

Le végétal, un relais pour le pétrole ?

Minh-Thu Dinh-Audouin

Résumé	À l'heure où la pénurie en pétrole est proche, le nouveau domaine de recherche qu'est la « chimie du végétal » apporte des réponses en proposant des procédés industriels pour transformer la biomasse en carburant et en intermédiaires chimiques, avec un souci environnemental croissant.
Mots-clés	Biomasse, végétal, matériaux biosourcés, biocarburant, environnement, développement durable.
Abstract	Plant-based chemistry: an answer to oil lack? Because the oil time is soon over, the new field of research called "plant-based chemistry" provides answers by offering industrial processes to convert biomass into fuel and chemical intermediates, with a growing environmental concern.
Keywords	Biomass, vegetal, biosourced materials, biofuel, environment, sustainable development.

Est si l'on remplaçait les produits issus de la pétrochimie par des produits biosourcés ? Et si l'essence et le diesel cédaient la place au biocarburant, et le raffinage pétrolier au bioraffinage ? Et si finalement on remplaçait le pétrole par le végétal ?

Une nouvelle vague s'est mise en mouvement parmi les chimistes à l'échelle mondiale, dans des laboratoires académiques comme dans l'industrie, qui ont répondu présents pour relever ce nouveau défi : trouver une alternative au pétrole, ressource non renouvelable menacée de pénurie. Tout cela en gardant en vue l'objectif de développer des procédés respectueux de l'environnement en limitant le réchauffement climatique, en fabriquant des produits peu polluants, si possible recyclables et peu coûteux. Pour répondre à ces défis, on a pensé à une ressource considérée renouvelable : la biomasse.

L'enjeu est de taille et le défi ambitieux. Mais force est de constater que la chimie du végétal s'affirme déjà sur les marchés mondiaux (voir *tableau*). L'utilisation de surfaces agricoles pour des débouchés non alimentaires est déjà une réalité, en même temps que la recherche fondamentale est en phase avancée sur des pistes prometteuses pour développer les matériaux et l'énergie de demain. C'est ce qui ressort clairement du colloque « Innovations en chimie du végétal » qui s'est tenu le 27 octobre 2010 à la Maison de la Chimie (Paris), et a réuni nombre de ceux qui seront peut-être les précurseurs de l'ère de l'après-pétrole. Parmi eux, des chimistes des pôles de compétitivité Axelera⁽¹⁾, Industries et agro-ressources⁽²⁾ (IAR), Matériaux et applications pour une utilisation durable⁽³⁾ (MAUD), dont de nombreux membres de l'Association française Chimie du Végétal⁽⁴⁾ (ACDV). Cette association a maintenant trois ans depuis sa création le 10 janvier 2008 par l'Union des Industries Chimiques (UIC), l'Union des syndicats des industries des produits amylicés et de leurs dérivés (USIPA), l'IAR et les entreprises Rhodia et Roquette, ses membres fondateurs. Elle est une réponse concrète à ce qui est déjà une préoccupation depuis plus d'une dizaine d'années : développer une chimie du végétal [1].

Tableau – Les biocarburants et les produits biosourcés : une réalité industrielle.

Source : Pr. Wim Soetaert, 2006.

	Production mondiale (t/an)
Bioéthanol	30 millions
Intermédiaires chimiques issus de la biomasse	
<i>Isoglucose</i>	15 millions
<i>Glutamate</i>	1,5 millions
<i>Acide citrique</i>	1 million
<i>Acide lactique</i>	0,25 million
<i>Acrylamide</i>	0,20 million

Mais qu'est-ce que la chimie du végétal et que nous promet-elle ?

La chimie du végétal : une meilleure façon d'utiliser les ressources planétaires ?

