
Etat des lieux du bioraffinage axé sur les produits non énergétiques

Note de synthèse
30 mai 2011

Jean-Luc WERTZ



Document ValBiom – Gembloux Agro-Bio Tech, Université de Liège

Document FARR-Wal – Avec le soutien de la Région Wallonne – DGO3/4

Réf.2011_XX_XX



Table des matières

- 1. Introduction**
- 2 Contexte européen, belge et wallon**
- 2. Les filières de bioraffinage**
- 3.1. Les filières de première génération**
- 3.1.1 La filière du sucre**
 - 3.1.1.1 Le saccharose
 - 3.1.1.2 Principaux produits de la filière
 - 3.1.1.3 Ratios de base et économie de la filière
 - 3.1.1.4 L'éthanol à l'origine du PE, PP et PVC
- 3.1.2 La filière de l'amidon**
 - 3.1.2.1 L'amidon
 - 3.1.2.2 Principaux produits de la filière
 - 3.1.2.3 Ratios de base et économie de la filière
 - 3.1.2.4 L'acide lactique à l'origine du PLA
- 3.1.3 La filière des huiles végétales**
 - 3.1.3.1 Les huiles végétales
 - 3.1.3.2 Principaux produits de la filière
 - 3.1.3.3 Ratios de base et économie de la filière
 - 3.1.3.4 Le 1,3 propanediol à l'origine du PTT
- 3.2 Les filières de deuxième génération ou lignocellulosiques**
 - 3.2.1 Composants majeurs de la biomasse lignocellulosique
 - 3.2.2 Principaux produits de la filière

1. Introduction : La biomasse et sa conversion en produits

Le bioraffinage peut être défini comme la transformation durable de la biomasse en un ensemble de produits commercialisables qui peuvent être subdivisés en produits non énergétiques (alimentation humaine et animale, molécules et matériaux), appelés souvent simplement produits biobasés, d'une part et en bioénergie (biocarburants, électricité, chaleur) d'autre part.¹ Les produits biobasés font référence aux produits issus partiellement ou entièrement de la biomasse.² Les produits biobasés peuvent aller des produits de chimie fine à haute valeur ajoutée tels que les produits pharmaceutiques, les cosmétiques et les additifs alimentaires, à des matériaux à volume élevé tels que les biopolymères en général ou les molécules plateformes.³ Le concept exclut les produits

¹ IEA Bioenergy Task 42 on Biorefinery & EC FP6 IP BIOSYNERGY, 2009 dans <http://www.biosynergy.eu/fileadmin/biosynergy/user/docs/TrainingCourseDisseminationDOC.pdf>

² CEN/BT/WG 209 *Biobased Products – Standardization Gap Analysis*, Technical Report, Working Document, prCEN/TR 1, 2010 in [http://www.sis.se/PDF/CEN-BT-WG209_N0118_Final_Report_of_CEN_BT_WG_209\(2\).pdf](http://www.sis.se/PDF/CEN-BT-WG209_N0118_Final_Report_of_CEN_BT_WG_209(2).pdf)

³ Ad-hoc Advisory Group for Bio-Based Products in the framework of the European Commission'Lead Market Initiative, *Taking bio-based from promise to market*, November 2009, http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/biotechnology/files/docs/bio_based_from_promise_to_market_en.pdf

biobasés traditionnels, tels que les pâtes et papiers, les produits du bois et la biomasse comme source d'énergie. Ces produits biobasés innovants sont produits dans une bioraffinerie qui est analogue à une raffinerie de pétrole et intègre des procédés de conversion de la biomasse. Au cours des cinq dernières années, le développement des bioraffineries s'est accéléré en Europe comme dans le reste du monde.⁴

La biomasse, quant à elle, a été définie par le CEN comme la matière d'origine biologique, à l'exclusion de la matière incorporée dans des formations géologiques ou fossilisée.^{2, 5}. La définition de la biomasse se réfère au circuit court du carbone, c.-à-d. le cycle de vie des matières biologiques (telles que les plantes, les algues, les organismes marins, la forêt, les microorganismes, les animaux et les déchets biologiques des ménages, de l'agriculture, des animaux et de la production d'aliments pour hommes et animaux).²

La biomasse terrestre représente une énorme réserve d'énergie. Des estimations ont montré qu'environ un huitième de la biomasse produite annuellement fournirait toute la demande actuelle de l'humanité en énergie ($\sim 5 \cdot 10^{20}$ J ou 500 EJ avec E pour exa = 10^{18})^{6, 7}. De plus, comme la biomasse peut repousser, elle est potentiellement une ressource renouvelable. Un des aspects les plus attractifs de l'énergie provenant de la biomasse est qu'elle ne contribue pas à l'augmentation des émissions de gaz à effet de serre, pourvu que la biomasse soit cultivée de manière durable.

Ce rapport présente les filières de bioraffinage de première et de deuxième génération ainsi que quelques molécules biobasées importantes. Parmi les filières de première génération, l'attention est portée sur les filières sucre, amidon et huiles végétales. Les filières de deuxième génération aussi appelées lignocellulosiques sont ensuite revues. Les utilisations de l'acide lactique, du 1,3 propanediol et de l'éthanol, qui appartiennent à différentes filières, sont décrites.

2. Contexte européen, belge et wallon

En 2007, la Commission européenne lançait l'Initiative Marchés Porteurs pour les produits biobasés, l'un des six marchés à fort potentiel de croissance identifiés comme susceptibles de devenir porteurs pour l'Europe. L'Initiative constitue une clé pour une stratégie de l'innovation réussie en Europe et prévoit la mise en place de mesures de législation, de normalisation et d'achats publics. Elle s'intègre désormais dans la construction de la nouvelle stratégie de l'Union européenne pour 2020 nommée à travers l'initiative phare « Une Union de l'innovation ».

En Belgique, plusieurs initiatives se mettent en place qui constituent une opportunité pour le développement de produits biobasés. En Wallonie, le pôle de compétitivité

⁴ ADEME, Panorama et potentiel de développement des bioraffineries, 2010 dans http://www.blogagroalimentaire.com/wp-content/uploads/2011/01/Bioraffinerie_2010.pdf

⁵ PR NF ISO 13833 dans <http://www.enquetes-publiques.afnor.org/secteur-industrie/pr-nf-iso-13833.html>

⁶ Nova: Science in the news, *Biomass – the growing energy resource*, Australian Academy of Science, 2009 in <http://www.science.org.au/nova/039/039print.htm>

⁷ Massachusetts Agriculture in the Classroom, *Winter 2008 Newsletter*, 2008 in www.umass.edu/umext/mac/Newsletters/winter2008.htm

GreenWin consacré à la chimie et aux matériaux durables a vu officiellement le jour. En Flandre, l'industrie a établi une feuille de route stratégique pour la chimie durable.

