

Bioressources pour une chimie durable sans pétrole

Résumé L'épuisement des ressources fossiles, le réchauffement de la planète et l'augmentation de la population mondiale représentent les principales « épées de Damoclès » sur le futur de l'humanité. La valorisation des bioressources pourrait constituer une solution à nos besoins énergétiques, alimentaires et thérapeutiques. Cet article présente les gisements et les modes de transformation des bioressources ainsi que la limite actuelle de leur conversion en réactifs, ingrédients et produits, en tenant compte des aspects sociétaux, environnementaux et économiques.

Mots-clés Bioressources, chimie durable, biomasse, bioraffinerie.

Abstract Bioresources for sustainable chemistry without petroleum

The depletion of fossil resources, global warming and the increase in the world's population represent the main "swords of Damocles" over the future of humanity. The valorisation of bioresources could be a solution to our energy, food and therapeutic needs. This article shows the deposits and the modes of transformation of bioresources and the current limit of their conversions into reagents, ingredients and products, taking into account the societal, environmental and economic aspects.

Keywords Bioresources, sustainable chemistry, biomass, biorefinery.

Sur Terre, 99,9 % de la biomasse vivante est composée de plantes et de micro-organismes. Selon une étude récente [1], il y aurait plus de 450 milliards de tonnes (Mdt) en équivalent carbone de plantes (terrestres et aquatiques), 93 Mdt en équivalent carbone de micro-organismes (bactéries, champignons, virus...) et seulement 2 Mdt en équivalent carbone d'animaux (bétail et animaux à l'état sauvage). La population humaine mondiale ne représente quant à elle que 0,06 Mdt en équivalent carbone. Ceci équivaut à dire que chaque être humain dispose de près de dix mille fois son poids (équivalent carbone) en plantes et micro-organismes. Ces derniers pourraient suffire comme ressources mondiales durables dans les diverses industries d'énergie, de transport, d'habillement, d'habitat, d'agroalimentaire, de produits pharmaceutiques et même de beauté et de parfumerie pendant des millions d'années.

La chimie biosourcée (incluant les opérations unitaires de transformation et d'extraction) a probablement été utilisée depuis la découverte du feu. Égyptiens et Phéniciens, Juifs et Arabes, Indiens et Chinois, Grecs et Romains, et même Mayas et Aztèques possédaient tous une culture d'utilisation des plantes et même des micro-organismes comme sources de réactifs et d'ingrédients pour la cosmétique, la parfumerie, la médecine, les produits alimentaires, les colorants et les matériaux de construction.

Les gisements renouvelables de la biomasse

Les différentes sources ou gisements mobilisables et valorisables pour une chimie durable sont la biomasse lignocellulosique, la biomasse aquatique, les déchets et coproduits organiques issus des industries agroalimentaires (IAA), mais aussi les « bioréacteurs » (levures, bactéries et insectes) qui sont capables de convertir/produire/accumuler de nombreuses molécules biosourcées à partir d'un substrat carboné dans des conditions particulières (figure 1).

La biomasse lignocellulosique représente une des ressources renouvelables les plus abondantes sur Terre, et certainement une des moins onéreuses pour la production des produits biosourcés. Sa production annuelle est estimée à 100 millions

de tonnes (Mt) de matière sèche pour un total de 185 Gt de matière sèche disponible [1]. La biomasse lignocellulosique exploitable comprend : les déchets agricoles (pailles de céréales, tiges, bagasse de canne à sucre, etc.) ; les déchets d'exploitation forestière (branches, rameaux, feuilles, écorces et troncs abîmés) pour lesquels on estime que pour une tonne de bois exporté hors forêt, une tonne de déchets est laissée sur place ; les déchets de l'industrie du bois (sciures, rebuts) et du papier (papiers usagés, liqueurs noires) ; les cultures dédiées telles que les plantes herbacées pérennes (miscanthus, switchgrass) et les taillis à courte rotation (saule, peuplier, eucalyptus, paulownia) [2-3].

