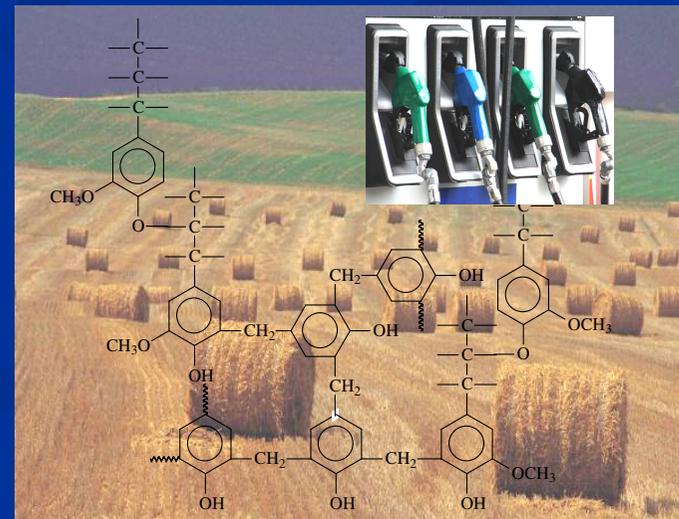


# Quand le bois (ou la paille) se substitue au pétrole ...

Catherine Lapierre  
Stéphanie Baumberger  
UMR de Chimie Biologique  
AgroParisTech INRA



Gaz carbonique

Eau



BIOMASSE  
VEGETALE

Séquestration du carbone



# La biomasse végétale mondiale

- Production annuelle :  
172 milliards de tonnes de matière sèche  
= 15 fois l'énergie fossile consommée
- Quantité stockée sur l'ensemble du globe :  
1800 milliards de tonnes de matière sèche  
= énergie équivalente à celle des énergies fossiles connues

Ph. Chartier, S.Mériaux.

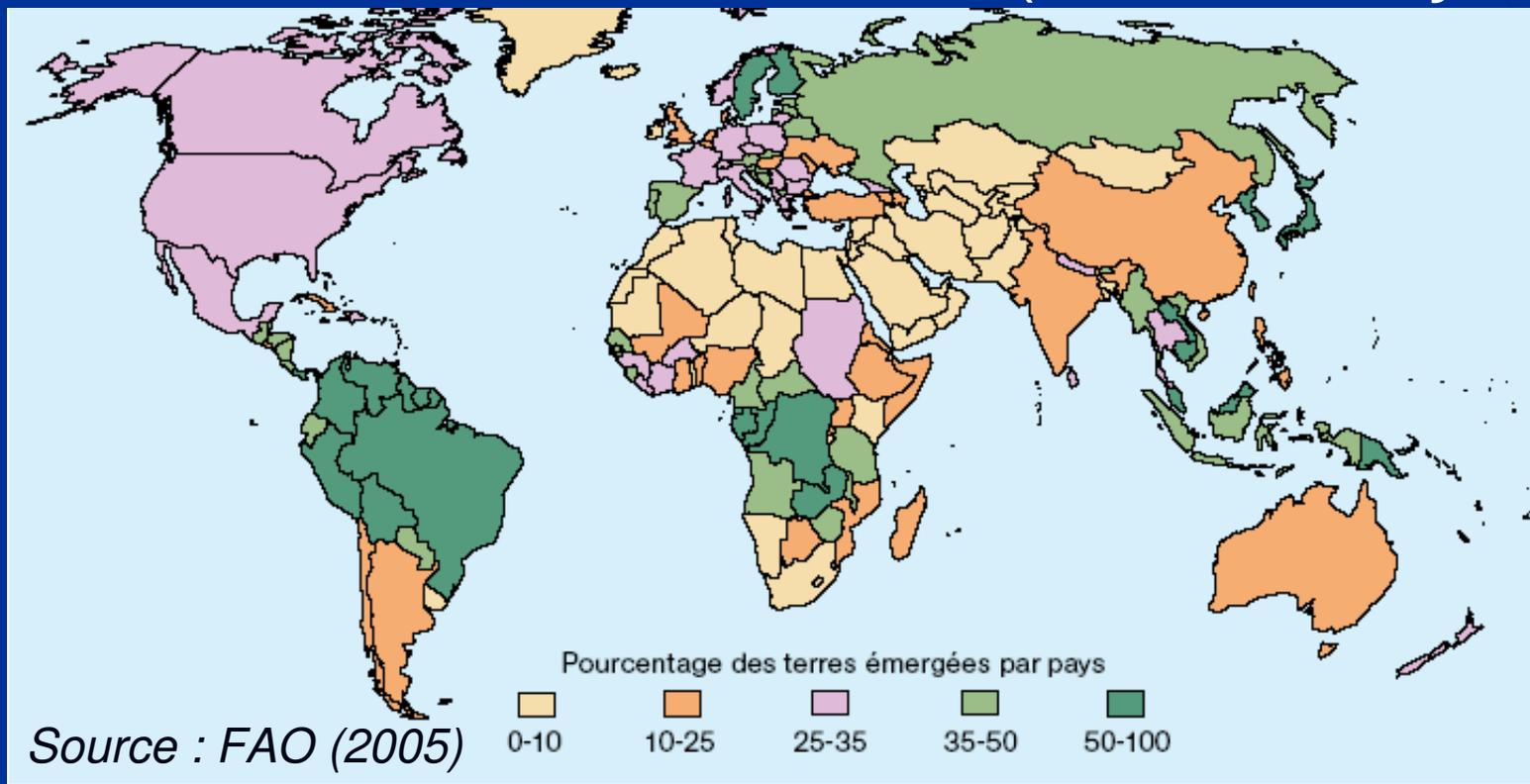
L'énergie de la biomasse. La Recherche N° 113. Juillet, Août 1980 –pp 766, 776.

