

## Biomasse : les enjeux pour l'avenir de la chimie du carbone

**Résumé** Cet article fait suite à celui paru en 2016, « Biomasse : l'avenir de la chimie du carbone ? », et traite plus spécifiquement des ressources en biomasse, des fonctions de la bioraffinerie primaire, des manières de vaincre la « récalcitrance » de la cellulose, d'applications de la lignine, de conversions chimiques des acides gras, des technologies microbiennes d'obtention des huiles et de la filière terpénique. Les éléments moteurs de développement des produits biosourcés et les grands défis de la filière sont également présentés.

**Mots-clés** Chimie durable, biomasse, bioraffineries, cellulose, lignine, acides gras, terpènes, huiles microbiennes.

**Abstract** Biomass: the challenge for the future of carbon chemistry

This article follows "Biomass: the future of carbon chemistry?" published in June-July 2016 issue, and deals more specifically with biomass resources, functions of the primary biorefinery, ways of overcoming the "recalcitrance" of cellulose, lignin applications, chemical conversions of fatty acids, microbial technologies for obtaining oils, and with the terpenes value chain. The driving forces for the development of bio-based products and the major challenges of the sector are also presented.

**Keywords** Sustainable chemistry, biomass, biorefineries, cellulose, lignin, fatty acids, terpenes, microbial oils.

Cet article fait suite à celui publié en 2016, « Biomasse : l'avenir de la chimie du carbone ? », qui présentait les grandes lignes des nouvelles technologies de transition entre un modèle pétrosourcé et un modèle biosourcé de production de produits chimiques au sens large et de (bio)carburants, notamment dans un contexte environnemental, économique, technique/technologique, et, bien entendu, scientifique [1]. Dans le présent article, inspiré en partie d'un travail collectif réalisé à partir de l'été 2015



Champ de sorgho sucré. © CRES, Grèce.

sous l'impulsion de l'Union des Industries Chimiques, nous abordons plus spécifiquement :

- le domaine des ressources en biomasse disponibles ;
- les fonctions de la bioraffinerie primaire ainsi que les étapes de prétraitement de la biomasse ;
- les manières de vaincre la « récalcitrance » naturelle de la cellulose, biopolymère d'intérêt majeur dans l'industrie, aux modifications/transformations aval ;
- quelques applications d'un polymère naturel particulièrement réfractaire aux transformations sélectives, la lignine ;
- une sélection de conversions chimiques des acides gras, importante classe de composés issus de la filière des plantes oléagineuses ;
- les technologies microbiennes permettant d'obtenir des huiles, comme alternative aux voies classiques d'extraction des plantes oléagineuses et des algues ;
- des exemples de molécules d'intérêt issues de la filière terpénique, brièvement mentionnée dans le précédent article [1] ;
- enfin, des éléments sur les moteurs de développement des produits biosourcés et quelques grands défis de la transformation de la biomasse lignocellulosique en produits biosourcés pour la chimie des grands intermédiaires.

### Les ressources en biomasse

Lorsque l'on parle de matières premières renouvelables, on pense spontanément à la biomasse primaire. Le secteur agronomique bénéficie d'un recul important concernant la culture industrielle de végétaux pour les filières alimentaires et non alimentaires. Actuellement, les grandes cultures céréalières représentent une production annuelle d'environ 2,5 milliards de tonnes de grains, le blé, le riz et le maïs étant les trois cultures très largement dominantes. Ces cultures, principalement utilisées

à des fins alimentaires, sont aussi mobilisées pour la production non alimentaire, à la fois pour des secteurs traditionnels (ex. amidon industriel) et pour les secteurs émergents (ex. biocarburants).

Or, même s'il existe des usages traditionnels pour les parties non comestibles de ces cultures (pailles, tiges, rafles...), le fait, par exemple, que la récolte des tiges de maïs ne soit pas systématique et que l'on brûle dans le champ la paille de riz (principalement en Asie) permet d'entrevoir le potentiel de ces ressources pour des usages nouveaux dans le cadre de la bioéconomie, tout en admettant que leur extraction doit obéir à une logique de durabilité des sols et de développement sociétal ancré dans le territoire. Ceci demande en Asie, par exemple, le développement de solutions équitables afin de remplacer la paille brûlée par un autre amendement organique pour ces sols et cultures.

