

De nouveaux débouchés pour petits bois et rémanents ?

par Jean-Luc Wertz¹, Guillaume de Moreau d'Andoy² et Aurore Richel³



Le pétrole coûtera de plus en plus cher. Les chimistes travaillent depuis de nombreuses années sur des alternatives à la pétrochimie. L'utilisation des produits ligneux – dont le bois – comme matière première de cette nouvelle chimie verte arrive au stade des usines pilotes. De quoi s'agit-il ?

1. INTRODUCTION

Les plantes forment l'essentiel de la biomasse, définie comme tout matériau d'origine biologique à l'exception des matériaux enfouis dans des formations géologiques ou fossilisés. La biomasse terrestre, majoritairement de nature lignocellulosique, contient en moyenne 40-60 % de cellulose, 20-40 % d'hémicelluloses et 10-25 % de lignine. La cellulose et les hémicelluloses sont des polysaccharides et la lignine un vaste groupe de polymères aromatiques. Toutes les plantes vasculaires (ou plantes supérieures) et donc les arbres fabriquent de la lignine.

¹ ValBiom, Matières Premières Renouvelables, Unité Chimie biologique industrielle, Gembloux Agro-Bio Tech, Université de Liège, Passage des Déportés 2, 5030 Gembloux

² Vice-président ValBiom (filiale forêt)

³ Unité Chimie biologique industrielle, Gembloux Agro-Bio Tech, Université de Liège, Passage des Déportés 2, 5030 Gembloux

Le bioraffinage peut être défini comme la transformation durable de la biomasse en bioénergie (biocarburants, électricité, chaleur) et en produits biobasés (alimentation, produits chimiques, matériaux).¹ La bioraffinerie est analogue à la raffinerie de pétrole, qui produit différents carburants et produits chimiques.

Il est important de noter que les produits issus du bioraffinage ne sont pas tous nécessairement biodégradables. La biodégradabilité d'un produit dépend de sa composition, indépendamment de l'origine de ses matières premières. Ainsi, on peut rencontrer des molécules issues du pétrole biodégradables et des molécules issues du monde végétal non biodégradables.

Contrairement aux bioraffineries de première génération qui transforment uniquement la partie alimentaire de la plante (sucre, amidon, huile végétale), les bioraffineries lignocellulosiques, encore appelées de deuxième génération, valorisent la plante toute entière (Figure 1).²

La valorisation de la lignine, dans le cadre de la bioraffinerie lignocellulosique, est une thématique particulièrement prometteuse. En effet, la lignine est la seule matière première renouvelable composée de motifs aromatiques. Sa valorisation en composés aromatiques monocycliques tels que le benzène, toluène et xylènes (BTX) permettrait une plus-value considérable dans la mesure où ces composés constituent des molécules de base de la pétrochimie. Ainsi, le paraxylène permet la synthèse de l'acide téréphtalique, qui avec l'éthylène glycol (déjà produit à partir du sucre de canne) conduit au polyéthylène téréphtalate (PET) utilisé notamment dans les bouteilles en plastique. D'autres valorisations non énergétiques de la lignine comprennent notamment :

- Additif dans le ciment, en particulier comme agent retardateur de prise du ciment.
- Additif dans l'asphalte, les plastiques, le domaine alimentaire en raison de ses propriétés anti-oxydantes.
- Liant dans les aliments pour animaux pour plastifier et tenir ensemble les pellets.
- Additif dans les pellets combustibles basés sur la biomasse.
- Matière première pour la production de vanilline.
- Composites à matrice lignine.
- Liant macromoléculaire pour bois et panneaux, avec substitution partielle de résines phénol-formaldéhyde.
- Molécule plateforme pour la production en particulier de fibres de carbone.
- Composants pour polymères (polyesters et polyuréthanes)³.



Figure 1. Exemples de produits biobasés

Aujourd'hui, la lignine employée pour des applications en tant que polymère provient essentiellement des liqueurs noires issues des deux principaux procédés de fabrication de pâtes papetières : le procédé au sulfate ou procédé kraft, et le procédé au sulfite.⁴ Le procédé sulfate conduit à la lignine kraft ou thiolignine tandis que le procédé sulfite conduit aux lignosulfonates.