# Disponibilité de la biomasse forestière et agricole dans le monde

Forêts = 30% des terres émergées

Près de  $4 \times 10^9$  ha

Déforestation : 3% en 15 ans (20 000 ha/jour)



# Collecte 2007 de biomasse forestière : moins de 2% des réserves sur pied



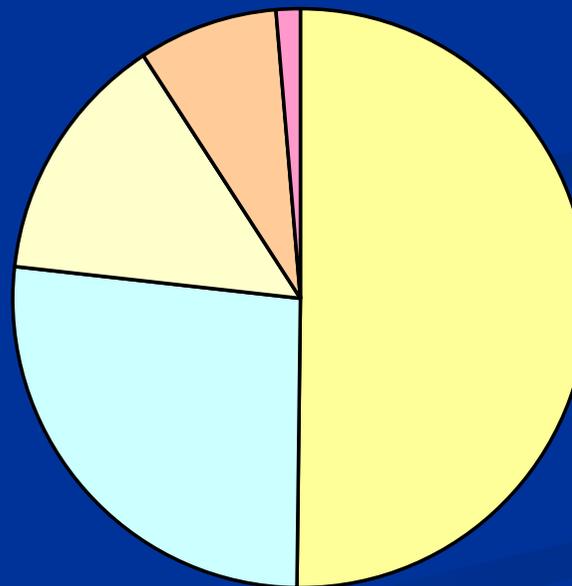
Trituration  
 $546 \times 10^6 \text{ m}^3$

Résidus  
 $102 \times 10^6 \text{ m}^3$



Sciage / placage  
 $1007 \times 10^6 \text{ m}^3$

Chauffage  
 $1886 \times 10^6 \text{ m}^3$



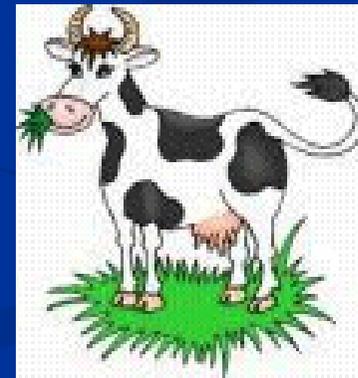
Bois rond  
 $3591 \times 10^6 \text{ m}^3$



Source FAO 2007

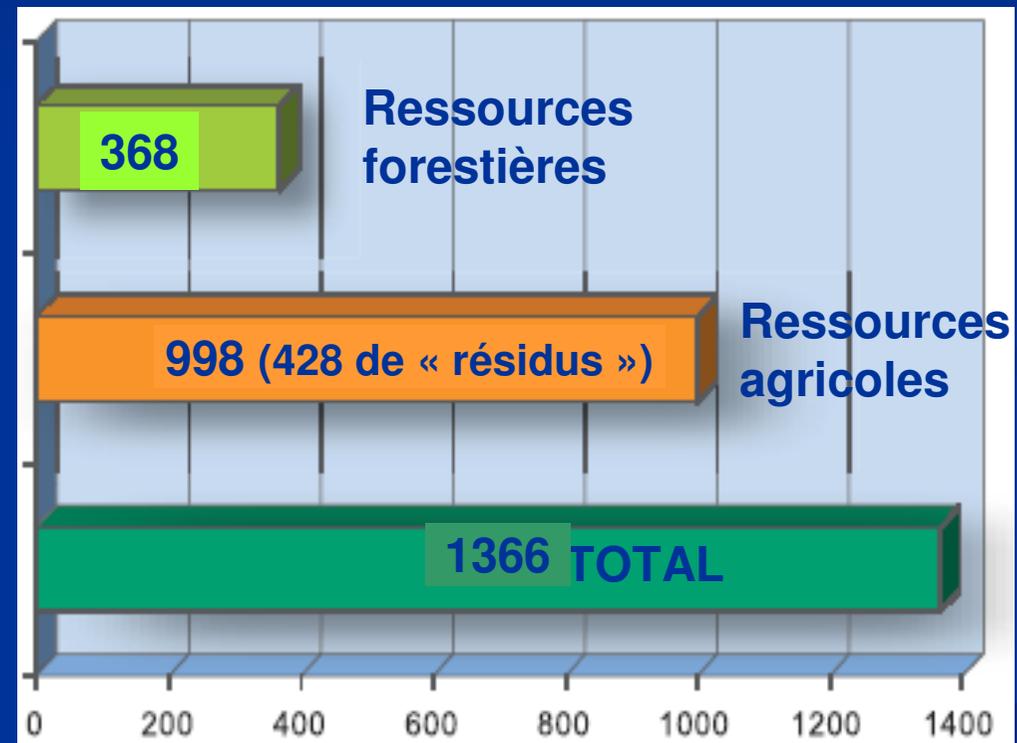
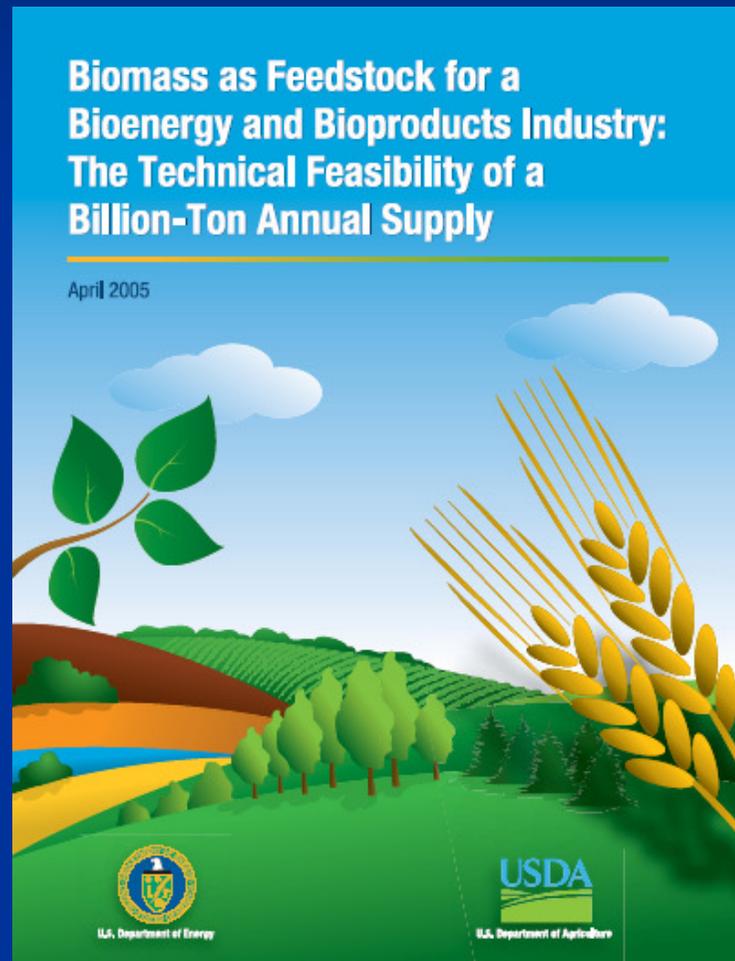
# Disponibilité de la biomasse forestière et agricole dans le monde

