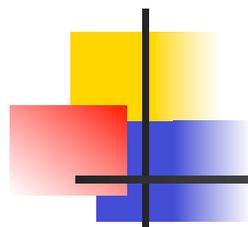


# La biomasse végétale peut-elle concurrencer le pétrole ?

par M.Rinaudo & JP Joseleau,  
Professeurs honoraires

CERMAV-CNRS, le 5 décembre 2008





**Pétrole**  
(source de carbone fossile)



-Energie

-Chimie (4% du  
pétrole utilisé)

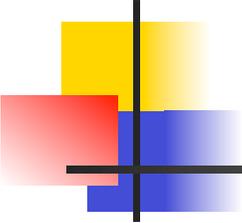
↓  
- Effets de serre

- Ressource qui s'épuise (40 ans ?) → il faut une nouvelle source de molécules pour la chimie.

Il y a là un enjeu stratégique pour la biomasse avec :

- développement de l'agriculture (diversification)
- pour la chimie, nouvelle aventure industrielle

Aux Etats-Unis on prévoit que 50% des matières premières pour la chimie seront issues du végétal en 2050; actuellement, 3% de la biomasse est utilisée par l'homme et seuls 5% des produits chimiques sont « verts »



La biomasse végétale (source de carbone et de molécules exploitables):

- renouvelable, elle résulte de la photosynthèse à partir de  $CO_2$  et produit ~300 milliards de tonnes/an de biomasse
- souvent biodégradable (dépend des conditions)
- pas ou peu de COV (composés organiques volatils)

→ Nécessité de développer de nouvelles filières de transformation (souvent encore chères) incluant :

- \* des prétraitements spécifiques de la source considérée
- \* la valorisation de toutes les parties de la plante (ex : le chanvre)

# Les principales sources de biomasse végétales valorisables

- Algues → épaississants & gélifiants (alimentaire & pharmaceutique)
- Bois (lignocellulosiques): **fibres cellulosiques** + lignine et hémicelluloses
- Tiges de céréales → résidu lignocellulosique (+ grains → amidon → alimentaire ou industriel)
- Coques de noix (abrasifs)
- Plantes oléagineuses → huiles végétales + pulpes ou tourteaux
- Betteraves sucrières, canne à sucre: saccharose + pulpe ou bagasse

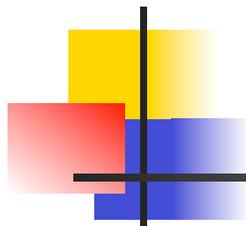
La production annuelle de biomasse est estimée à 172 milliards de tonnes de matière sèche soit l'équivalent en énergie primaire de 15 fois l'énergie fossile consommée

Biomasse → source d'énergie (bois -énergie; (bio)gaz; (bio)éthanol; (bio)gazole; H<sub>2</sub> pour piles à combustible par thermolyse et fermentation)

Biomasse → source de molécules pour la chimie et de polymères

## Modes de valorisation énergétique de la biomasse végétale

- par combustion (incinération) → chaleur
- par méthanisation (fermentation bactérienne en absence d'oxygène) →  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$
- par fermentation alcoolique → éthanol
- par voie thermochimique (thermolyse et gazéification) → gaz dont  $\text{H}_2$

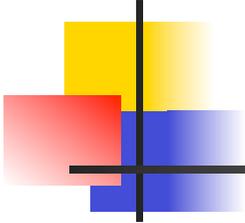


L'exposé se limitera à quelques exemples de produits de transformation de la biomasse végétale pour démontrer

- la grande diversité des produits obtenus
- donc le potentiel de développement (hors alimentaire)

- Biocarburants
- Agromatériaux et polymères de synthèse ou de biosynthèse
- Solvants
- Tensio-actifs, peintures, encres...

# Composition de la Biomasse Végétale

A decorative graphic on the left side of the slide, consisting of a vertical black line and a horizontal black line intersecting. To the left of the intersection are three overlapping squares: a yellow one on top, a red one on the left, and a blue one on the bottom.

