dans des mousses utilisables en tant que matériaux isolants ; ce type de mousses fait partie des mousses les plus innovantes proposées ces dernières années. En particulier, des mousses tannin-furaniques, basées sur une co-condensation de tannins issus d'écorce et d'alcool furfurylique, ont été préparées, caractérisées et largement étudiées au sein du laboratoire. Ces deux composés sont d'origine végétale et sont relativement peu coûteux. Le projet consiste à modifier chimiquement ces tannins ou encore des flavonoïdes monomères en greffant en particulier un motif hydrocarboné dans des proportions variables et à utiliser ces dérivés hydrophobes de polyphénols dans les formulations de mousses tannin-furaniques développées précédemment. Les mousses obtenues à partir de tannins natifs sont, de manière générale, trop hydrophiles et perméables à l'eau ; le greffage de chaînes grasses hydrofuges sur le polyphénol doivent améliorer l'hydrophobicité des matériaux et augmenter la résistance à l'eau ainsi que leur friabilité. Pour cette approche, une phase d'adaptation de la formulation à partir de ce type de composés modifiés chimiquement a été nécessaire et mise en place.
- La deuxième concerne le domaine de la protection du matériau bois.

Le bois est en effet connu pour être un matériau biodégradable et sensible à l'attaque de différents agents biotiques et abiotiques. En l'absence de durabilité naturelle, un traitement de préservation est indispensable pour obtenir la pérennité nécessaire pour une utilisation en tant que matériau. Jusqu'à présent, la plupart des traitements de préservation font appel à l'imprégnation de substances biocides dans le matériau. Cependant, il faut noter que de très nombreux produits de préservation ont été interdits ces dernières années en raison de leur toxicité. Compte tenu des directives dans ce domaine (directive biocide, loi sur l'air en particulier), il est urgent et incontournable de trouver et de mettre au point des alternatives pour la protection du bois notamment utilisé en conditions extérieures, d'autant plus que la réglementation risque de restreindre de plus en plus le spectre de molécules autorisées. Une des voies alternatives que nous avons visées dans ce projet, a consisté à mettre à faire un composite bois-polymère hydrophobe en utilisant la même formulation que celle utilisée pour les mousses mais sans l'effet moussant afin d'éviter totalement l'utilisation de biocides.

Une autre voie étudiée pour la conception de composite bois-polymère correspond à la polymérisation d'un monomère polyphénolique en mettant au point une méthodologie pour obtenir des polyuréthanes sans isocyanate à partir de glycérol et utilisant la catéchine comme squelette carboné support.

De plus, nous avons étudié également la durabilité conférée à des essences peu durable par l'imprégnation d'un polyphénol hydrophobé comme la catéchine (motif de base des tanins catéchiqes). L'utilisation de composés polyphénoliques, connus pour être impliqués dans la durabilité du bois, peut s'avérer être une voie intéressante pour conférer une durabilité aux espèces sensibles aux attaques biologiques et à la détérioration. Grâce à leurs propriétés antioxydantes, les polyphénols peuvent en effet interférer avec les mécanismes biochimiques utilisés par les champignons pour dégrader le bois. Le fait d'être rendu hydrophobe devrait limiter l'absorption d'eau permettant une bonne stabilité dimensionnelle du matériau et présenter des conditions défavorables au développement des microorganismes.

### **Résultats marquants**

- **Hydrophobation des mousses isolantes.** Le travail réalisé correspond au greffage via un lien de type ester d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées hydrophobes, de différentes longueurs (entre 8 et 18 carbones), sur le tannin. La modification chimique des tanins pour le greffage de chaînes hydrocarbonées est maintenant bien maîtrisée. La caractérisation des matériaux obtenus a montré que l'incorporation de tannins modifiés par ce type de greffe conduit à des mousses moins friables. De plus, ces tanins greffés, contrairement aux co-monomères classiques, ne provoquent pas de retrait de la mousse. En effet, le durcissement de la mousse est très rapide et non décalé dans le temps par rapport à l'expansion de la mousse. Enfin, l'incorporation de ces tanins modifiés conduit à des mousses moins hydrophiles, pratiquement hydrophobes. Ce résultat est donc très intéressant et peut être obtenu en ajoutant seulement 8% de tanins greffés à une formulation standard de mousse. (COM 1 et COM 2)



- **Conception d'un bois-composite** original à partir de formulations à base de tanins-alcool furfurylique et de bois composite bois-NIPU catéchine.