- **Terres cultivées ~  $1,5 \times 10^9$  ha**
- Céréales 2007 : 700 millions ha  
↔ 4 à 8 t/ha de « paille »,
  - **3 à 6 milliards de tonnes**
  - Une partie retourne au sol (qualité des sols)
  - Une partie est collectée pour le bétail (litière, nourriture)
- Reste ~1 milliard de tonnes pour autres usages...



# Etude USA 2005 (DOE)

## ? 1 milliard de tonne/an en biomasse pour substituer le pétrole en 2030?



Oui... → 30% du pétrole utilisé substitué par des biocarburants (en respectant la demande alimentaire)



Productivité moyenne  
des ressources agricoles et forestières :  
10 tonnes MS/ha et /an  
De quoi sont faites ces ressources?...  
de **ligno-celluloses...**





# Les ligno-celluloses

# Les ligno-celluloses : où les trouve-t-on?

Surtout dans les tiges de plantes **terrestres** naturelles ou cultivées, pérennes ou annuelles

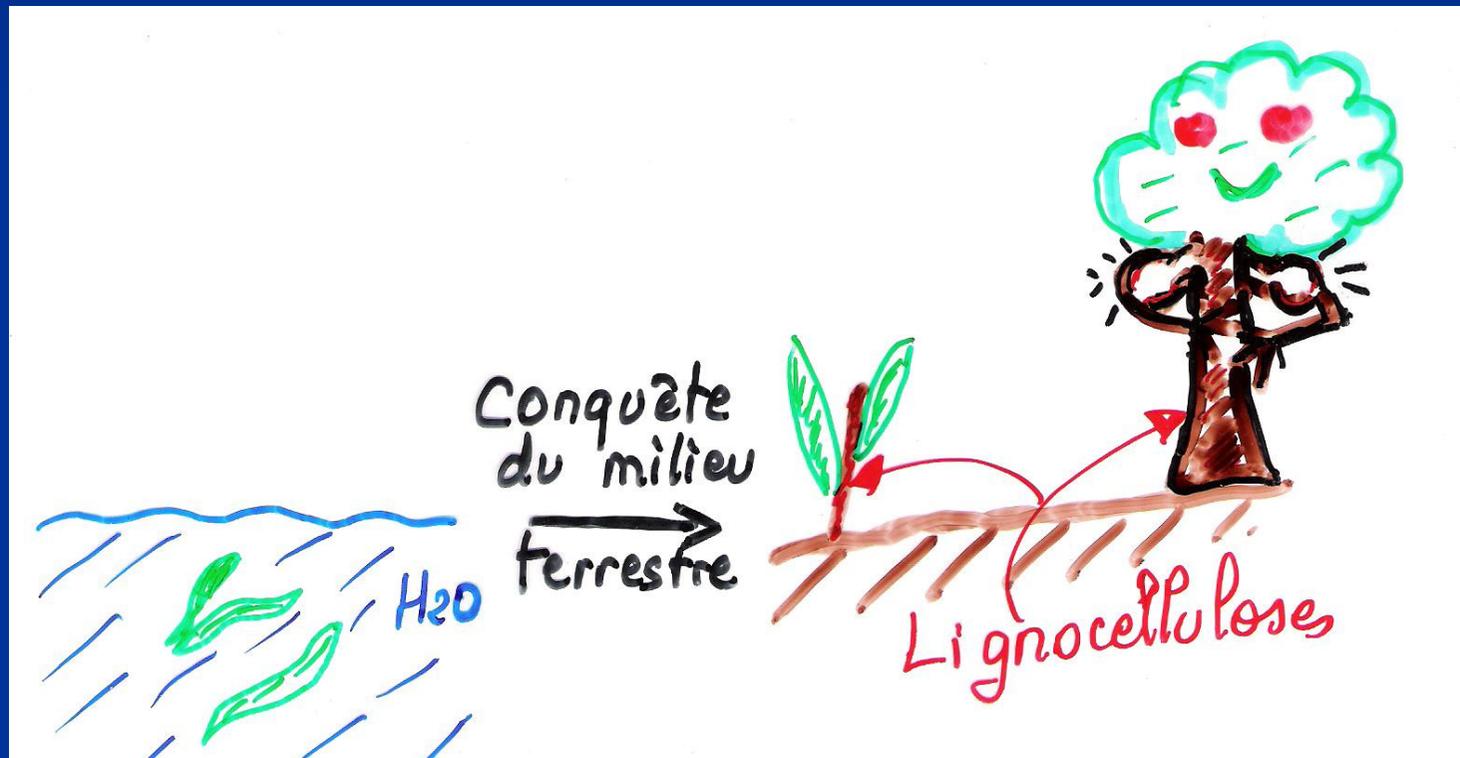


*Situation des Forêts du mode 2007, doc FAO  
et [www.cda55.fr/documents/TCR2.pdf](http://www.cda55.fr/documents/TCR2.pdf)*

# Les ligno-celluloses **LCs**:

pourquoi? combien?