Un petit retour en arrière. C'est au milieu du XIX^e siècle qu'a été découvert le pétrole, cette huile provenant de la décomposition sédimentaire de composés organiques. Nous avons très vite su extraire cette source de carbone fossile, la transporter, la raffiner et, outre le fait de l'utiliser comme principale source d'énergie pour nos transports, nous savons la transformer en une quasi-infinité de molécules simples, briques élémentaires de molécules de plus en plus élaborées. Cela a été possible grâce aux progrès considérables de la recherche en synthèse chimique vers le milieu du XX^e siècle, pour produire ce qui contribue à notre bien-être quotidien : vêtements, véhicules, habitats, emballages, produits d'entretien, cosmétiques, sans oublier les médicaments, véritable révolution du siècle dernier. Aujourd'hui, les ressources en pétrole se tarissent, le prix du baril atteint des records sans précédent, tandis que les problèmes environnementaux et

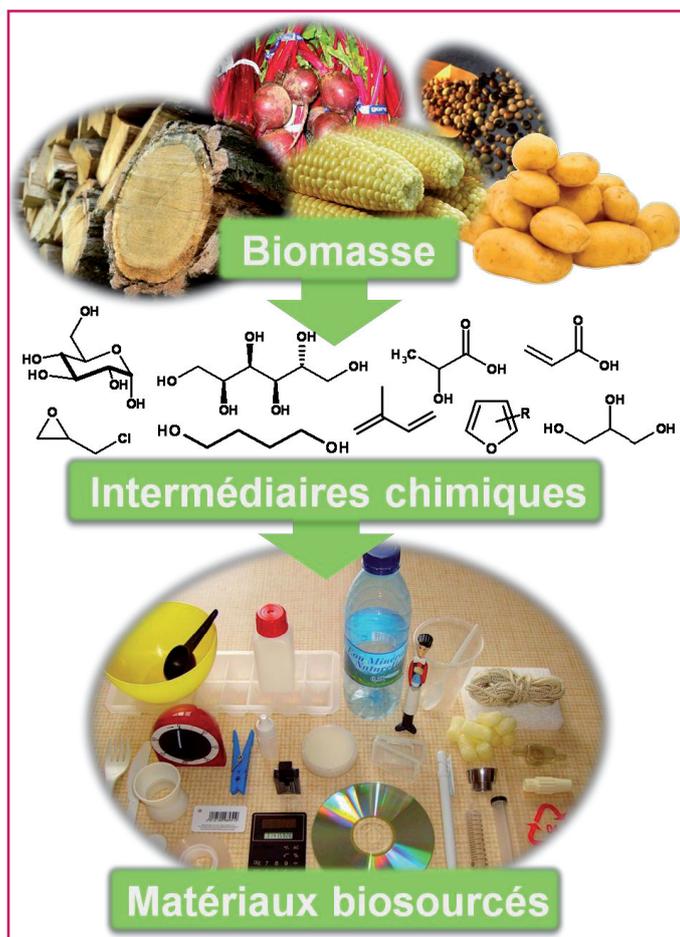


Figure 1 - Amidon de maïs et de pommes de terre, sucre de canne à sucre, huiles d'oléagineux (arachide, soja, palmier à huile), lignocellulose de bois... la biomasse est une source précieuse de matière organique pour fabriquer des produits très divers (plastiques, peintures, adhésifs, détergents, cosmétiques, vêtements, additifs alimentaires, médicaments...).

climatiques nous alarment de jour en jour. Nous ne pourrions plus compter bien longtemps sur le pétrole.

Mais la nature regorge de bien d'autres sources de carbone, en particulier le monde végétal. Ainsi les arbres, les céréales, les plantes et les algues sont des sources abondantes de molécules de tailles généralement importantes telles que la cellulose, l'hémicellulose, la lignine (*figure 1*), l'amidon, les huiles végétales, les protéines, etc., auxquelles on peut faire subir une multitude de transformations possibles pour les scinder et les convertir en intermédiaires chimiques simples (voir *tableau*) – glucose, glutamate, acide acrylique, acide lactique, isoprène, sorbitol, glycérol, 1,4-butanediol, furanes, furfural, épichlorhydrine, et divers types de monomères, sans oublier l'éthanol, que l'on appelle « biocarburant » (voir paragraphe suivant et *encadré*) –, utilisables comme précurseurs de matériaux et médicaments, qu'ils soient nouveaux ou déjà existants sur le marché, et que l'on qualifiera de « biosourcés ». Dans un souci environnemental général, l'industrie s'efforce de plus en plus de développer des procédés limitant les rejets de déchets et de dioxyde de carbone, et de fabriquer des produits rapidement biodégradables. Des matériaux polymères biosourcés sont là pour en témoigner : plastiques sans phtalate et emballages en polycarbonate sans bisphénol A grâce à l'utilisation d'isosorbide, plastiques biodégradables en acide polylactique (PLA) par fermentation d'amidon et alternatives au polyéthylène, vernis et adhésifs à base d'amidon et sans composés organiques

volatils (COV) (à propos des COV, voir [2]), mousses en polyuréthane souples, légères et avec peu d'émanation de COV, à partir de polyols pour l'habitacle des voitures, emballages compostables, compléments alimentaires... pour ne citer que quelques exemples.

