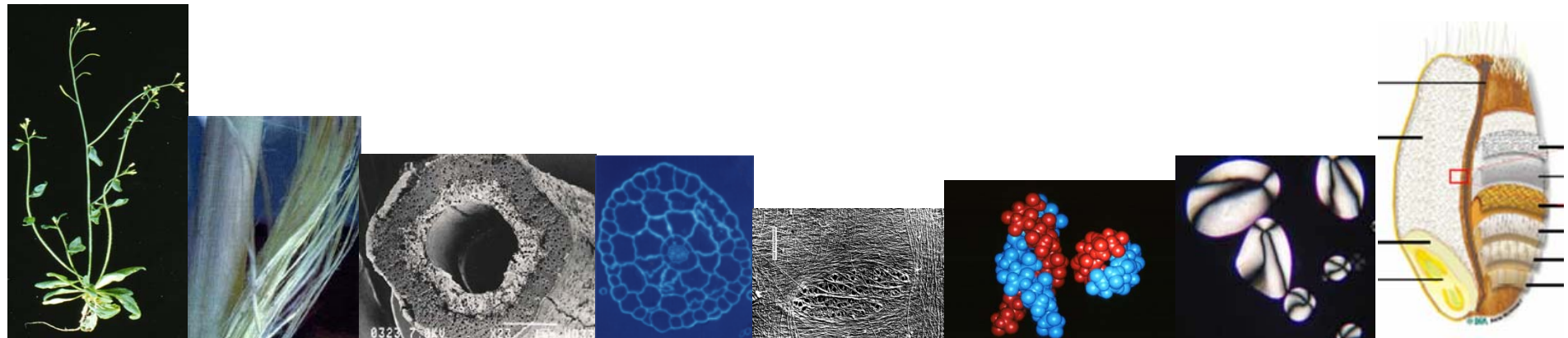


# Agriculture durable et chimie verte au service d'une nouvelle économie

*Espace Mendès France, 12-04-2012*

**Joël Barrault (CNRS, IC2MP /ex LACCO Poitiers)**



# ***Chimie verte: Définition***

**Selon Paul ANASTAS et John WARNER (institut de chimie verte/USA): 12 principes**

Le terme de chimie verte traduit le concept de **chimie pour un développement durable**, autrement dit, une chimie qui veille à l'équilibre économique, social et environnemental du milieu dans lequel elle s'insère. Elle vise notamment (1) à concevoir des produits et des procédés chimiques permettant de réduire et d'éliminer l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses et (2) à l'optimisation des procédés (valorisation des déchets, économie d'atomes, d'énergie, de temps....)



## **Les 12 principes de la chimie verte**

1. Prévention
2. Économie d'atomes
3. Synthèses chimiques moins nocives
4. Conception de produits chimiques plus sécuritaires
5. Solvants et auxiliaires plus sécuritaires
6. Amélioration du rendement énergétique
7. Utilisation de matières premières renouvelables
8. Réduction de la quantité de produits dérivés
9. Catalyse
10. Conception de substances non-persistantes
11. Analyse en temps réel de la lutte contre la pollution
12. Chimie essentiellement sécuritaire afin de prévenir les accidents

# Définition de la chimie verte (suite)

Selon Paul ANASTAS et John WARNER (institut de chimie verte/USA)

Mise en œuvre de procédés et de produits avec réduction des impacts environnementaux.

**Toutes les matières premières sont concernées (végétales, fossiles, recyclées)**

Les matières recyclées ne pourront être utilisées que si la chimie verte crée des activités.

Les enjeux identifiés :

Pour la chimie, l'enjeu de l'orientation de la demande vers des produits plus compatibles avec les enjeux du futur, le rassemblement de l'offre, notamment en mutualisant la R & D et les technologies de rupture

La chimie est également nécessairement impliquée pour le développement des autres filières stratégiques: produits et matériaux bio-sourcés ; bâtiments à faible impact environnemental ; recyclage et valorisation des déchets ; biocarburants ; stockage d'énergie ; photovoltaïque ; captage, stockage et valorisation du CO<sub>2</sub> ; ...

Pour le recyclage, il s'agit d'abord du tri et la mise en relation de différentes filières (croisement de nombreuses filières), pour que les matières issues du recyclage soient utilisables .