**LCs** = associées à la conquête du milieu terrestre par les végétaux supérieurs



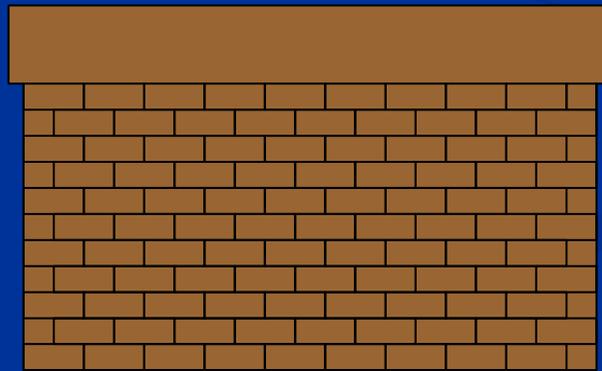
**LCs** = 90% de la biomasse terrestre (/MS)

Protéines : moins de 1%...



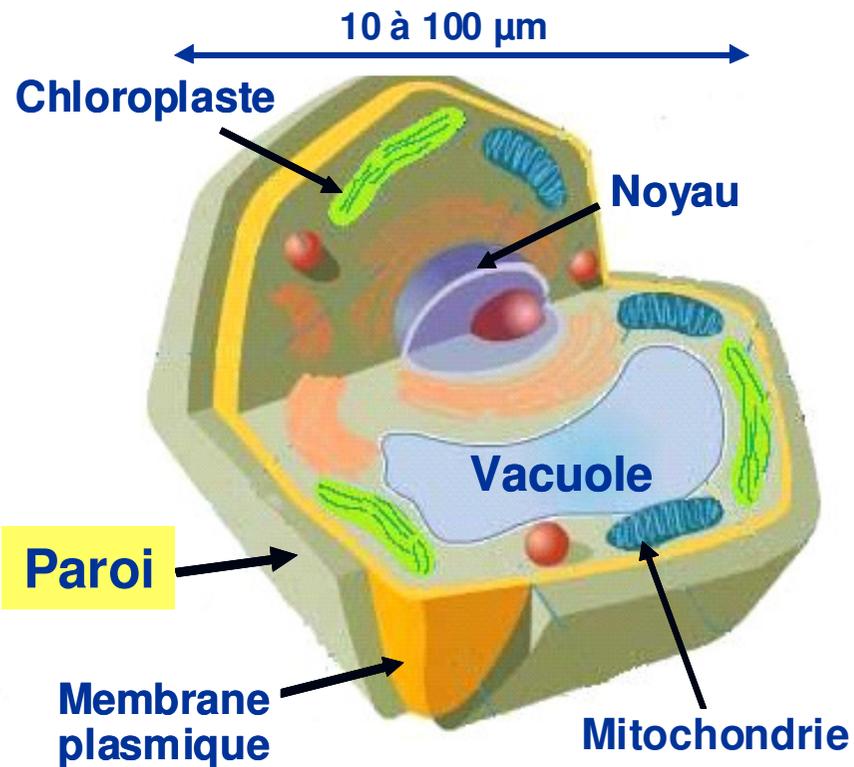
# Les ligno-celluloses

## - Structures et assemblages -

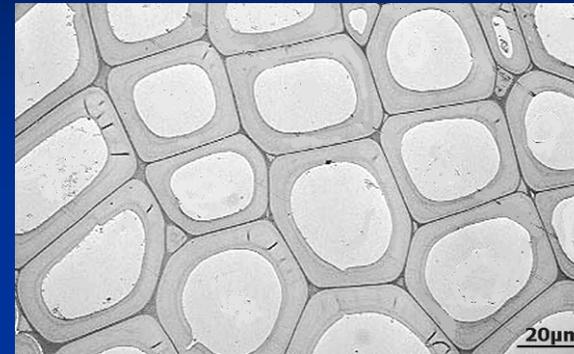


# Parois épaisses et fibres végétales : point commun à l'ensemble des ligno-celluloses

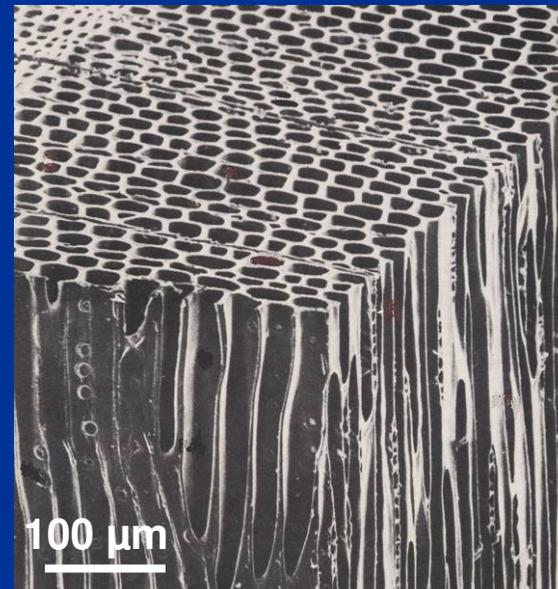
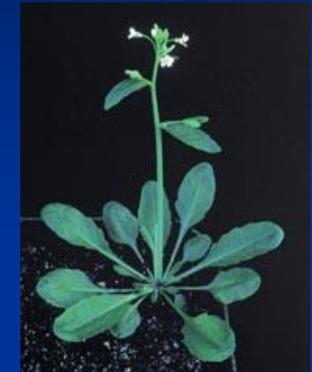
## CELLULE VEGETALE



Adapté de [www.er.uqam.ca](http://www.er.uqam.ca)



