



# Produits et matériaux biosourcés

## Procédés physiques, physico-chimiques et biotechnologiques de transformation d'agromolécules, d'agropolymères ou de matrices complexes

L'UMR « Ingénierie des Agropolymères et Technologies Émergentes » (UMR IATE, Cirad/Inra/Montpellier SupAgro/UM2) a pour objectif de contribuer à l'amélioration des connaissances sur les fonctionnalités des produits végétaux et de leurs constituants afin d'augmenter leurs performances pour des usages alimentaires et non alimentaires. Elle conduit des recherches sur les procédés physiques, physico-chimiques et biotechnologiques de transformation d'agro-molécules, d'agropolymères ou de matrices complexes, en s'attachant à comprendre l'impact à différentes échelles de ces transformations en termes de structures et de fonctionnalités cibles.

### Les équipes principales

**Équipe IAM**  
Ingénierie et Architectures  
Macromoléculaires  
**ICGM - Institut Charles Gerhardt**  
de Montpellier UMR CNRS 5253  
(ENSCM/CNRS/UM2/UM1)  
60 scientifiques

**UMR IATE**  
Ingénierie des Agropolymères  
et Technologies Émergentes  
(Cirad/Inra/Montpellier SupAgro/UM2)  
49 scientifiques

**UPR CMGD**  
Centre des Matériaux de  
Grande Diffusion  
(EMA)  
40 scientifiques

Suite page 14

Ses activités de recherche s'articulent selon cinq axes complémentaires, pluridisciplinaires et multi-échelles :

- ❶ Fractionnement des agrossources
- ❷ Structuration sous contraintes des agropolymères et réactivité des poudres
- ❸ Transferts de matière et réactions dans les systèmes aliment/emballage
- ❹ Biotechnologie microbienne et enzymatique des lipides et des agropolymères
- ❺ Représentation de connaissances et raisonnements pour accroître la qualité et la sécurité des aliments

Ces axes de recherche s'intéressent aux écotechnologies dans le cadre d'une démarche d'acquisition des connaissances pour concevoir, développer et maîtriser des procédés éco-efficaces de déconstruction de la biomasse afin d'obtenir des polymères, molécules d'intérêt et synthons, et de reconstruire des biomatériaux à partir de ces éléments. Les recherches s'appuient sur deux plateformes et plusieurs plateaux techniques :

■ La plateforme de fractionnement des produits végétaux\* (à humidité faible à intermédiaire) est particulièrement axée sur la première transformation des céréales, de la biomasse ligno-cellulosique et sur la mise en forme de matériaux à base d'agropolymères. Elle comporte deux plateaux thématiques, l'un consacré à la déconstruction mécanique et la classification des matières premières végétales (moulins, broyeurs...) et l'autre à la structuration des matériaux par reconstruction et assemblage sous contrainte (malaxage, laminage...).

■ La plateforme LipPol-Green\*\* (partenariat international) propose un encadrement scientifique et des instruments de très haut niveau pour des études à l'interface entre sciences du végétal et chimie verte, dans les domaines de la biotechnologie des lipides, de la physicochimie des polymères et de l'exploration et l'utilisation de la diversité moléculaire des végétaux pour la production de molécules, matériaux et carburants issus de la biomasse.

Membre de l'Institut Carnot Bioénergies, Biomolécules et Biomatériaux issus du carbone renouvelable (3BCAR) et du Labex Agro, l'UMR IATE est également impliquée dans de nombreux partenariats, tant académiques qu'industriels (Alland & Robert, Panzani, BASF, Michelin...), notamment avec des partenaires des pays du Sud :

■ Le projet européen « *ECOefficient BIOdegradable Composite Advanced Packaging* » (2011-2015) vise à fournir aux industries alimentaires des emballages biodégradables et modulables (financement du 7<sup>e</sup> Programme Cadre de Recherche et de Développement Technologique [PCRD]).

■ La plateforme « *Hevea Research Program in Partnership* » fédère depuis 2008 les activités de recherche sur le caoutchouc naturel en Asie du Sud-Est.

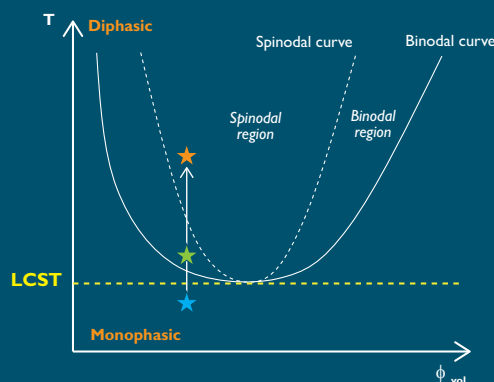
■ Le projet METAGLYC 2 (financement du fonds allemand pour les ressources renouvelables, 2012-2015) développe de nouvelles voies d'obtention de dérivés du glycérol par catalyse chimique et biocatalyse.

# Projet POMEWISO

## élaboration de membranes sans solvant à partir de polymères biosourcés

Les membranes polymères poreuses utilisées dans le traitement de l'eau sont élaborées à l'échelle industrielle à partir de polymères synthétiques dissous dans un solvant organique (acétone, DMF, NMP...). La porosité est générée via un procédé d'inversion de phase induit le plus souvent par immersion de la solution homogène de polymères dans un bain de non-solvant (l'eau). Outre le fait que la matière première provient d'une ressource terrestre non renouvelable, des quantités importantes de solvants organiques sont utilisées, susceptibles de générer des nuisances environnementales et sanitaires.

