



Chimie verte

Chimie des produits végétaux

Chimie verte et agriculture de demain

Académie d'Agriculture de France

Janvier 2012

Les produits de la chimie verte, du carbone renouvelable, remplaceront-ils ceux issus des matières fossiles dans les domaines des énergies, des matériaux et de la chimie fine?



Pour se substituer à la pétrochimie, cette chimie verte doit encore démontrer son **efficacité industrielle, économique et environnementale**.

Quoi qu'il en soit, la chimie verte est devenue un **axe prioritaire de recherche et de développement** dans le monde entier.

Les bioproduits sont définis comme « *produits énergétiques et industriels issus du végétal hors des domaines de l'alimentaire et de la santé et dont les applications portent sur l'énergie (biofuels), la chimie organique et les biomatériaux, fabriqués directement ou indirectement à partir de biomasse. Il peut s'agir de produits nouveaux ou novateurs ou de produits traditionnels* » (Groupe de réflexion ARP-Véga-INRA 2009).

A ces molécules, il faut faire correspondre des plantes capables de les synthétiser:

- **plantes existant déjà** (de grande culture, sauvages et éventuellement exotiques)
- ou **plantes à définir dans le futur** par génétique classique ou par transgénèse.

Les fibres végétales sont utilisées depuis l'Antiquité pour la confection des vêtements et des cordages (**paroi végétale**).

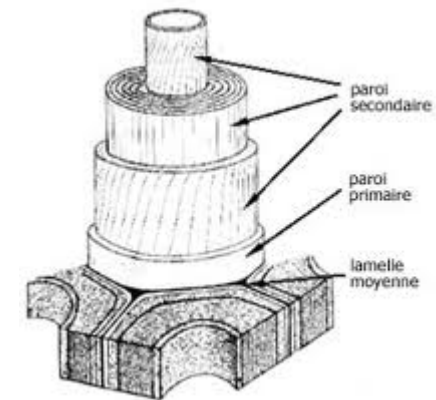
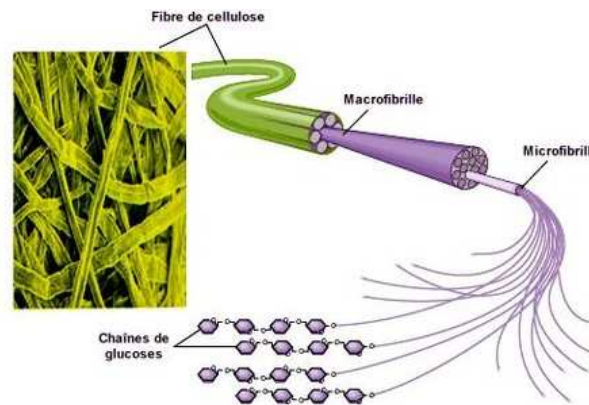
- les fibres « **tout venant** », extraites par divers procédés plus ou moins drastiques et produisant des structures fibreuses altérées ou fortement modifiées, souvent aux propriétés mécaniques moyennes, mais suffisantes (plantes C4, arbres).

- les fibres « **longues** », produits purs, sans défauts, facilement extractibles et à usage spécifique (textile, plasturgie, emballage) ou à renfort pour composites de toute sorte. Ce sont des fibres ou des faisceaux de fibres que l'on extrait de plantes dédiées en maintenant au maximum leur intégrité, préservant en particulier leurs propriétés mécaniques et de surface (réactivité, propriétés tribologiques).(Lin, chanvre, ramie, sisal).