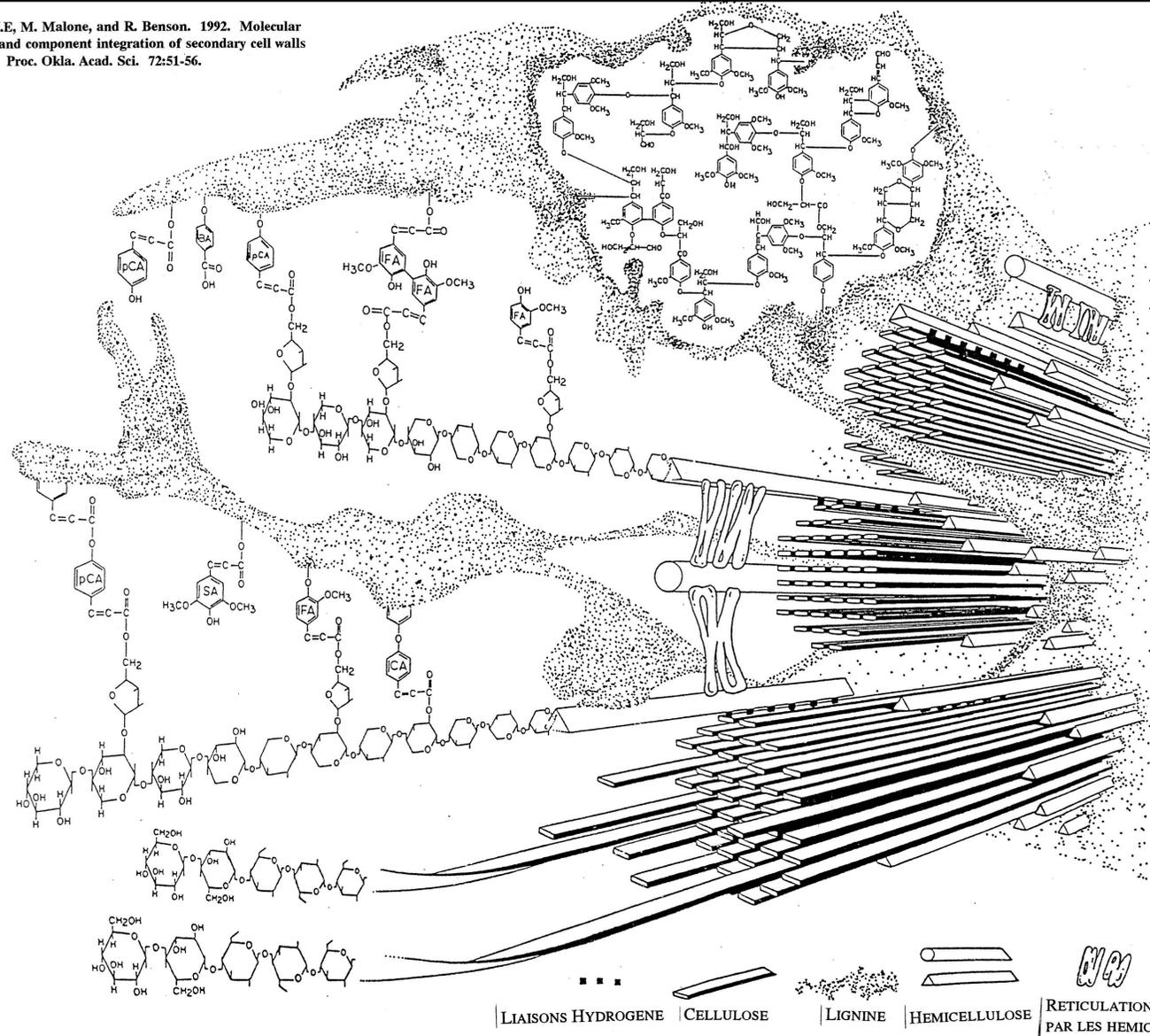
Fibres de tiges d'arabidopsis  
vues en coupe transversale



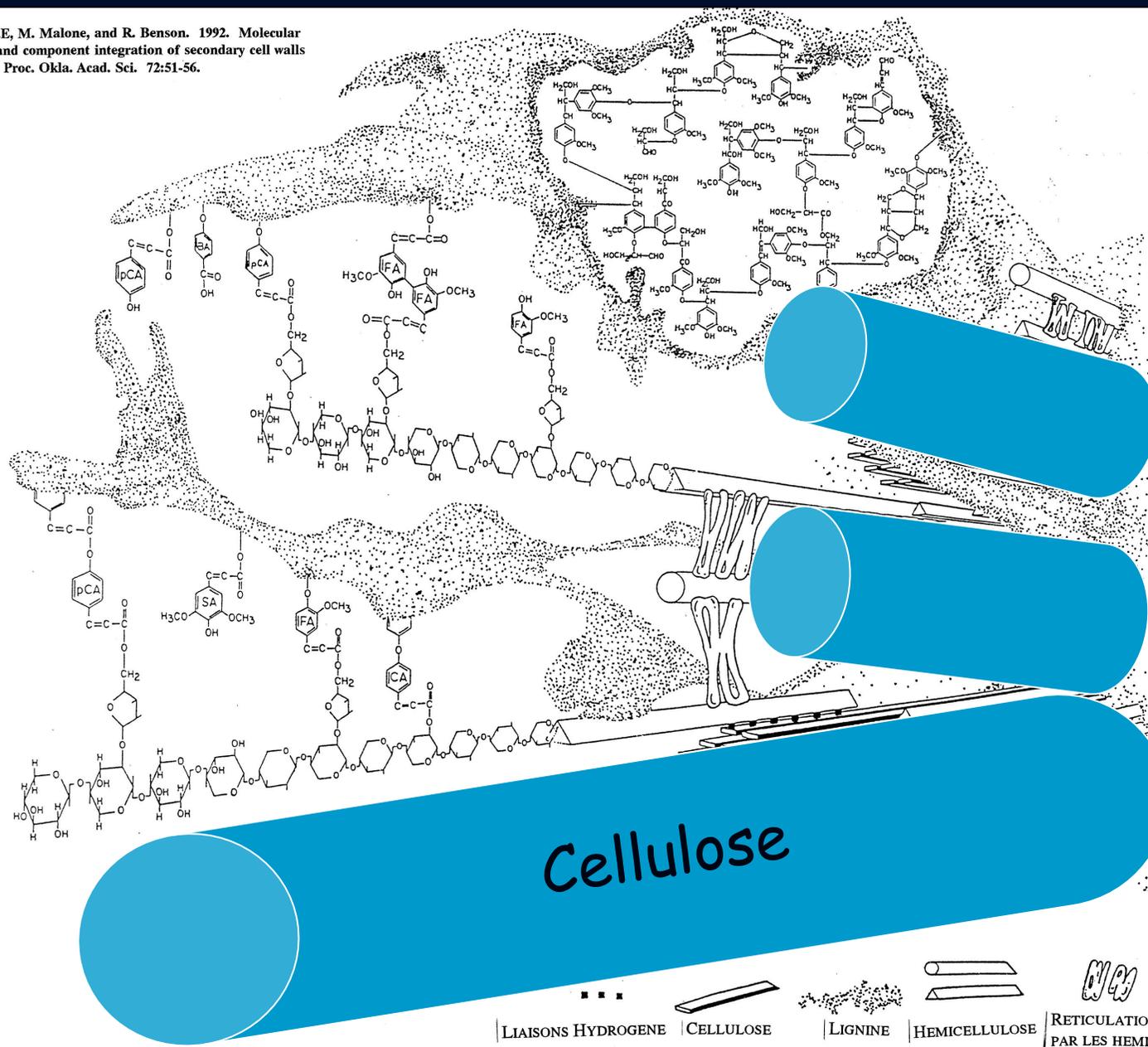
Fibres de  
bois de  
conifère  
en coupe  
longitudinale:  
2 à 3 mm de  
long!!