L'objectif du projet POMEWISO (collaboration IEM/Irstea) est de développer un nouveau procédé de production de membranes poreuses dans une optique de chimie verte et propre (i) en utilisant des polymères issus de ressources naturelles plutôt que synthétiques et (ii) en substituant l'eau (solvant des polymères hydrosolubles) aux solvants organiques traditionnels. La problématique scientifique consiste ainsi à maîtriser le procédé d'élaboration de membranes à partir de différents polymères hydrosolubles (alcool polyvinylique, éthers de cellulose, chitosane) présentant une température critique de dissolution basse (LCST), permettant ainsi de contrôler leurs propriétés morphologiques et fonctionnelles. Une fois l'inversion de phase induite par augmentation de la température (procédé TIPS-LCST), une réticulation des chaînes de polymère sera nécessaire pour consolider le film formé. Cette réticulation sera réalisée préférentiellement par irradiation ou traitement thermique pour éviter l'emploi de réticulants chimiques.



▲ Influence de la montée de température au cours du procédé TIPS-LCST.

Une analyse multi-échelles sera conduite pour appréhender les phénomènes de séparation de phase, la croissance des structures, la morphologie finale des membranes et leurs propriétés de filtration. L'approche expérimentale sera conduite via des méthodes de diffusion de lumière, de microscopie optique, de spectroscopie proche infrarouge et confocale Raman et de filtration frontale. Une approche de modélisation doit permettre, par résolution de l'équation de Cahn-Hilliard modifiée, de prédire l'évolution des structures au cours du temps jusqu'à l'obtention de la morphologie finale.

Contact : Denis Bouyer, [denis.bouyer@univ-montp2.fr](mailto:denis.bouyer@univ-montp2.fr)

- Le projet de l'Agence nationale de la recherche (ANR) STOCKACTIF (programme Biomatières-Énergie, 2011-2014) porte sur le stockage actif de la biomasse pour faciliter sa transformation industrielle.
- Le projet ANR SPECTRE (programme blanc international France-Mexique, 2011-2014) porte sur l'évaluation et le contrôle des procédés de biotechnologie industrielle.
- Le projet 3BCAR PEACE (avec le Laboratoire de Biotechnologie de l'Environnement [LBE], 2011-2013) étudie l'effet de la composition pariétale et de procédés de prétraitements thermomécaniques sur l'efficacité de la conversion de biomasse modèle en produits énergétiques.
- Le projet « Époxydation de polyphénols par une approche chimio-enzymatique » vise l'obtention de résines époxy biosourcées (avec l'UMR « Sciences Pour l'Enologie » [Inra, Montpellier SupAgro, UM1], 2010-2012).
- Divers projets supportés par la plateforme LipPol-Green et la plateforme de transformation des produits végétaux.

### Des monomères aux polymères : solutions intégrées de synthèse de matériaux

L'équipe « Ingénierie et Architectures Macromoléculaires » (IAM) de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier (ICGM), UMR CNRS 5253 (ENSCM/CNRS/UM2/UM1), développe depuis sa création une chimie fondée sur la synthèse de polymères à architectures contrôlées, de macromonomères, d'oligomères téléchéliques, de copolymères greffés ou à blocs et, enfin, de télomères. L'équipe a étudié en particulier les applications de ces télomères comme oligomères réactifs dans les composés photoréticulables, additifs pour revêtements, tensioactifs ou matrices de matériaux composites, etc., toutes les applications où l'on recherche de faibles viscosités et des réactivités contrôlées.

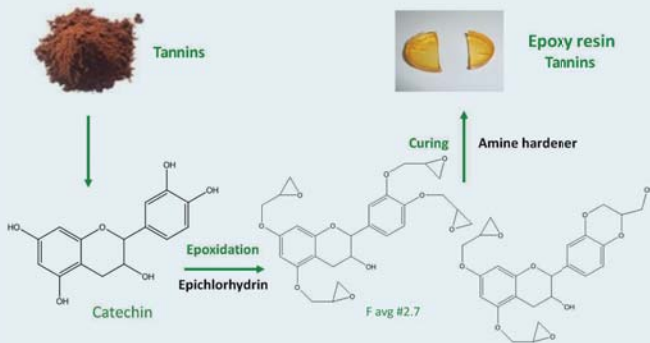
L'équipe IAM, dont l'activité centrale est basée sur l'application de la chimie organique aux polymères, est reconnue pour ses compétences dans l'élaboration de solutions technologiques intégrées de synthèse de matériaux, depuis les monomères jusqu'aux polymères afin de proposer des solutions pour les

applications de hautes performances. Elle a également développé depuis de nombreuses années une chimie basée sur des procédés sobres et propres (polymérisation en émulsion, fluides supercritiques...) et fondée sur le développement durable (polymères biodégradables, recyclage des polymères, valorisation d'agroressources...). L'équipe est également reconnue pour son expertise dans la chimie macromoléculaire des hétéro-atomes Si, P et F.