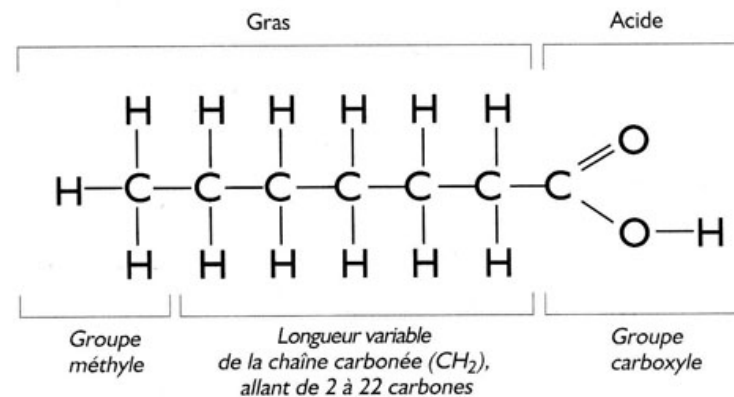
Photos Wikipédia

Les premiers essais de transgénése montrent que si l'on a connaissance des mécanismes généraux de synthèse des fibres élémentaires, on a en revanche peu de connaissance sur leur régulation *in planta* et de leurs interactions avec les autres constituants (diversité variétale, pédo-climatique et agronomique).



En conséquence, avant d'exploiter technologiquement ces produits, il est indispensable de **mieux comprendre les mécanismes de biosynthèse et d'assemblage des constituants des parois végétales et d'explorer la diversité naturelle des caractéristiques des fibres en réalisant des phénotypages** (étude de l'ensemble des caractères observables) **exhaustifs** par rapport à leurs propriétés mécaniques et à leurs propriétés d'usage.

Les lipides, en particulier les huiles végétales, sont des matières premières utilisables pour la production de biocarburants, de biolubrifiants, de tensioactifs et de bioplastiques (propriétés dépendantes des acides gras).



Considérons par exemple la production de **biodiésel** et de **kérosène**.

- La **production de biodiesel** qui n'est pas nouvelle peut être effectuée soit par **trans-estérification directe** ou **après hydrogénation**.

- La **production de kérosène** nécessite des huiles riches en acides gras à chaîne moyenne (8 à 12 atomes de carbone) dont l'hydrogénation génère des alcanes pouvant être directement utilisés comme carburant par les avions.

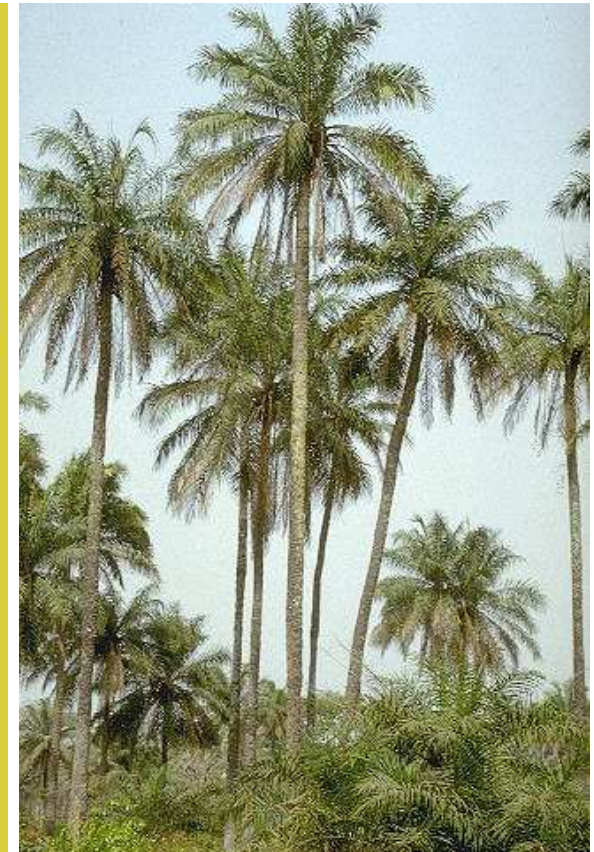
Dans le premier cas, la **trans-estérification** de **trilinoléate** de glycéryle (huile de colza) ($C_{57}H_{98}O_6$) par le méthanol (CH_3OH) aboutit à la formation de l'**ester méthylique d'huile végétale** (EMHV) ($C_{19}H_{34}O_2$) et du **glycérol** ($C_3H_8O_3$).