À ces ressources abondantes mais tout de même limitées s'ajoutent les ressources forestières qui constituent un gisement en biomasse primaire considérable. Les forêts occupent 31 % de la superficie des terres et représentent une réserve d'environ 600 Gt (parties aériennes et souterraines), soit une réserve de carbone d'environ 290 Gt. Selon la FAO (organisation des Nations unies pour l'alimentation et l'agriculture),

le taux d'extraction de bois s'élève à environ 3,4 Gt par an, sachant que dans certains pays tels que la France, le taux d'extraction est équivalent à moins de 60 % de la croissance annuelle. Par conséquent, les ressources forestières constituent un réservoir important de biomasse primaire exploitable au service de la bioéconomie, à partir du moment où la gestion forestière obéit aux règles strictes de durabilité.

Enfin, même si en volume elles demeurent anecdotiques, les cultures dédiées figurent parmi les sources potentielles de biomasse primaire qui pourraient compléter la gamme pour la bioéconomie. Ces cultures non alimentaires, actuellement au stade de l'expérimentation, concernent une large variété d'espèces, incluant par exemple l'herbe à éléphant (*Miscanthus giganteus*), la canne de Provence (*Arundo donax*), le peuplier, le saule et l'eucalyptus en régime de culture rapide (c'est-à-dire taillis à courte rotation), ainsi que le crambe d'Abyssinie, ce dernier étant oléagineux et source d'acide érucique. Si l'intérêt de ces cultures reste à démontrer à l'échelle industrielle, leur potentiel est clair, notamment en termes de rendement et/ou productions de fonctions diverses. Néanmoins, la sélection et l'amélioration de ces espèces sont des étapes nécessairement longues qui ne figurent pas parmi les priorités de la vaste majorité des sélectionneurs dont les cibles majeures restent des cultures vivrières.

La biomasse secondaire, quant à elle, représente un gisement considérable, puisqu'à l'échelle mondiale les déchets municipaux (composés à environ 85 % de matières organiques) représentent 1,3 milliard de tonnes par an [2]. Par conséquent, le tri et le recyclage de ces déchets, ainsi que de toute autre matière secondaire qui pourrait être réutilisée dans un cercle vertueux, sont indispensables dans une économie de plus en plus limitée par la disponibilité des matières premières.

La biomasse est ensuite traitée dans des bioraffineries en plusieurs étapes, les premières d'entre elles ayant lieu dans les bioraffineries primaires.

## La bioraffinerie primaire

L'article précédent [1] s'était principalement axé sur la bioraffinerie secondaire, dans laquelle sont traitées des charges biosourcées issues de procédés « amont » qui sont mis en œuvre au sein de la bioraffinerie primaire décrite ci-après. Dans la bioraffinerie primaire, la biomasse est tout d'abord fractionnée.

*La déconstruction de la biomasse – en particulier lignocellulosique –*, notamment assistée par traitement chimique, bénéficie déjà d'une longue histoire et de l'expérience industrielle du secteur papetier. Cependant, les technologies actuelles faisant appel à des agents acides ou basiques, ou à l'autohydrolyse à haute température et pression, ne semblent toujours pas totalement satisfaisantes pour fournir des procédés de bioraffinerie industrielle suffisamment viables. C'est sans doute parce qu'elles ont été généralement conçues dans le but d'extraire la cellulose et non pas pour fractionner véritablement la biomasse en plusieurs composants valorisables. Les conséquences de cette stratégie sont illustrées par le secteur papetier qui peine aujourd'hui à sortir d'un modèle économique fondé sur l'extraction et la valorisation de la cellulose assorties à l'utilisation de la liqueur noire (contenant les lignines et les hémicelluloses) comme combustible.

Sans surprise, il est de plus en plus reconnu que l'avenir de la bioraffinerie passera nécessairement par une meilleure exploitation des différents composés présents au sein de la biomasse, notamment des lignines. Par conséquent, il est

probable que les technologies de fractionnement futures se focaliseront moins sur la cellulose et davantage sur les lignines et autres molécules susceptibles de générer des revenus à la tonne supérieurs à ceux du glucose – environ 300 €/t pour le « food grade » dextrose (estimation de 2015).

Quoi qu'il en soit, il existe actuellement des procédés qui permettent de séparer avec plus ou moins de sélectivité la cellulose de la lignine, la fraction hémicellulose étant plus difficile à orienter vers l'une ou l'autre de ces deux premières fractions majeures partiellement hydrolysées, car se retrouvant en solution aqueuse sous forme d'oligomères et de monomères de sucres dits hémicellulosiques (comportant une fraction non négligeable de sucres en C5).

Concernant *l'extraction des huiles*, même si on ne peut pas à proprement parler dans ce cas de « fractionnement » mais bien d'extraction (ou « trituration » selon le jargon dédié), les procédés doivent être réinventés pour s'adapter aux nouvelles plantes oléagineuses en devenir industriel, et surtout, il semble important de s'affranchir de l'utilisation d'hexane comme solvant de deuxième extraction et de lui trouver un substitut plus écologique.