# ***La Chimie Verte à Poitiers***

- **Laboratoire de catalyse en chimie organique/LACCO : Raymond Maurel (1966 et reconnaissance CNRS en 1974)**
- **Application aux Agroressources: huiles, glycérol, sucres, CO<sub>2</sub>, ...: Jacques Barbier et Joel Barrault (70-80)**
- **Déjà une Chimie doublement verte, ...**
- **Organisation du symposium international 'catalyse hétérogène et chimie fine' avec une orientation chimie verte en 1986 puis 1989 et ...**
- **Création de la plateforme VALAGRO (Valorisation d'agroressources), Inauguration en 1996**
- **Symposium international de chimie verte à Poitiers en 2003**
- **Création du pôle des Eco-industries en Poitou-Charentes**
- **Programme « Croissance verte » de la région Poitou-Charentes**
- **Création de VALAGRO SEML**
- **Création du GDR BIOMATPRO (national) : Joel Barrault (CNRS) et Alain Buléon (INRA)**
- **Equipe Catalyse, Carbone renouvelable, Ecoprocédés, milieux (IC2MP/ex LACCO)**
- **Symposium international de Chimie verte à La Rochelle en mai 2013: Chairmen: joel Barrault et François Jérôme**
- **Projets ....**
- **Une Chimie doublement verte, à partir de renouvelables et en respectant les principes de la chimie verte...**

# Parlons biomasses !

- Définition selon l'Union Européenne :

*La fraction biodégradable des produits, déchets et résidus provenant de l'agriculture (comprenant les substances végétales et animales), de la sylviculture et des industries connexes, ainsi que la fraction biodégradable des déchets industriels et municipaux.*

- Biomasse lignocellulosique

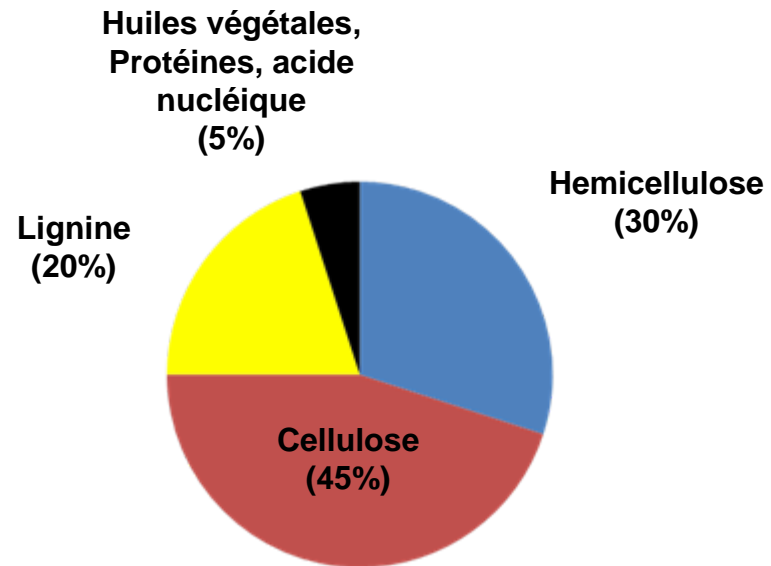
- Bois, pailles, cultures dédiées...

- Biomasse alcooligène

- Betterave, blé, maïs...

- Biomasse oléagineuse

- Colza, soja, tournesol....



**Production de biomasse :  
180 milliards t/an**



# ***Parlons Biomasses (suite) !***

**C'est donc très simple...  
Six grands types de ressources!**

1. Bio-déchets et sous produits « humides » fatals (concentrés ou diffus): villes, IAA, élevages...
2. Déchets et sous-produits «cellulosiques» fatals (concentrés ou diffus) : filière bois, plaquettes, pailles
3. Bois et assimilés
4. Productions cellulosiques dédiées, agricoles ou forestières
5. Cultures alimentaires (fruits, graines et tubercules)
6. Biomasse aquatique et marine

# ***Parlons Biomasses ! (suite)***

**... mais c'est aussi très compliqué!**

**Huit grands types de filières de valorisation et de marchés!**

## **Usages primaires non énergétiques**

1. Fertilisants organiques des sols (épandage, composts, digestats, cendres...)
2. Alimentation
3. Matériaux renouvelables "traditionnels« (bois et assimilés, textiles...)
4. Néo-biomatériaux (bio-plastiques, composites fibreux...)
5. Chimie du végétal (amidon/sucres, huiles, bois...)

