

La biomasse végétale, source de molécules organiques

Marguerite Rinaudo

Résumé Cet article donne un bref aperçu des différents types de molécules valorisables issues de la biomasse végétale, en insistant sur les possibilités de développer la production de carburants, de solvants ou de tensioactifs. La biomasse est également source de polymères qui peuvent être modifiés chimiquement, diversifiant ainsi les domaines d'application ; les fibres cellulosiques, actuellement introduites en renfort dans différents types de matériaux composites, en sont un exemple. Les sucres issus de cette biomasse sont des sources de carbone utilisées en fermentation pour produire différents métabolites polymères ou des acides organiques.

Mots-clés Biomasse, polysaccharides, éthanol, tensioactif, solvant, polymères.

Abstract **Plant biomass as a source of organic molecules**
Few examples of useful molecules from plant biomass are described in this paper, highlighting the production of fuel, solvents or surfactants. The biomass is also a source for polymers which are able to be chemically modified in order to extend their domains of application; cellulosic fibers are actually introduced to reinforce composite materials. The sugars from biomass are also source of carbon for fermentation producing polymers or organic acids.

Keywords Biomass, polysaccharides, ethanol, surfactant, solvent, polymers.

La biomasse végétale constitue une énorme source de substances naturelles renouvelables. Issues de la photosynthèse, ces substances sont présentes sous forme de diverses molécules valorisables telles que les polymères ou des molécules organiques plus simples. L'objectif de cet article est de montrer la diversité des substances susceptibles d'être isolées et l'opportunité de concurrencer la source « pétrole », en cours d'épuisement. Ces différents aspects ont été décrits dans un numéro spécial de *L'Actualité Chimique* paru en 2002 [1]. Les principaux domaines en développement sont celui de l'énergie, des solvants, des lubrifiants et des matériaux polymères [2-3] ; quelques exemples d'applications sont présentés ici. Les prévisions indiquent qu'en 2050 aux États-Unis, 50 % des matières premières pour la chimie seront issues de la biomasse végétale.

Les principales sources exploitables

Le bois est certainement la source la plus abondante, mais une bonne partie est réservée à l'industrie papetière, à la construction ou au chauffage. La production annuelle de biomasse est estimée à 172 milliards de tonnes de matière sèche, soit l'équivalent en énergie primaire de quinze fois l'énergie fossile consommée. Les principaux constituants du bois sont la cellulose sous forme de fibres (40 à 50 % par rapport au bois sec), la lignine (substance polyaromatique représentant 20 à 30 % du bois) et les hémicelluloses (polysaccharides de structures variées représentant 10 à 25 % du bois) [4]. La cellulose est un poly(β -(1 \rightarrow 4)-D-glucosyl) présentant trois fonctions hydroxyle qui pourront être modifiées chimiquement pour conduire à des polymères de propriétés



© CNRS Photothèque/MARTIN Jean-Louis.

physiques variables et contrôlées (figure 1). Le bois contient également des pectines et des terpènes.

Les céréales sont produites d'abord pour leurs grains – dont le constituant majeur est l'amidon, un poly(α -(1 \rightarrow 4)-D-glucosyl) –, utilisés en priorité dans le domaine alimentaire. L'amidon peut être modifié chimiquement par des méthodes proches de celles utilisées pour la modification de la cellulose. Les tiges de céréales sont également des résidus lignocellulosiques qui pourront être valorisés car elles contiennent 30-35 % de cellulose, 15-20 % de lignine et 20-40 % d'hémicelluloses. Il faut citer également la canne à sucre, avec le développement important de la filière (bio)éthanol depuis plus de vingt ans au Brésil ; la bagasse sert de source d'énergie et le jus subit la fermentation éthanolique.

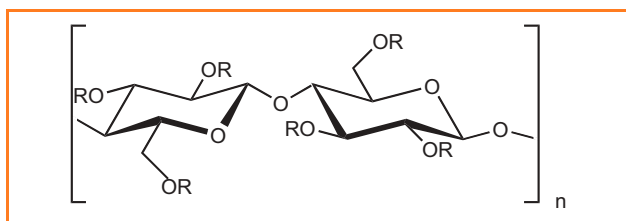


Figure 1 - Représentation du motif de répétition de la cellulose avec R = H.