De manière générale, après extraction de l'huile contenant les triglycérides, on clive le plus souvent le squelette glycérol de ces derniers pour récupérer des esters méthyliques (transestérification au méthanol – procédé de production du biodiesel), voire plus rarement (si l'on excepte l'application « savons ») les acides gras (hydrolyse), qui pourront éventuellement subir des étapes de transformation chimique aval pour des applications autres que les carburants.

Un point particulier peut aussi être mentionné concernant *les microalgues* au potentiel largement grevé par des problèmes de séparation. En effet, les procédés de centrifugation conventionnellement utilisés à l'échelle du laboratoire sont trop coûteux pour permettre d'envisager des applications industrielles, et la recherche actuelle tend à se focaliser sur la mise au point de transformations chimiques directement sur les microalgues avant séparation plus aisée des produits de réaction ainsi obtenus. Par ailleurs, pour la culture des algues, la difficulté provient aussi du fait qu'il faut à la fois disposer d'une source de CO<sub>2</sub>, de soleil et d'eau, ce qui peut peser sur la rentabilité d'une extrapolation à grande échelle, le cas de composés à faible/moyen volumes de production mais à très haute valeur ajoutée pouvant lui être envisagé plus sereinement.

## Les verrous scientifiques et techniques en fonction de la nature de la ressource

### Composés lignocellulosiques : vaincre la « récalcitrance » naturelle de la cellulose (déconstruction sélective)

La cellulose constitue la matière organique la plus abondante sur Terre (elle en représenterait environ de 30 à 50 %). Située à l'interface entre la bioraffinerie primaire et la bioraffinerie secondaire, elle présente un intérêt tout particulier au niveau industriel, comme évoqué dans notre précédent article. Elle est utilisable en tant que polymère moyennant les modifications idoines, ou après hydrolyse, et un ensemble de molécules plateformes peut ensuite en être décliné [1]. Cependant, sa récalcitrance naturelle se doit d'être vaincue afin de pouvoir envisager des transformations chimiques ultérieures efficaces. L'hydrolyse enzymatique, procédé de déconstruction sélective de la cellulose le plus utilisé dans les unités industrielles en fonctionnement à ce jour, étant abordée dans le premier

article, nous nous concentrons plus particulièrement ici sur les options chimiques envisageables.

Ainsi, afin d'en améliorer la réactivité, la cellulose est généralement soumise à un prétraitement. Deux stratégies sont majoritairement employées :

- La première consiste en la mise en solution/précipitation de la cellulose dans des liquides ioniques, des acides liquides (acides phosphorique, sulfurique, triflique...), des solutions alcalines (soude/urée, ammoniacque), voire des mélanges DMSO (diméthylsulfoxyde)/LiCl ou DMA (*N,N*-diméthylacétamide)/LiCl [3].

- La seconde implique des traitements thermochimiques, mécaniques ou physiques de la cellulose. Tous ces traitements préalables visent à faciliter une meilleure diffusion du catalyseur de dépolymérisation hydrolytique au sein du réseau cellulosique en modifiant les propriétés physico-chimiques de la cellulose (changement de sa structure cristalline, de la conformation des chaînes de cellulose, de son degré de polymérisation et/ou de la taille des particules).

Dans la plupart des cas, des catalyseurs acides homogènes ( $H_2SO_4$ , HCl, etc.) sont utilisés pour dépolymériser la cellulose en glucose. Lorsque des conditions diluées sont employées, de hautes pression et température ( $> 180\text{ }^\circ\text{C}$ ) sont nécessaires, et de plus, ces procédés souffrent d'un manque de sélectivité. Dans des solutions acides concentrées, les réactions catalytiques peuvent se produire à plus basse température ( $100\text{ }^\circ\text{C}$ ) avec des durées de réaction plus courtes (quelques minutes), ce qui permet un meilleur contrôle de la sélectivité. Cependant, deux inconvénients majeurs sont la corrosivité du milieu et la nécessité du recyclage quasi quantitatif de ces acides concentrés à partir des effluents aqueux, recyclage sans lequel le procédé ne peut être économiquement viable. Des catalyseurs acides solides (charbons sulfonés, zéolithes, oxydes de métaux, phosphates, etc.) ont ainsi fait l'objet d'une attention toute particulière au cours des dernières années en raison de leur facilité de traitement à la fin des procédés [4]. N'oublions pas cependant que la forte dilution de la cellulose dans l'eau, la stabilité de tels catalyseurs dans l'eau et la purification des jus sucrés pour une application en chimie restent des obstacles importants.