Les plantes de grande culture produisant dans les régions tempérées des huiles ayant un indice de cétane acceptable, une bonne tenue au froid et une bonne stabilité à l'oxydation (huiles à fort pourcentage en acide oléique), sont : **le colza, le tournesol oléique** et dans une moindre mesure le **soja** (jatropha en zones sèches et salines).

Ces plantes étant cultivées principalement pour des besoins alimentaires, il y a **risque de compétition au niveau de la disponibilité des surfaces cultivables** dans les pays tempérés.



Dans le deuxième cas, le **procédé d'hydrogénation** consiste à transformer les **triglycérides** de l'**huile végétale** en leurs **alcanes** correspondant, ce qui permet d'obtenir des indices de cétane élevés, proches d'un gazole idéal. L'hydrogénation permet par ailleurs d'éliminer tous les atomes d'oxygène ce qui rend le produit final plus stable.



Le **palmier à huile**, l'**arachide** et la **cameline** sont des sources importantes d'huiles qui devront préalablement être hydrogénées avant de produire du biodiésel.

La **production de kérosène** nécessite des huiles riches en acides gras à chaîne moyenne (8 à 12 atomes de carbone) dont l'hydrogénation génère des alcanes pouvant être directement utilisés comme carburant par les avions.

Toutefois, il n'existe pas d'huile correspondant à ces critères provenant de plantes de grande culture. La famille des *Cuphea* s'avèrerait être une bonne candidate mais ces plantes doivent être au préalable domestiquées et leurs propriétés agronomiques évaluées.

Enfin, il faut signaler que les parties aériennes des plantes sont recouvertes de cires dont les composés majeurs sont des alcanes dont la chaîne carbonée contient en moyenne 30 carbones, source de matière première non négligeable dans les processus de cracking afin d'obtenir des alcanes à chaîne plus courte.

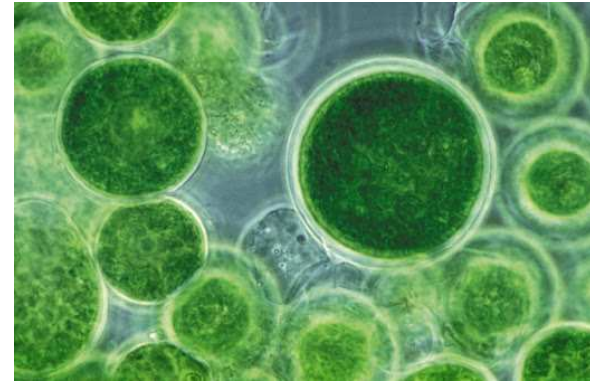


Les algues sont une source alternative de production d'acides gras :

-Certaines microalgues (oléagineuses) accumulent des quantités importantes de lipides de réserve (60 à 70% de la biomasse algale).

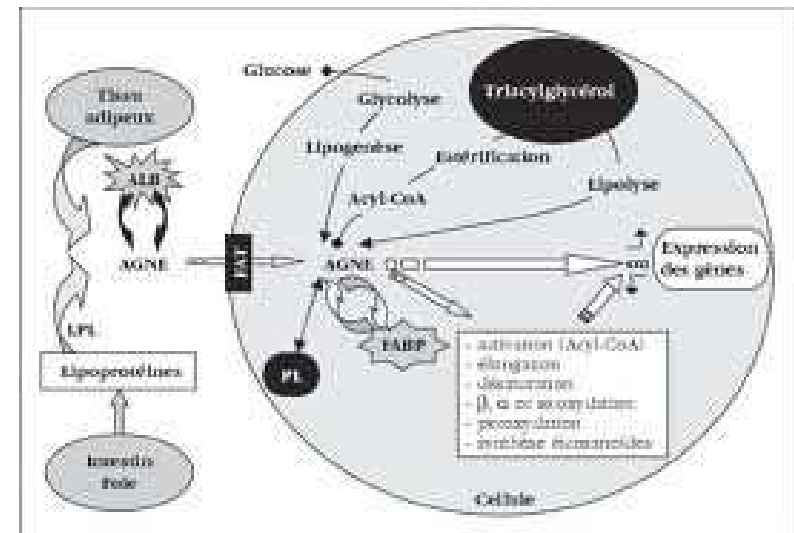
-Compte tenu de la productivité surfacique élevée de ces espèces, la culture à grande échelle des microalgues représente une alternative crédible pour la production de biocarburants.