La biomasse aquatique, telle que les microalgues, les macroalgues et les résidus de la pêche, présente un potentiel important pour la production de biogaz, de biocarburant, d'alimentation humaine et animale et de produits chimiques biosourcés [4]. Les microalgues, dont la production est estimée à 15 Mt/an dans le monde, constituent l'une des ressources renouvelables les plus prometteuses. Grâce à leur grande biodiversité et à leur métabolisme, elles peuvent fournir des composés d'intérêt comme par exemple des lipides, des polysaccharides, des protéines, des pigments, des vitamines, des minéraux à haute valeur nutritionnelle, mais également des métabolites spécialisés. La production de microalgues, localisée principalement en Asie et en Australie, est néanmoins de plus en plus répandue dans le monde entier. Elles sont considérées comme une ressource durable car leur culture a l'avantage de ne pas entrer en concurrence avec les terres arables [5-6].

Selon l'Organisation des Nations unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO), près d'un tiers de la nourriture produite pour la consommation humaine (1,3 Mdt d'aliments comestibles) est perdue ou gaspillée chaque année à différentes étapes de la chaîne d'approvisionnement alimentaire : production, manipulation après récolte, transformation, distribution et consommation [7]. Les déchets inévitables de la chaîne d'approvisionnement alimentaire représentent un volume élevé et deviennent un problème critique dans le monde entier en raison de l'augmentation constante de la population mondiale [8]. Il est donc urgent de trouver des stratégies