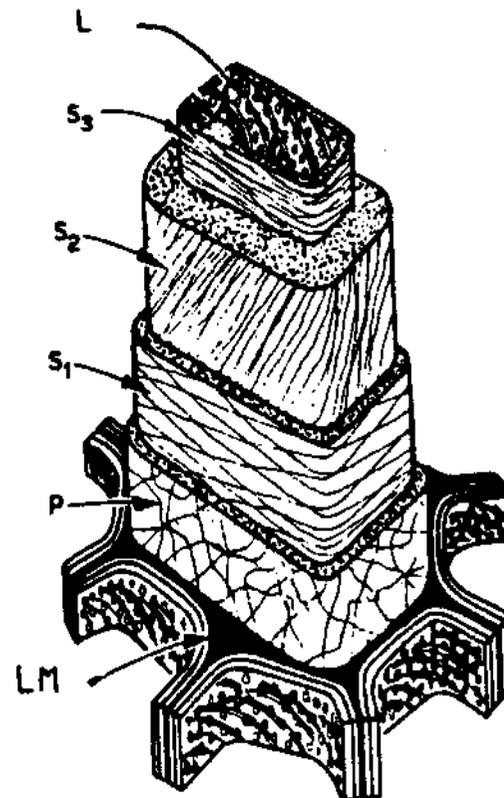
## \* Les matériaux lignocellulosiques

- Morphologie
- Composition
- Caractéristiques

## Morphologie d'une fibre végétale

Structure d'une paroi cellulaire (type bois).  $L_M$  contient la lignine, P et S majoritairement les fibres cellulosiques.

$L_M$  : lamelle mitoyenne  
 P : paroi primaire  
 S : parois secondaires  
 L : lumen



### Principaux constituants:

- lignine
- pectines
- hemicelluloses (pentosanes, xylanes)
- cellulose (polymère de glucose)
- terpènes
- tanins

## Composition chimique de quelques fibres naturelles.

Type de fibre	Cellulose (%)	Lignine (%)	Hemicelluloses (Pentoses) (%)	Cendres (%)	Silice (%)
<b>Fibres de pailles</b>					
Riz	28-36	12-16	(23-28)	15-20	9-14
Blé	29-35	16-21	27(26-32)	4.5-9	3-7
Orge	31-34	14-15	(24-29)	5-7	3-6
Avoine	31-37	16-19	(27-38)	6-8	4-6.5
Seigle	33-35	16-19	(27-30)	2-5	0.5-4
<b>Fibres de canne à</b>					
Sucre	32-44	19-24	22(27-32)	1.5-5	0.7-3.5
Bambou	26-43	21-31	15(15-26)	1.7-5	0.7
<b>Fibres d'herbes.</b>					
Alfa (Esparto)	33-38	17-19	(27-32)	6-8	-
Sabai	22.0	23.9	(24)	6	-
Fibres de roseaux	44.75	22.8	20(20.0)	3	2
<b>Fibres péribériennes</b>					
Lin	43-47	21-23	16(24-26)	5	-
Kénaf	31-39	15-19	19(22-23)	2-5	-
Jute	45-53	21-26	15(18-21)	0.5-2	-
<b>Fibres centrales</b>					
Kénaf	31-44	15-21	(18-24)	2-4	-
Jute	41	24	(18-22)	0.6-1	-
<b>Fibres de feuilles</b>					
Abaca (Manila)	60.8	8.8	20(15-17)	1.1	-
Sisal (agave)	43-56	7-9	12(21-24)	0.6-1	-
<b>Fibres de graines</b>					
Linters de coton	80-85	-	(1-3)	0.8-2	-
<b>Fibres de bois</b>					
Conifères	40-45	26-34	(7-14)	<1	-
Feuillus	38-49	23-30	(19-26)	<1	-