- La culture des microalgues présente en outre l'avantage de ne pas concurrencer les cultures à vocation alimentaire (utilisation de terres non-arables), de préserver les ressources en eau (recyclage de l'eau) et de permettre la fixation de CO₂ issu d'installations industrielles.



En pratique, les applications sont toutefois limitées par des verrous d'ordre biologique, par des performances faibles et par des coûts élevés des systèmes de culture, et par les techniques d'extraction des lipides.

L'état de nos connaissances montre que les végétaux sont capables de synthétiser une grande variété d'acides gras (environ 300). Cette biodiversité a été utilisée comme ressource génétique pour générer des plantes transgéniques principalement chez *A. thaliana*, le colza et le soja dont la biosynthèse des lipides des graines était modifiée.

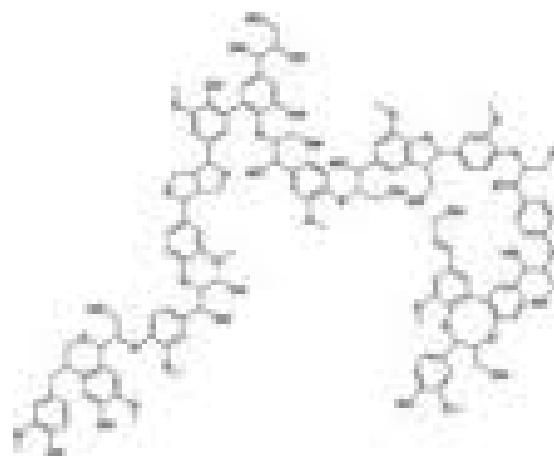
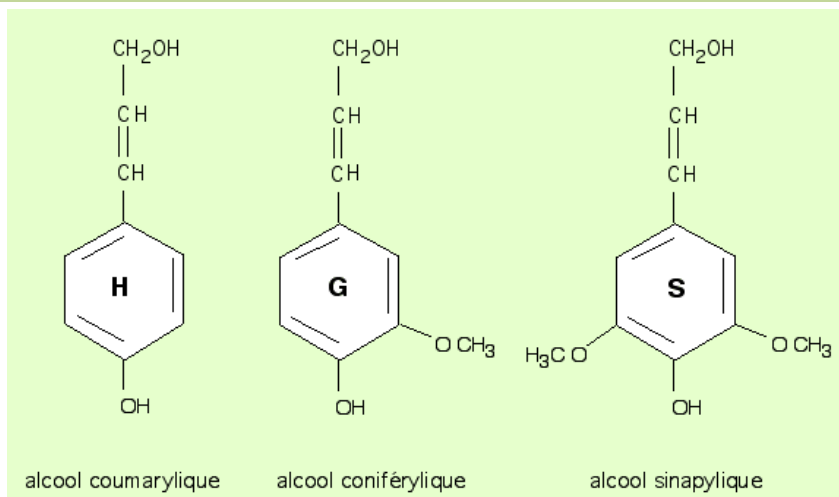


L'ensemble de ces travaux a montré la **faisabilité d'une telle approche, tout en définissant également les limites**. Généralement les plantes transgéniques obtenues présentent des taux d'acide gras désiré bien moins élevés que ceux des plantes non domestiquées synthétisant ces mêmes acides gras.

La stratégie OGM reste prometteuse mais demande un très large effort de recherche afin de parfaire nos connaissances.

Les lignines (25% de la biomasse terrestre).

La synthèse des lignines résulte de la polymérisation d'unités monomériques, les alcools cinnamiques, appelés monolignols.