La production et la valorisation de lignine exempte de soufre sont actuellement marginales.⁵ Elles pourraient devenir un enjeu majeur pour les bioraffineries lignocellulosiques. La production, la caractérisation et la valorisation de lignines exemptes de soufre au départ de résidus lignocellulosiques s'inscrivent en Wallonie, dans plusieurs projets de recherche (projets GreenWin, programme d'excellence Technose).

2. STRUCTURE DE LA LIGNINE

La lignine est le terme générique d'un vaste groupe de polymères phénoliques. Les polymères sont déposés principalement dans les parois secondaires des cellules végétales, les rendant rigides et imperméables (Figure 2).

¹ <http://bitagro.imist.ma/spip.php?article114>

² http://www.romandie.com/news/n/_Chimie_du_vegetal_les_bioraffineries_doi-vent_valoriser_les_plantes_entieres1611201111111.asp

³ R.J.A. GOSSELINK *Lignin for binders and chemicals*, International Biomass Valorisation Congress, Food & Biobased Research, Wageningen, 2011

⁴ J. REGUANT et M. RINAUDO, *Etude bibliographique sur les matériaux issus de la biomasse végétale*, CNRS, CERMAV, 1999 dans http://www.cermav.cnrs.fr/etat_art/revue_mater_issus_biomasse.pdf

⁵ J. VAN DAM, R. GOSSELINK and E. DE JONG, *Lignin Applications*, Wageningen UR, Agrotechnology & Food Innovations in <http://www.biomassand-bioenergy.nl/infoflyers/LigninApplications.pdf>



Figure 2. Lignine préparée en laboratoire

La lignine est généralement polymérisée à partir de trois monolignols dénommés H (hydroxyphényle), G (guaïacyle) et S (syringyle). La structure des trois monomères diffère uniquement par le degré de méthyoxylation (-OCH₃) du noyau aromatique (Figure 3).

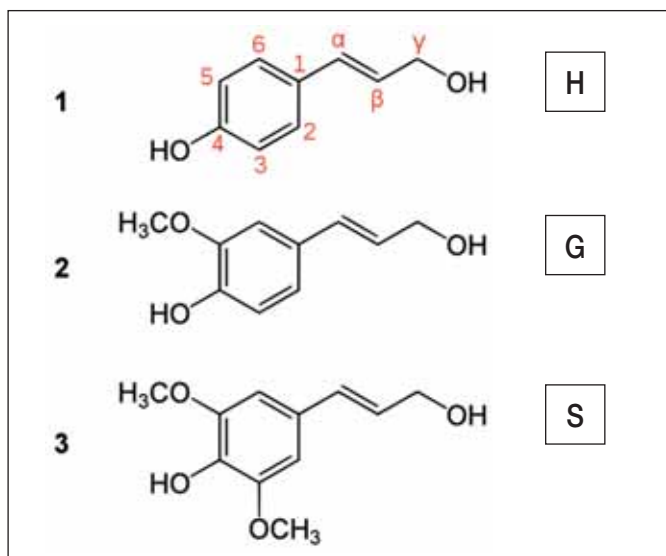


Figure 3. Les trois monolignols H (p-hydroxyphényle), G (guaïacyle) et S (syringyle)