Une nouvelle chimie, de nouvelles voies de recherche

Si la biomasse comporte de nombreux avantages, il faut aussi pouvoir l'exploiter sans pour autant sacrifier le secteur alimentaire. Ainsi des recherches avancent dans le monde en vue de développer le « biocarburant de 2^e génération » plein de promesses (*encadré*). L'autre bonne nouvelle, on la trouve du côté des produits biosourcés : on évalue à seulement 4 % la surface agricole utilisée pour produire des intermédiaires chimiques à l'horizon 2020 (contre 15 à 20 % pour les biocarburants).

D'autre part, il est aussi primordial de développer des procédés de transformation respectueux de l'environnement. Les scientifiques ont maintenant affaire à des biomolécules aux structures nouvelles, multiples et complexes (voir *figure 2*), qu'il va falloir extraire du milieu naturel, caractériser et transformer en intermédiaires d'intérêt industriel. Transformations qui peuvent être de type chimique ou biologique, comme l'utilisation d'enzymes ou de micro-organismes (voir ci-après les biotechnologies blanches). Ainsi s'ouvrent de nouveaux champs de recherche qui incitent de plus en plus à l'imagination, à développer une chimie sélective (manipuler

Cap sur les biocarburants de 2^e génération : vers l'éthanol lignocellulosique ?

Les biocarburants, que l'on préfère parfois appeler agrocarburants, sont des carburants produits à partir de la biomasse.

Les premières générations utilisent actuellement des céréales (graines) et des betteraves (racines) pour produire de l'éthanol à partir de sucre par fermentation, et du biodiesel à partir d'huile (procédé Fischer-Tropsch). Mais elles sont principalement critiquées pour leur faible rendement énergétique, en plus d'un surcoût élevé pour le consommateur et d'une utilisation de surfaces agricoles importantes au détriment de l'alimentation.

L'avenir est plutôt à la seconde génération qui utiliserait toute la plante (paille, tiges, tronc) pour en extraire la lignocellulose, molécule contenue dans toutes les cellules végétales (notamment le bois d'arbres à croissance rapide et la paille) ; il serait alors possible d'exploiter la biomasse non alimentaire, voire même ses déchets, dont la combustion fournirait par ailleurs de l'énergie pour l'extraction, avec peu d'émissions de gaz à effet de serre. Une fois extraite par hydrolyse enzymatique (par exemple à l'aide d'enzymes de champignons pouvant être fixés aux troncs des arbres), la cellulose est décomposée en sucres simples, similaires à ceux des céréales et de la betterave, pouvant être ensuite transformés en éthanol par fermentation (voir *figure 2*). Il est à noter que ce procédé génère du CO₂, qui peut néanmoins servir à nourrir des microalgues. Des pays du monde entier, comme la France, le Brésil, les États-Unis et le Canada, concentrent actuellement leurs efforts pour développer ces biocarburants de 2^e génération, très prometteurs pour l'avenir de la planète. Certains sont même rendus à la phase de production industrielle.

Mentionnons les études en cours sur les biocarburants de 3^e génération, qui impliquent la culture de microalgues (consommateurs de CO₂ !), pouvant se révéler très efficaces et permettant d'éviter la concurrence avec les cultures alimentaires rencontrée avec les biocarburants de 1^{ère} génération, ou le risque de déforestation massive lié aux biocarburants de 2^e génération.