3. Les filières de bioraffinage

Les produits biobasés peuvent être fabriqués à partir de différents types de biomasse. Deux catégories de biomasse et de produits qui en sont dérivés dominant : la première et la deuxième génération. Les produits de la première génération sont fabriqués à partir de biomasse alimentaire telle que plantes riches en sucre, riches en amidon ou riches en huiles végétales. Les produits de deuxième génération proviennent de la biomasse non alimentaire, encore appelée lignocellulosique, telle que résidus agricoles et forestiers, graminées vivaces ou algues. Ces derniers produits sont considérés aujourd'hui comme ayant beaucoup plus de potentiel pour remplacer les produits dérivés du pétrole que les produits de première génération.

3.1 Les filières de première génération

3.1.1 La filière du sucre

Les deux principales ressources mondiales de sucre, ou saccharose, sont la betterave sucrière et la canne à sucre.⁸

3.1.1.1 Le saccharose

Le nom normalisé du saccharose est le α -D-glucopyranosyl-(1,2)- β -D-fructofuranoside. Le saccharose est donc constitué d'une unité de glucose et d'une unité de fructose reliées par une liaison α -(1,2)- β (Figure 1). Son hydrolyse produit ces deux hexoses (sucres à 6 carbones).

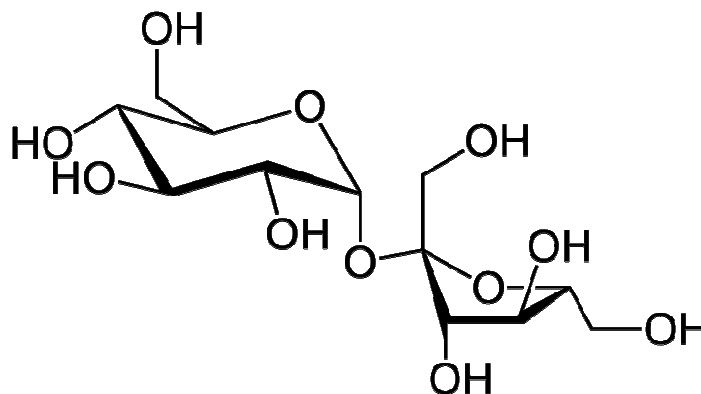


Figure 1 Saccharose

La teneur en sucre des betteraves sucrières atteint 15 à 18 % aujourd'hui.⁹ La canne à sucre contient jusqu'à 16 % de sucre dans sa tige.¹⁰

⁸ http://www.lesucre.com/product/du_soleil_au_sucre-pdf.pdf

⁹ <http://www.tiensesuiker.com/static/fr/sugar/pdf/Sucre.pdf>

¹⁰ http://www.centreacer.qc.ca/PDF/Publications/Interet/Canne_Publique.pdf

3.1.1.2 Principaux produits de la filière sucre

Les principaux produits de la filière betterave sont d'amont en aval⁴ :

- Les pulpes de betteraves et la bagasse de la canne à sucre qui sont les restes de betterave et de canne, respectivement, après extraction du sucre ; les pulpes de betteraves servent principalement à l'alimentation animale et la bagasse sert généralement de combustible pour l'usine.
- Le saccharose.
- Le bioéthanol, qui est produit par fermentation du sucre ; il sert de biocarburant, mais aussi de produit alimentaire ou industriel.
- La mélasse, qui est le résidu de la cristallisation du sucre ; la mélasse a de nombreuses applications : elle donne à certains sucres sa couleur et son goût caractéristique ; elle entre dans la composition de desserts et friandises ; elle est utilisée pour la production d'alcools et localement pour l'alimentation du bétail ; elle peut nourrir des levures ou bactéries dans les fermenteurs et elle a aussi des usages énergétiques ; des molécules comme la bétaine en sont aussi extraites.¹¹

3.1.1.3 Ratios de base et économie de la filière

Les paramètres de conversion standard sont les suivants : pour la betterave, un hectare donne 13 à 14,5 t de sucre, soit un maximum de 7500 l (6 t) d'éthanol ; pour la canne à sucre, un hectare donne 8 à 11,5 t de sucre, soit 4000 à 5500 l d'éthanol.^{4,12}

La production de betterave en Europe est encadrée par un règlement fixant les volumes et les prix jusqu'en 2014.⁴ Au niveau mondial, le Brésil est de loin le premier producteur de sucre. Les usines du Brésil vont traiter 596 millions de tonnes en 2010-2011, soit une hausse de 10 % par rapport à 2009-2010.¹³ Dans l'ensemble, les usines brésiliennes traiteront directement 43 % de la canne pour le sucre et 57 % pour l'éthanol sur la campagne agricole 2010-2011.

3.1.1.4 L'éthanol à l'origine du PE, du PP et du PVC

L'éthanol de synthèse est obtenu par hydratation catalytique de l'éthylène. Sa production est en régression vu l'essor du bioéthanol, qui appartient à la fois aux filières sucre, amidon et lignocellulosiques.

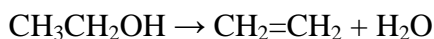
Outre ses usages traditionnels dans l'alimentaire, la pharmacie et les solvants industriels, l'essor de la production de bioéthanol est assuré par les politiques de soutien aux biocarburants.⁴ Face à la volatilité et la hausse structurelle des prix du pétrole, les industriels se sont engagés dans des projets de production d'intermédiaires chimiques à base de bioéthanol. Parmi eux figure l'éthylène biobasé.

L'éthylène est obtenu par déshydratation catalytique de l'éthanol à des températures voisines de 300 °C :

¹¹ <http://fr.wikipedia.org/wiki/M%C3%A9lasse>

¹² http://www.unido.org/fileadmin/user_media/UNIDO_Header_Site/Subsites/Green_Industry_Asia_Conference_Maanila_/GC13/UEMOA_Biofuel_Study.pdf

¹³ http://www.worldtrademanaging.com/index.php?option=com_content&view=article&id=45%3Aavril-2010-le-marche-du-sucre&catid=4%3Acat-actu-generale&Itemid=2&lang=fr



A partir d'éthylène biobasé, tous ses dérivés en C2, tels que l'oxyde d'éthylène et l'éthylène glycol, peuvent être produits par les procédés classiques de pétrochimie.