## **Usages énergétiques (destructifs)**

6. Biocarburants (G1, puis G2? puis G3? puis, ...)
7. Bio-chaleur, biogaz et gaz pauvre
8. Bio-électricité cogénérée (cf.7 ci dessus)

# 2020: soyons concrets !

- Paquet énergie-climat UE / France
- \* **Biocarburants**: 10% d'EnR dans les transports en 2020, soit ~4Mtep/an de biocarburants sous garanties de durabilité\*, **soit ~2Mha** . \* (~0,4Mtep en 2004; ~2Mtep en 2009; coproduits alimentaires et chimiques ).
- \* **Biocombustibles**: ~20Mtep/an en 2020 (chaleur, biogaz, électricité)\*, dont **~70% d'origine forestière ( ~ 55Mt/an )** .  
\*(~10Mtep en 2009 ).
- >>> **Et en outre ... développement des bio-matériaux (e.g. bois-construction) et de la chimie du végétal**

# Potentiels et maîtrise des bioressources...

Ressources mobilisables: (tep primaires/an)	2008	2020-2030	2050 ?
Bio-déchets	1 M tep	3-4 M tep	6 M tep?
DIB bois	1,5 M tep	3 M tep	4 M tep ?
Bois bûche	7 M tep	7 M tep ??	7 M tep ??
Plaquettes forestières /élagage	0,2 M tep	3-4 M tep	6 M tep ?
Pailles et co-produits agr.	~ 0	1-2 M tep	1-2 M tep ?
Productions dédiées (agr+sylv)	2 M tep (1 Mha)	5 M tep ( 2,2 Mha) ??	4-5 Mha ?? (>10 Mtep??)
<b>TOTAL</b>	<b>~ 12 M tep/an</b>	<b>~ 24 M tep/an</b>	<b>&gt;35 M tep/an?</b>

1 MHa

2 MHa



150 Km

# ***Faim des terres ?***

**Dans le monde, 13 milliards d'hectares de terres émergées**

- ♦ Agriculture : 38 % (4,9 milliards d'hectares)
- ♦ Forêt : 30 % (3,9 milliards d'hectares)
- ♦ Solde impropre / difficilement mobilisable pour l'agriculture
- et/ou la forêt

**Sur les 4,9 milliards d'hectares agricoles,**

**♦ 33 % (1,6 milliard) en cultures annuelles et permanentes**

**♦ 66 % (3,2 milliards) en prairies et pâturages permanents**

# ***Faim des terres ?***

**Existe-t-il des terres potentiellement cultivables non encore cultivées ?**

**Oui !**

- Fischer et al. (2002) : 2,6 milliards d'hectares !
- très inégalement répartis (AL et Afrique)
  
- **Mais**
  - Incertitudes méthodologiques
  - Zones protégées ou à protéger
  - Zones sous emprise humaine (villes, infrastructures de transport)
  - Maintien des zones forestières
  
- Donc, réserve à prélever uniquement sur les prairies et les pâturages permanents aux alentours de 700 millions d'hectares**

# ***Les bio-ressources ne sont donc pas illimitées...***

- **Le développement des technologies, des filières, et des politiques de valorisation de la biomasse peut entraîner des concurrences d'usages entre les différents marchés :**

**>>> risques de tensions sur les prix  
>>> veille et gouvernance**

- **Les valorisations « matière » de la biomasse créent de la valeur ajoutée supplémentaire par rapport aux bioénergies, tout en prolongeant la fonction « puits de carbone », et en permettant le recyclage puis une valorisation énergétique ultime des biomatériaux en fin de vie**

