

Nouveaux thermoplastiques biosourcés à partir d'esters de sciures de bois

FROMENT Luke¹, LEASE Jacqueline², SEJATI Prabu Satria³, GERARDIN CHARBONNIER Christine¹, OBOUNOU AKONG Firmin¹, ANDO Yoshito², GERARDIN Philippe¹

¹ LERMAB, INRAE, Université de Lorraine, 54000 Nancy, France

² Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu, Fukuoka 808-0196, Japon

³ Research Center for Biomass and Bioproducts, National Research and Innovation Agency (BRIN), 16911 Bogor, Indonésie
luke.froment@univ-lorraine.fr

Mots clefs : bioplastiques; sciures; valorisation; thermoplastiques; lignocellulose; estérification.

Contexte et objectifs

La majorité des plastiques sont produits en utilisant des ressources fossiles (pétrole et gaz naturel) produisant plusieurs gigatonnes de gaz à effet de serre chaque année. Les bioplastiques tels que l'acide polylactique (PLA) sont produits à partir de ressources renouvelables et sont donc une alternative intéressante qui permettrait de réduire ces émissions. Cependant, le PLA est produit industriellement à partir de sucres comestibles issus de maïs ou de canne à sucre rentrant en compétition directe avec l'alimentation humaine (Abrha et al 2022). Le LERMAB a développé une méthode qui permet de produire des plastiques à partir de ressources lignocellulosiques non comestibles (Sejati et al 2024). En estérifiant les groupements hydroxyles de sciures de bois d'épicéa avec des anhydrides mixtes produits à partir d'acides gras, le matériau devient thermoplastique et peut donc être fondu et moulé (Sejati et al 2022). Les travaux menés jusqu'à présent se sont limitées à des acides linéaires (Sejati et al 2023). Pour mieux comprendre la réaction et la relation entre structure et propriétés, nous avons donc souhaité étendre cette méthode à des esters d'acides aromatiques. Les acides benzoïques et cinnamiques sont des acides aromatiques présents dans de nombreuses plantes, avec des toxicités aigües faibles, ce qui les rend intéressants comme greffons.

Matériel et méthodes

Les extractibles des sciures de pin (*Pinus sylvestris*, taille 120 mesh) ont été éliminés au Soxhlet avec un mélange toluène/éthanol (2, v/v) pendant 4 heures, puis avec de l'éthanol pur pendant 4 heures. L'acide cinnamique ou benzoïque (Merck, pureté >99%) et l'anhydride trifluoroacétique (TFAA, de Thermo Scientific >99%) ont été mélangés en quantités équimolaires dans un réacteur en verre pour conduire aux anhydrides mixtes nécessaires à la réaction d'estérification. Les sciures de pin ont été ajoutées après 30 minutes. Après 4 heures de réaction, le mélange est purifié par lavages et filtration avec de l'éthanol et de l'eau (2 /1 v/v) puis par Soxhlet pendant 24 heures. Ces synthèses ont été réalisées en triplicata.

Les spectres RMN ¹³C CP/MAS ont été enregistrés à une fréquence de 75,47 MHz sur un spectromètre Bruker MSL300 avec une fréquence de rotation de 5 kHz. Le temps d'acquisition était de 0,026 s avec environ 1 200 transients. Le délai de relaxation était de 5 s, le temps de polarisation croisée de 1 ms et la largeur spectrale de 20 000 Hz.

Pour les essais mécaniques, les échantillons ont été pressés à 180 °C sous une pression de 20 MPa pendant 20 minutes à l'aide d'une presse à chaud (HC300-15, As One Corporation). Les

échantillons ont été découpés en forme d'haltères selon les dimensions de la norme JIS K-7113-2 (115 mm × 25 mm) avant les essais. Les propriétés mécaniques ont été mesurées à l'aide d'une machine de traction (Minebea Mitumi Inc.). Les essais ont été réalisés avec une cellule de charge de 10 kN et une vitesse de 10 mm/min. Cinq éprouvettes ont été utilisées pour chaque type d'ester.

Résultats et discussion

A partir de la masse de produit obtenu et de la masse de sciure de départ, le gain de masse (WPG, de l'anglais Weight Percent Gain) et la teneur en ester sont calculés. Les gains de masses et teneurs en ester sont plus élevés pour les cinnamates que pour les benzoates ce qui peut être expliqué par la masse molaire plus élevée de l'acide cinnamique par rapport à l'acide benzoïque et par l'encombrement stérique plus faible du groupement carboxylique de l'acide cinnamique par rapport à l'acide benzoïque (Tab. 1).