En parallèle, quelques équipes de recherche ont récemment mis en évidence la possibilité d'une dépolymérisation catalytique de la cellulose en glucose dans des conditions sèches, limitant ainsi les problèmes inhérents au traitement des déchets aqueux [5]. Dans ce genre de procédés, la cellulose est imprégnée d'une quantité catalytique d'acide (en général  $H_2SO_4$ ) ou mélangée avec un catalyseur acide solide (par exemple, la kaolinite, polymères acides perfluorés) avant broyage à boulets pendant quelques heures. Ces conditions permettent d'obtenir facilement des cello-oligomères possédant un degré de polymérisation inférieur à six. Contrairement à la cellulose native, ces cello-oligomères sont solubles dans l'eau et peuvent ensuite être convertis quantitativement en glucose ou directement transformés en dérivés furaniques. Alors que la consommation énergétique de ces procédés mécaniques est encore trop élevée pour pouvoir envisager une commercialisation industrielle directe, cette technique ouvre clairement la voie à un processus prometteur comme point d'entrée dans les bioraffineries. Notons que, d'après les derniers articles du domaine, ces technologies semblent prometteuses pour la transformation de la cellulose en composés à haute valeur ajoutée, alors que c'est moins évident pour le moment pour la production de composés furaniques

ou glucose qui demande encore quelques efforts en recherche et développement.

Dans de nombreux cas, l'hydrolyse partielle ou totale des liaisons glucosidiques de la cellulose est une étape indispensable permettant de produire des jus sucrés plus facilement transformables. La nature a cependant conçu la cellulose pour résister à l'hydrolyse. Ainsi, au niveau supramoléculaire, le réseau cohésif de liaisons hydrogène de la cellulose retarde la diffusion des catalyseurs au sein de la structure polymère. De plus, des interactions hydrophobes (de type van der Waals) associent les chaînes de cellulose de manière à retarder également la diffusion de l'eau. Au niveau moléculaire, il existe également des obstacles importants. Par exemple, la protonation de la liaison glycosidique, étape nécessaire au clivage de la liaison  $\beta$ -1,4, est défavorisée en raison de la plus forte basicité des atomes d'oxygène entourant la liaison glycosidique. Il existe également un effet exo-anomérique qui raccourcit la longueur de cette liaison glycosidique et verrouille la conformation des unités cellobiose, ces deux effets électroniques étant maximaux dans l'eau. Par conséquent, l'hydrolyse de la cellulose en présence d'un acide requiert de surmonter des barrières d'activation très élevées de l'ordre de 30-40 kcal/mol. Pour surmonter cela, les catalyseurs acides nécessitent bien souvent de hautes températures et/ou sont utilisés dans des quantités stœchiométriques, voire substœchiométriques dans certains cas. Malheureusement, dans ces conditions, de nombreux sous-produits sont formés, impliquant des procédés de séparation trop coûteux pour une application industrielle.

Enfin, malgré de nombreux efforts pour mettre au point des procédés intégrés dans lesquels la cellulose serait directement dépolymérisée et convertie en molécules cibles, les procédés validés passent par une étape de conversion en glucose. Ce dernier est ensuite traité par un ensemble de procédés catalytiques (chemo- et/ou biocatalytiques) conduisant à la production de molécules plateformes qui seront ensuite raffinées et/ou transformées dans la bioraffinerie secondaire.

### La lignine comme source de molécules

La lignine est un autre composé important de la filière ligno-cellulosique, issue de la bioraffinerie primaire. Elle est le second composé organique le plus abondant sur Terre, représentant environ 20 à 30 % de la biomasse, et ses technologies de valorisation avancées sont beaucoup plus complexes à mettre en œuvre que dans le cas de la cellulose. Malgré ce constat reporté dans notre précédent article, quelques pistes technologiques peuvent être mentionnées :

- Les lignosulfonates obtenus directement dans le procédé papetier au sulfite ou par sulfonation d'autres types de lignines constituent le principal débouché de la lignine hors combustible. Les applications sont essentiellement des additifs pour bétons, mortiers et plâtres, des agents agglomérants pour protéines en alimentation animale, des agents agglomérants et antipoussière pour des dérivés minéraux, des agents dispersants, des protecteurs de colloïdes...

- La seule molécule définie obtenue à partir de la lignine est la vanilline ; pour le reste, la structure des produits résultant de la dépolymérisation de la lignine (notamment par pyrolyse – voir plus loin) conduit à des mélanges trop complexes pour pouvoir espérer isoler une molécule bien précise. La valorisation de la lignine peut donc se faire en utilisant la lignine polymère, soit comme charge ignifugeante dans les polymères après

modification de la surface des particules, soit comme constituant des résines formo-phénoliques utilisées dans les composites et les colles. De la lignine modifiée par propoxylation est également proposée comme polyol pour des polyuréthanes, le degré de propoxylation permet de contrôler la rigidité du matériau obtenu : une augmentation du degré de propoxylation flexibilise le matériau.