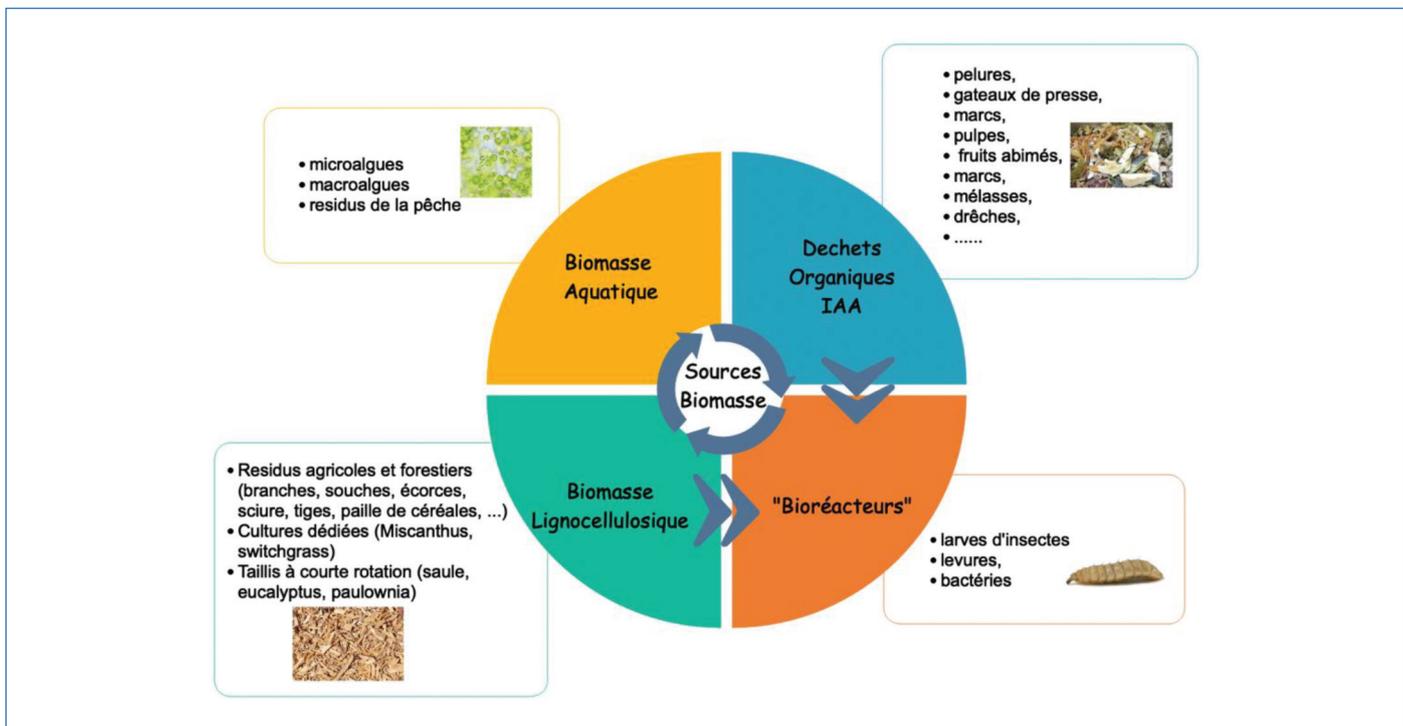


Figure 1 - Gisements renouvelables de biomasse.

de gestion de ces déchets. Ces dernières visent à réduire le gaspillage, à récupérer les ressources et à traiter les déchets avant leur élimination finale. L'utilisation des sous-produits, des coproduits et des déchets comme matières premières est une des méthodes envisageables. Récemment, une grande attention a été accordée à la récupération de composés bioactifs à partir de différents déchets agroalimentaires. Nombre d'entre eux, tels que les pelures, les gâteaux de pressage, les marcs, les pulpes, les fruits abimés, les mélasses, les drêches, pourraient être valorisés en tant qu'aliments pour animaux, compost, ou transformés en combustible énergétique et en une grande variété de produits industriels [9].

Les « bioréacteurs » sont de nouvelles biomasses alternatives capables de convertir/produire/accumuler de nombreuses molécules biosourcées à partir d'un substrat carboné et dans des conditions de production particulières. Certains micro-organismes, tels que les levures, ont la capacité de synthétiser des lipides de réserve et de les accumuler de manière intracellulaire. Parmi ces espèces, certaines sont capables d'accumuler des teneurs importantes en réserves lipidiques, jusqu'à 50 % de leur masse sèche pour la levure *Yarrowia lipolytica* [10], et d'autres ont la particularité de synthétiser des caroténoïdes comme la levure *Rhodotorula glutinis*. Les sources de carbones mobilisables sont nombreuses ; il peut s'agir d'une part de substrat organique tel que des ressources agricoles (ressources lignocellulosiques) ou d'effluents (effluents carbonés agro-industriels, amidonneries, sucreries) et coproduits agro-industriels, ou d'autre part de substrat carboné minéral (CO₂, méthane) issu de différentes filières industrielles chimiques ou autres. Quant aux larves de la mouche soldat noir, elles se nourrissent de biodéchets organiques alimentaires et les convertissent en produits d'intérêt tels que des protéines, des lipides et de la chitine [11] ; ce procédé est qualifié d'entomoconversion. À titre indicatif, une tonne de déchets de fruits et légumes permet d'obtenir 125 kg de larves et 250 kg de frass (déchet généré par les larves, utilisable comme bio-engrais).

Vers le concept de bioraffinerie

La valorisation de la biomasse en un éventail de produits est qualifiée de bioraffinerie. La stratégie de bioraffinage est analogue à celle de la raffinerie de pétrole actuelle, dans laquelle de nombreux produits pétroliers et chimiques sont produits à partir du pétrole brut. Contrairement aux énergies fossiles, les biomasses se déclinent sous de nombreuses formes, avec de nombreuses variations en matière de nature et de composition. Ainsi, le bioraffinage implique des procédés à plusieurs étapes avec spécifiquement une étape de prétraitement de la biomasse, cruciale pour réduire le niveau de complexité de cette dernière. La biomasse doit ensuite être soumise à une combinaison de procédés d'extraction et de conversion, de nature mécanique, chimique ou biotechnologique, à la fois sélectifs, efficaces, propres et doux, afin de maintenir la fonctionnalité des produits et donc leur valeur [12-13] (figure 2).