- ◆ Lignine ◆ Lignanes
- ◆ Composés Phénoliques
- ◆ Tannins

☛ **Constituent 15 – 20% de la Biomasse Lignocellulosique**

☛ **Résidus de la fabrication des pâtes papetières**



▶ **Matériaux composites**

▶ **Anti-oxydants**

*(Pharmacie; cosmétiques)*

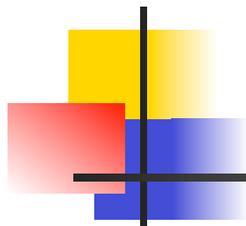
▶ **Colles**

*(Panneaux de bois; Bouchons)*

▶ **Plastifiants**

▶ **Charges anti-poussières pour les routes**

## Utilisation de la biomasse végétale



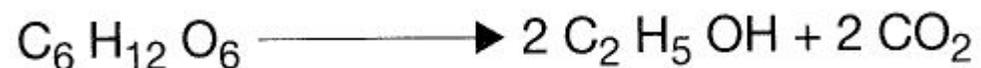
### La biomasse et les biocarburants.

- Ethanol (à partir de glucose ex amidon ou cellulose)
- Diesters (à partir des huiles végétales; nouvelle filière: microalgues)

Ces deux filières sont aujourd'hui confrontées à des contraintes de disponibilité de la matière première et de concurrence vis-à-vis de la production alimentaire ; à cela s'ajoutent les problèmes de déforestation, d'abus de biocides et d'engrais.

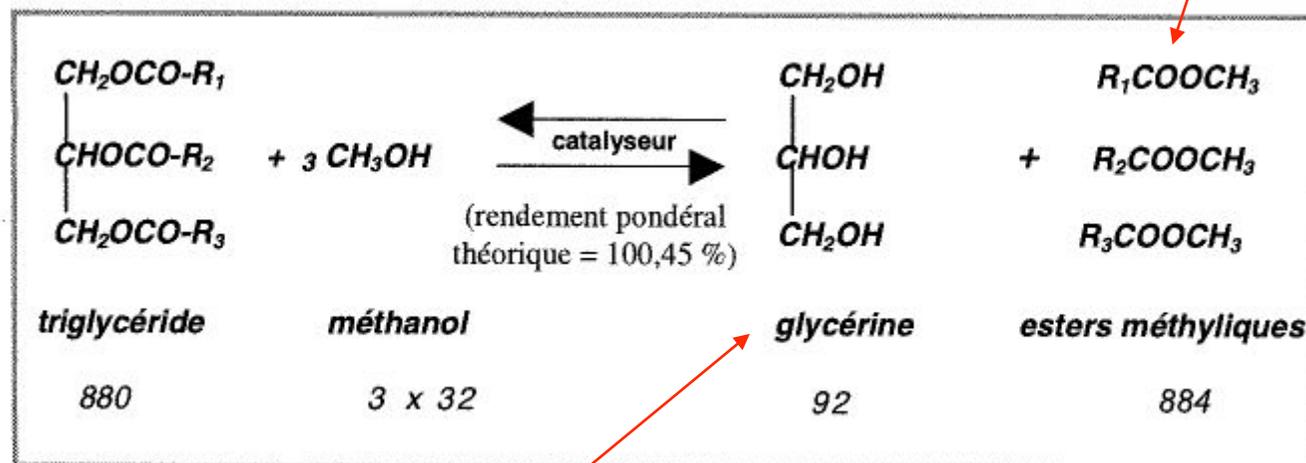
# Transformations nécessaires

A-cellulose, amidon → glucose puis fermentation

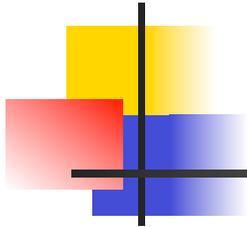


B-huiles végétales (triglycérides)

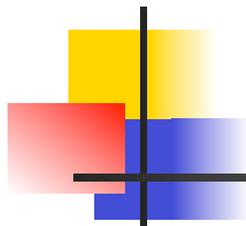
diester



Ou glycérol, co-produit valorisable



- Le (bio)gazole est en développement constant ; il est obtenu à partir de colza, tournesol, soja, palme, coprah...
- Le glycérol produit lors de l'estérification des huiles végétales doit être valorisé.
- Le développement de la production d'éthanol fait appel maintenant « à la seconde génération » (soit à partir des résidus cellulosiques) et celle du gazole à partir des algues