- La pyrolyse de la lignine, ou son hydroliquéfaction, qui permet une déconstruction profonde mais non sélective, donne accès à des charges complexes de molécules aromatiques, dont des phénols, plus légères. De tels procédés peuvent être catalytiquement assistés afin d'orienter aussi finement que possible la sélectivité vers les molécules cibles, mais les mélanges obtenus restent toutefois trop hétérogènes pour espérer en isoler de manière économiquement viable des fractions spécifiques, et encore moins des molécules plateformes purifiées. L'obstacle ici est aussi bien technologique qu'économique.

- La lignine ainsi « dépolymérisée » peut être incorporée dans des résines formo-phénoliques en proportions plus importantes, ou encore désoxygénée en hydrocarbures aromatiques par des procédés d'hydrotraitement.

- Mentionnons par ailleurs les efforts récents ouvrant la voie à des conversions catalytiques sélectives de la lignine plus efficaces, avec par exemple le clivage catalytique sélectif de liaisons  $\beta$ -O-4 à l'aide d'un catalyseur Pd-Ni BMNP supporté sur MIL-100(Fe) [6], ou le clivage sélectif et quantitatif de liaisons C-O à l'aide de carbure de tungstène [7].

### **Les plantes oléagineuses : transformations des acides gras et esters gras**

La seconde filière d'importance après la filière lignocellulosique est celle des plantes oléagineuses. Nous avons vu dans le précédent article la chimie des triglycérides, des fonctions esters et des doubles liaisons, ainsi que la chimie du glycérol et nous allons maintenant passer en revue les transformations des acides gras produits par cette filière. Ces derniers peuvent être fractionnés en coupes de longueurs de chaînes différentes par distillation, puis toute la palette de réactions applicables aux acides carboxyliques peut être mise en œuvre :

- Estérification avec des alcools ou des polyols conduisant à des solvants, des plastifiants et des lubrifiants. Dans ce dernier cas, comme la tenue thermique est une propriété importante, on préfère les acides gras monoinsaturés et les néopolyols (néopentyl glycol, triméthylolpropane, pentaérythritol). L'estérification partielle d'une molécule de glycérol avec une seule molécule d'acide gras conduit à un monoglycéride présentant des propriétés tensioactives et bactériostatiques.

- Conversion des acides en amides gras utilisés comme additifs en plasturgie, ou comme tensioactifs après éthoxylation. La conversion des amides en nitriles suivie de leur hydrogénation conduit aux amines grasses qui peuvent être alkoxyées ou quaternarisées en vue d'une utilisation en tant que tensioactifs.

- Éthoxylation ou propoxylation/éthoxylation des acides gras ou des monoglycérides en tensioactifs.

- Hydrogénation catalytique en alcools gras avec ou sans conservation des doubles liaisons selon le système catalytique choisi ; ces alcools gras peuvent être utilisés en tant que solvants, mais sont surtout des précurseurs de tensioactifs soit par alkoxylation, soit par glycosylation avec des sucres ou des oligosaccharides.

- Hydrodésoxygénation catalytique complète ou décarboxylation suivie d'une hydrogénation conduisent à des hydrocarbures aliphatiques linéaires que l'on isomérisé souvent pour

abaisser leur point de fusion afin de pouvoir les utiliser en tant que solvants ou biocarburants.

- Addition catalytique d'un O-H acide sur la double liaison d'un autre acide gras monoinsaturé conduisant à un polyester ou oligoester de la famille des estolides, molécules utilisables en tant que lubrifiants ou émoullissants. Le même type de structure peut aussi être obtenu à partir d'acide ricinoléique par estérification de l'hydroxy porté par la chaîne grasse par une autre molécule d'acide ricinoléique.

- Clivage oxydant ou époxydation de dérivés d'acides gras insaturés (voire des triglycérides natifs eux-mêmes), mis en œuvre à l'échelle industrielle à l'aide d'ozone et de peroxyacides, respectivement. Les développements récents tendent à rendre de plus en plus efficace l'utilisation de systèmes catalytiques homogènes et hétérogènes permettant notamment d'effectuer ces réactions dans des conditions plus douces en utilisant le peroxyde d'hydrogène, voire l'oxygène comme agents oxydants.

La chimie de transformation de ces composés est extrêmement riche, et l'on pourrait aussi citer, par exemple, les réactions d'oxydation, d'isomérisation, d'hydroformylation, de Diels-Alder ou de métathèse des acides/esters gras insaturés, permettant de les décliner en un nombre très conséquent de familles de composés d'intérêt.