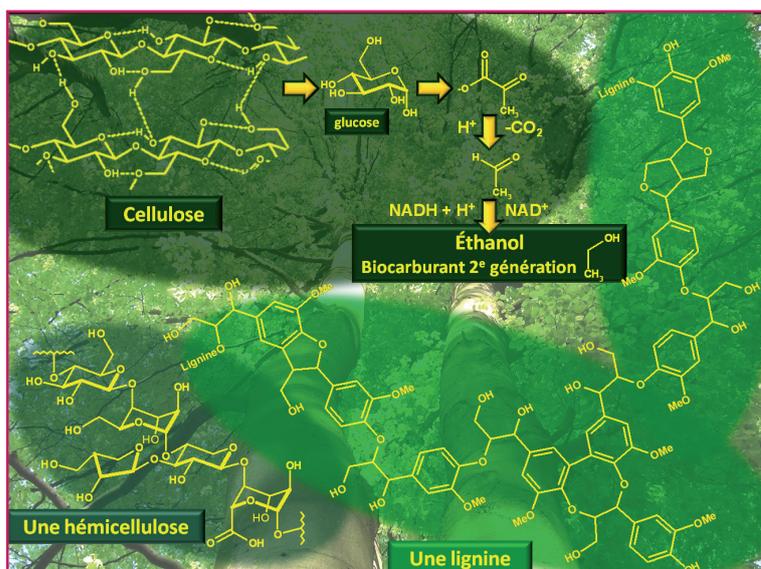


Figure 2 - La lignocellulose, composée de lignine, d'hémicellulose et de cellulose en proportions variables, est très présente dans la paroi des cellules végétales, en particulier dans le bois. Cellulose et lignine représentent près de 70 % de la biomasse totale.

La cellulose est un polymère du glucose, lequel permet de produire de l'éthanol par fermentation (« biocarburant de 2^e génération »). L'hémicellulose, polymère de sucres de formule variable, est notamment une source de pentoses qui peuvent être transformés en intermédiaires pour l'industrie chimique. Les chercheurs s'efforcent de trouver des procédés peu coûteux et respectueux de l'environnement pour extraire cellulose et hémicellulose de leur solide matrice de lignine. Cette lignine pourrait quant à elle être une source précieuse, même la seule source renouvelable, d'intermédiaires aromatiques. Pourtant cette fibre, dont l'exploitation reste difficile du fait de l'hétérogénéité de sa structure (structure très variable selon les sources végétales), est actuellement principalement brûlée à des fins de valorisation énergétique. Le défi reste ouvert aux chimistes !

une protéine ou un sucre est souvent un véritable casse-tête !), parfois dans la continuité de la chimie que nous avons développée à partir du pétrole. Ces nouvelles recherches poussent même parfois à la compréhension de ce qui reste encore très mystérieux : le monde du vivant ! Quel n'est pas un défi pour les chercheurs, chimistes et biologistes, que de comprendre entièrement les processus complexes de la catalyse enzymatique ?

Une chimie plus « développement durable »

Les principaux problèmes que peuvent poser les procédés chimiques industriels sont entre autres : l'utilisation de grandes quantités de solvants organiques, la génération de produits secondaires qui constituent souvent des déchets à traiter, l'utilisation importante d'énergie (pour le chauffage des réacteurs par exemple), ou encore les faibles rendements dus à de nombreuses étapes nécessaires pour accéder au produit final. Les chimistes doivent donc prendre en compte de multiples facteurs lorsqu'ils mettent au point des réactions chimiques, à l'échelle du laboratoire comme à l'échelle industrielle. C'est ainsi que se développent par exemple la « chimie dans l'eau » pour éviter l'utilisation massive de solvants polluants, les réactions associant deux phases, qu'elles soient liquides (comme les liquides ioniques ou l'eau), solides ou gazeuses, pour faciliter les purifications, ou encore de la catalyse (homogène, hétérogène ou enzymatique). Parmi les réactions très prisées par les chimistes, citons la métathèse des oléfines, les réactions de couplages catalysés par le palladium ou encore les réactions de la « chimie click », qui permettent toutes, en une étape et avec peu d'énergie, d'obtenir une grande variété de motifs moléculaires, en générant très peu, voire aucun produit secondaire [3].

À l'heure actuelle, les recherches en synthèse chimique trouvent leurs applications majoritairement à l'échelle du laboratoire. Alors que les matériaux venant du pétrole ont été très optimisés pour des productions en usine, il faudra encore du temps pour un remplacement de grande envergure par les matériaux biosourcés, tout en garantissant une rentabilité économique...