La thématique « Polymères biosourcés » a démarré plus récemment, en s'appuyant sur les compétences du laboratoire dans les chimies de polycondensation, de thiolène et de polymérisation en chaîne. Un des objectifs des travaux actuels réside dans la substitution de molécules dangereuses par des molécules biosourcées en vue de l'élaboration de polyuréthanes, de résines formophénoliques, de résines époxy et de polyesters insaturés. Les enjeux scientifiques sont liés à l'utilisation de ressources renouvelables avec le développement d'une chimie de réduction permettant l'utilisation de matières premières oxygénées, le développement de procédés de dépolymérisation (les polymères naturels tels ●●●

\* [www.3bcar.fr/~abcar/images/stories/pdf\\_3bcar/fiche\\_iate\\_plateforme\\_fractionnement\\_des\\_vegetaux\\_v3.pdf](http://www.3bcar.fr/~abcar/images/stories/pdf_3bcar/fiche_iate_plateforme_fractionnement_des_vegetaux_v3.pdf)  
\*\* [www.supagro.fr/plantlippol-green](http://www.supagro.fr/plantlippol-green)

## Projet GreenResins nouvelles résines époxy biosourcées sans bisphénol A



▲ Schéma d'obtention des résines époxy biosourcées à partir de la catéchine issue de tanins.

Les résines époxy sont d'application universelle grâce à leur polyvalence et à leur facilité d'utilisation. Celles-ci incluent une grande variété de matériaux possédant une gamme étendue de propriétés physiques. Cependant, elles sont en majorité fabriquées à partir de bisphénol A (BPA), composé classé CMR (cancérogène, mutagène, reprotoxique).

Le projet GreenResins concerne l'utilisation de composés aromatiques et polyaromatiques naturels, non toxiques, issus de ressources renouvelables, comme réactifs pour l'élaboration de résines de type époxy thermodurcissables, en substitut au BPA. Ces composés phénoliques naturels proviennent de tanins

▼ Propriétés thermiques et mécaniques comparées de résines élaborées à partir de diglycidyl éther de BPA et de tanins.

| Sample                     | T <sub>g</sub> (°C) | T <sub>d5</sub> (°C) | T <sub>d30</sub> (°C) | Char (%) <sub>800</sub> | Swelling (%) | Soluble (%) | Storage Modulus (Gpa) |                |
|----------------------------|---------------------|----------------------|-----------------------|-------------------------|--------------|-------------|-----------------------|----------------|
|                            |                     |                      |                       |                         |              |             | Glassy region         | Rubbery region |
| DGEBA                      | 74                  | 209                  | 355                   | 10                      | 17           | I           | 2.8                   | 0.019          |
| 75 DGEBA<br>25 GEC tannins | 75                  | 221                  | 337                   | 14                      | 4            | I           | 2.5                   | 0.016          |
| 50 DGEBA<br>50 GEC tannins | 73                  | 202                  | 323                   | 18                      | I            | I           | 2.4                   | 0.014          |

issus de coproduits de la sylviculture ou de la viticulture, sans concurrence avec des cultures alimentaires. Parmi les composés phénoliques, l'équipe IAM (ICGM), en collaboration avec l'UMR « Sciences pour l'Enologie » (Inra, Montpellier SupAgro et UMI), a particulièrement étudié la catéchine, molécule possédant quatre groupes phénoliques. La catéchine est époxydée avec de l'épichlorhydrine. La réactivité des phénols des deux noyaux aromatiques de la catéchine est différente et conduit à deux produits : une molécule portant quatre groupements époxy et un sous-produit cyclisé avec deux groupements époxy. La fonctionnalité moyenne est de 2,7 groupements époxy par molécule. Le mélange est utilisé sans purification pour l'élaboration de résines époxy avec des durcisseurs aminés dans la mesure où les deux produits obtenus sont fonctionnalisés et participent à l'élaboration du réseau. Les résines obtenues à partir des composés naturels fonctionnalisés possèdent des propriétés thermiques et mécaniques comparables aux résines classiques, issues de ressources fossiles, telles que le diglycidyl ether de BPA.

L'intérêt de ce travail est de pouvoir accéder à des résines aromatiques biosourcées qui présentent des rigidités et des performances supérieures à des résines aliphatiques. Ce travail a été récompensé par le Prix 2010 des Techniques Innovantes pour l'Environnement à Pollutec.

Contacts : Sylvain Caillol, [sylvain.caillol@enscm.fr](mailto:sylvain.caillol@enscm.fr)  
Bernard Boutevin, [bernard.boutevin@enscm.fr](mailto:bernard.boutevin@enscm.fr)  
& Hélène Fulcrand, [fulcrand@supagro.inra.fr](mailto:fulcrand@supagro.inra.fr)

que le chitosane, les lignines, etc., dont les masses molaires très élevées rendent impossible leur utilisation directe), le retour de la polycondensation au détriment de la polymérisation radicalaire pour exploiter au mieux les fonctions réactives de la biomasse (acide, alcool...) et le développement de voies d'accès robustes permettant de

pallier la variation de la composition de la biomasse. Ainsi, de nouvelles voies d'accès à des résines époxy biosourcées à base de tanins issus de coproduits de la sylviculture ou de la viticulture ont été mises au point. De plus, l'équipe IAM a élaboré de nouveaux synthons fonctionnels réactifs à partir d'huiles végétales et d'acides gras portant des fonctions amine, alcool ou acide qui permettent d'accéder à de nouveaux polymères biosourcés (polyuréthanes, polyesters...).

Les collaborations industrielles sont nombreuses avec les entreprises nationales et internationales. En 2010, l'équipe a reçu le Prix des Techniques Innovantes pour l'Environnement à Pollutec (cf. projet GreenResins ci-dessus).