Les projets industriels de production de polymères à partir d'éthylène biobasé incluent :

- La fabrication de PVC (polychlorure de vinyle) par Solvay à partir d'éthylène obtenu par déshydratation d'éthanol de canne à sucre dans son usine intégrée brésilienne.
- La production de polyéthylène biobasé par le pétrochimiste brésilien Braskem, qui fournit le polymère à Procter & Gamble pour certains de ses emballages.¹⁴
- La production de polyéthylène à base d'éthanol de canne à sucre par Dow et le groupe sucrier brésilien Crystalsev.
- La production de polypropylène à partir de canne à sucre par Braskem et Novozymes.⁴

3.1.2 La filière de l'amidon

3.1.2.1 L'amidon

L'amidon est un polysaccharide d'origine végétale composé d'unités glucose. Il est la principale substance glucidique de réserve des plantes supérieures. L'amidon représente une fraction pondérale importante des matières premières agricoles. On le trouve stocké dans les organes de réserve des végétaux tels que les céréales (30-70% de la matière sèche), les tubercules (60-90 %) et les légumineuses (25 à 50 %).¹⁵

L'amidon constitue la principale source d'énergie pour la vie animale et la moitié de l'amidon produit industriellement est destinée à l'alimentation humaine.¹⁵ C'est un composé nutritionnel abondant, renouvelable, peu coûteux, qui trouve dans les aliments de multiples fonctions (1) comme épaississant, gélifiant, liant sous sa forme d'empois d'amidon granulaire et (2) comme matières sucrantes, liantes, support lorsqu'il est utilisé sous forme hydrolysé. L'amidon est également utilisé dans de nombreux secteurs industriels non-alimentaires : la production papetière, l'industrie pharmaceutique, cosmétique, textile etc.¹⁶ Il est devenu également ces dernières années une matière première intéressante pour la production de matières plastiques biobasées et biodégradables ainsi que pour la production de bioéthanol comme carburant.

¹⁴ <http://www.industrie.com/chimie/braskem-fournit-des-emballages-verts-a-pg,37722>

¹⁵ B. BOURSIER, *Amidons natifs et amidons modifiés alimentaires*, Techniques de l'Ingénieur, 2005 dans <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/agroalimentaire-ti700/amidons-natifs-et-amidons-modifies-alimentaires-f4690/amidons-modifies-physiquement-f4690niv10004.html>

¹⁶ D. LAFARGUE, *Etude et élaboration de films à base de polysaccharides pour la fabrication de gélules pharmaceutiques*, Thèse de Doctorat, Université de Nantes, 2007 dans http://www.inra.fr/les_partenariats/collaborations_et_partenaires/entreprises/en_direct_des_labos/des_gelules_pharmaceutiques_vegetales

L'amidon consiste en deux glucanes structurellement différents : l'amylose, polymère linéaire (c.-à-d. non branché) et l'amylopectine, polymère fortement branché. L'amylopectine est le constituant principal de la plupart des amidons.¹⁷

L'amylose est un polymère linéaire constitué de résidus D-glucopyranose liés par des liaisons α -1,4 (liaison avec l'oxygène glucosidique en position axiale) (**Figure 2**). Il est l'analogue α de la cellulose, qui, lui, est un polymère linéaire de résidus D-glucopyranose liés par des liaisons β -1,4 (liaison avec l'oxygène glucosidique en position équatoriale).

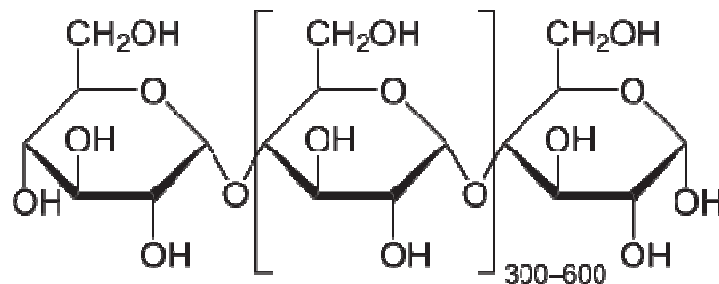


Figure 2 Structure de l'amylose

L'amylopectine est un polymère fortement branché constitué de résidus D-glucopyranose liés par des liaisons α . Les liaisons glucosidiques sont 1,4 sauf aux points de branchement où elles sont 1,6 (**Figure 3**). 5 à 6 % des liaisons glucosidiques sont α 1,6.

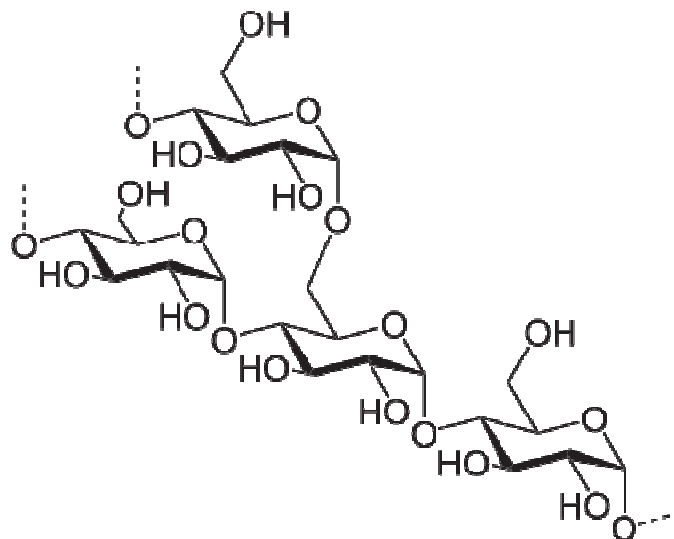


Figure 3. Structure moléculaire de l'amylopectine

L'amidon exploité industriellement provient principalement du maïs, du blé, de la pomme de terre, du riz et du manioc. Chez le maïs, le blé et le riz, il se trouve dans les grains.¹⁸ La teneur en amylose et amylopectine est différente suivant la source botanique de l'amidon (**Tableau 1**).