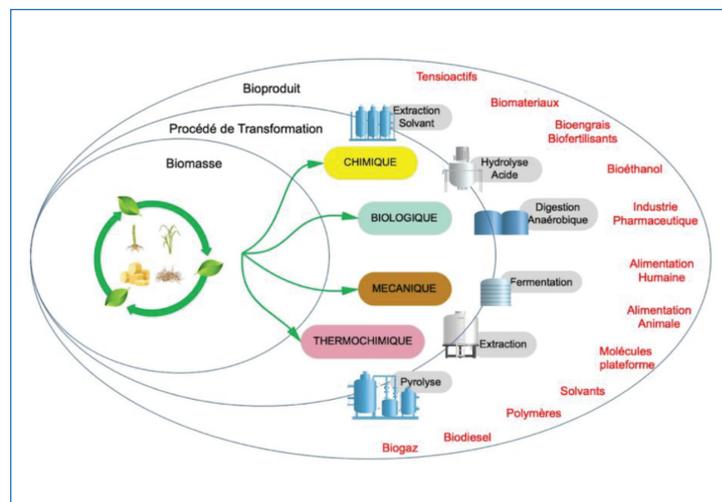


Figure 2 - Concept de bioraffinerie.

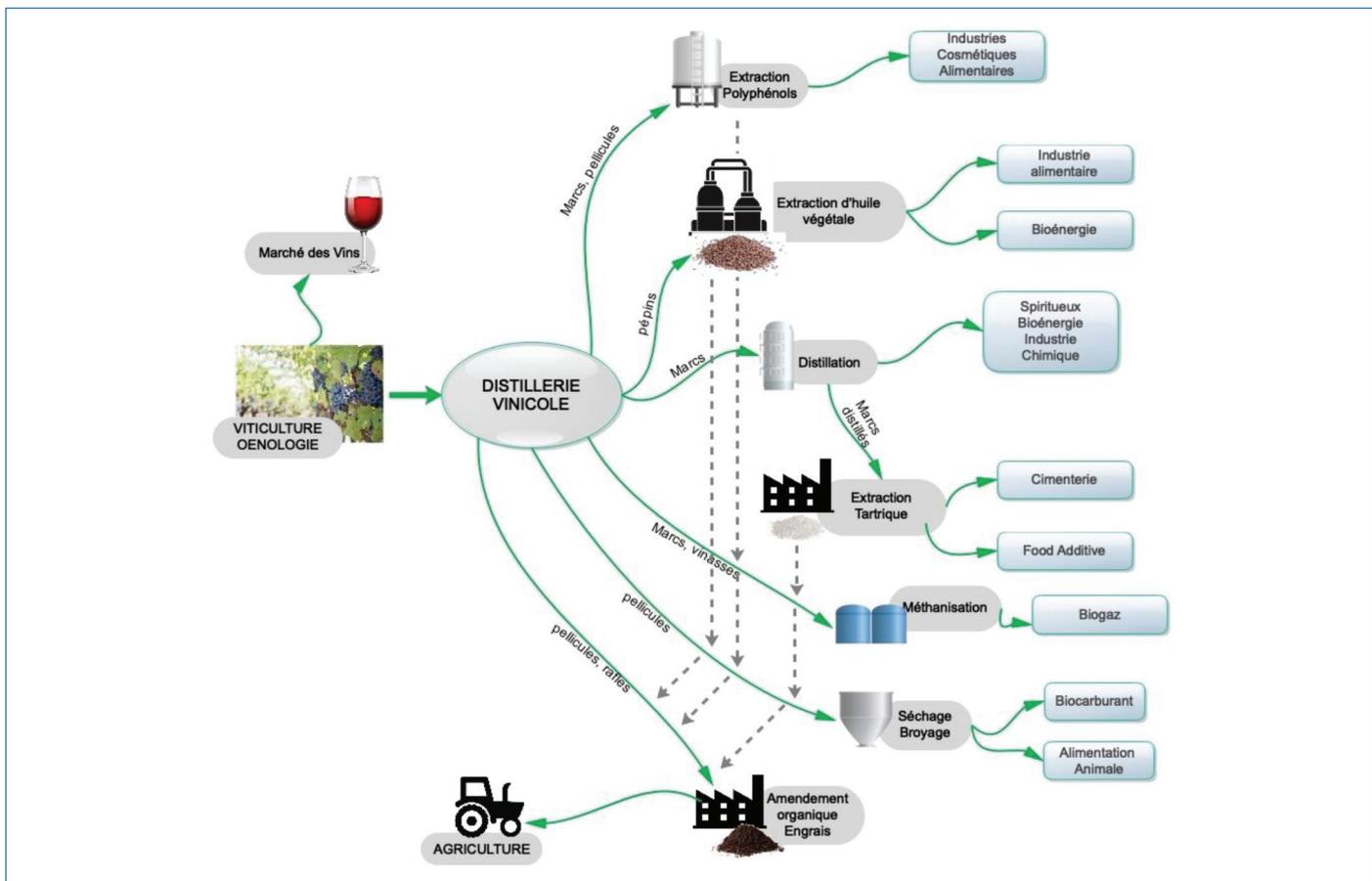


Figure 3 - Bioaffinerie vinicole.

Il existe plusieurs types de bioraffineries qui dépendent de la nature de la biomasse qu'elles mettent en jeu : la bioraffinerie des huiles végétales (colza, tournesol...), de la biomasse lignocellulosique, des plantes industrielles entières (le maïs par exemple), ou les bioraffineries dites « vertes », à partir de biomasse à fort taux d'humidité [14].

Parmi ces bioraffineries, celle de Bazancourt-Pomacle, située près de Reims dans la Marne, est considérée à ce jour comme l'une des bioraffineries les plus abouties en Europe. Tout a débuté par une coopérative sucrière qui s'est peu à peu agrandie dans les années 1990 pour accueillir un complexe agro-industriel avec la construction d'une usine d'amidon et de glucose. Il s'agit aujourd'hui d'une plateforme où différentes usines constituent un écosystème industriel sur le même site. Les entreprises s'approvisionnent mutuellement en produits intermédiaires et/ou en énergie et eau. Elle se situe au sein d'un vaste territoire dédié aux grandes cultures céréalières et sucrières et couvre 260 ha. Elle génère 1 200 emplois directs et 1 000 emplois indirects. La plus grande originalité de cette bioraffinerie est le large éventail