**>>> Optimiser la gestion, la mobilisation et l'emploi des bio-ressources !**

# ***Biomasse Oléagineuse***

**graines oléagineuses**

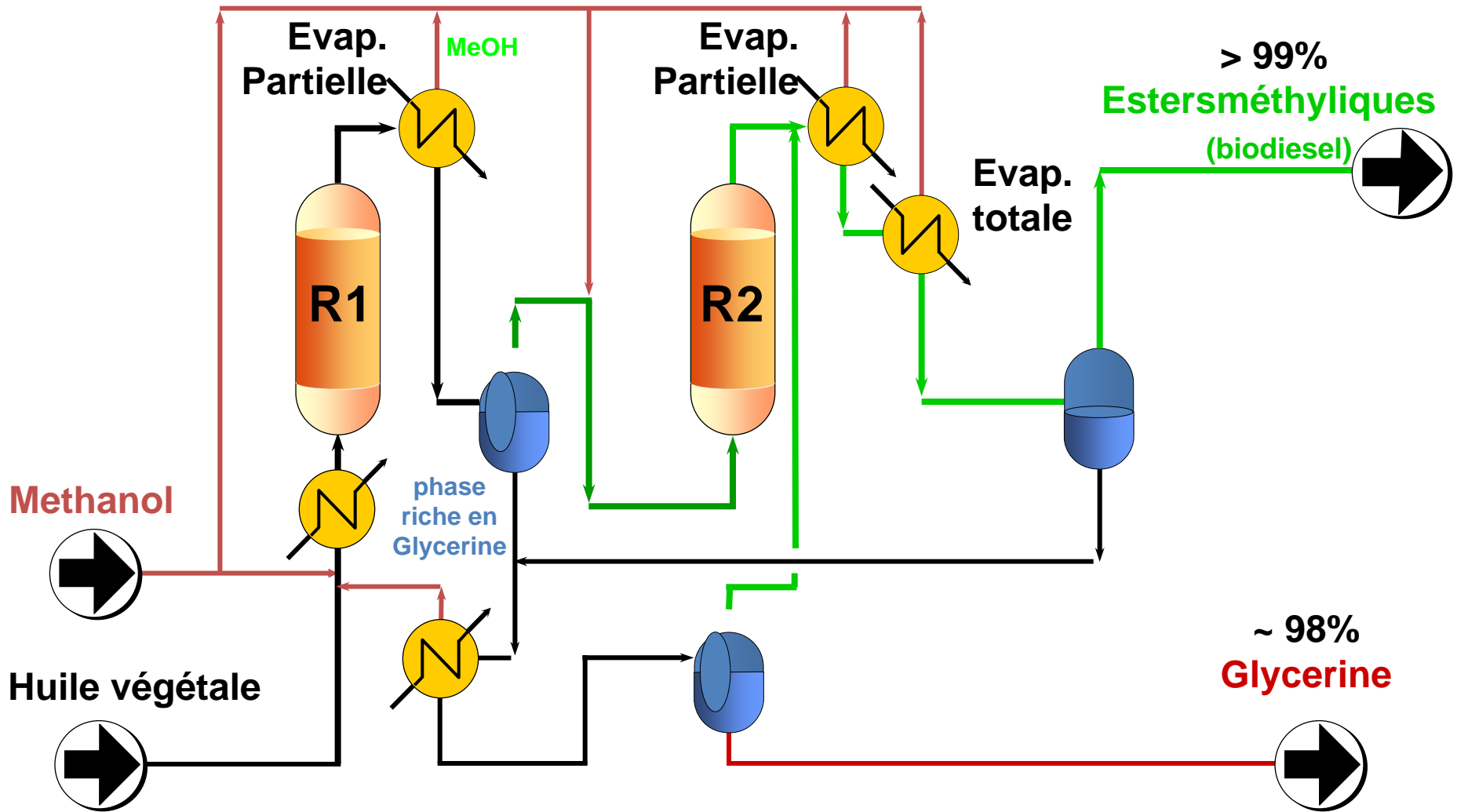


***Cas d'étude / Illustration***  
***Première: Diester Industrie – Sète - France***



# Cas d'étude / Illustration

## Procédé hétérogène Esterfip-H



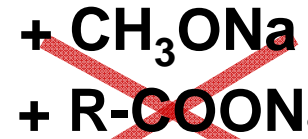
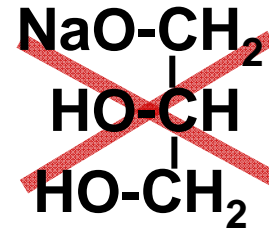
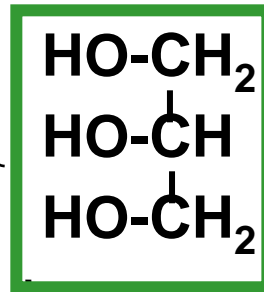
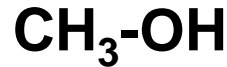
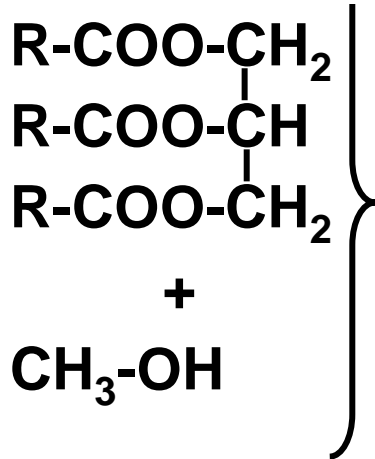
# Cas d'étude / Illustration