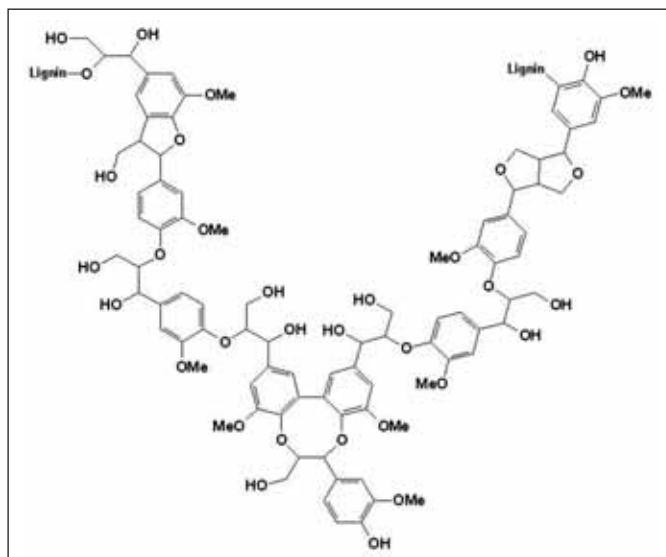


Figure 4. Structure d'une lignine

Les gymnospermes (résineux) contiennent essentiellement l'unité G. Les angiospermes dicotylédones (feuillus) contiennent les deux unités G et S avec de faibles quantités d'unités H tandis que les angiospermes monocotylédones (herbes) contiennent les trois unités H, G, et S en proportions variables.

La complexité des lignines provient de l'association des trois monomères par différentes liaisons chimiques sans caractère ordonné ni répétitif (Figure 4).

3. CONVERSION BIOCHIMIQUE ET THERMOCHIMIQUE DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE

Les bioraffineries lignocellulosiques utilisent comme matière première la plante entière, qui est composée principalement de cellulose, d'hémicelluloses et de lignine. Les matières premières lignocellulosiques incluent les résidus agricoles, les résidus forestiers, une fraction des déchets municipaux et industriels et les cultures énergétiques telles que le miscanthus et le switchgrass (panic dressé). Il existe deux plateformes principales qui permettent de convertir la biomasse lignocellulosique en carburants et produits chimiques : la plateforme biochimique et la plateforme thermochimique.

La conversion biochimique implique essentiellement un prétraitement de la biomasse suivi d'une hydrolyse de la cellulose dans la biomasse et d'une fermentation des sucres qui en résultent en éthanol (CH₃-CH₂-OH). Typiquement, dans un premier temps, le prétraitement (Figure 5) altère la structure du matériau lignocellulosique le rendant plus accessible pour une hydrolyse ultérieure, notamment par



Figure 5. L'explosion à la vapeur comme exemple de prétraitement (Courtoisie : N. JACQUET et al., GxABT)

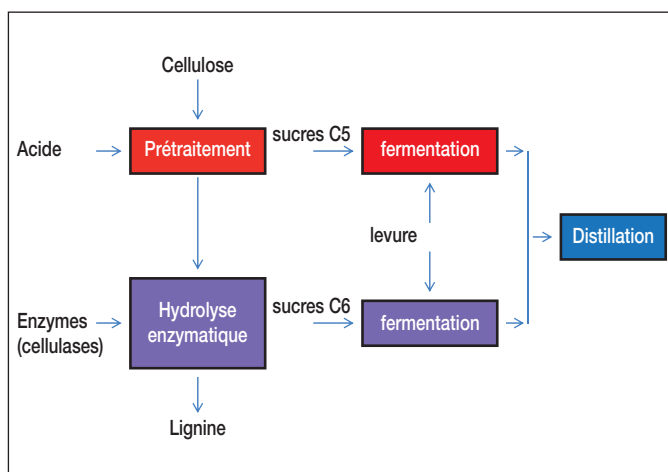


Figure 6. Exemple de conversion biochimique

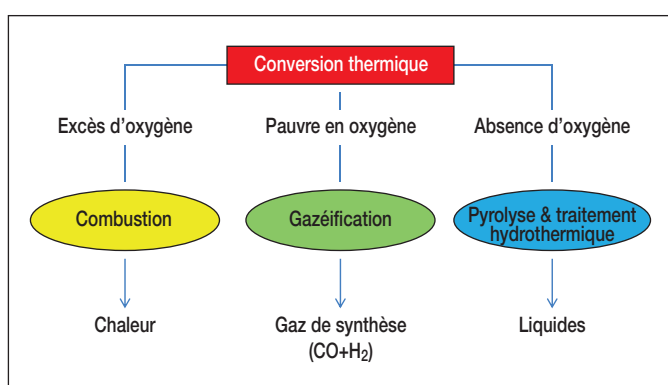


Figure 7. Les trois voies primaires de la conversion thermique de la biomasse

la dégradation des hémicelluloses en sucres solubles principalement à 5 atomes de carbone (C5).