de matières premières traitées sur le site. Actuellement, elle transforme environ 4 Mt de biomasse chaque année, dont 1 Mt de blé et 2 Mt de betterave à sucre, et déshydrate 110 000 tonnes de pulpes et luzerne en produits divers destinés aux industries alimentaire, chimique, cosmétique et des biocarburants [15-16].

Du « French paradox » à la « French biorefinery »

Ces dernières années, l'approche de bioraffinerie est reconnue comme une solution pour la valorisation des déchets viticoles [17]. Le raisin (*Vitis vinifera* L.) est l'un des fruits les plus cultivés au monde avec une production annuelle mondiale de 77,8 Mt

en 2018 [18]. En Europe, la viticulture joue un rôle fondamental, avec un marché dominé par l'Italie, la France et l'Espagne. Environ 80 % de la récolte sont utilisés pour la vinification. Cependant, le processus de vinification génère d'énormes quantités de déchets, dont les marcs qui sont envoyés dans les distilleries. Plusieurs études ont démontré que les déchets de vinification constituent une ressource renouvelable avec un immense potentiel pour la production de nombreux produits biosourcés [19]. Dans ces bioraffineries, les déchets viticoles sont transformés en divers produits à plus ou moins forte valeur ajoutée qui sont utilisés comme matières premières dans différents domaines [20] (figure 3) :