### **Une voie alternative aux huiles naturelles : les huiles microbiennes**

Outre les voies « classiques » d'obtention des huiles par traitement des plantes oléagineuses et des algues, certains microorganismes (microalgues hétérotrophes, levures oléagineuses, bactéries) sont capables de convertir des sucres ou du glycérol en triglycérides. Le rendement théorique maximal de ces conversions est proche d'un kilogramme d'huile pour 3 kg de sucre, ce qui permet d'espérer récupérer six tonnes d'huile à partir d'un hectare de betterave alors que le colza ne produit que deux tonnes d'huile à l'hectare. Les analyses technico-économiques ont montré que cette voie n'était pas économiquement viable pour produire des biocarburants car l'huile ainsi obtenue revenait plus cher que les huiles végétales utilisées à ce jour dans ces applications. Par contre, lorsqu'il s'agit de produire des huiles comportant des acides gras particuliers « sur mesure », des modifications génétiques de ces microorganismes sont plus rapides et conduisent à une meilleure sélectivité en termes d'acide gras que ce qui se pratique sur les plantes oléagineuses OGM. De plus, en introduisant dans ces microorganismes des gènes issus de la biodiversité, on peut leur faire produire des quantités significatives d'acides gras non usuels, c'est-à-dire des acides gras qui ne sont produits que très marginalement par les plantes oléagineuses ou qui sont produits par des plantes à très faibles rendements, ce qui nous permet d'étendre la diversité de notre source de matières premières oléagineuses.

Enfin, certains microorganismes, en utilisant la voie métabolique des acides gras, sont capables de produire non seulement des triglycérides mais aussi des acides gras libres, des alcools gras, des oléfines grasses et des hydrocarbures linéaires saturés.

### **La filière terpénique**

Bien que représentant des tonnages bien moins importants que la cellulose, la lignine ou les composés gras cités ci-dessus, les composés issus de la filière terpénique donnent accès à des marchés à forte, voire très forte valeur ajoutée. Nous ne

citerons ci-après que quelques molécules exploitées actuellement parmi un nombre très conséquent d'applications :

- Monoterpènes cycliques : (i) structures monocycliques : le limonène extrait de pelures d'agrumes ; (ii) structures bicycliques : les deux isomères du pinène, composants principaux de l'essence de térébenthine. Ces molécules sont essentiellement utilisées comme solvants, mais beaucoup d'autres monoterpènes sont employés dans le domaine des arômes et parfums ou en phytosanitaire.

- Les dérivés d'acides abiétiques, constituants majeurs de la colophane, sont utilisés comme dispersants ou comme matières premières pour produire des résines pour les encres d'imprimerie, adhésifs ou additifs pour l'industrie du caoutchouc.

- Plus récemment, la voie métabolique conduisant aux terpènes a pu être implantée dans des levures, et l'on produit ainsi par fermentation de sucres quelques matières premières pour les parfums et arômes, mais surtout du  $\beta$ -farnésène, un trimère linéaire tête-queue de l'isoprène. Cette molécule a été par ailleurs hydrogénée pour produire un biocarburant ainsi que des solvants. Sa dimérisation tête-tête conduit à un précurseur du squalène utilisé en cosmétique, sa polymérisation à un élastomère. De plus, deux des quatre doubles liaisons du farnésène étant conjuguées, sa fonctionnalisation par des diénophiles *via* la réaction de Diels-Alder est aisée, conduisant par exemple à des tensioactifs.

## Les moteurs de développement des produits biosourcés

Deux grandes stratégies sont développées pour les produits biosourcés [8] :

- La stratégie « drop-in », ou substitution, consiste à remplacer des intermédiaires existants de la pétrochimie par les mêmes produits mais issus de la biomasse. Cette approche s'est développée pour les bio-oléfines (éthylène, propylène, marché du polyéthylène LLDPE, HDPE et polypropylène PP), les biodioléfines (butadiène, isoprène, marché des caoutchoucs synthétiques, PBR...) et les bio-aromatiques (essentiellement *p*-xylène pour le marché du polyéthylène-téréphtalate PET). Cette stratégie s'intègre et utilise les infrastructures des chaînes de valeur existantes de la pétrochimie ; elle concerne des marchés matures.

- La stratégie « emerging », ou nouveaux produits, consiste à développer une nouvelle chaîne de valeur, une nouvelle infrastructure, et concerne un marché émergent. Elle conduit à de nouveaux produits, pouvant apporter de nouvelles fonctionnalités et des propriétés différenciantes par rapport aux produits issus des ressources fossiles, en leur conférant une technicité supérieure. On peut illustrer cette approche par le démarrage récent d'unités industrielles (sans être exhaustif) : isosorbide (Roquette) ou acide succinique (BioAmber, Reverdia, Succinity et Myriant), annonce de la construction d'unités

### Impact de la nature de la ressource (fossile vs. biomasse lignocellulosique) sur le mode de transformation catalytique.