### Cycle de vie des polymères et composites : intégration de matériaux issus des filières de recyclage et de ressources renouvelables dans le développement de matériaux innovants

Le Centre des Matériaux de Grande Diffusion (Unité propre de recherche [UPR] CMGD) est l'un des trois laboratoires propres à l'EMA, avec un statut d'établissement public national à caractère administratif dépendant du ministère délégué à l'Industrie. Du fait qu'il accorde une place privilégiée aux relations avec le secteur économique, le CMGD fait partie de l'Institut Carnot – Méthodes InNovantes pour l'Entreprise et la Société (M.I.N.E.S) qui fédère les

#### Autres équipes concernées par ce thème

**UMR IEM**  
Institut Européen des Membranes  
(ENSCM/CNRS/UM2)  
50 scientifiques

**UR LBE**  
Laboratoire de Biotechnologie  
de l'Environnement  
(Inra)  
16 scientifiques

écoles des Mines et leur association de recherche ARMINES. Le Centre est engagé dans divers pôles de compétitivité et entretient des collaborations académiques et industrielles au niveau national et international à travers des projets européens, des projets financés par l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (ADEME), l'ANR et les pôles de compétitivité.

Le CMGD est structuré en deux pôles de recherche : le pôle « Matériaux Polymères Avancés » (MPA) et le pôle « Matériaux et Structures du Génie Civil » (MSGC). Ils sont eux-mêmes organisés autour de différents axes scientifiques. Le cycle de vie des matériaux est au cœur des préoccupations de ces deux pôles en phase avec le monde industriel. En effet, la mise en place de directives européennes visant à favoriser le recyclage de produits en fin de vie débouche actuellement sur le développement de technologies de tri et d'identification de plus en plus performantes, et susceptibles de permettre dans un proche

avenir l'identification en ligne à la fois des plastiques et de leurs additifs. Ainsi, les chercheurs du CMGD accompagnent, d'une part, le développement d'équipements prototypes de tri, et, d'autre part, le développement d'alliages de plastiques à hautes performances pouvant être élaborés à partir de matériaux régénérés à haute pureté issus du tri.

Par ailleurs, la demande mondiale croissante en énergie, la nécessité de trouver une alternative aux ressources énergétiques d'origine fossile qui s'épuisent et la volonté sociétale de réduire les impacts environnementaux de l'activité humaine et l'empreinte carbone poussent actuellement à une intégration partielle ou totale de ressources renouvelables (notion de biosourçabilité) dans le développement des matériaux. La compostabilité des matériaux est un atout supplémentaire qui est traité et qui, dès lors que des filières de collecte seront mises en place, devrait permettre une

meilleure gestion des déchets en fin de vie. Ainsi, les chercheurs du CMGD tentent de lever de nombreux verrous scientifiques et technologiques afin de pouvoir valoriser de façon fiable et durable ces produits dans divers domaines d'application que sont l'emballage, l'agriculture, le transport et le bâtiment.

Le CMGD couvre de nombreux domaines disciplinaires que sont la chimie, la physico-chimie, la mécanique et le génie des procédés. Il dispose, d'une part d'une plateforme d'élaboration des matériaux polymères et composites (équipements de plasturgie) et des bétons, et, d'autre part, d'une plateforme de caractérisation des matériaux (essais mécaniques, thermiques, thermomécaniques en conditions normalisées, essais de résistance au feu, essais de vieillissement, observations par microscope électronique à balayage en mode environnemental, diffraction des rayons X, analyses chimiques et physico-chimiques...). ■

© M. Maugenet – Innobat

## Les matériaux et l'éco-construction



▲ *Profils de menuiserie en biocomposite polyester/lin.*

Dans le secteur du bâtiment, les besoins se situent à deux niveaux : d'une part répondre à l'attente du marché pour des produits plus « verts » en intégrant les objectifs de développement durable ;

d'autre part, respecter le Grenelle de l'Environnement en intégrant des matériaux plus performants afin de réduire la consommation d'énergie des bâtiments, d'utiliser les ressources renouvelables, de valoriser les déchets et de réduire les déchets non valorisables.

Ainsi, le CMGD participe depuis 2010 avec l'équipe IAM (ICGM) à un projet financé par l'ADEME et porté par la société INNOBAT basée près de Montpellier qui a été primée aux JEC Innovation Award en 2011. Ce projet a pour objectif de développer un nouveau matériau pour les profils de menuiserie, sachant qu'aucun des matériaux traditionnels actuellement utilisés (bois, polychlorure de vinyle [PVC], aluminium, composite polyester/verre) ne permet de respecter à la fois les futures réglementations thermiques 2012 et 2020, le niveau de

performances mécaniques requis et les critères architecturaux tout en ayant un impact environnemental réduit.

Le nouveau matériau est un matériau composite mis en forme par pultrusion intégrant une matrice thermosourçable élaborée partiellement ou intégralement à partir de déchets végétaux des filières bois et vitivinicoles et des fibres végétales continues.

Le projet s'intéresse à de nombreuses problématiques de R&D :

- synthèse et formulation de résines thermosourçables (époxy et/ou polyester insaturé) partiellement ou intégralement biosourçées à partir de déchets végétaux ;
- préparation de fibres végétales de lin avec analyse et homogénéisation des lots et possibilité de traitements de surface des fibres ;
- adaptation des formulations (réactivité des résines, résistance en traction des fibres) au procédé de pultrusion ;
- évaluation des performances mécaniques, thermiques, au feu et de durabilité en conditions d'usage (humidité, température, exposition aux UV).