# Schéma d'une paroi secondaire

Bidlack, J.E, M. Malone, and R. Benson. 1992. Molecular structure and component integration of secondary cell walls in plants. Proc. Okla. Acad. Sci. 72:51-56.

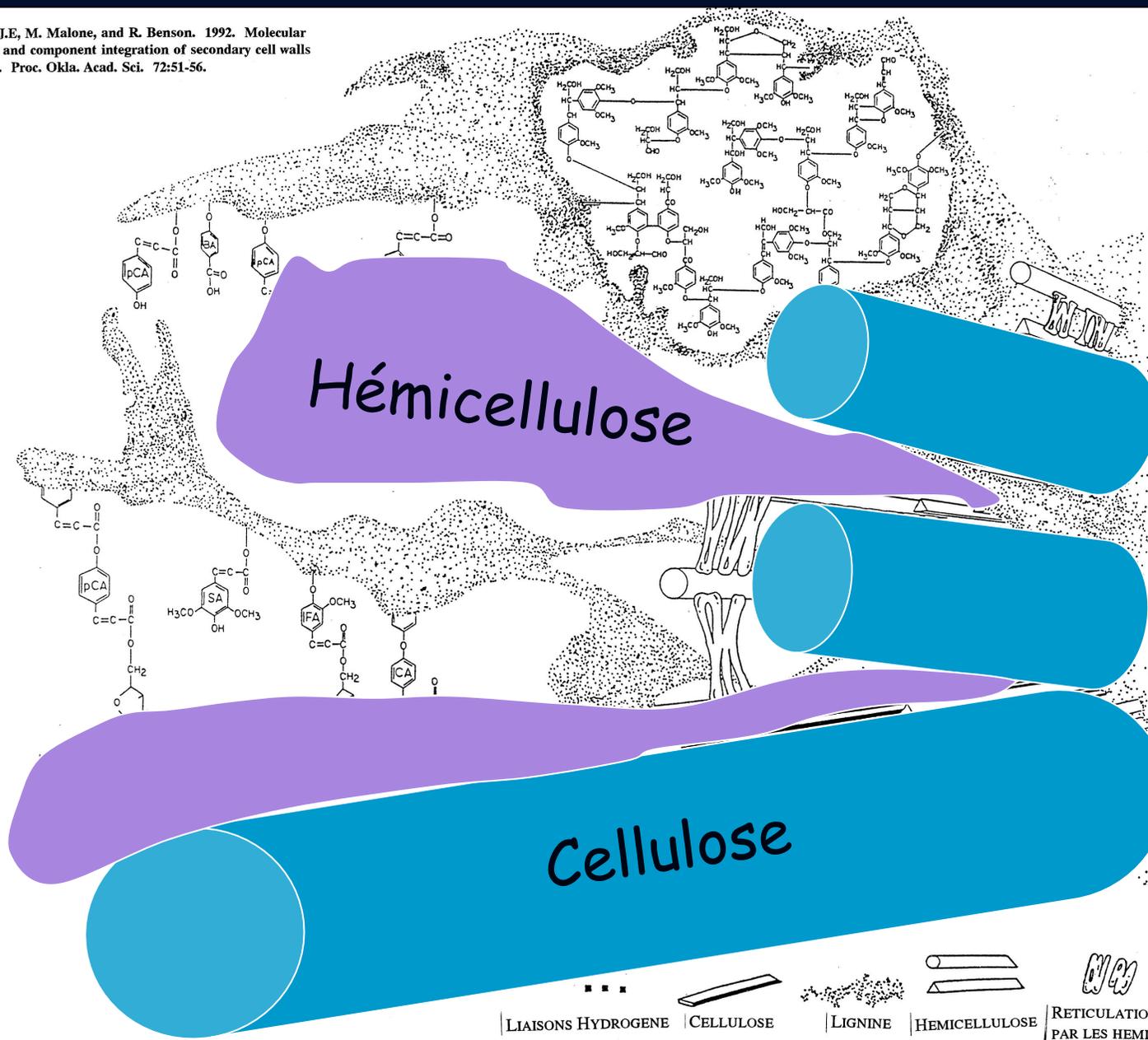


Bidlack, J.E., M. Malone, and R. Benson. 1992. Molecular structure and component integration of secondary cell walls in plants. Proc. Okla. Acad. Sci. 72:51-56.