Les différents dérivés correspondent à R = le substituant en position 2, 3 et/ou 6.

Les plantes oléagineuses (colza, tournesol...) sont une source d'huiles végétales, triglycérides qui sont à l'origine des diesters et du (bio)gazole. Un sous-produit de cette transformation est le glycérol qui est un polyol utilisable dans la synthèse de polyesters par exemple.

Les betteraves sucrières, source de saccharose (édulcorant usuel), conduisent à la production de fibrilles de cellulose constituant des parois primaires et à celle de mélasses, source de carbone pour les fermentations permettant l'obtention de différents métabolites dont les polysaccharides bactériens (hyaluronane, xanthane, gellane...).

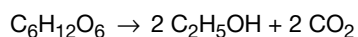
Les algues marines sont une source très importante de différents polysaccharides hydrosolubles utilisés comme additifs épaississants ou gélifiants dans le domaine alimentaire, mais également pour différentes applications dans les domaines des cosmétiques ou du biomédical : alginates, carraghénanes, fucoïdanes, agarose.

Une dernière source marine est d'origine animale, mais doit être citée comme importante source de polysaccharides : il s'agit des carapaces de crustacés qui sont constituées de chitine [poly(β -(1 \rightarrow 4)-N-acétyl-D-glucosamine)]. Par désacétylation partielle, la chitine est transformée en chitosane soluble en milieu aqueux à pH < 6. Ce polysaccharide est le seul polycation pseudo-naturel qui trouve des applications dans les domaines biomédical (fils de suture biorésorbables) et cosmétique (agent hydratant) [5].

Les applications en énergie

Comme nous l'avons mentionné, la biomasse intervient dans le domaine énergétique. On estime qu'actuellement le (bio)éthanol et le (bio)gazole représentent 4,5 % de la consommation d'énergie primaire en France et qu'elle devrait doubler d'ici 2020-2030.

La cellulose et l'amidon, après hydrolyse en D-glucose, conduisent par fermentation à l'éthanol selon la réaction :



L'éthanol peut ensuite être transformé en éthylène et permettre de préparer les grands polymères de synthèse usuels comme nous le mentionnerons ci-après. En 2004, la production mondiale de bioéthanol s'est élevée à 30 milliards de litres dont 620 millions pour l'Union européenne.

Quant au biogazole, il résulte de la réaction :



Mentionnons également les nombreuses applications industrielles du D-glucose. À titre d'exemple, la figure 2 présente les différents produits susceptibles d'être obtenus par transformation du glucose [6-8].

Il faut considérer aussi la combustion du bois ou des déchets agricoles comme source de chaleur, la fermentation

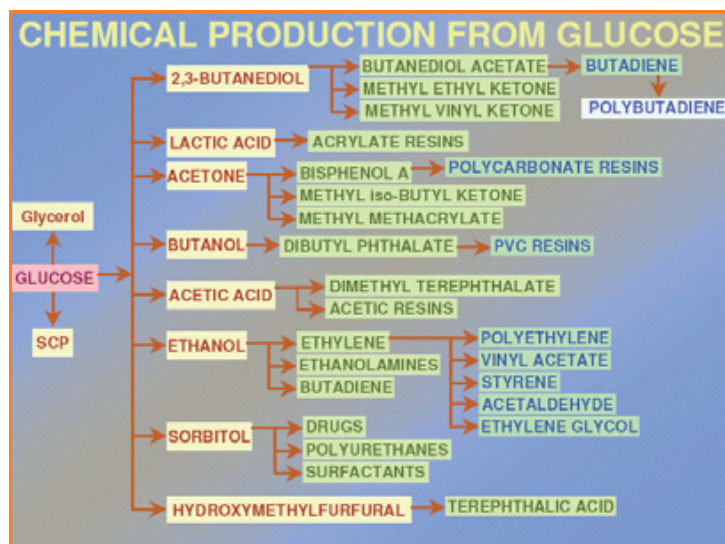


Figure 2 - Produits de transformation du glucose (reproduit avec l'autorisation de A. Koutinas [6]).

bactérienne anaérobie produisant du méthane ou les traitements thermo-chimiques (thermolyse et gazéification) permettant d'accéder à la production de gaz dont l'hydrogène.