Au niveau technologique, les lignines peuvent être considérées tout d'abord comme des **coproduits résultant d'un prétraitement ou d'une transformation des lignocelluloses pour l'utilisation principale de la cellulose (pâte à papier, bioéthanol).**

Les lignines peuvent être considérées également comme des produits d'intérêt pour la chimie verte. Les lignines peuvent être utilisées pour élaborer des matériaux thermoplastiques substitut des polyoléfines (polyéthylène et polypropylène) et comme additif fonctionnel dans les matériaux. Il s'agit dans ce dernier cas d'exploiter les propriétés anti-oxydantes, antimicrobiennes ou encore hydrophobantes de leurs constituants pour améliorer les performances de matériaux biodégradables ou remplacer des additifs synthétiques toxiques.

Quels types de plantes sélectionner alors?

Excepté quelques plantes : coton, chanvre, lin, pastel, garance, oeillette, **les plantes de grande culture généralement n'ont pas été jusqu'à présent sélectionnées pour produire des produits non alimentaires utilisables par les chimistes.** Tout un travail de **sélection classique reste à faire** pour obtenir des plantes productrices de molécules d'intérêt (inventaire à compléter).

Il est nécessaire également **d'améliorer génétiquement les plantes sauvages aux productions intéressantes et de déterminer des itinéraires techniques appropriés.** Cet effort de domestication de plantes sauvages peut être long et risqué.

Il est nécessaire de distinguer **les productions de masse**, pour des usages industriels par des plantes de grandes cultures, **des productions de molécules à haute valeur ajoutée** par des plantes cultivées en milieux artificiels et contrôlés (chambres de culture, serres).

Enfin, faut-il envisager **le transfert de gènes de voies métaboliques originales et d'intérêt** dans des plantes de grandes cultures de nos régions, connues pour leur **productivité élevée**. Si, théoriquement, quasiment tout est possible dans ce domaine, les rendements obtenus sont souvent très faibles.

Nous constatons que si nous avons en gros connaissance des gènes impliqués dans les voies de synthèse de la majorité des constituants intéressants, nous connaissons mal les systèmes de régulation de ces voies métaboliques et de mise en place de ces constituants dans les systèmes biologiques plus complexes, organites cellulaires (cytosol, vacuole, chloroplaste, réticulum, corps lipidiques, etc.), et paroi.

De plus, nous observons que cette méconnaissance des systèmes de régulation des grandes voies métaboliques *in planta* nous interdit pour le moment toute modification des rapports amidon/protéines, amidon/lipides, amylose/amylopectine, cellulose/ lignine, etc. (problème de rétrocontrôle)

Quelles sont les voies de recherche :

-Produire en quantité des bioproduits aux caractéristiques recherchées par l'industrie, concentrés dans des organes facilement récoltables (graines, feuilles) et facilement extractibles sans détérioration.

-Recherche de bioproduits à finalité industrielle pour des usages de masse, en intégrant des contraintes particulières à cette sortie, notamment les compositions et structures spécifiques, le rendement en ces bioproduits et leur récupération par des techniques simples, propres et peu coûteuses et respectant les co-produits.

-On peut aussi envisager de faire synthétiser par les plantes des molécules simples que l'on peut transformer ensuite par la chimie classique et la chimie blanche (utilisation des enzymes et des microorganismes, pour les fermentations, les hydrolyses, les conversions de toute sorte).

Les plantes sont des usines chimiques extraordinaires, capables de synthétiser toutes les molécules dont nous avons besoin.

Toutefois, dans la pratique, le problème est plus complexe qu'il apparaît car les rendements obtenus jusqu'à présent ne sont pas toujours compatibles avec les exigences économiques des années à venir.

Les nouvelles technologies apporteront incontestablement leur appui à cette nouvelle entreprise mais beaucoup de progrès restent à faire et nous avons besoin d'une recherche efficace pour résoudre ces difficultés.

La France a toutefois le potentiel intellectuel, agricole, et industriel pour relever les défis de ces rencontres de l'agriculture et de la chimie. Il est nécessaire de valoriser ce potentiel, c'est une question de courage politique, économique et social.