Tab. 1 : Gains de masse (WPG) et teneur en ester des dérivés aromatiques de pin

Ester de pin	WPG (%)	Teneur en ester (mmol/g)
Benzoate	46 ± 1	4,5 ± 0,1
Cinnamate	144 ± 1	11 ± 0,1

Dans la Fig. 1, les pics entre 50 et 110 ppm correspondent principalement aux atomes de carbones des polysaccharides du bois. Les spectres RMN des esters présentent des pics supplémentaires aux alentours de 130 ppm (atomes de carbone du cycle aromatique) et autour de 170 ppm (carbone de l'ester avec un substituant aromatique). Le spectre du cinnamate a deux pics supplémentaires à 120 et 150 ppm, dus aux deux atomes de carbone de la double liaison entre les groupements carbonyle et la partie aromatique. Ces spectres démontrent que des estérifications ont bien eu lieu.

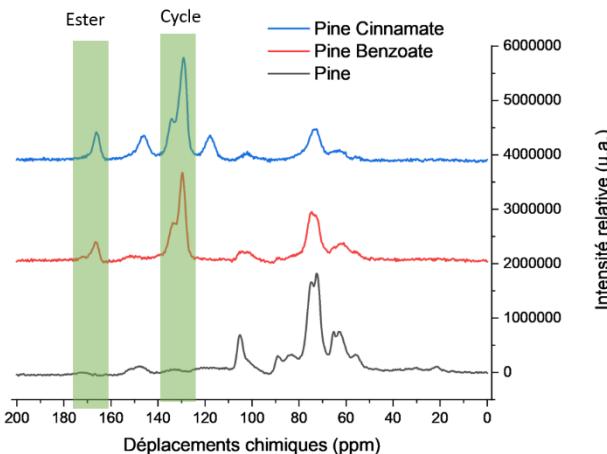


Fig. 1 : Spectres RMN ^{13}C des sciures de pin et des esters

Les propriétés mécaniques en traction des cinnamates sont légèrement meilleures que celles des benzoates (Tab. 2). Les propriétés mécaniques sont similaires à celles de plastiques actuels tels que le polyéthylène haute densité (PEHD) pour l'allongement et basse densité (PEBD) pour la résistance à la rupture (Elhrari 2018). Les valeurs de résistance à la rupture sont plus faibles mais les allongements sont proches de ceux du PLA (O'Loughlin et al 2023).

Conclusions et perspectives

L'acide cinnamique est légèrement plus réactif que l'acide benzoïque conduisant à des bois acylés présentant de meilleures propriétés mécaniques. Ces deux nouveaux esters

lignocellulosiques thermoplastiques sont une alternative potentielle aux plastiques actuels pour des applications en packaging notamment. De futurs travaux viseront à réaliser une analyse du cycle de vie et à évaluer plus précisément la fin de vie de nos matériaux, notamment en étudiant leur empreinte carbone et leur biodégradabilité respectivement. Nous souhaitons également étendre notre méthodologie à d'autres esters et d'autres ressources lignocellulosiques.

Tab. 2 : Propriétés mécaniques des esters aromatiques de pin

Ester de pin	Résistance a la rupture (MPa)	Allongement (%)	Module de Young (GPa)
Benzoate	5,47 ± 0,55	0,21 ± 0,16	3,43 ± 0,99
Cinnamate	7,86 ± 2,76	0,38 ± 0,22	2,47 ± 0,25

Remerciements

L.F. souhaite remercier l'université de Lorraine et le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche pour leur soutien financier au travers du contrat doctoral dont il bénéficie.

Références

- Abrha H, Cabrera J, Dai Y, Irfan M, Toma A, Jiao S, et Liu X (2022) Bio-Based Plastics Production, Impact and End of Life: A Literature Review and Content Analysis, *Sustainability*, 14(8):48-55
- Elhrari W (2018) The Influence of LDPE Content on the Mechanical Properties of HDPE/LDPE Blends, *Research & Development in Material Science*, 7(5):791-798
- O'Loughlin J, Doherty D, Herward B, et McGleenan Cormac (2023) The Potential of Bio-Based Polylactic Acid (PLA) as an Alternative in Reusable Food Containers: A Review, *Sustainability*, 15(21):15312
- Sejati PS, Obounou Akong F, Torloting C, Fradet F, et Gérardin P (2023) Thermoplastic translucent film from wood and fatty acids by solvent free esterification: Influence of fatty acid chain length, *Eur Polym J*, 196:112276.
- Sejati PS, Obounou Akong F, Torloting C, Fradet F, et Gérardin P (2022) Fully wood based novel translucent and thermoplastic materials by solvent-free esterification, *RSC Adv*, 12(54):35206–35214.
- Sejati PS, Roche L, Afrim J, Mariani V, Obounou Akong F, Fradet F, et Gérardin P (2024) Thermoplastic film from natural fibers and fatty acids by a single esterification reaction, *Cellulose*, 31:4263–4276.