...             
  
 |LIAISONS HYDROGENE | CELLULOSE | LIGNINE | HEMICELLULOSE | RETICULATION PAR LES HEMIC

Bidlack, J.E., M. Malone, and R. Benson. 1992. Molecular structure and component integration of secondary cell walls in plants. Proc. Okla. Acad. Sci. 72:51-56.

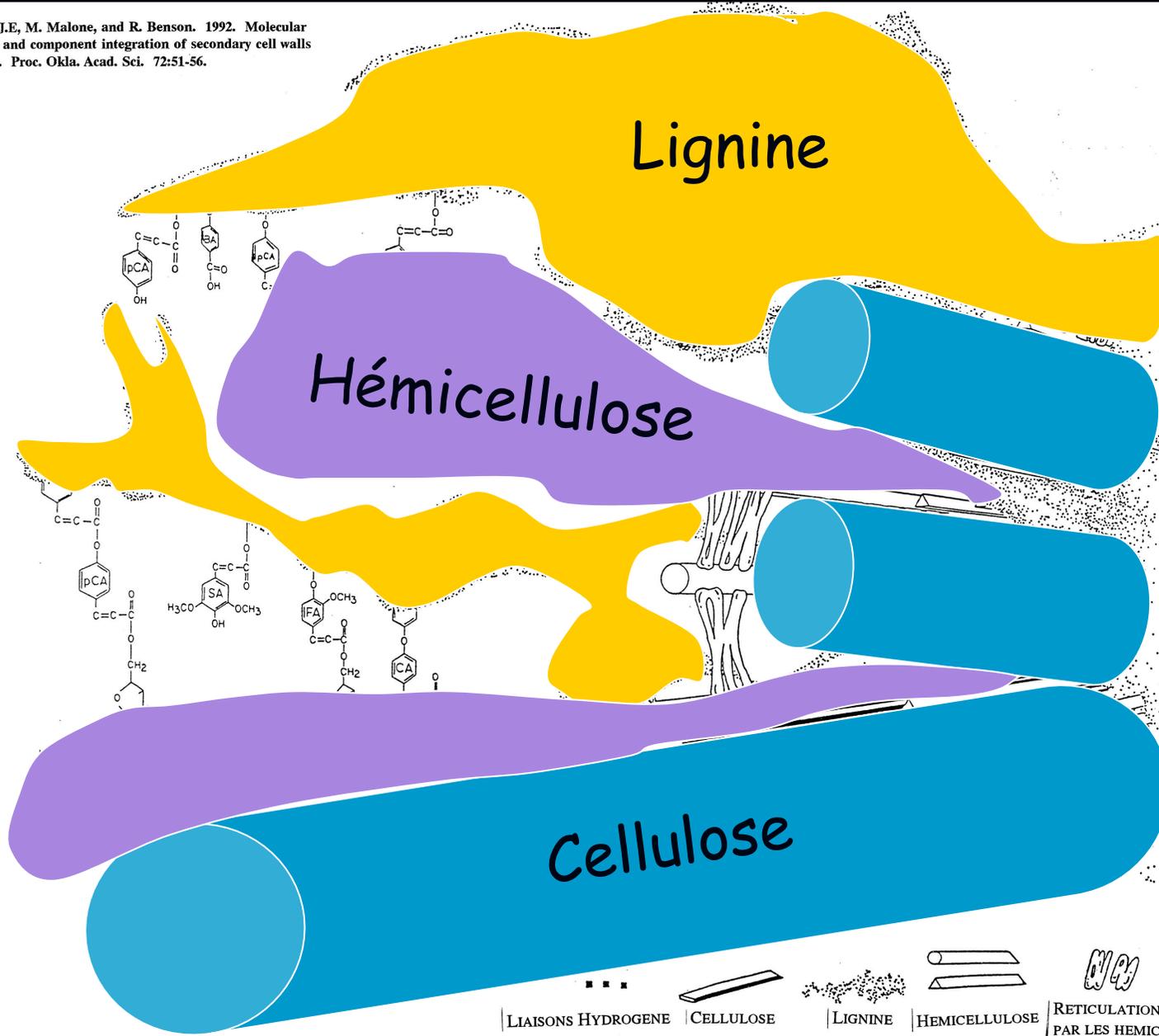


Hémicellulose

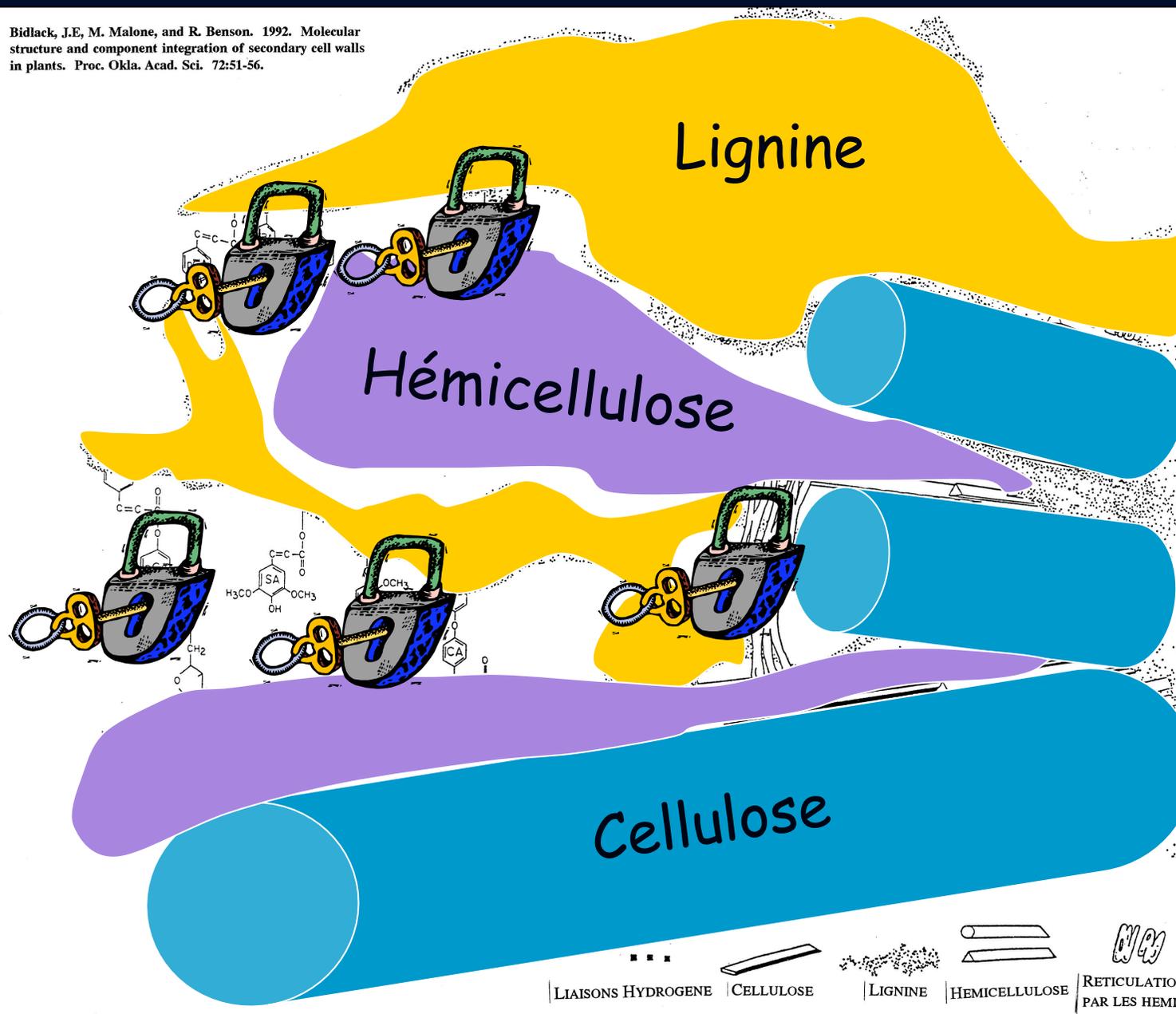
Cellulose

| LIAISONS HYDROGENE | CELLULOSE | LIGNINE | HEMICELLULOSE | RETICULATION PAR LES HEMIC

Bidlack, J.E, M. Malone, and R. Benson. 1992. Molecular structure and component integration of secondary cell walls in plants. Proc. Okla. Acad. Sci. 72:51-56.