Des prototypes sont actuellement disponibles et une mise en marché est envisagée prochainement.

**Contacts : Anne Bergeret, [Anne.Bergeret@mines-ales.fr](mailto:Anne.Bergeret@mines-ales.fr) & Michel Maugenet, [Michel.Maugenet@innobat.fr](mailto:Michel.Maugenet@innobat.fr)**

Pour plus d'informations : [www.innobat.fr](http://www.innobat.fr)

## Les biocomposites visent la durabilité

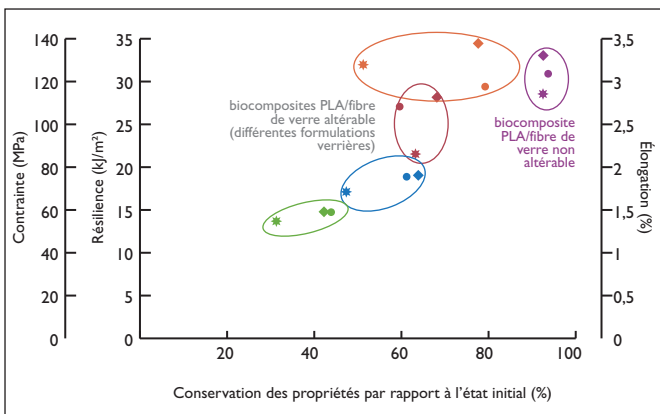
Les premières générations de plastiques biosourcés ont avant tout ciblé des applications à durée de vie courte, notamment l'emballage. Aujourd'hui la demande a évolué. Le monde industriel a actuellement des besoins en plastiques biosourcés dotés de fonctionnalités au moins équivalentes aux plastiques pétrosourcés actuels en termes d'effets barrières et de tenues mécanique, chimique et thermique pendant la durée en service du matériau. Ce constat est largement partagé par la communauté scientifique. Ainsi, le CMGD a été au premier rang de ces évolutions. De l'emballage en amidon expansé renforcé de fibres naturelles sans contraintes d'usage fortes, il est passé à des développements de films, de matériaux massifs ou expansés à base d'acide polylactique (PLA) qui est un polymère obtenu par fermentation de l'amidon de maïs, moins sensible à l'humidité que l'amidon et aux propriétés mécaniques supérieures.

Le projet *COntrolled Lifetime BIOcomposites (COLIBIO)*, financé par l'ANR et labellisé par le pôle de compétitivité Trimatec, vise à développer un biocomposite doté de fortes propriétés mécaniques et thermiques permettant de satisfaire aux exigences

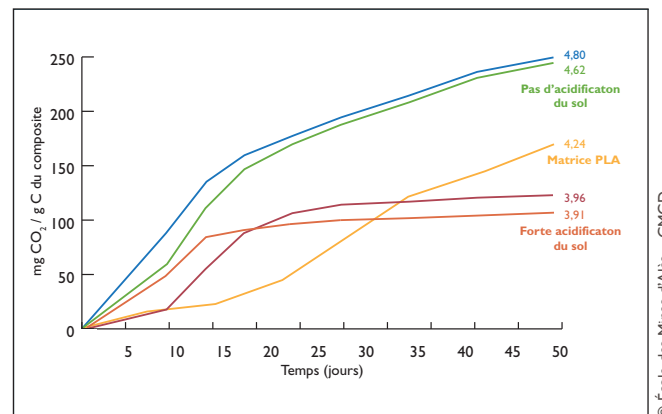
de l'industrie automobile et dont il est possible de contrôler la durée de vie. L'idée a consisté à renforcer une matrice à base de PLA par des fibres de verre altérables dans des conditions de compostage normales (température, pH, humidité), le verrou scientifique et technologique étant de parvenir à maintenir un haut niveau de performances mécaniques du biocomposite pendant toute son utilisation en service et d'être capable de déclencher sa dégradation qu'au moment de sa fin de vie.

Des formulations de fibres de verre altérables ont ainsi pu être développées et la durabilité des biocomposites PLA/verre dans des conditions biomimétiques en utilisation et en fin de vie a été étudiée. Ainsi, il a pu être mis en évidence la forte interdépendance entre la composition chimique en alcalins des verres et leur tenue mécanique dans des conditions accélérées simulant l'utilisation en service (immersion dans de l'eau à 65°C) ainsi que leur taux de minéralisation en sol qui peut s'accompagner d'une acidification de ce sol.

Contact : Anne Bergeret, [Anne.Bergeret@mines-ales.fr](mailto:Anne.Bergeret@mines-ales.fr)



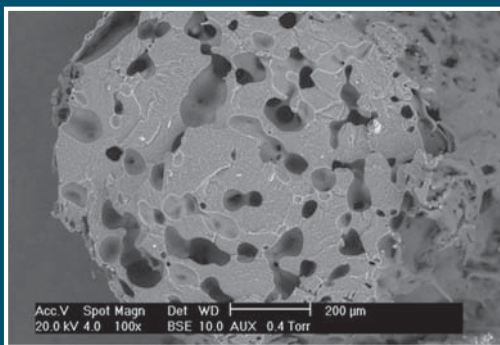
▲ Niveau de conservation des performances mécaniques (● contrainte, ◆ élongation, \* résilience) de biocomposites PLA/fibre de verre non altérable et altérable après un vieillissement dans des conditions accélérées simulant leur utilisation en service (24h en immersion dans de l'eau à 65°C)



▲ Taux de minéralisation en sol simulant leur fin de vie de biocomposites PLA/fibre de verre altérable avec différents niveaux d'acidification du sol.