Dans la Marne, récemment, a été menée la première expérimentation « flex-fuel » utilisant le biocarburant E85 (85 % éthanol-15 % essence). Cette expérience, jusqu'ici interdite pour des raisons fiscales, vient d'être autorisée ; mais on ne devrait pas trouver ce carburant à la pompe sur l'ensemble du territoire avant 2010 (*Le Figaro Économie*, 2 juin 2006).

Exemples de produits obtenus à partir de la biomasse

Synthèse de tensioactifs

Les alkylpolyglycosides (APG) sont des tensioactifs « naturels » obtenus par condensation d'alcool issu de l'huile végétale et d'oligosaccharides qui constituent alors la tête polaire (figure 3). Ils ont en particulier été produits sous le nom d'alkylpolypentosides (APP) par la société ARD (Pomacle, France) [9-10].

Utilisation des polyols

Le xylose, obtenu par hydrolyse des xylanes – une des hémicelluloses –, a été réduit pour obtenir un édulcorant, le xylitol. L'avantage de ce dérivé est son pouvoir calorique plus faible que celui du saccharose et son pouvoir d'inhibition des caries dentaires [11]. Les polyols naturels multifonctionnels, tels le saccharose et le sorbitol, ont été utilisés

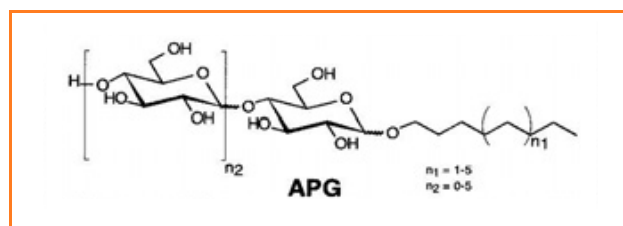


Figure 3 - Tensioactif obtenu à partir de constituants végétaux [9].

pour les synthèses de mousses de polyuréthanes, ainsi que de tensioactifs par estérification avec des acides gras.

Les solvants

Nous pouvons citer les produits suivants :

- les esters méthyliques d'huiles végétales qui sont de bons solvants des graisses ;
- les esters d'acides organiques fermentaires : les micro-organismes produisent des acides organiques (acétique, citrique, gluconique, lactique...) à partir d'amidon et de sucres ; ces acides sont estérifiés par un alcool et deviennent utilisables comme solvant des peintures ou constituant des encres... Ils sont susceptibles de remplacer les éthers de glycol interdits dans les cosmétiques ou les médicaments ;
- les terpènes (pins, agrumes...) : les alcools terpéniques sont utilisés pour le décapage ; ils sont non volatils et biodégradables ;
- l'éthanol obtenu par fermentation (utilisé en pharmacie, parfumerie...);
- le CO₂ supercritique – coproduit de la production de l'éthanol agricole – est utilisé pour différentes extractions.

Biosynthèse des polymères

La fermentation du glucose permet la production industrielle de l'acide lactique (avec deux isomères L et D) qui est polymérisé par les techniques classiques et conduit à une famille de biopolymères hydrolysables utilisés comme biomatériaux ou dans l'emballage [12]. On obtient également les polyhydroxyalkanoates de structures variées par voie bactérienne (biosynthèse intracellulaire) en utilisant différentes sources de carbone.

De même, les mélasses ou les sucres simples sont utilisés pour la production de polysaccharides bactériens exocellulaires, souvent hydrosolubles, qui connaissent un important développement pour les applications industrielles [13] : le hyaluronane est utilisé en particulier dans le domaine cosmétique comme agent épaississant et hydratant, dans le domaine médical pour la viscosupplémentation, grâce à ses propriétés rhéologiques. Le xanthane a d'abord été développé pour la récupération tertiaire du pétrole mais il est actuellement beaucoup utilisé dans le domaine alimentaire comme épaississant ou stabilisant d'émulsions.