17 D. MONNET, *Etude de l'évolution des propriétés mécaniques de matériaux amyliques par sélection et/ou modifications structurales dirigées*, Université de Reims Champagne-Ardenne, 2008 dans

<http://ebureau.univ-reims.fr/slide/files/quotas/SCD/theses/exl-doc/GED00000984.pdf>

¹⁸ <http://fred.elie.free.fr/amidon.htm>

Tableau 1 Teneur en amylose et amylopectine des amidons de différentes sources botaniques¹⁹

Source botanique	Amylose (%)	Amylopectine (%)
Maïs	28	72
Pomme de terre	21	79
Blé	28	72
Riz	17	83
Manioc	17	83

3.1.2.2 Principaux produits de la filière amidon

Les grands produits de la filière amidon sont⁴ :

- Les coproduits de la fabrication de l'amidon, issus des parties de la plante ne contenant pas d'amidon, tels que les glutens de blé et de maïs, riches en protéines et les drêches de maïs et de blé, riches en matière azotée. Ils trouvent des débouchés dans l'alimentation animale.
- Le bioéthanol obtenu par fermentation.
- Les amidons natifs ou modifiés. Parmi les débouchés, on peut citer les papiers et cartons, la pharmacie, les textiles, les plastiques biodégradables ainsi que les plastiques non biodégradables tels que les résines thermoplastiques GAÏALENE® de la société Roquette.^{20, 21}
- Les dérivés du glucose. Ils peuvent être obtenus en une ou plusieurs étapes par voie chimique (tels que le sorbitol et l'isosorbide) ou par fermentation (tels que l'acide succinique, le 1,4 butanediol et les PHA (polyhydroxyalcanoates), qui sont des polyesters linéaires biodégradables tels que le PHB (polyhydroxybutyrate, **Figure 4**). A noter que les sirops de glucose, obtenus par hydrolyse de l'amidon, sont fort utilisés dans le secteur alimentaire.

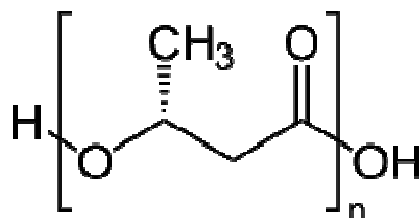


Figure 4 Polyhydroxybutyrate (PHB)

¹⁹ C. CHENE, Les Amidons, Journal de l'ADRIANOR, Agro-Jonction n°34, 2004 dans http://www.adrianor.com/adrianor/les%20dossiers%20techniques%20CEAI_fichiers/Amidons%201%20E8re%20partie.pdf

²⁰ <http://www.gaialene.com/gaialene>

²¹ Roquette, *Gaialene – an innovative range of plant-based plastics* at K'2010, 2010 in http://www.roquette.com/delia-CMS/t1/article_id-6225/topic_id-2056/gaialene-r-an-innovative-range-of-plant-based-plastics-at-k-2010.html

3.1.2.3 Ratios de base et économie de la filière

Les paramètres de conversion standard sont les suivants : pour le blé et un rendement de 75 qx/ha, un hectare donne 2650 l (2,1 t) d'éthanol ; pour le maïs et un rendement de 90 qx/ha, un hectare donne 3300 l (2,65 t) d'éthanol.⁴

La production mondiale d'amidon, dominée par les Etats-Unis, est d'environ 50 millions de tonnes par an.²² Au niveau mondial, l'amidon est principalement issu du maïs.

3.1.2.4 L'acide lactique à l'origine du PLA

L'acide lactique est obtenu par fermentation du glucose ou du saccharose. C'est un produit qui appartient donc à la fois aux filières amidon et sucre. L'acide lactique est un acide carboxylique hydroxylé de formule $C_3H_6O_3$. L'atome de carbone 2 portant le groupe hydroxyle est asymétrique rendant la molécule d'acide lactique chirale. Il se présente donc sous forme de deux isomères :

- D(-)-acide lactique ;
- L(+)-acide lactique (**Figure 5**).

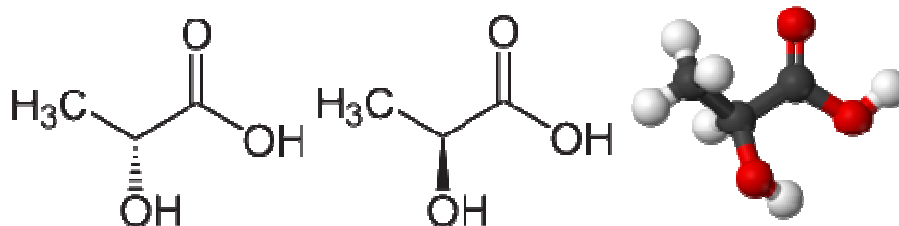


Figure 5 Structure de l'acide D-lactique (à gauche ; triangle en pointillé pour montrer que la liaison se trouve en arrière du plan) ; structure de l'acide L-lactique (au centre ; triangle plein pour montrer que la liaison se trouve en avant du plan) et structure tridimensionnelle de l'acide L-lactique (à droite)

L'acide lactique est produit par plusieurs microorganismes à partir de glucose ou de saccharose.

La principale utilisation de l'acide lactique reste celle de conservateur alimentaire. La molécule est aussi transformée en différents dérivés dont les lactates et le PLA ou acide polylactique. Le PLA est un polyester aliphatique biodégradable obtenu par cyclisation de deux acides lactiques, le lactide suivi de la polymérisation de ce dernier par ouverture des cycles (**figure 6**).

²² J. ABECASSIS et J.E. BERGEZ (Eds.), *Les filières céréalières, Organisation et nouveaux défis*, 2009 dans <http://www.quae.com/fr/livre/?GCOI=27380100098020>

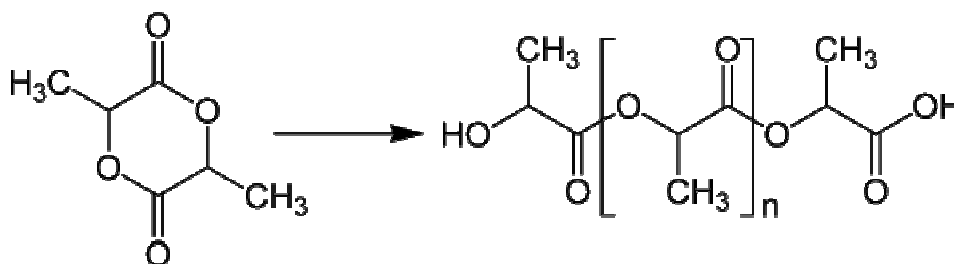


Figure 6 Obtention du PLA à partir du lactide, le dimère cyclique de l'acide lactique

Le désavantage du PLA traditionnel est sa faible résistance à la chaleur. Le **Tableau 2** compare les températures de fusion de différents PLA et de quelques polymères d'origine fossile.