Ensuite, la cellulose est hydrolysée par des cellulases pour former du glucose (C6), et enfin les sucres ainsi obtenus sont fermentés pour donner de l'éthanol (Figure 6).

La conversion thermochimique de la biomasse comprend essentiellement trois voies primaires : la combustion caractérisée par un excès d'oxygène, la gazéification caractérisée par une quantité limitée d'oxygène et la pyrolyse caractérisée par une absence d'oxygène (Figure 7). Les carburants et produits chimiques issus de la conversion thermochimique de la biomasse sont obtenus principalement par (1) la gazéification de la biomasse suivie d'une synthèse catalytique (Fischer-Tropsch) ou une fermentation du gaz ou (2) la pyrolyse de la biomasse suivie du traitement du liquide (bio-huile) qui en résulte.

4. OBTENTION DE LA LIGNINE ET/OU DE COMPOSÉS AROMATIQUES PAR LA VOIE BIOCHIMIQUE

Les sociétés et organismes suivants sont des exemples d'une production de lignine et/ou de composés aromatiques par la conversion biochimique de la biomasse : CIMV

(France), Mascoma (Etats-Unis), Lignol (Canada), la Plateforme Lignine de Wageningen (Pays-Bas), le Département de l'Energie des Etats-Unis (DOE), Borregaard (Norvège) et Virent (Etats-Unis). Nous discuterons ci-après de cas particulièrement représentatifs.

4.1. CIMV (Chimie Industrielle des Matières Végétales)

Le concept de raffinerie végétale mis au point par CIMV est une technologie qui permet de valoriser proprement les trois composantes des matières végétales.⁶ Le procédé CIMV permet de mettre en valeur les trois principaux composants de la plante en produits intermédiaires destinés à l'industrie chimique et biotechnologique :

- La Biolignine™ (polymère phénolique, linéaire et de bas poids moléculaire).
- La cellulose à l'origine de la pâte à papier blanchie et du glucose.
- Les sirops de sucre C5 (monomères, dimères de xylose et autres sucres en C5), à l'origine des sucres C5 raffinés et du xylose, ainsi que d'agents tannants et texturants.

Le procédé CIMV utilise un procédé d'extraction au solvant organique (organosolv). Le solvant employé par CIMV est un mélange d'acide acétique, d'acide formique et d'eau. Pour tester et valider son procédé, CIMV dispose d'un pilote à Pomacle dans la Marne depuis 2006 (Figure 8).

Le procédé organosolv altère la structure de la lignine. La lignine CIMV ainsi obtenue est de structure linéaire de grand intérêt pour une gamme étendue de matériaux organiques. Ce résultat est dû aux conditions très douces d'extraction. Parmi les applications industrielles possibles de la Biolignine™, on peut citer les colles sans formaldéhyde ni phénol et la plasturgie⁷ verte.



© CIMV

Figure 8. Pilote CIMV à Pomacle près de Reims.

⁶ <http://www.cimv.fr/cimv/mot-des-fondateurs.html>

⁷ Fabrication du plastique

4.2. Lignol

Lignol est une société canadienne qui a pour mission de construire des bioraffineries pour la production d'éthanol, de lignine pure (lignines HP-L™) et d'autres produits chimiques à partir de matériaux lignocellulosiques.⁸ Lignol a acquis puis modifié une technologie d'extraction au solvant qui fut initialement développée par une filiale de General Electric. La technologie de prétraitement est basée sur l'extraction à l'éthanol aqueux connue sous le nom d'Alcell.

Les applications des lignines HP-L™ incluent notamment les résines phénol-formaldéhyde, les résines d'encapsulation, les résines de fonderie et composés de moulage, les films plastiques dégradables et revêtements, les matériaux de friction, liants et particules organiques, les antioxydants, lubrifiants et additifs dans les aliments pour animaux, les agents tackifiants pour caoutchouc, les tensioactifs et adjuvants pour béton et les fibres de carbone.⁹

4.3. Wageningen

L'Université de Wageningen est à la fois le fondateur et le coordinateur d'une plateforme Lignine lancée en juin 2011.¹⁰ L'objectif de la plateforme est de promouvoir la recherche et de créer un réseau sur la valorisation de la lignine dans les bioraffineries lignocellulosiques. La plateforme rassemble des compétences uniques couvrant l'entièreté de la filière depuis la culture de la biomasse lignocellulosique jusqu'aux produits biobasés issus de la lignine.