Matériaux composites

Les fibres de cellulose sont susceptibles de concurrencer la fibre de verre dans un certain nombre de matériaux composites à matrice polymère. De nombreux travaux sont menés par la société AFT Plasturgie en collaboration avec la Chanvrière de l'Aube. La maîtrise de la mise en œuvre des systèmes polymères de synthèse-fibres végétales permet

d'obtenir maintenant des produits de qualité en « compounds » thermoplastiques ou en non-tissés pour la thermo-compression [14]. D'autres types de fibres naturelles, différentes de celles de chanvre, sont aussi utilisées, comme les fibres de lin ou de bagasse.

Conclusion

Les quelques exemples décrits montrent une partie de la diversité des molécules organiques issues de la biomasse qui permettent soit de proposer de nouvelles substances ayant parfois des avantages techniques, soit de remplacer le pétrole comme matière première pour accéder à des produits équivalents. Il serait sans doute nécessaire d'organiser les filières agricoles en intégrant la production agricole jusqu'à l'utilisation de tous les constituants de la biomasse, telle l'expérience menée par la Chanvrière de l'Aube sur le chanvre.

Références

- [1] La chimie des substances renouvelables, *L'Act. Chim.*, nov.-déc. **2002**.
- [2] Reguant J., Rinaudo M., Étude bibliographique sur les agromatériaux, *Rapport final AGRICE-ADEME*, mai **1999**.
- [3] Rinaudo M., Carburants, plastiques, cosmétiques : quelle alternative au pétrole ? Les rendez-vous du futur, Conférence de la Cité des Sciences, La Villette, le 4 mai **2004**, www.cite-sciences.fr/francais/ala_cite/college/03-04/carrefours/rdv_futur/05-rinaudo/ppt/diapo400.htm#
- [4] Les polymères naturels : structure, modifications, applications, *Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires*, GFP, Strasbourg, **2000**, vol. 13.
- [5] Rinaudo M., Chitin and Chitosan: properties and applications, *Progress in Polymer Science*, **2006**, 31, p. 603.
- [6] Webb C., Koutinas A.A., Wang R., Developing a sustainable bioprocessing strategy based on a generic feedstock, *Adv. Biochem. Eng./Biotechn.*, **2004**, 87, p. 195.
- [7] Koutinas A.A., Wang R., Webb C., Evaluation of wheat as generic feedstock for chemical production, *Industrial Crops and Products*, **2004**, 20, p. 75 et www.ienica.net/greentech/koutinas.pdf
- [8] Webb C., A whole crop biorefinery process based on cereals, 605 Dechema2 Kolloquium, Francfort, 2 mars **2006** et http://events.dechema.de/data/tagungen_/Brandt/605_webb020306.pdf
- [9] Estrine B., Ermenwein C., Valorization of pentoses from biomass, *Proceedings of 14th European Biomass Conference: Biomass for Energy, Industry and Climate Protection*, Paris, 17-21 oct. **2005**, p. 1796.
- [10] Noiret N., Benvegny T., Plusquellec D., Tensioactifs à base de substances renouvelables, *L'Act. Chim.*, nov.-déc. **2002**, p. 70.
- [11] Holmbom B., Le xylitol, *L'Act. Chim.*, nov.-déc. **2002**, p. 52.
- [12] Vert M., Polymères de fermentation, *L'Act. Chim.*, nov.-déc. **2002**, p. 79.
- [13] Geremia R., Rinaudo M., Biosynthesis, structure, and physical properties of some bacterial polysaccharides, *Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility*, S. Dimitriu (ed), Dekker, **2004**, 15, p. 411.
- [14] AFT Plasturgie : www.aft-plasturgie.com



Marguerite Rinaudo

est professeur émérite à l'Université Joseph Fourier de Grenoble*, spécialiste des études sur la physico-chimie des polysaccharides et de la valorisation des constituants majeurs de la biomasse végétale.

* CERMAV-CNRS, BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9.
Courriel : marguerite.rinaudo@cermav.cnrs.fr

Connaissez-vous bien le site de l'AC ?
www.lactualitechimique.org
 Alors vite, à votre souris !