## Deux familles de procédés : homogène & hétérogène

Voie hétérogène

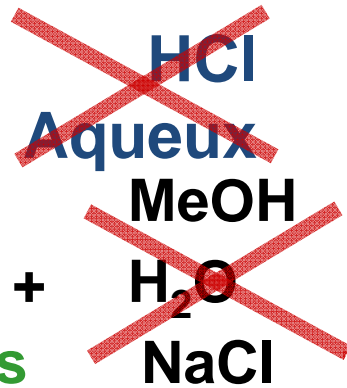
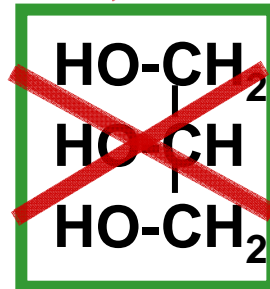


~~Catalyseur homogène~~



~~Etape neutralisation~~

Glycerine



# Composition typique des glycérides produites

---

	<i>Technologie Conventionnelle</i>	<i>2<sup>ème</sup> Génération catalyseur solide</i>
<b>Teneur Glycerine, %pds</b>	<b>80</b>	<b>98</b>
<b>Composés organiques, %pds</b>	<b>1.2</b>	<b>1.2</b>
<b>Methanol, % pds</b>	<b>0.3</b>	<b>0.3</b>
<b>Eau, % pds</b>	<b>13.5</b>	<b>0.5</b>
<b>Sels</b>	<b>5</b>	<b>0</b>

---

**Le procédé Esterfip-H produit un nouveau  
grade technique de glycérine**

# ***Biomasse Lignocellulosique: Quels types de biomasse/ 'alternatif' 2G ?***

## ***La biomasse agricole***

- ***Futaie à croissance rapide***



*Pin Maritime*



- ***Taillis sous exploités***



*Robinier faux  
acacia*



- ***Rémanents et résidus***

# Quels types de biomasse 'dédiée' (2G) ?

- Céréales plantes entières



*Triticale*

- Les hybrides à forte productivité



*Miscanthus*



*Switchgrass*

- TCR



*TCR de Saule*

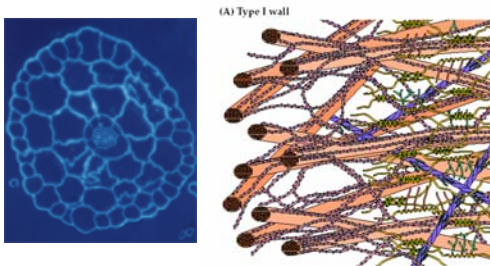


*TCR de Peuplier*

# Qu'est ce que la biomasse: Structure et Bioraffinerie

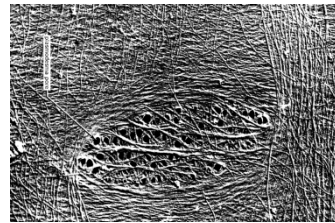


Tige et fibres

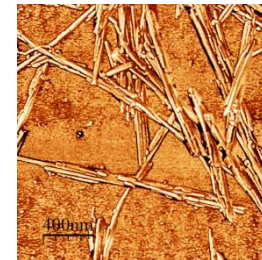


Paroi végétale  
(cellulose/hémicellulose/  
Pectines/lignines)

- Structure multi-échelle des plantes, assemblages complexes et bioraffinerie intégrée
- Prétraitements et variabilité des agro-ressources



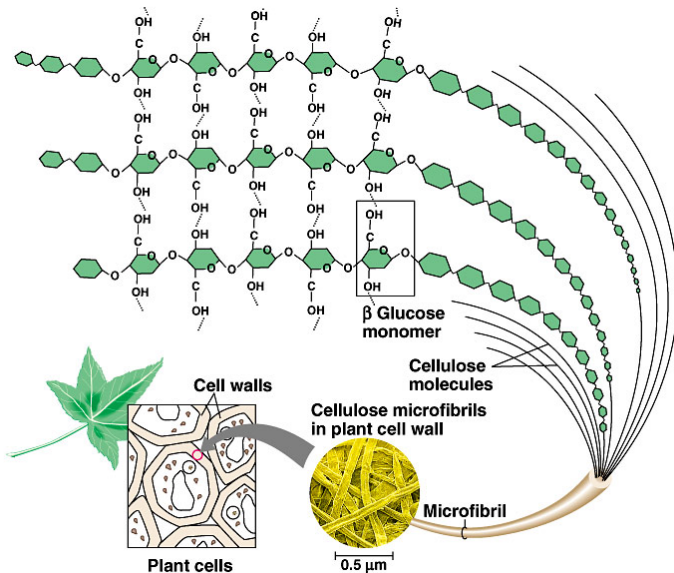
Microfibrilles  
de cellulose



Cristallites  
de cellulose



Glucose



# Objectifs généraux du GDR BIOMATPRO

Lever les verrous technologiques pour l'**utilisation optimisée des agro-ressources**, en particulier les plantes.