4.4. Borregaard

Depuis le début du 20^e siècle, la société norvégienne Borregaard est active dans la production et commercialisation de produits dérivés de la biomasse lignocellulosique.¹¹ Elle utilise le bois comme matière première et vise à le valoriser au maximum.

La pâte Borregaard est préparée à partir de bois d'épicéa par le procédé acide au bisulfite, dans lequel les résidus de lignine sont transformés en lignosulfonates. Les lignosulfonates et les sucres issus de l'hydrolyse des hémicelluloses sont séparés de la fabrication de la pâte. Les sucres sont utilisés pour produire de l'éthanol et les lignosulfonates sont un point de départ à la fabrication de produits basés sur la lignine tels que la vanilline.

⁸ <http://www.lignol.ca>

⁹ Lignol Energy, *Cellulosic Ethanol – The Sustainable Fuel*, TAPPI, International Conference on Renewable Energy, 2007 in <http://www.tappi.org/content/Events/07renew/07ren06.pdf>

¹⁰ Wageningen UR, 2011 in http://www.wur.nl/UK/newsagenda/news/Launch_of_Wageningen_UR_Lignin_Platform_.htm

¹¹ <http://www.borregaard.com/About-us/Organisation>

4.5. Virent

La société américaine Virent crée des produits chimiques et carburants à partir d'une large gamme de ressources renouvelables.¹² Grâce à une chimie catalytique brevetée appelée « Bioforming® », Virent convertit les sucres solubles issus de la biomasse en produits moléculairement identiques à ceux dérivés du pétrole, tels que l'essence, le diesel, le kérosène, ainsi que des produits chimiques utilisés pour les plastiques et les fibres.

En juin 2011, Virent a annoncé qu'elle avait produit avec succès du paraxylène (PX, un précurseur direct de l'acide téréphtalique) à partir de sucres d'origine végétale.¹³ Cette molécule de paraxylène, associée à l'éthylène glycol biobasé déjà disponible, devrait permettre la fabrication d'emballages, et notamment de bouteilles, en PET 100 % biobasé (Figure 9).

Cette annonce est le résultat chez Virent d'un développement de xylènes mixtes. Dans son procédé Essence, Virent génère en effet un flux riche en aromatiques qui peut être converti en paraxylène. La société a produit le paraxylène dans son usine de démonstration à Madison, Wisconsin.

5. OBTENTION DE LA LIGNINE ET/OU DE COMPOSÉS AROMATIQUES PAR LA VOIE THERMOCHIMIQUE

Le fait que les principales fractions de la biomasse, cellulose, hémicelluloses et lignine, réagissent différemment à différentes températures pour conduire à différentes gammes de produits peut être exploité pour extraire des produits chimiques à haute valeur ajoutée par un procédé thermique tel que la pyrolyse. La pyrolyse est une technologie de conversion thermique versatile qui existe sous plusieurs variantes en fonction des produits désirés.

La pyrolyse rapide est une technologie de conversion thermique, développée pour générer des rendements élevés en liquide à partir de la biomasse. Les huiles de pyrolyse ou bio-huiles peuvent être utilisées pour la génération de chaleur ou d'électricité mais aussi comme matière première pour produits chimiques par un procédé tel que l'hydrodésoxygénation. Durant la pyrolyse rapide, la biomasse sèche (~10 % d'humidité) est chauffée rapidement à des températures voisines de 500 °C. Ce chauffage provoque la libération d'un grand nombre de produits de dégradation thermique qui sont refroidis en quelques secondes pour produire l'huile de pyrolyse ou la bio-huile, un mélange de composés organiques condensés et d'eau. **Le tableau 1**

¹² Virent, 2007 in http://www.virent.com/MeetVirent/our_story.html

¹³ Virent, Press release, 2011 in http://www.virent.com/News/press/06-06-11_Virent_Makes_Paraxylene.pdf



Figure 9. Bouteilles en PET partiellement biobasé

donne un exemple de la composition chimique moyenne des bio-huiles.