De grands pas dans les biotechnologies blanches

Et pourquoi ne pas faire appel à la richesse et l'imagination de la nature pour mettre au point des procédés industriels ? C'est le principe des biotechnologies blanches qui pourraient être une bonne alternative à certains procédés chimiques classiques dans un souci économique et environnemental, comme nous a expliqué le professeur Pierre Monsan, un pionnier dans ce domaine. Elles consistent à employer des systèmes biologiques tels que micro-organismes ou enzymes pour la mise au point de procédés de fermentation ou catalytiques pour produire des intermédiaires chimiques et de la bioénergie à partir de la biomasse (figure 3). Grâce aux progrès sans précédent de la biologie depuis la fin du XX^e siècle, notamment dans la connaissance du vivant, le génie génétique est maintenant mieux que jamais armé pour faire ce que la nature ferait en plusieurs milliers d'années ! Citons les progrès de la *mutagenèse dirigée*, qui permettent de tirer profit de l'enzyme amylosaccharase pour produire à partir du saccharose différents types de sucres intéressants (amylose, maltose, maltotriose...); il faut aussi mentionner les progrès dans l'*évolution dirigée* : on génère des banques d'ADN puis on sélectionne et on teste par criblages sur des cellules. Enfin, on peut envisager la synthèse de médicaments à partir de produits naturels (hémisynthèse), par exemple la synthèse d'hydrocortisone par une levure à partir de bioéthanol. Les procédés mis au point ensuite sont généralement compatibles avec l'environnement (température, pH, production de sels limitée, pas de solvants, utilisation de membranes, consommation d'eau et d'énergie réduite...).

Conclusion

Au vu de la dynamique mondiale actuelle, il nous est permis de croire que la chimie du végétal est promise à une place



Figure 3 - Les bioraffinerie sont amenées à se développer de plus en plus pour jouer un rôle majeur dans la production des matériaux et du carburant de demain. © Andrei Merkulov/Fotolia.

notable dans l'industrie et parmi nos biens de consommation courants. Le colloque « Innovations en chimie du végétal » nous l'a prouvé : les chercheurs des quatre coins du monde, qui ont des objectifs convergents, des sujets de recherche communs, n'hésitent pas à établir des collaborations intercontinentales et interdisciplinaires, comme en témoignent les pôles de compétitivité mis en place dans de nombreux pays, qui s'avèreront décisifs pour parvenir rapidement à des solutions durables. S'ajoutent à cette dynamique des encouragements politiques, voire financiers des gouvernements. Ainsi, le président Barack Obama a déclaré aux gouverneurs en 2010 : « *Je pense que nous devons voter une loi globale sur l'énergie et le climat. Elle fera de l'énergie propre une énergie rentable, et la décision prise par d'autres pays en ce sens donne déjà à leurs industries un avantage en matière de création d'emplois et de technologies propres* »⁽⁵⁾.

Si l'on pense que le végétal pourrait seconder le pétrole qui s'épuise, est-il prêt à en prendre entièrement le relais ? Cela reste un défi de taille pour les chimistes et pour l'industrie, mais l'aventure ne fait que commencer... Affaire à suivre, avec notamment le projet EuroBioRef⁽⁶⁾, lancé en Europe début mars 2010.

Notes et références

- (1) www.axelera.org
 (2) www.iar-pole.com
 (3) www.polemaud.com
 (4) www.chimieduvegetal.com

- (5) L'objectif du département énergétique américain est de passer à l'horizon 2030, dans le secteur de la chimie, à 25 % de substitution des matières fossiles (contre seulement 5 à 6 % aujourd'hui) par des matières premières renouvelables.
- (6) Le projet EuroBioRef (« EUROpean multilevel integrated BIOREfinery design for sustainable biomass processing ») est lancé pour une durée de quatre ans. Coordiné en France par le CNRS, il implique 28 partenaires de quatorze pays et rassemble de nombreux acteurs : industrie chimique et biochimique (PME et grandes entreprises telles Arkema, Merck...), tissu académique/universitaire, organisations européennes... Le projet, dédié à l'élaboration d'une bioraffinerie européenne pour traiter toute la chaîne de transformation de la biomasse, depuis les cultures jusqu'aux produits finaux au stade commercial, bénéficie d'un financement de 23 M€ alloués par le 7^e Programme Cadre de Recherche et Développement technologique européen (www.eurobioref.org).
- [1] Messal R., Produits renouvelables, vers un nouvel âge d'or du végétal ?, *L'Act. Chim.*, **2002**, 255, p. 41.
- [2] Dinh-Audouin M.-T., La pollution de l'air dans les espaces clos préoccupe, *L'Act. Chim.*, **2008**, 322, p. 45.
- [3] a) Astruc D., La métathèse : de Chauvin à la chimie verte, *L'Act. Chim.*, **2004**, 273, p. 3 ; b) Tkatchenko I., Le couple palladium-carbone invité à Stockholm : retour sur les prix Nobel 2010, *L'Act. Chim.*, **2010**, 346, p. 6 ; c) Bernard J., Drockenmuller E., Fleury E., Pascault J.-P., Fontaine L., Daniel J.-C., La « chimie click » : quelles perspectives pour les polymères ?, *L'Act. Chim.*, **2010**, 344, p. 51.