## La biomasse

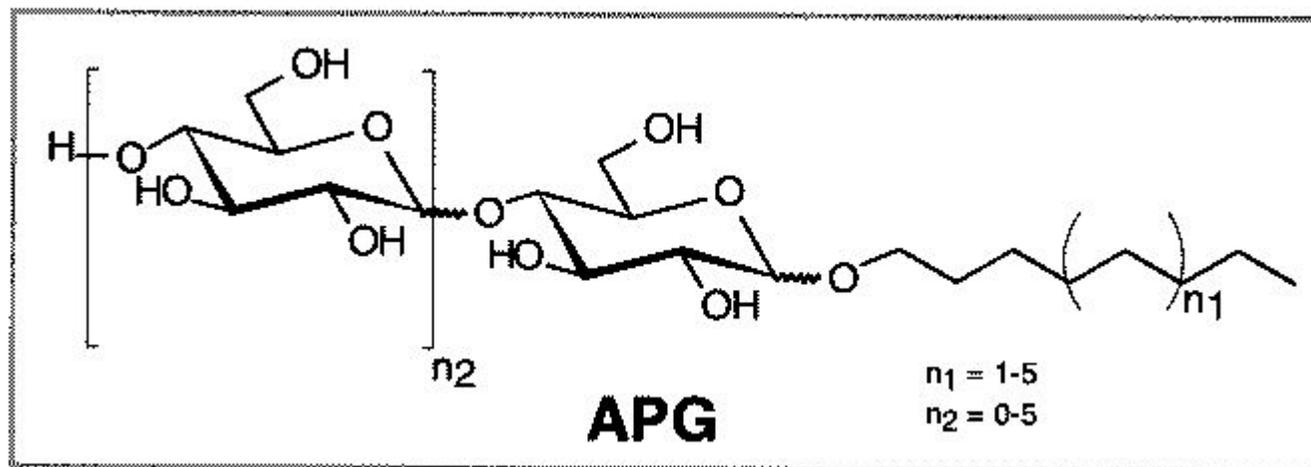
source de petites molécules pour la chimie

-tensio-actifs

-solvants

-encres, lubrifiants, détergents

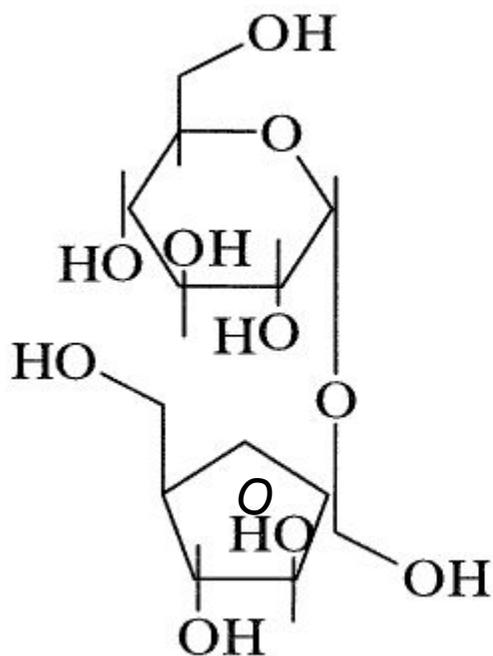
## Les alkylpolyglucosides d'origine végétale (APG)



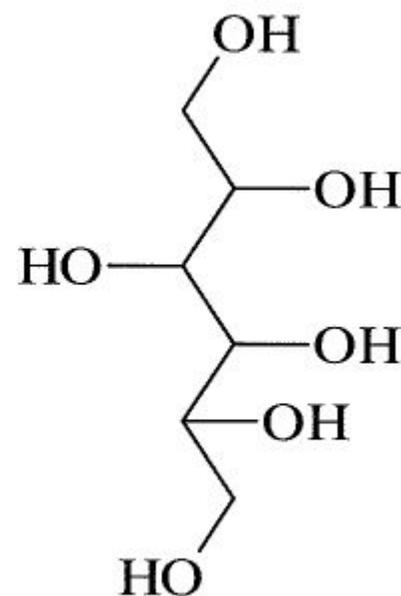
Structure à base d'alcool gras (huile de coprah) et d'oligosaccharides du glucose ( $n=1$  à  $6$ ) → agents moussants, émulsifiants, détergents, agents mouillants....