© École des Mines d'Alès - CMGD

## Matériaux nanostructurés à base de bioplastiques



▲ Observation au microscope électronique à balayage d'une mousse bionanocomposite PHBV/argiles réalisée par extrusion assistée par CO<sub>2</sub> supercritique.

Afin d'être en mesure de répondre de manière plus forte aux appels à projets en nanomatériaux et d'élargir leur potentiel de recherche contractuelle en partenariat avec l'industrie, l'Institut CARNOT M.I.N.E.S a mis en place en 2006 un groupe « NanoMines » au sein duquel la thématique « Nanostructures » regroupe une cinquantaine de chercheurs des écoles des Mines. Le but est de faire émerger des synergies entre équipes de recherche en alliant des compétences pluridisciplinaires incluant l'élaboration des nanomatériaux, leur caractérisation, la modélisation et les tests applicatifs.

Dans ce contexte, en 2011, le CMGD et le Centre RAPSODEE de l'École des Mines d'Albi ont démarré un projet visant à développer des bionanocomposites intégrant des nanoparticules dans une matrice bioplastique dans le but de contrôler et d'améliorer ses propriétés. La mise en œuvre de ces bionanocomposites par extrusion assistée par fluide supercritique (CO<sub>2</sub>) permet à la fois de disperser les nanoparticules dans la matrice et de générer sans apport d'agents chimiques des mousses apportant ainsi une



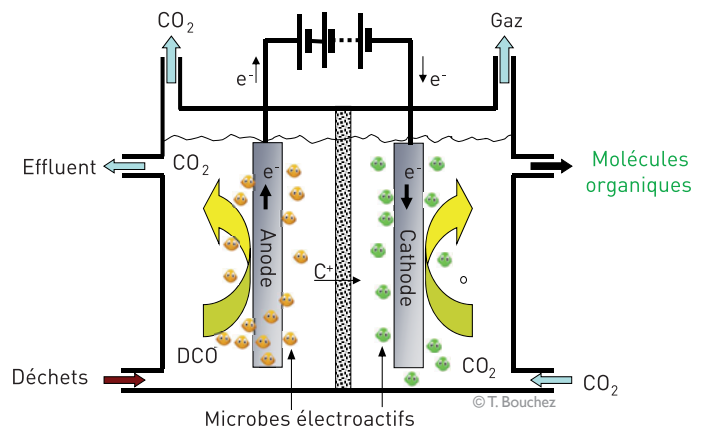
## Le projet BIORARE investissement d'avenir « Biotechnologies et bioressources »

Le projet « Bioélectrosynthèse pour le raffinage des déchets résiduels » (BIORARE, Irstea/Laboratoire de Génie Chimique - Centre National de la Recherche Scientifique [CNRS]/LBE-Inra/Suez Environnement) porte sur des modalités d'utilisation du concept d'électrosynthèse microbienne pour la bioraffinerie des déchets et des effluents. Cette récente découverte pourrait à terme permettre la production de molécules à haute valeur ajoutée à partir de la matière organique et de l'énergie contenues dans les déchets.

L'idée est d'utiliser la technologie des systèmes bioélectrochimiques pour orienter les réactions métaboliques du bioprocédé vers la production de molécules plateformes, à valeur ajoutée, utilisables en chimie verte. La matière organique est oxydée dans un premier compartiment par une biomasse complexe qui transfère des électrons sur une anode. Les électrons arrivent ensuite à la cathode où ils sont utilisés lors d'une réaction biologique de réduction. En régulant le potentiel de la cathode à une valeur déduite par un calcul théorique (loi de Nernst), on peut artificiellement créer les conditions thermodynamiques permettant uniquement à certaines réactions de se produire.

Ces systèmes de bioélectrosynthèse microbienne permettent une séparation physique entre un compartiment « sale » recevant la matière organique à traiter et un compartiment « propre » où a lieu la synthèse de molécules d'intérêt, d'orienter les flux métaboliques et de sélectionner les réactions d'oxydation se produisant à la cathode à partir de la régulation du potentiel.

Afin d'établir un cahier des charges détaillé pour l'application de l'électrosynthèse microbienne à la bioraffinerie des déchets organiques, les composants clés seront déterminés ainsi que les spécifications associées pour l'élaboration d'une stratégie de développement industriel ultérieure. Les fondements scientifiques et techniques de l'électrosynthèse microbienne



▲ Principe du système de bioélectrosynthèse microbienne utilisé dans le projet BIORARE.

seront renforcés puis les relations entre conditions opératoires et molécules effectivement synthétisées seront validées expérimentalement. Des approches pluridisciplinaires seront combinées afin de mieux comprendre et cerner le potentiel technologique de ces systèmes. L'évaluation environnementale des stratégies de couplage de ces systèmes aux installations industrielles existantes sera réalisée en s'appuyant sur des scénarios de référence qui permettront d'identifier les composants sensibles d'un point de vue environnemental et orienter les choix techniques ou industriels. Une analyse économique, sociale et réglementaire permettra de mieux cadrer les stratégies futures de développement industriel. Un cahier des charges détaillé pour la mise en œuvre des systèmes d'électrosynthèse microbienne pour la bioraffinerie des déchets organiques sera élaboré et les mesures associées de protection de la propriété intellectuelle seront prises le cas échéant.