Ressource	Fossile (pétrole-naphta/gaz, charbon) Liquide ou gaz Chaîne d'approvisionnement maîtrisée	Biomasse lignocellulosique (bois, résidus...) Solide Nécessité de sécuriser la chaîne d'approvisionnement et d'en assurer la durabilité
Nature chimique de la ressource	Hydrocarbures (C,H) Ratio O/C = 0 Pas de fonctions oxygénées	Polymères (C,H,O) Ratio O/C = 1 Fonctions oxygénées nombreuses et diverses
Catalyse Procédés de transformation	Catalyse hétérogène majoritairement Intensification des procédés Éco-efficacité recherchée (économie d'atomes, optimum énergétique)  Catalyse homogène pour quelques applications de la pétrochimie	Tous types de catalyse : Homogène, hétérogène Remaniement des procédés classiques et adaptation des catalyseurs au milieu oxygéné Éviter la désactivation Intégration de la séparation des produits  Biotechnologies Diversification et optimisation des procédés de biotechnologie blanche Identification de biocatalyseurs adéquats (microorganismes ou enzymes) Développement ingénierie métabolique, biologie moléculaire, génie génétique  Catalyse duale ou hybride
Impact environnemental	Limiter les émissions de CO <sub>2</sub> Eau (consommation et traitement) Métaux (limitation ou substitution des métaux toxiques et/ou peu disponibles) Développement de l'économie circulaire	La production de CO <sub>2</sub> par les procédés de biotechnologie serait inférieure comparée aux procédés de la pétrochimie
Nature des produits	Commodités et spécialités peu oxygénées : Hydrocarbures (oléfines, aromatiques)	Commodités et spécialités : Molécules plateformes Polyols (éthylène glycol, propylène glycol, butanediols) Diacides organiques Polyesters Aromatiques

de butanol (Green Biologics), un intérêt croissant pour le FDCA (acide furane dicarboxylique, « furanedicarboxylic acid », produit par catalyse chimique à partir de sucres C6), un intermédiaire qui pourrait se substituer à l'acide téréphthalique dans la chaîne du polyester pour produire un nouveau polymère, le PEF (polyéthylène furanoate) avec l'annonce de premières industrialisations (accord récent entre Avantium et BASF avec la création de la joint-venture Synvina [9]).

## Les grands défis de la transformation de la biomasse lignocellulosique en produits biosourcés pour la chimie des grands intermédiaires

De nombreux verrous, d'ordre scientifique, technique, mais aussi économique, sont à lever pour rendre concurrentiels les produits biosourcés dont le prix de revient est souvent supérieur à ceux des voies pétrochimiques classiques. Ceci est en partie dû au coût de la matière première, mais il faut aussi noter qu'un certain nombre de procédés développés actuellement en laboratoire sont encore loin de pouvoir satisfaire aux spécifications industrielles, notamment en termes de productivité. Si l'on arrive à obtenir aujourd'hui dans de nombreux cas des rendements et/ou sélectivités élevés, les travaux académiques sont souvent malheureusement réalisés dans des conditions diluées peu réalistes du point de vue industriel (< 5% en poids de biomasse). Dans le cas des procédés catalytiques, des phénomènes de désactivation encore mal contrôlés constituent un obstacle supplémentaire à la commercialisation, et il est difficile dans ces conditions de pouvoir proposer des alternatives viables aux produits pétrosourcés dont les technologies développées depuis de nombreuses années sont aujourd'hui très efficaces. Les chimistes doivent ainsi faire preuve de créativité et d'innovation, souvent à l'interface entre plusieurs disciplines, pour proposer des solutions de rupture viables dans le domaine.

Quoi qu'il en soit, il apparaît évident que la catalyse (catalyseur/procédé/séparation) devrait jouer un rôle clé dans la levée de ces verrous (voir *tableau* p. 23). La combinaison de catalyses de même que l'assistance par des procédés physiques pourraient être également d'intérêt pour la déconstruction sélective de la biomasse.

Par rapport à l'article de 2016 [1], il apparaît donc maintenant certaines filières et transformations de la biomasse, dont les variations sont extrêmement nombreuses. Il serait également possible de décrire une filière « acides aminés et protéines » en émergence dans le secteur de la chimie.