- L'alcool est valorisé en spiritueux, en alcool pour les industries chimiques ou en biocarburant.
- Les pépins de raisin sont extraits des marcs et pressés pour obtenir l'huile de pépin de raisin. Environ trois quarts des pépins sont utilisés pour faire de l'huile, et les polyphénols en sont extraits pour être utilisés dans les marchés cosmétique ou alimentaire. Le reste des pépins et les tourteaux de pressage sont utilisés comme biocarburant dans les distilleries.
- Les sarments de taille sont valorisés par extraction des stilbènes et plus précisément le resvératrol.
- Le tartrate de calcium, une substance naturelle présente dans les vinasses, est convertie en acide tartrique naturel. Cet acide a de nombreuses applications dans différents domaines comme les additifs alimentaires ou les retardateurs de prise pour ciment.
- Les vinasses sont les sous-produits issus de la fermentation du moût de raisin après extraction des composés d'intérêt. Ce sont des produits normalisés qui sont valorisés au sein des industries de la fertilisation comme engrais organiques.



Figure 4 - Les dix-sept objectifs de développement durable et la chimie verte du végétal.

Ils sont de plus en plus utilisés en méthanisation. Le digestat peut être séché et mélangé à d'autres matières pour obtenir un engrais.

- Les peaux sont séchées sur le site de distillation avant d'être utilisées comme engrais organique, biocarburant ou alimentation animale.

- Les rafles (matière fibreuse des marcs de raisin) sont directement épandues comme amendement organique ou compost. Cette valorisation est très locale et se fait autour des distilleries.

Innovation de substitution ou de rupture ?

L'agenda 2030 de l'Organisation des Nations unies (ONU) pour le développement durable a fixé dix-sept objectifs de développement durable (ODD) qui devraient être intégrés dans les projets de développement et les futurs programmes dans le monde entier. Ils couvrent l'intégralité des enjeux de développement dans tous les pays du sud et du nord tels que le climat, la biodiversité, l'énergie, l'eau, la pauvreté, l'égalité entre les sexes, la prospérité économique ou encore la paix, l'agriculture, l'éducation, etc.

Les chercheurs des mondes académique et industriel des pays du nord, mais aussi ce qui est surprenant une majorité dans les pays du sud, intègrent déjà les dix-sept ODD dans leurs programmes de recherche, fondamentale et/ou appliquée, ainsi que pour le développement industriel. Ces chercheurs sont sensibilisés pour découvrir de nouveaux procédés, technologies et techniques de transformation du végétal en réactifs, produits et ingrédients, non pas seulement pour l'innovation et le caractère économique, mais de plus en plus pour l'aspect écologique pour atteindre quelques-uns des dix-sept objectifs : pas de pauvreté ; faim « zéro » ; bonne santé et bien-être ; éducation de qualité ; égalité entre les sexes ; eau propre et assainissement ; énergie propre et d'un coût abordable ; travail décent et croissance économique ; industrie, innovation et infrastructures ; réduire les inégalités ; villes et communautés durables ; consommation et production responsables ; mesures relatives à la lutte contre

les changements climatiques ; vie aquatique ; vie terrestre ; paix, justice et institutions efficaces ; partenariat pour la réalisation des objectifs.

Nous pensons que la chimie durable à base du végétal pourrait répondre directement ou indirectement à ces objectifs (figure 4). Cette vision panoramique englobe les dimensions écologiques, économiques et sociétales de la durabilité, fournissant des principes et une référence pour les politiques nationales et locales [21-22].

[1] Y.M. Bar-On, R. Phillips, R. Milo, The biomass distribution on Earth, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2018**, *115*, p. 6506-511.

[2] A. Tursi, A review on biomass: importance, chemistry, classification, and conversion, *Biofuel Res. J.*, **2019**, *22*, p. 962-979.

[3] E.E. Hood, K. Teoh, S.P. Devaiah, D. Vicuna Requesens, Biomass crops for biofuels and bio-based products In *Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*, R. Meyers (ed.), Springer, **2012**.

[4] B. Bharathiraja *et al.*, Aquatic biomass (algae) as a future feedstock for bio-refineries: A review on cultivation, processing and products, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2015**, *47*, p. 634-653.

[5] J. Milano *et al.*, Microalgae biofuels as an alternative to fossil fuel for power generation, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2016**, *58*, p. 180-197.