## Polyols naturels multifonctionnels utilisés

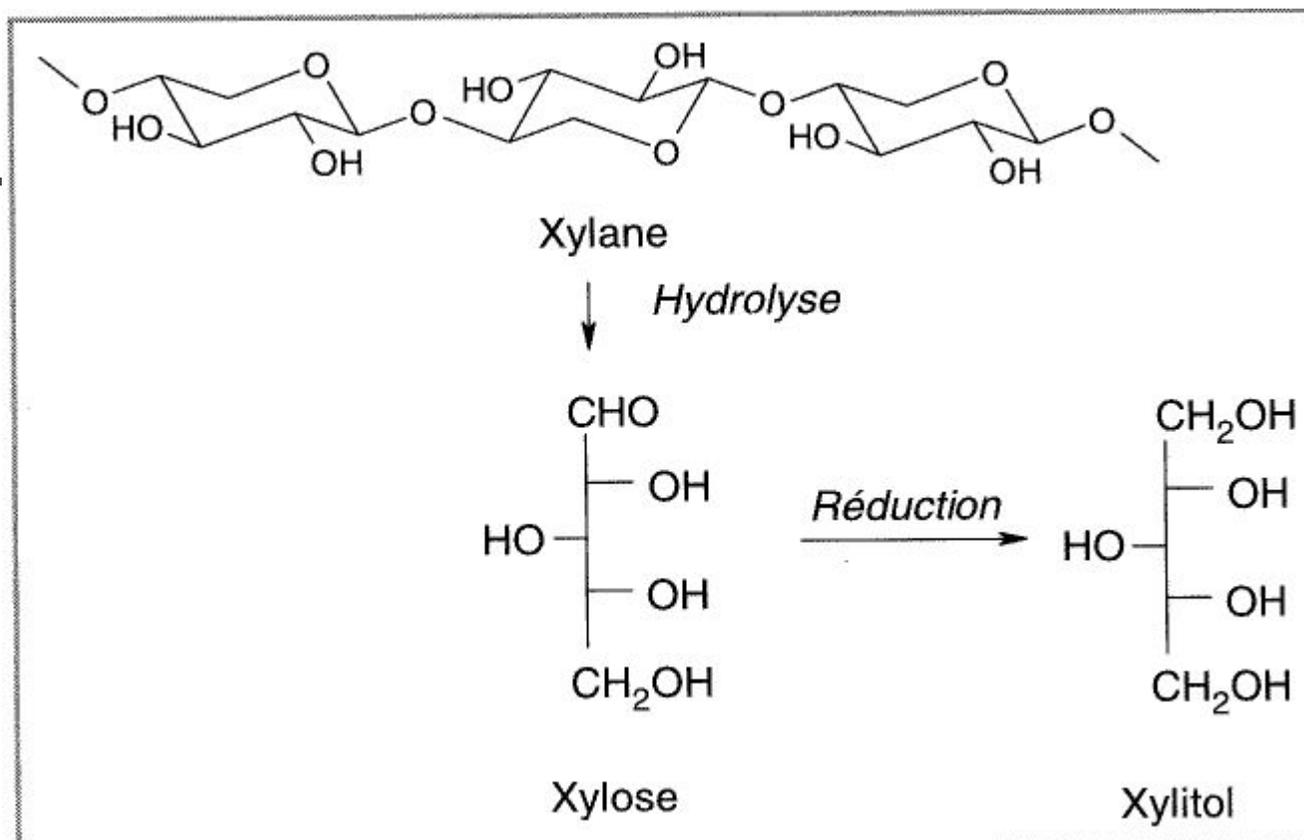
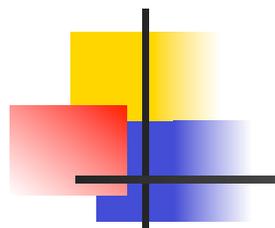
- dans la synthèse de mousses de polyuréthanes
- comme tensio-actifs par estérification avec des acides gras