Une des voies alternatives que nous avons visées dans ce projet, a consisté à mettre à profit la co-polymérisation des tannins greffés ou pas avec de l'alcool furfurylique pour élaborer un composite bois-polymère hydrophobe et ainsi éviter totalement l'utilisation de biocides. Des résultats très intéressants ont été obtenus en termes de durabilité et de stabilité dimensionnelle. Différentes proportions de tanins et d'alcool furfurylique ont été testées ainsi que différents catalyseurs.

Des communications orales ou par affiche sont prévues ou acceptées pour 2 congrès à venir en 2022 (**COM 3 et COM 4**).

Par ailleurs, nous avons également envisagé l'imprégnation d'un polyphénol hydrophobé comme la catéchine (motif de base des tanins catéchiques) ainsi que la polymérisation de ce monomère polyphénolique en mettant au point une méthodologie pour obtenir des polyuréthanes sans isocyanate en exploitant la réactivité de dérivés de glycérol (sous-produit de l'industrie des biocarburants ou des savons) et utilisant la catéchine comme squelette carboné support. Nous avons amorcé l'étude de la synthèse de ces polymères (ce travail a fait l'objet d'une publication dans le journal of renewable materials et de la page de couverture), en utilisant la catéchine en tant que modèle avant de développer la méthode par la suite à partir des tanins. (**ACL1**)

- **Nouvelle méthode de préservation** du matériau bois à partir de flavonoïde hydrophobé. Nous avons également étudié l'imprégnation de solutions aqueuses d'un flavonoïde simple tel que la catéchine, également greffée avec un motif hydrocarboné par estérification au niveau des OH phénoliques. (**ACL 2**)

#### **Principales conclusions incluant des points-clés de discussion —**

Les mousses tanins-alcool furfurylique ont pu être améliorées par l'insertion de tanins hydrophobés dans leur formulation. L'association bois avec un polymère à base de tanin ou de catéchine est une voie prometteuse pour l'obtention de bois-composites totalement bio-sourcés. L'utilisation de formulation à base de polyphénols hydrophobés est intéressante pour trouver des solutions alternatives à l'utilisation de formulations pétrochimiques pour la préservation du matériau bois.

#### **Perspectives —**

Nous souhaitons affiner et compléter l'étude concernant la conception de mousses hydrophobes car il serait maintenant intéressant de modifier la proportion de tanins greffés dans la formulation et de remplacer le tanin greffé par une proportion faible de flavonoïde hydrophobé, dont la synthèse est plus facile à maîtriser.

La conception de bois composite sur la base de polyuréthanes sans isocyanate est encore à finaliser en réalisant la polymérisation dans le matériau bois et en élargissant aux tanins la méthodologie mise au point à partir de la catéchine. L'étude de l'utilisation de polyphénols pour la protection du matériau bois est encore à développer afin d'optimiser ces formulations.

#### **Valorisation scientifique :**

- **ACL1** : First Results for Feasibility Study of the Synthesis of Isocyanate-Free Polyurethanes from Flavan-3-ol. Sahmim Wissem, Boer Febrina Dellarose, Chapuis Hubert, Obounou-Akong Firmin, Pizzi Antonio, Gérardin Philippe, and Gérardin-Charbonnier Christine, **Journal of Renewable Materials** (IF = 1,341). 10(5):1175-1184, 2022 + page de couverture du journal

- **ACL2** : One step regioselective acylation of polyphenolic wood extractive and its application for wood treatment. Sahmim Wissem, Eid Georges, Boer Febrina Dellarose, Chapuis Hubert, Gérardin Philippe, Gérardin-Charbonnier Christine, **Journal of Renewable Materials** (IF = 1,341). 10(6):1491-1503, 2022

- **COM1**: Design of novel hydrophobic tannin foams, Hubert Chapuis, Maria-Cecilia Basso, Antonio Pizzi, Christine Gérardin, Exploring Lignocellulosic Biomass Conference, 26-29 Juin 2018, Reims

- **COM2** : Conception de mousses de tannins à hydrophobie modulée. Hubert Chapuis, Cécilia Basso, Antonio Pizzi, Christine Gérardin. 7èmes Journées GDR 3544 "Sciences du Bois", Cluny 20-22 novembre 2018

- **COM3** : Environmentally Friendly Wood Modification based on Tannin-Furfuryl alcohol – Effect on thermal stability and decay durability of wood, Mahdi Mubarak, Elham Azadeh, Firmin Obounou Akong, Stéphane Dumarçay, Philippe Gérardin, Christine Charbonnier-Gérardin, Communication orale, ECWM, 25-26 avril 2022.

- **COM4** : Chemical modification of polyphenolic wood-extract for an access to isocyanate-free polyurethanes-based resin-wood composites, poster, ECWM, 25-26 avril 2022.