Tableau 2 Températures de fusion de différents PLA et de polymères d'origine fossile²³

Polyester	Température de fusion (°C)
PLA	130
P(L)LA ⁽¹⁾	180
Stéréo-complexe de PLA ⁽²⁾	230
Nylon	215
Fibres polyester	255
PET	255

1) poly-L-lactide, résultant de la polymérisation du L lactide 2) mélange de P(L)LA et de P(D)LA de haute cristallinité

L'acide lactique peut, en outre, être une molécule plateforme pour la production d'acide acrylique, de 1,2 propanediol ou mono propylène glycol et d'acide pyruvique.

3.1.3 La filière des huiles végétales

3.1.3.1 Les huiles végétales

Les plantes oléagineuses stockent une partie ou la majorité des réserves de leurs graines sous forme d'huiles caractérisées par leurs chaînes carbonées de longueur variable et leur forte densité énergétique liée à leur faible niveau d'oxydation.

Les huiles végétales, comme les graisses animales, sont essentiellement constituées de triglycérides (99 %), ou triacylglycérols, qui sont eux-mêmes des triesters d'acides gras et du glycérol (**Figure 7**).^{24, 25} L'acide gras est une des structures les plus fondamentales des lipides biologiques, et existe généralement comme unité constitutive de lipides structurellement plus complexes.

²³ P.A. MARIAGE, Galactic, 2009, Communication

²⁴ <http://www.bioplanete.com/Huiles-Infos>

²⁵ <http://www.iterg.com/IMG/pdf/reperesnbrolebiologiquelipides.pdf>

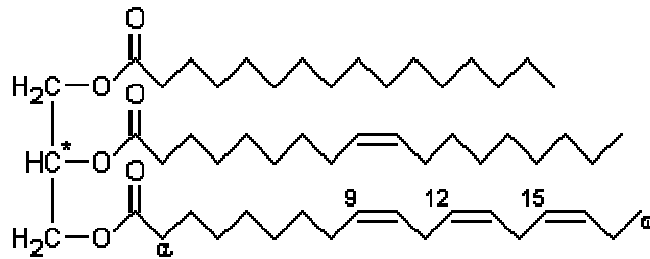


Figure 7 Exemple de triglycéride insaturé²⁶

Dans les triglycérides, les chaînes des acides gras peuvent compter de 4 à 22 atomes de carbone, mais celles de 16 à 18 atomes sont les longueurs les plus courantes. La plupart des corps gras naturels sont constitués d'un mélange complexe de triglycérides. Ceux-ci peuvent être saturés, monoinsaturés ou polyinsaturés.

Il existe de nombreuses plantes oléagineuses cultivées telles que le colza, le tournesol, le soja, le palmier à huile, le cocotier (coprah) et le ricin. Les teneurs en acides gras des huiles végétales diffèrent suivant la source botanique de l'huile.

3.1.3.2 Principaux produits de la filière des huiles végétales

Les grandes familles de produits qui peuvent être obtenus à partir du colza et du tournesol sont⁴ :

- les coproduits de l'huile en amont, à savoir les pailles, le tourteau utilisé en alimentation du bétail et les coproduits du raffinage de l'huile
- Les esters méthyliques (EMHV) obtenus par transestérification des triglycérides avec du méthanol (**Figure 8**).

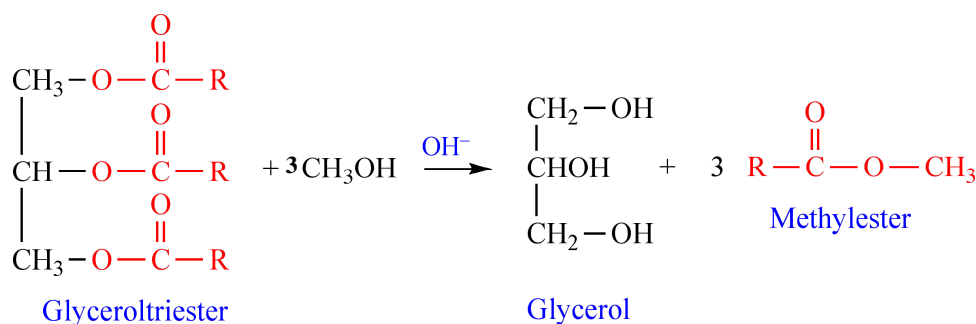


Figure 8 Réaction de transestérification entre un triglycéride et le méthanol conduisant à des esters méthyliques (EMHV) et du glycérol

Ils sont utilisés comme biodiesel mais aussi dans les biolubrifiants et comme solvants. Hydrogénés, ils conduisent à des alcools gras utilisés dans la production de tensioactifs non ioniques. Les alcools gras de colza peuvent être

²⁶ <http://en.wikipedia.org/wiki/Triglyceride>

transformés en alcools éthoxylés ou sulfatés qui sont valorisés pour leurs propriétés tensioactives en cosmétique. Les alcools gras peuvent être aussi utilisés pour obtenir des alkylpolyglycosides (APG), des tensioactifs dans lesquels la partie hydrophile est un sucre.

- Le glycérol, coproduit de la fabrication des esters méthyliques. Le glycérol est une molécule plateforme intéressante à l'origine de l'épichlorhydrine, du monopropylène glycol, du 1,3 propanediol, de l'acide acrylique, etc.
- D'autres produits provenant de la transformation ou de l'utilisation directe de l'huile comme les résines alkydes, les esters éthyliques et divers dérivés des acides gras.