Saccharose



Sorbitol



Edulcorant proche du saccharose mais dont le pouvoir calorifique est de 40% moins important. Il inhibe les caries dentaires. Utilisation dans le chewing-gum et confiserie

## Evolution dans le domaine des solvants (→ agro-solvants)

Le marché des solvants pétrochimiques était de  $4,1 \times 10^6$  tonnes en 2000 en Europe.

Les solvants font partie des Composés Organiques Volatils (COV) auxquels sont imputés des risques pour la santé humaine, une contribution à la pollution photochimique, un impact sur la destruction de la couche d'ozone et sur l'effet de serre.

Evolution de la réglementation implique diminution de la consommation pour

-une diminution des émissions COV (composés organiques volatils) par:

techniques préventives → techniques sans solvant et développement des solvants oxygénés; traitement des rejets

-par reconnaissance de risques sanitaires (substances dangereuses)

## Produits d'origine végétale à application solvante

- **les esters d'huiles végétales**: les esters méthyliques sont bons solvants des graisses.
- **les esters d'acides organiques** fermentaires: les micro-organismes produisent des acides organiques (acétique, citrique, gluconique, lactique...) à partir de dérivés d'amidon et de sucres; ils sont estérifiés par un alcool → solvants des peintures, encres... (remplacent les **éthers de glycol interdits** dans les cosmétiques ou les médicaments...)
- **les terpènes** (pins, agrumes...); les alcools terpéniques → pour décapage, non volatils, biodégradables
- **l'éthanol** obtenu par fermentation (utilisé en pharmacie, parfumerie...)
- **le CO2 supercritique** (co-produit de la production de l'éthanol agricole) utilisé pour différentes extractions

## Exemple d'applications de la biomasse végétale et développement en cours

**Encres d'imprimerie** (encres offset quickset) → 100% végétales (esters )  
sur les presses huit couleurs

- plus de brillance et d'intensité aux imprimés
- meilleur stabilité

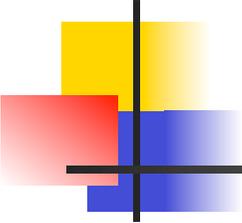
**Phytosanitaires**: adjuvants incorporés aux produits avant pulvérisation  
sur champs (augmente la pénétration du produit) et solvant de  
formulation (encore peu performants)

**Nettoyage de surface**: décapage de peinture, nettoyage de façades,  
nettoyage d'imprimerie

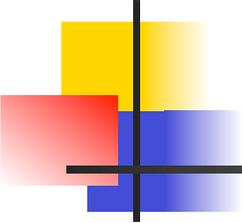
**Avantages :**

- souvent oxygénés, sécurité et biodégradabilité
- esters oléochimiques sont faiblement volatils

## Les matériaux issus de la biomasse (polymères, matériaux organiques)

- 
- des plastiques ou matières plastiques constitués de polymères naturels  
(dérivés de la cellulose)  
(en concurrence avec les synthétiques ex pétrole)  
ou mélanges naturel-synthétique
  - des biopolymères (ou polymères de biosynthèse)
  - des matériaux composites (matrice polymère-renfort fibres naturelles)

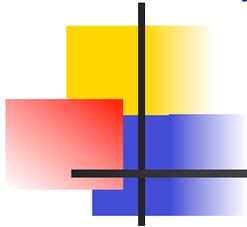
## Les domaines en développement particulièrement importants

- 
- A decorative graphic on the left side of the slide, consisting of a vertical black line intersecting a horizontal black line. To the left of the intersection are three overlapping squares: a yellow one on top, a red one on the left, and a blue one on the bottom.
- 
- Emballage
  - Matériaux composites renforcés par des fibres naturelles
    - Cosmétique
    - Biomédical