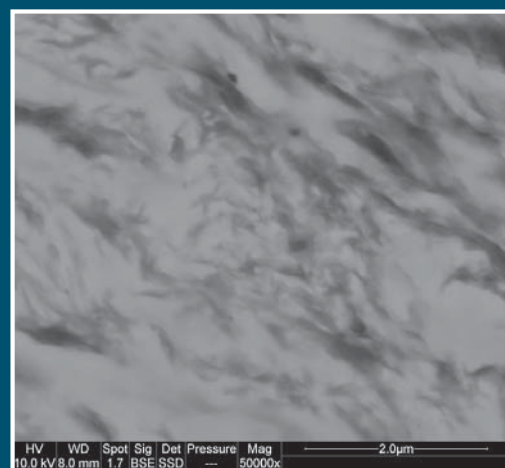
Contact : Nicolas Bernet, [nicolas.bernet@supagro.inra.fr](mailto:nicolas.bernet@supagro.inra.fr)

amélioration de ces matériaux en termes d'allègement et d'isolation.

La matrice bioplastique considérée dans le projet est un polymère biodégradable obtenu par extraction à partir de microorganismes qui fait partie de la famille des polyhydroxyalcanoates (PHA), à savoir le poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV). Cette matrice a été renforcée par des nanoparticules d'argile de type montmorillonite à faible taux d'incorporation (moins de 3 % en masse). L'incorporation de l'argile a permis d'améliorer significativement les propriétés mécaniques, thermiques et au feu, et de contrôler la biodégradation de la matrice. Les mousses obtenues présentent une porosité allant jusqu'à 50 % mais avec une homogénéité de taille de cellules à améliorer via l'étude des paramètres opératoires du procédé.

Contacts : Nicolas Le-Moigne, [nicolas.le-moigne@mines-ales.fr](mailto:nicolas.le-moigne@mines-ales.fr)  
& Martial Saucé, [martial.sauceau@mines-albi.fr](mailto:martial.sauceau@mines-albi.fr)

Pour plus d'informations : <http://cmm.enscm.fr/Nanomines>



▲ Observation au microscope électronique à transmission de la dispersion des argiles au sein d'une mousse bionanocomposite PHBV/argiles.

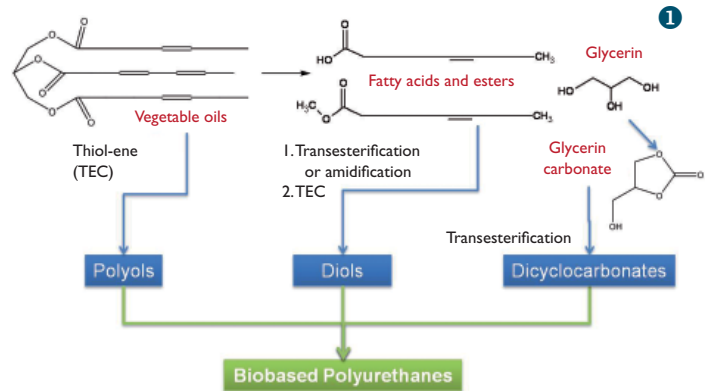
© Ecole des Mines d'Alès - CMGD

## Projet GreenCoat nouveaux polyuréthanes biosourcés à partir d'huiles végétales

Les polyuréthanes représentent un des polymères les plus vendus dans le monde (6<sup>e</sup> rang) avec une production mondiale de plus de 14 Mt. Ils couvrent de nombreux domaines de la vie courante, notamment l'isolation thermique ou les revêtements. Ils sont traditionnellement obtenus par réaction d'un isocyanate et d'un oligomère polyol. Alors que l'isocyanate est quasi-exclusivement dérivé de matières premières pétrochimiques, le polyol peut être issu de ressources renouvelables. Mais la plupart des composés isocyanates sont très toxiques, voire CMR et sur les listes de produits à substituer (Reach, annexe XVII). Le projet GreenCoat vise dans un premier temps à l'élaboration de nouveaux polyols biosourcés à partir d'huile végétale, permettant d'atteindre de nouvelles propriétés. Dans un deuxième temps, l'objectif est d'élaborer des polyuréthanes biosourcés sans isocyanates à partir de glycérol.

La synthèse de polyols biosourcés est réalisée à partir d'huile végétale ou d'acides ou d'esters gras par couplage thiol-ène sur les doubles liaisons des chaînes grasses. Le thiol utilisé porte une ou plusieurs fonctions alcools. La réaction d'addition est réalisée sans solvant, sans amorceur, sous UV et le rendement est quantitatif. Cette technologie permet d'accéder à des polyols biosourcés de structure et de fonctionnalité très variées.

L'élaboration de polyuréthanes biosourcés sans isocyanates repose sur la réaction d'ouverture des cyclocarbonates par les amines primaires. L'équipe IAM (ICGM) a ainsi réalisé des oligomères porteurs de fonctions dicyclocarbonates à partir du



carbonate de glycérol. La réaction des ces oligomères avec des diamines conduit à des polyuréthanes biosourcés sans isocyanates.