3.1.3.3 Ratios de base et économie de la filière

Quelques ratios de base pour les filières colza et tournesol sont les suivants : 1 ha de colza produit ~1.47 t d'huile à la base de 1,47 t d'esters méthyliques et 0.15 tonne de glycérol tandis que 1 ha de tournesol produit 1 t d'huile à la base de 1 t d'esters méthyliques.⁴

80 % de la production mondiale d'oléagineux est assurée par de grandes plantations industrielles (2500 à 10 000 ha par unité).²⁷ Les huiles de palme et de palmiste sont utilisées en majorité pour l'alimentation humaine mais de manière croissante à des fins énergétiques. En effet, leur faible coût de production leur procure un avantage vis-à-vis des huiles de colza ou de soja. Le principal producteur de graines de tournesol est la Russie (7.3 Mt). Le principal producteur de colza est l'Union européenne (19 Mt). Pour la campagne 2008/2009, les quatre principaux pays producteurs de graines de soja sont les Etats-Unis (80 Mt), le Brésil (57 Mt), l'Argentine (32 Mt), et la Chine (15.5 Mt). L'Indonésie (85 Mt) et la Malaisie (83 Mt) représentent environ 80 % de la production de fruit de palmier à huile.

3.1.3.4 Le 1,3 propanediol à l'origine du PTT

Le 1,3 propanediol (PDO) biobasé peut être obtenu par fermentation du glucose mais aussi à partir de glycérol.⁴ C'est un produit qui appartient donc à la fois aux filières amidon et huiles végétales.

Genencor a développé une collaboration avec DuPont pour élaborer une souche génétiquement modifiée *d'E. coli* qui assure la conversion du glucose en PDO. Pour exploiter la technologie, DuPont a créé avec l'amidonier Tate & Lyle une joint venture qui a construit une unité industrielle aux Etats-Unis.

La société française METabolic EXplorer dispose d'une technologie éprouvée et validée pour produire du PDO à partir de glycérol végétal.²⁸

Le PDO peut être polymérisé avec de l'acide téréphtalique pour produire un polyester saturé, le polytriméthylène téréphtalate (PTT) (**Figure 9**).

²⁷ Note de synthèse : mise à jour, mars 2010, CTA, *Enjeux du commerce dans le secteur des oléagineux pour les pays ACP*

²⁸ <http://smallcapstrading.blogspot.com/2010/08/metabolic-explorer-metex-calme-plat-sur.html>

Document FARR-Wal – Avec le soutien de la Région Wallonne – DGO3/4

Réf.2010_XX_XX

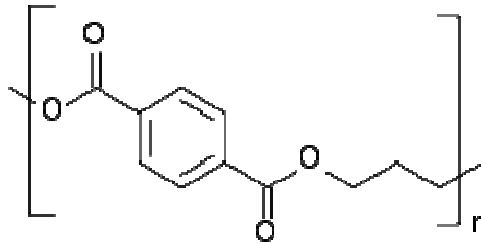


Figure 9 Polytriméthylène téréphtalate

Le polymère a été commercialisé par Shell. DuPont est aussi actif dans la production de PTT avec son produit Sorona®.

3.2 Les filières de deuxième génération ou lignocellulosiques

Alors que les filières précédentes valorisent la biomasse alimentaire, c.-à-d. des substances de réserves que les plantes accumulent surtout dans leurs graines, les filières lignocellulosiques ou de deuxième génération valorisent les parois végétales qui sont riches en cellulose, hémicelluloses et lignine. Les matières premières pour cette filière 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.

3.2.1 Composants majeurs de la biomasse lignocellulosique

Les matières lignocellulosiques contiennent en moyenne 45 % de cellulose, 25 % d'hémicelluloses et 25 % de lignine (**Figure 10**).

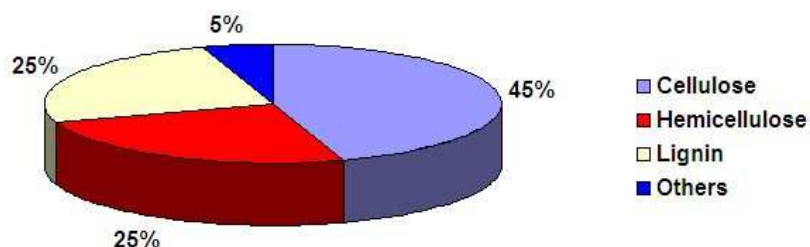


Figure 10 Composition moyenne de la biomasse lignocellulosique

La cellulose est un polymère linéaire (non branché) de glucose (**Figure 11**)

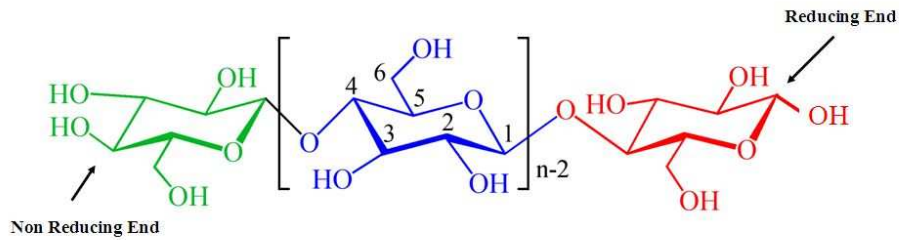


Figure 11 Structure moléculaire de la cellulose

Les hémicelluloses sont des polymères branchés de sucres à cinq ou six atomes de carbones. Parmi les hémicelluloses importantes, on trouve les xyloglucanes dont le squelette est constitué d'unités glucose (**Figure 12**)

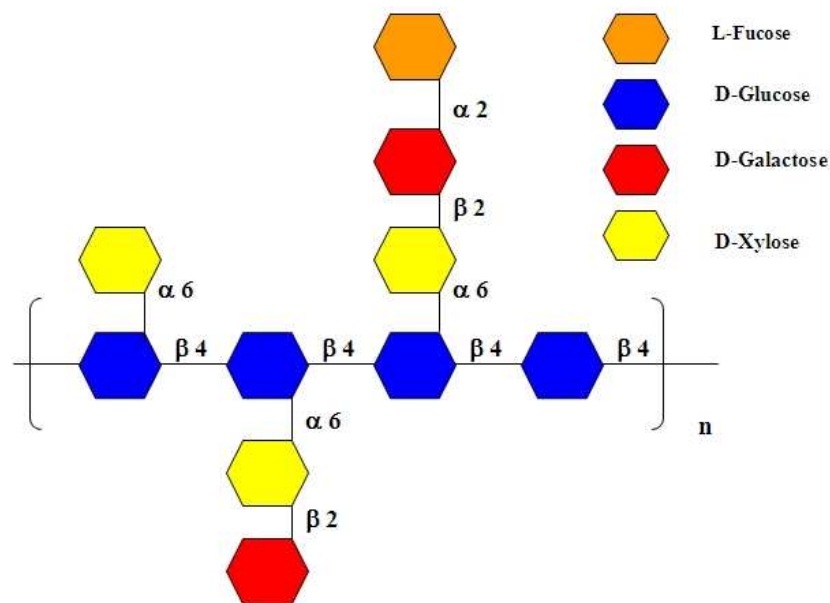


Figure 12 Structure des xyloglucanes comme molécules parmi les hémicelluloses

La lignine est formée à partir de trois monomères différents appelés monolignols : l'alcool p-coumarylique (sans groupe méthoxy), l'alcool coniférylique (à un groupe méthoxy) et l'alcool synaptylique (à deux groupes méthoxy). Après polymérisation, ces trois alcools donnent naissance respectivement aux trois unités p-hydroxyphényle, (H), guaiacyle (G) et syringyle (S) de la lignine (**Figure 13**).