Minh-Thu Dinh-Audouin

est journaliste à *L'Actualité Chimique**, responsable de la collection L'Actualité Chimique-Livres.

* 28 rue Saint-Dominique, F-75007 Paris.
 Courriel : dinh@lactualitechimique.org
www.lactualitechimique.org

En bref - La chimie verte

12-14 décembre 2011
 GCI 2011

A greener chemistry for industry
 Villeneuve d'Ascq

Thèmes : *Chemicals from renewable ; Performance materials derived from biomass ; Green technologies and processes.*

Date limite de soumission des résumés : 15 mai 2011.

• www.ensc-lille.fr/actu/GCI2011/index_eng.html

Une alliance pour produire du bio-éthylène par déshydratation de l'éthanol

Total Petrochemicals, IFP Energies nouvelles (IFPEN) et sa filiale Axens se sont alliés afin de développer une nouvelle technologie optimisée pour la production de bio-éthylène par déshydratation de l'éthanol, destinée aux unités de production à grande échelle.

Basée sur le développement de catalyseurs innovants par Total Petrochemicals, cette nouvelle technologie ouvrira la voie à une production compétitive de bio-éthylène à partir de ressources renouvelables, minimisant la consommation d'énergie et les émissions de CO₂. Le bio-éthylène pourrait entrer dans la fabrication de divers polymères (PE, PET, PS, PVC, ABS...) dans les installations aval de polymérisation existantes, sans requérir de modifications.

Dans le cadre de cet accord, Total poursuivra son travail d'optimisation de la formulation des catalyseurs dans son centre de recherche de Feluy (Belgique), IFPEN développera le procédé sur son site de Lyon, et Axens finalisera ce développement et mettra au point la technologie pour la commercialisation. La technologie devrait être disponible pour lancer le développement à l'échelle industrielle d'ici fin 2011.

L'alliance porte également sur la production d'autres monomères oléfiniques à partir de bio-alcools supérieurs qui sera développée en parallèle au sein de la même plate-forme technologique.

• Source : Total Petrochemicals, 10 mars 2011.

Union des pôles de la chimie verte du végétal (UPC2V)

Pour bâtir une vision stratégique partagée, les pôles de compétitivité Fibres (en Lorraine et Alsace), IAR (Industries et Agro-Ressources, en Champagne-Ardenne et Picardie), Axelera (en Rhône-Alpes), Agrimip Innovation (en Midi-Pyrénées) et Xylofutur (en Aquitaine) se sont regroupés au sein de l'Union des pôles de la chimie verte du végétal. Leur but : mettre en commun les outils et moyens nécessaires à l'émergence de nouveaux projets de R & D pour développer ce secteur et lui garantir une meilleure visibilité internationale. La convention a été signée le 17 mars dernier à Paris lors de la

conférence « Chimie du végétal, chimie durable » organisée par *l'Usine Nouvelle*. Il s'agira dans un premier temps de réaliser à l'échelle nationale une cartographie des projets axés sur la chimie verte du végétal portés par les pôles de compétitivité, de mettre en place un annuaire des compétences pour accéder aux gisements de recherche et d'innovation, et de promouvoir les compétences françaises à l'international.

• Source : Pôle Fibres, 23 mars 2011.

18-24 septembre 2011
EuroBioRef summer school
 Castro Marina, Lecce (Italie)



Cette école d'été intitulée « Utilization of biomass for the production of chemicals or fuels », organisée par EurobioRef (voir note (6) ci-dessus), est destinée à la formation de jeunes chercheurs du monde académique ainsi qu'aux personnels de l'industrie sur les aspects scientifiques et technologiques les plus récents des bioraffineries.

Date limite de soumission des résumés : 15 mai 2011.

• www.eurobioref.org