Fédérer des équipes de recherche de l'INRA et du CNRS pour améliorer la connaissance des **relations entre la structure des plantes et leurs utilisations** pour la fabrication de nouveaux matériaux et de nouvelles molécules.

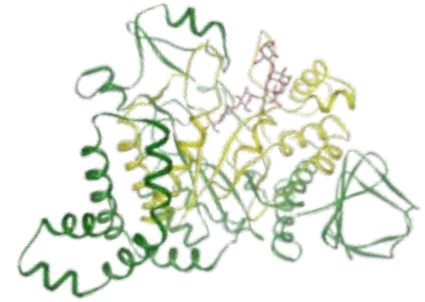
Proposer des **voies de transformations** adaptées à la fois aux agro-ressources et aux cibles visées.

Stimuler le développement d'une **chimie et d'une enzymologie du végétal** qui intègrent, le plus en amont possible, la plante dans son intégralité

Ce réseau n'inclut pas les **aspects énergétiques**, mais y est bien **connecté** puisqu'il s'appuie sur des concepts de bio-raffinerie et de valorisation de la plante entière.

# Quelques points clés...

## Les outils enzymatiques



**Nouveaux outils enzymatiques/micro-organismes**

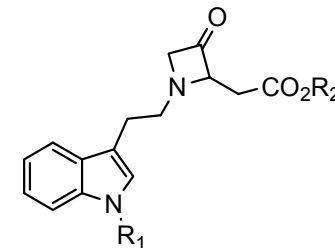
**Synergie et enzymologie des substrats solides et des milieux concentrés**

**Production et mise en œuvre à grande échelle**

**Réactions chimio enzymatiques**



## Quelques points clés... De nouveaux outils chimiques



**Chimie plus respectueuse de l'environnement, solvants « verts » ou bio-sourcés**

**Réactions en milieu condensé, catalyse hétérogène et activation physique (ex : micro-ondes, ultrasons, plasma, hautes pressions, lumière ...)**

**Nouveaux catalyseurs, mimétiques d'enzymes**

**Réactions chimio-enzymatiques**



## **Quelques points clés... Nouveaux matériaux**

**Assemblages naturels ou bio-inspirés et propriétés multifonctionnelles**

**Matériaux composites, nano-renforts et alliages de biopolymères**

**Matériaux à usage programmé**

**Adhésion, compatibilité**

# Quelques points clés...

## De nouveaux produits

- Valorisation des co-produits
- Néo-polymères
- Micro-organismes et fermentation
- Recherche de nouvelles cibles

# Bioraffinerie

Biomasse

Grain, tige

Amidon, fibre, lipides

Glucose, ac. gras,  
amidon, sucre

Acides gras, glycérol,  
hexoses, pentoses

Syngas, CO, H<sub>2</sub>



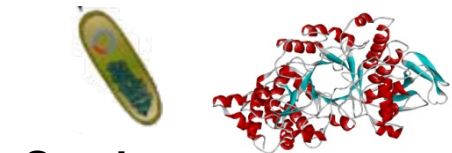
Voie physique

Bioénergies,  
bioressources,  
biomatériaux

Voie chimique

Molécules ou ré-  
assemblages  
ayant des  
propriétés  
d'usage

Voie biochimique



Synthons  
(réactivité)

Voie thermo-  
chimique



# ***Les bio-ressources ne sont donc pas illimitées...***

- **Le développement des technologies, des filières, et des politiques de valorisation de la biomasse peut entraîner des concurrences d'usages entre les différents marchés :**

**>>> risques de tensions sur les prix  
>>> veille et gouvernance**

- **Les valorisations « matière » de la biomasse créent de la valeur ajoutée supplémentaire par rapport aux bioénergies, tout en prolongeant la fonction « puits de carbone », et en permettant le recyclage puis une valorisation énergétique ultime des biomatériaux en fin de vie**

**>>> Optimiser la gestion, la mobilisation et l'emploi des bio-ressources !**