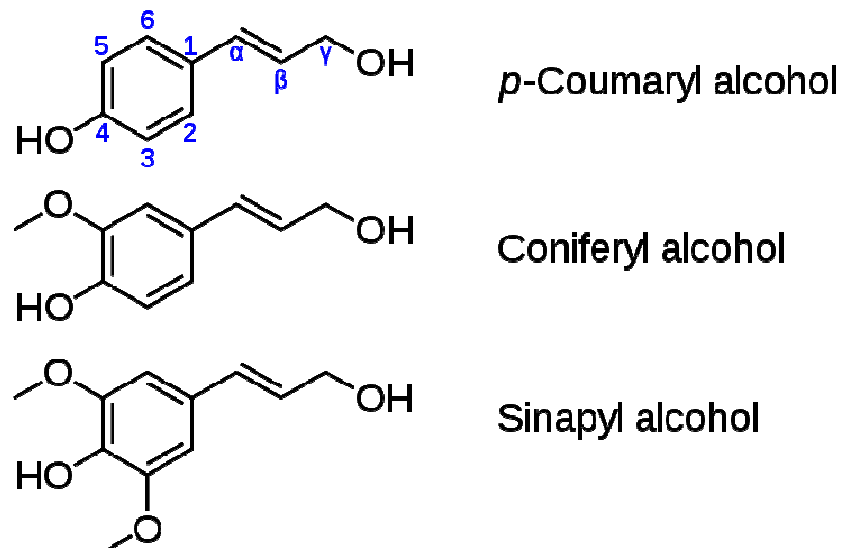


Figure 13 Structure des trois monomères de la lignine : l'alcool p-coumarylique (H), l'alcool coniférylique (G) et l'alcool synapylique (S).

Un exemple de structure de la lignine est donné à la **Figure 14**.

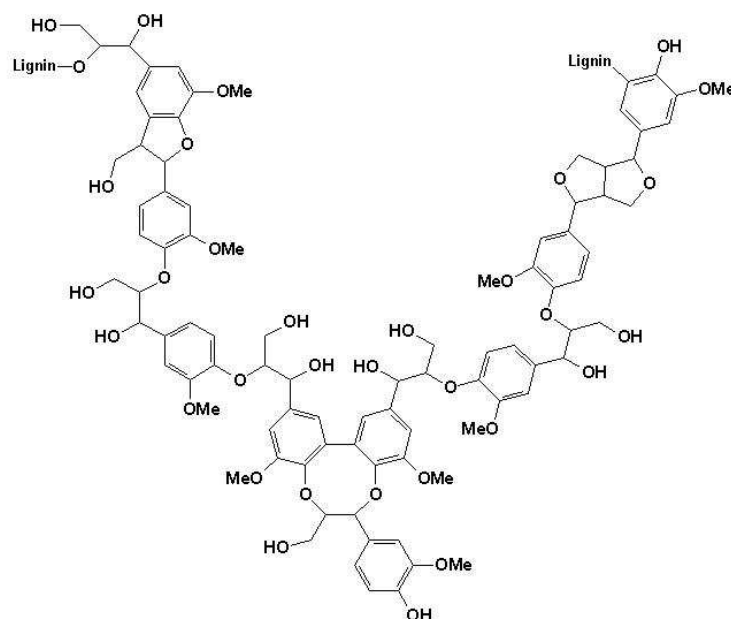


Figure 14 Exemple de structure de lignine

La composition de la biomasse cellulosique varie fortement notamment en fonction de l'espèce végétale.

3.2.2 Principaux produits des filières

Les filières lignocellulosiques ont traditionnellement une fonction de production d'énergie et de matériaux.⁴ Les principaux produits des filières sont :

Document FARR-Wal – Avec le soutien de la Région Wallonne – DGO3/4

Réf.2010_XX_XX

- La cellulose et ses dérivés.
- L'essence de térébenthine, extraite de la résine des pins et le tall oil, un autre coproduit du traitement des résineux lors de la fabrication de la pâte à papier de type kraft.
- Les autres coproduits de l'industrie papetière tels que les lignosulfonates.
- Les biocarburants et produits non énergétiques de deuxième génération.

Il existe deux voies principales pour convertir la biomasse lignocellulosique en bioénergie et en produits non énergétiques biobasés : la voie biochimique et la voie thermochimique. La conversion biochimique implique essentiellement un prétraitement de la biomasse suivi d'une hydrolyse des polysaccharides dans la biomasse et d'une fermentation des sucres qui en résultent en éthanol. Typiquement, le prétraitement entraîne la dégradation des hémicelluloses en sucres solubles principalement à 5 atomes de carbone (C5), l'hydrolyse de la cellulose par des cellulases conduit à la formation de glucose (C6) dont la fermentation par des levures conduit à la formation d'éthanol (**Figure 15**).