On peut noter que quel que soit le produit à mettre sur le marché, les moteurs et verrous sont quasi identiques (sauf cas particulier) dans une stratégie « drop-in » ou une stratégie « emerging » (ou « blue ocean »).

Cependant, l'un des leviers les plus performants pour promouvoir cette nouvelle filière lignocellulosique passe certainement par une réflexion sur l'attribution de soutiens significatifs, en particulier d'amorçage et pour la mise sur le marché de produits biosourcés.

Par ailleurs, n'oublions pas qu'une chimie biosourcée n'est pas nécessairement durable et vertueuse, et que seule une analyse de cycle de vie (ACV) rigoureuse et « objective » permet d'apprécier l'impact environnemental de l'implémentation de nouvelles transformations chimiques alternatives à leurs homologues pétrosourcés.

[1] Dumeignil F., Strub H., Olivier-Bourbigou H., Toulhoat H., Biomasse : l'avenir de la chimie du carbone ?, *L'Act. Chim.*, **2016**, 408-409, p. 115.

[2] Fiche de données sur la population mondiale 2016, avec un regard particulier sur les besoins humains et les ressources durables, Population Reference Bureau, [www.prb.org/pdf17/17-117%20WPDS2016\(French\)\\_web%202017-06-19-1144\\_FINAL.pdf](http://www.prb.org/pdf17/17-117%20WPDS2016(French)_web%202017-06-19-1144_FINAL.pdf)

[3] Putro J.-N., Soetaredjo F., Lin S.-Y., Ju Y.-H., Ismadji S., Pretreatment and conversion of lignocellulose biomass into valuable chemicals, *RSC Advances*, **2016**, 6, p. 46834 ; Tadesse H., Luque R., Advances on biomass pretreatment using ionic liquids: an overview, *Energy Environ. Sci.*, **2011**, 4, p. 3913 ; Chrapava S., Touraud D., Rosenau T., Potthast A., Kunz W., The investigation of the influence of water and temperature on the LiCl/DMAc/cellulose system, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, 5, p. 1842 ; Wada M., Ike M., Tokuyasu K., Enzymatic hydrolysis of cellulose I is greatly accelerated via its conversion to the cellulose II hydrate form, *Polym. Degrad. Stab.*, **2010**, 95, p. 543.

[4] Rinaldi R., Palkovits R., Schüth F., Depolymerization of cellulose using solid catalysts in ionic liquids, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, p. 8047 ; Onda A., Ochi T., Yanagisawa K., Selective hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts, *Green Chem.*, **2008**, 10, p. 1033.

[5] Zhang Q., Jérôme F., Mechanocatalytic deconstruction of cellulose: an emerging entry into biorefinery, *ChemSusChem*, **2013**, 6, p. 2042.

[6] Zhang J.-W., Lu G.-P., Cai C., Self-hydrogen transfer hydrogenolysis of  $\beta$ -O-4 linkages in lignin catalyzed by MIL-100(Fe) supported Pd-Ni BMNPs, *Green Chem.*, **2017**, 19, p. 4538.

[7] Zhang B. et al., Tungsten carbide: a remarkably efficient catalyst for the selective cleavage of lignin C-O bonds, *ChemSusChem*, **2016**, 9, p. 3220.

[8] Delidovich I. et al., Alternative monomers based on lignocellulose and their use for polymer production, *Chem. Rev.*, **2016**, 116, p. 1540 ; Serrano-Ruiz J.C., Luque R., Sepulveda-Escribano A., Transformations of biomass-derived platform molecules: from high added-value chemicals to fuels via aqueous-phase processing, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, p. 5266.

[9] Latieule S., Tereos prêt à industrialiser le PEF d'Avantium ?, *Formule Verte*, **2015**, <http://formule-verte.com/tereos-pret-a-industrialiser-le-pef-d'avantium> ; <https://www.avantium.com/press-releases/synvina-joint-venture-basf-avantium-established>, **2016**.

### Franck DUMEIGNIL\*,

professeur à l'Université de Lille, directeur de l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS), ULille, CNRS, UArtois, ENSCL, Centrale Lille.

### Henri STRUB,

consultant en chimie biosourcée, retraité de Total.

### Hélène OLIVIER-BOURBIGOU,

chef du Département Catalyse moléculaire, IFP Energies nouvelles, Direction Catalyse et Séparation, Solaize.

### François JÉRÔME,

directeur de recherche au CNRS, Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP), CNRS-Université de Poitiers.

### Michael O'DONOHUE,

chef du Département Caractérisation et élaboration de produits issus de l'agriculture, Institut National de la Recherche Agronomique, Paris.

### Hervé TOULHOAT,

retraité d'IFP Energies nouvelles.

\*franck.dumeignil@univ-lille.fr