[6] L. Zhu, Biorefinery as a promising approach to promote microalgae industry: an innovative framework, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2015**, *41*, p. 1376-384.

[7] J. Gustavsson, C. Cederberg, U. Sonesson, R. van Otterdijk, A. Meybeck, Food waste as a valuable resource for the production of chemicals, materials and fuels. Current situation and global perspective, *Global Food Losses and Food Waste*, FAO, Rome (Italie), **2011**.

[8] R. Ulber, K. Muffler, N. Tippkötter, T. Hirth, D. Sell, Introduction to renewable resources in the chemical industry, Chap. in *Renewable Raw Materials: New Feedstocks for the Chemical Industry*, R. Ulber, D. Sell, T. Hirth (eds), Wiley, **2010**.

[9] K. Kohli, R. Prajapati, B.K. Sharma, Bio-based chemicals from renewable biomass for integrated biorefineries, *Energies*, **2019**, *12*, 233.

[10] Y.S. Jin, J.H.D. Cate, Metabolic engineering of yeast for lignocellulosic biofuel production, *Cur. Opin. Chem. Biol.*, **2017**, *41*, p. 99-106.

[11] H. Karthikeyan Ravi, F. Chemat, M. Abert Vian *et al.*, Larvae mediated valorization of industrial agriculture and food wastes: biorefinery concept through bioconversion, processes, procedures and products, *Processes*, **2020**, *8*, p. 857-897.

[12] S. Serna-Loaiza, A. Miltner, M. Miltner, A. Friedl, A review on the feedstocks for the sustainable production of bioactive compounds in biorefineries, *Sustainability*, **2019**, *11*, p. 6765-789.

[13] J. Buendia, J.-M. Paris (coords), Dossier Les biotechnologies industrielles, *L'Act. Chim.*, **2013**, *375-376*, p. 15-73.

[14] H. De Cherisey, Panorama et potentiel de développement des bioraffineries, Étude ADEME, **2010**.

[15] P.A. Schieb, H. Lesclieux-Katir, M. Thénot, B. Clément-Larosière, *Biorefinery 2030: Future Prospects for the Bioeconomy*, Springer, **2015**.

[16] F. Allais, H. Lesclieux-Katir, J.M. Chauvet, The continuous evolution of the Bazancourt-Pomacle site rooted in the commitment and vision of pioneering farmers. When reality shapes the biorefinery concept, *EFB Bioeconomy Journal*, **2021**, *1*, 100007.

[17] I. Ky, P.-L. Teissedre, Characterisation of Mediterranean grape pomace seed and skin extracts: polyphenolic content and antioxidant activity, *Molecules*, **2015**, *20*, p. 2190-207.

[18] 2019 Statistical Report on World Vitiviniculture, **2019**, *23*, www.oiv.int/en/oiv-life/oiv-2019-report-on-the-world-vitivinicultural-situation ; B. Ahmad *et al.*, Integrated biorefinery approach to valorize winery waste: a review from waste to energy perspectives, *Sci. Total Environ.*, **2020**, *719*, 137315.

[19] E. Kalli, I. Lappa, P. Bouchagier, P.A. Tarantilis, E. Skotti, Novel application and industrial exploitation of winery by-products, *Bioresour. Bioprocess.*, **2018**, *5*, 46.

[20] M. Lucarini *et al.*, Bio-based compounds from grape seeds: a biorefinery approach, *Molecules*, **2018**, *23*, 1888.

[21] United Nations Sustainable Development Goals, <https://sustainabledevelopment.un.org> (consulté en oct. **2021**).

[22] L. Mancini *et al.*, Mapping the role of raw materials in sustainable development goals. A preliminary analysis of links, monitoring indicators, and related policy initiatives, *Publications Office of the European Union*, Luxembourg, **2019**.

Farid CHEMAT* et **Maryline ABERT VIAN**, professeurs des universités, Avignon Université, INRAE, UMR 408 « Sécurité et qualité des produits d'origine végétale ».

* farid.chemat@univ-avignon.fr