Questions : - dégradabilité  
- recyclabilité  
- performances mécaniques

# Les dérivés de la cellulose

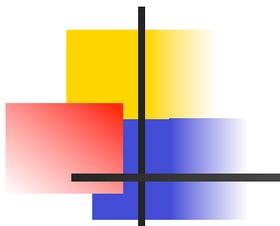
→ polymères hydrosolubles ou thermoplastiques



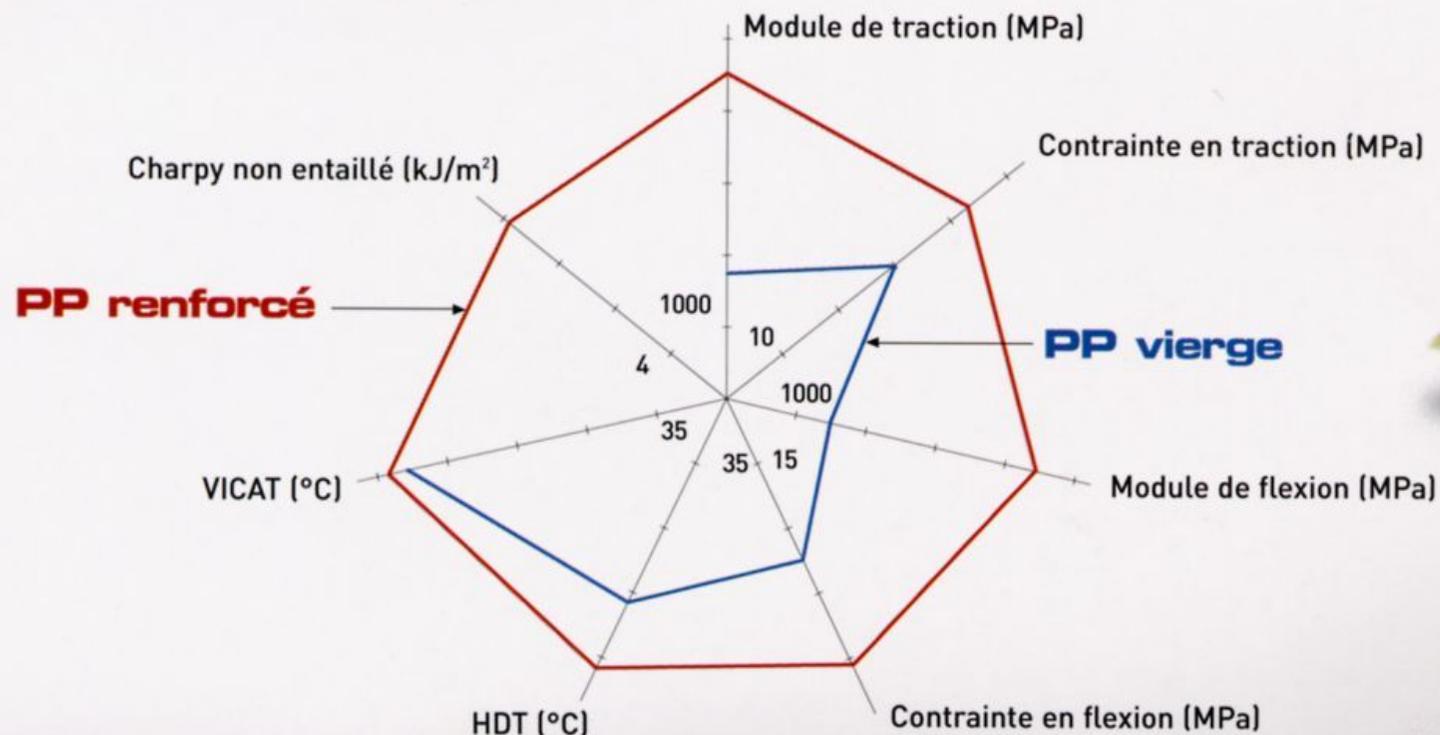
*Grande variété de propriétés physiques.*

*Généralement bonnes propriétés filmogènes.*

# Matériaux composites



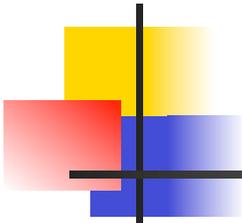
Résultats obtenus avec un **PP H renforcé 30 % fibres de chanvre**



Heat distortion temperature : passe de 90°C à 145°C.