Tableau 1 – Classes de composés dans la bio-huile¹⁴

Classe de composés	Composition de la fraction organique du bio-huile (% en poids)
Composés C1 (acide formique, méthanol, formaldéhyde)	5-10
Aldéhydes et cétones C2-C4	15-35
Furanes, furanoses et pyranoses (C5-C6)	10-20
Anhydrosucres (C6)	6-10
Fragments carbohydrates oligomères et polymères solubles dans l'eau	5-10
Phénols substitués	6-15
Lignine pyrolytique	15-30

Il existe dans la bio-huile une fraction organique non soluble dans l'eau, appelée lignine pyrolytique dont la structure laisse penser qu'elle proviendrait de la lignine partiellement convertie.¹⁵

Les sociétés Avello (Etats-Unis), Dynamotive (Canada) et Anellotech (Etats-Unis) sont des exemples représentatifs d'une production de lignine et/ou de composés aromatiques à partir d'une conversion thermo-chimique de la biomasse.

6. RÉFLEXION DE FORESTIER

6.1. Nouveaux débouchés économiques

De nouveaux débouchés s'annoncent donc clairement pour les petits bois et rémanents à côté des clients tradi-

tionnels : papeteries, usines à panneaux de particules et filières bois énergie. En tant que propriétaires forestiers nous n'allons pas nous en plaindre, mais nous serons amenés à gérer durablement cette demande croissante de matières premières ligneuses de faible valeur. La haute « valeur ajoutée » des bioraffineries lignocellulosiques, comparativement au bois énergie par exemple, est une particularité qui n'échappera pas aux responsables politiques et aux industriels. La biomasse ligneuse est la seule alternative au pétrole pour quantité de matériaux usuels de notre civilisation.

La Wallonie cherche de nouvelles filières favorisant l'emploi. Notre terroir forestier peut attirer de nouveaux investisseurs. Cependant, ces nouveaux débouchés ne doivent pas mettre en difficulté nos clients traditionnels, nous devons donc produire plus et mieux de matière-bois à coût compétitif.

Nous devrions donc nous préoccuper dès maintenant de :

- évaluer correctement les « gisements » de matière première exploitable annuellement,
- organiser la forêt pour améliorer l'accès aux ressources et réduire les coûts logistiques : layons de débardages, voiries forestières, parcs de stockage intermédiaires, voiries pour camions de transport, ...
- nous regrouper, éventuellement, en coopératives pour faciliter les relations contractuelles que ces marchés pourraient souhaiter établir.

6.2. Gestion durable des écosystèmes forestiers

Nos forêts wallonnes renferment encore des volumes importants de petits bois et rémanents qui pourraient être utilement « exportés » de nos forêts. Mais, dans un marché en croissance, nous devons être particulièrement attentifs à la gestion durable de nos forêts : éviter la dégradation et l'appauvrissement des sols, respecter la biodiversité, ...

La SRFB a déjà lancé une réflexion sur base des études existantes, en France entre autres, destinée à établir des limites et recommandations claires pour l'exploitation des rémanents en Wallonie.

La collaboration entre ValBiom et la SRFB a été renforcée pour clarifier les tenants et aboutissants de cette nouvelle filière. Au stade actuel, aucune étude ne met en évidence des essences forestières à favoriser. L'usine scandinave de Borregaard fonctionne avec des épicéas.

Les propriétaires forestiers doivent donc se préparer suffisamment tôt à envoyer des messages clairs à l'ensemble de nos concitoyens, au monde politique et aux investisseurs potentiels concernant notre volonté citoyenne de participer au développement durable de la Wallonie.

¹⁴ http://www.ecn.nl/fileadmin/ecn/corp/Nieuws/2011/Thesis_pyrolyse_compleet_Paul_de_Wild.pdf

¹⁵ D. BALLERINI, Les Biocarburants, Editions Technip, paris, 2011