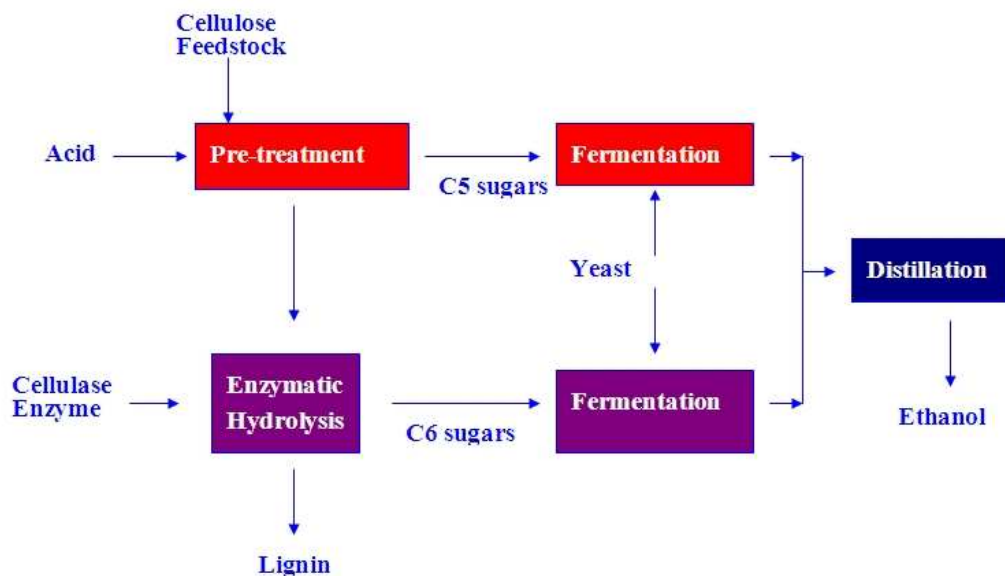


Figure 15 Exemple d'hydrolyse enzymatique

La conversion thermochimique implique essentiellement la gazéification ou pyrolyse de la biomasse suivie d'une synthèse catalytique (Fischer-Tropsch) ou une fermentation du gaz ou du liquide qui en résulte, conduisant à la formation de biocarburants. Classiquement, une gazéification suivie d'une synthèse catalytique permet d'obtenir des hydrocarbures de longueurs variables et des produits oxygénés (**Figure 16**).

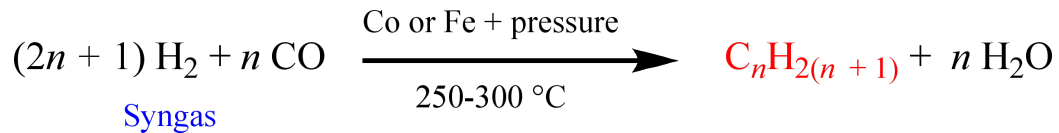


Figure 16 Gazéification conduisant au syngas (H₂ et CO) suivi d'une synthèse Fischer-Tropsch

- Les dérivés de xylose et de l'arabinose issus des hémicelluloses.
- La lignine et ses dérivés.

La lignine est une des plus abondantes ressources renouvelables. La plus grande partie des résidus de lignine est brûlée pour générer de l'énergie pour les usines de pâte à papier. Cependant, sur la base de ses fonctionnalités et propriétés intéressantes, la lignine offre des possibilités d'applications à plus haute valeur ajoutée.

La lignine a plusieurs applications de relativement basse valeur telles que :

- combustible ;
- additif dans le ciment ;
- additif dans l'asphalte ;
- liant dans les aliments pour animaux ;
- additif dans les pellets combustibles.^{29, 30}

Les applications à haute valeur ajoutée pour la lignine et les lignines modifiées incluent³¹ :

- matière première pour la production de vanilline ;
- composites basés sur la lignine, en particulier les composites à matrice lignine ;³²
- liant macromoléculaire pour bois et panneaux durables et produits de design, impliquant la substitution partielle de résines phénol-formaldéhyde par des lignines modifiées en raison de leur similarité structurale, ainsi que le développement de liants renouvelables sans émissions tels que les liants lignine-furane ;³³
- la lignine dépolymérisée pour des produits chimiques à base aromatique (tels que les phénols), les principales voies pour la dépolymérisation de la lignine étant la dépolymérisation catalysée, suivie de l'hydrodésoxygénation, la pyrolyse et le fractionnement, la liquéfaction catalytique, l'hydrocraquage et la dépolymérisation supercritique ;
- molécule plateforme pour faire des fibres de carbone, des conditionneurs de sol, des fertilisants azotés et des catalyseurs de fabrication de la pâte ;^{34, 35}

²⁹ M. KLUKO, *Densified Fuel Pellets*, United States Patent Application 20090205546, 2009 in <http://www.freepatentsonline.com/y2009/0205546.html>

³⁰ R. GOSSELINK et al. Valorization of Lignin Resulting from Biorefineries, Agrotechnology & Food Sciences Group, Wageningen UR, 2008 in <http://www.rrbconference.com/bestanden/downloads/145.pdf>

³¹ Lignol Energy, *Cellulosic Ethanol – The Sustainable Fuel*, TAPPI, International Conference on Renewable Energy, 2007 in <http://www.tappi.org/content/Events/07renew/07ren06.pdf>

³² N. EISENREICH, EU project: BIOCOMP, *New Classes of Engineering Composites Materials from Renewable Resources*, 2008 in http://www.biocomp.eu.com/uploads/Final_Summary_Report.pdf

³³ Wageningen UR, 2010 in <http://www.biobasedproducts.wur.nl/UK/projects/fibres>

³⁴ H. HATAKEYAMA, *Chemical Modification, Properties and Usage of Lignin*, T.Q. HU Ed., 2002 in <http://www.springer.com/life+sciences/forestry/book/978-0-306-46769-1>

- composant de matériaux polymères tels que film d'amidon, polymères conducteurs, polyuréthanes et thermoplastiques ;
- photostabilisation et amélioration de la pâte de bois mécanique riche en lignine et du papier mécanique ;³⁴
- simultanément stabilisateur UV et colorant ;³⁶
- tensioactif ;³⁶
- matière première pour la production de synthons aromatiques.³⁷

³⁵ I. BRODIN, *Chemical Properties and Thermal Behaviour of Kraft Lignins*, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, 2009 in <http://kth.diva-portal.org/smash/get/diva2:234300/FULLTEXT01>

³⁶ J. VAN DAM, R. GOSSELINK and E. DE JONG, *Lignin Applications*, Wageningen UR, Agrotechnology & Food Innovations in <http://www.biomassandbioenergy.nl/infoflyers/LigninApplications.pdf>

³⁷ P. DOLE and F. BOUXIN, *Macromolecular and Molecular Uses of Lignin*, GFP 2008, Lyon, 2008 in http://gfp2008.ccsd.cnrs.fr/docs/00/32/05/99/PDF/abstract_gfp2008_DOLE.pdf

Document FARR-Wal – Avec le soutien de la Région Wallonne – DGO3/4

Réf.2010_XX_XX