AFT Plasturgie.

## Le MaterBI (base amidon) de la société Novamont

A decorative graphic on the left side of the slide, consisting of a vertical black line and a horizontal black line intersecting at a point. To the left of the intersection are three overlapping squares: a yellow one on top, a red one on the left, and a blue one on the bottom.

Matériau biodégradable et compostable (appelé bioplastique), 15 compositions différentes dont

\*amidon extrudé (~50%) et polycaprolactone (polymère de synthèse biodégradable)

# Transformation des constituants de la biomasse

## Biopolymères et nouveaux polymères

**Mélasses, sucres divers → source de carbone pour la fermentation**

- production de petites molécules polymérisables (acide lactique → PLA) ou copolymérisables
- Production de polysaccharides (xanthane, hyaluronane, YAS34....) (coll. ARD)
- Production de polyesters (polyhydroxyalkanoates : PHB, PHV...)



## Hyaluronane obtenu par fermentation, biocompatible, hydratant



Application en cosmétique ou biomédical  
(viscosupplémentation)

Société ARD (Pomacle) et sa filiale Soliance.

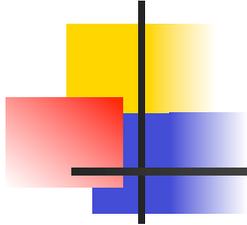
## Polysaccharide original

### issu de la collaboration CNRS/ARD : le YAS34 (issu d'une bactérie de type *rhizobium*)

- Applications dans le domaine de la cosmétique:
  - \* patch Soligel® contre les cernes des yeux (gel fort)
  - \* dans des crèmes anti-rides Elacaps®.
- Milieu SMS de détection de salmonelles Eladium® :  
**en vert** milieu neuf/absence de salmonelle après incubation;  
**milieu rouge** : forte présomption de salmonelles.



- « Yasmôût » contre le stress hydrique-Essais au Maroc.  
(pulvérisation sur champ)



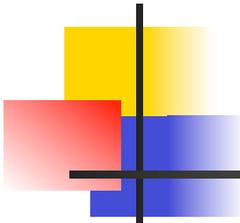
Pectines

(deux mécanismes de  
gélification originaux)

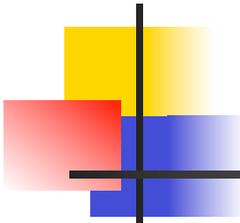


Application alimentaire

## Conclusion

- 
- La biomasse végétale (en particulier) est une source renouvelable importante de molécules valorisables qui trouve de plus en plus de développements industriels (hors alimentaire, voire énergie)
  - Les prix devraient baisser en fonction de ces développements
  - Il faut clairement organiser les filières depuis la production de la matière c-à-d organiser et développer un nouveau schéma pour l'agriculture afin d'assurer une qualité reproductible de la biomasse et un approvisionnement constant.
  - On montre qu'on a accès à tous les grands polymères mais également qu'on obtient des systèmes à propriétés originales (gels)
  - Il est nécessaire de valoriser tous les co-produits pour baisser les coûts et éviter les résidus.
  - Ne pas confondre utilisation de la biomasse et biodégradabilité.

## Quelques pistes en développement

- 
- ▶ Nouveaux solvants de la biomasse végétale (***solvants ioniques***)
  - ▶ Séparation des hémicelluloses à partir de biomasses d'origines diverses
    - ◆ Celluloses de haute pureté
    - ◆ Hémicelluloses polysulfates (*pharmacie*)
  - ▶ Dans le domaine des matériaux, utilisation des fibres en nappes liées par un additif naturel ou en renfort de matériaux composites ; nouveaux polymères (PLA etc.).
  - ▶ Obtention de fibres et de nanotubes de carbone.