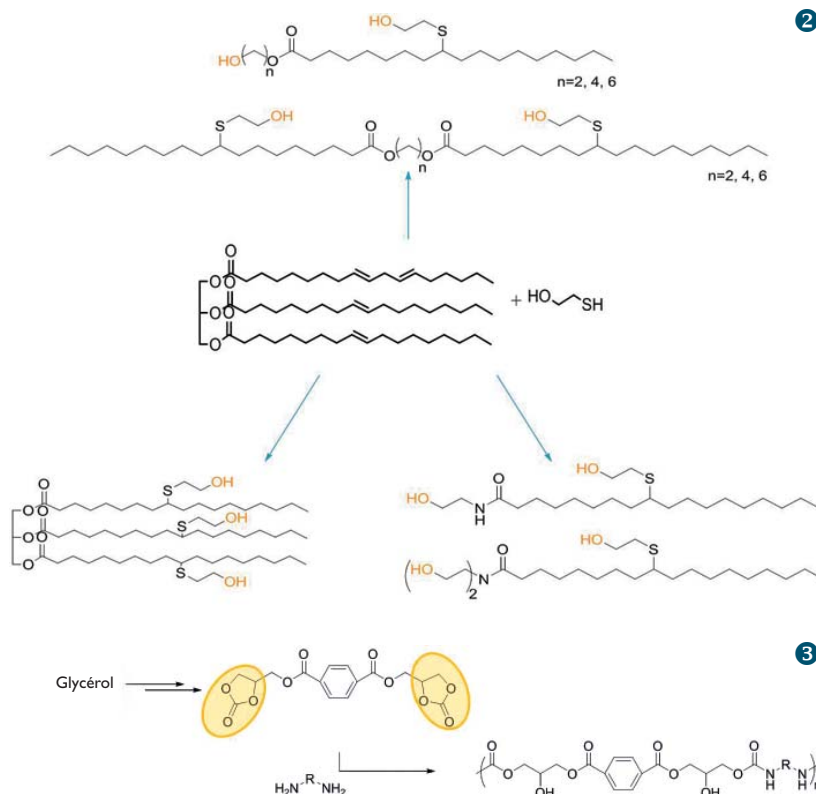
Dans les deux cas, les polyuréthanes biosourcés obtenus possèdent des propriétés similaires à celles de polyuréthanes obtenus à partir de ressources fossiles et peuvent être utilisés en revêtements, liants, peintures... Ce projet a bénéficié de financement de l'ANR Matepro. Il est réalisé en collaboration avec le Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (Bordeaux) et les sociétés Résipoly et SEG.

**Contacts :** Sylvain Caillol, [sylvain.caillol@enscm.fr](mailto:sylvain.caillol@enscm.fr)  
Rémi Auvergne, [remi.auvergne@enscm.fr](mailto:remi.auvergne@enscm.fr)  
& Bernard Boutevin, [bernard.boutevin@enscm.fr](mailto:bernard.boutevin@enscm.fr)

❶ Schéma d'obtention des polyuréthanes biosourcés à partir d'huile végétale et dérivés.

❷ Synthèse de nouveaux polyols biosourcés par thiol-ène sur les huiles végétales.

❸ Élaboration de polyuréthanes biosourcés sans isocyanates.





▲► *Emballage biodégradable développé dans le cadre du projet.*

## Projet EcoBioCAP Eco-efficient Biodegradable Composite Advanced Packaging

Depuis une dizaine d'années, de nombreux emballages alimentaires biodégradables ont été développés avec pour objectif principal d'imiter les plastiques pétrochimiques sans réelle évaluation du gain environnemental, de la viabilité économique et des impacts potentiels sur la qualité et la sécurité des aliments emballés. Un certain nombre de controverses majeures (détournement de ressources à usage alimentaire, complication des circuits de recyclage/valorisation, etc.) ont rapidement freiné la croissance de ces emballages, en particulier dans le domaine agroalimentaire. Une approche plus globale et systémique est nécessaire au développement de ces emballages biodégradables, afin de restaurer la confiance et l'intérêt des consommateurs et utilisateurs.

Le projet européen EcoBioCAP a pour objectif de fournir aux industries alimentaires de l'Union européenne des emballages biodégradables et modulables à façon selon les exigences des denrées alimentaires périssables, avec des bénéfices directs pour l'environnement ainsi que pour les consommateurs européens en termes de qualité et de sécurité alimentaires. Cette nouvelle génération d'emballages sera basée sur le développement multi-échelles de structures composites dont les constituants seront tous obtenus à partir de coproduits des industries alimentaires. Les activités de démonstration avec les partenaires industriels



© UJV2/Inra

permettront d'optimiser la production et l'ensemble des propriétés des matériaux développés dans le projet avant une exploitation à l'échelle industrielle. Le développement d'un outil d'aide à la décision permettra de rendre accessible la technologie d'EcoBioCAP à tous les acteurs de la filière. Enfin, les activités de diffusion auront pour objectif non seulement d'informer la communauté scientifique des résultats du projet, mais aussi de s'assurer que les consommateurs et les utilisateurs finaux seront informés du mode d'utilisation et des bénéfices liés à l'utilisation de tels emballages biodégradables.

Le projet EcoBioCAP représente un budget de 4,2 millions d'euros, financé par l'Europe (3 millions d'euros pour quatre ans dans le cadre du 7<sup>e</sup> PCRDT). Il réunit 16 partenaires venant de huit pays différents, dont six entreprises privées.

**Contact : Nathalie Gontard, [gontard@univ-montp2.fr](mailto:gontard@univ-montp2.fr)**

Pour plus d'informations : [www.ecobiocap.eu](http://www.ecobiocap.eu)