Bidlack, J.E, M. Malone, and R. Benson. 1992. Molecular structure and component integration of secondary cell walls in plants. Proc. Okla. Acad. Sci. 72:51-56.



# Gulliver

d'après J. Swift



# Les différents constituants de la paroi

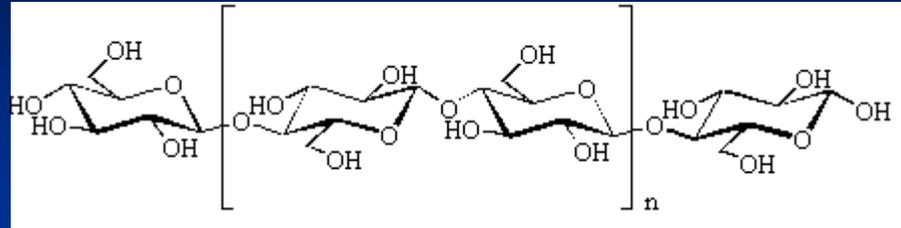
## Cellulose



40-50 %



40-50 %



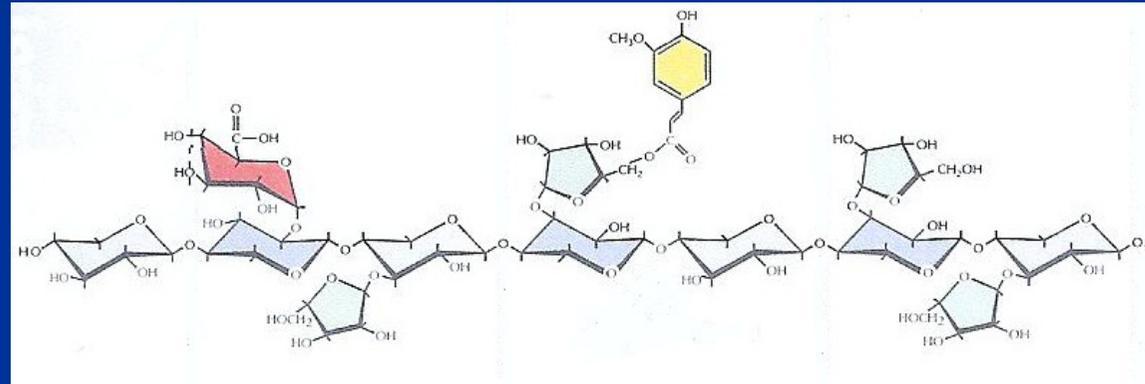
## Hemicelluloses



15-25 %



20-40%



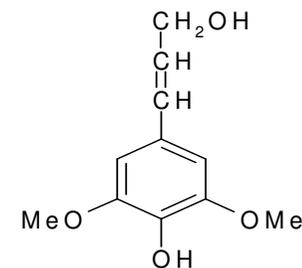
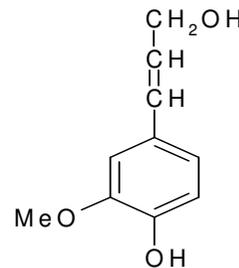
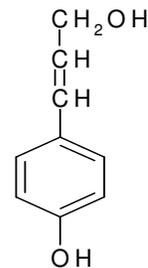
## Lignines



20-30 %



10-25 %



*Monomères phénoliques précurseurs des lignines*

# La cellulose : 1<sup>er</sup> molécule du monde vivant



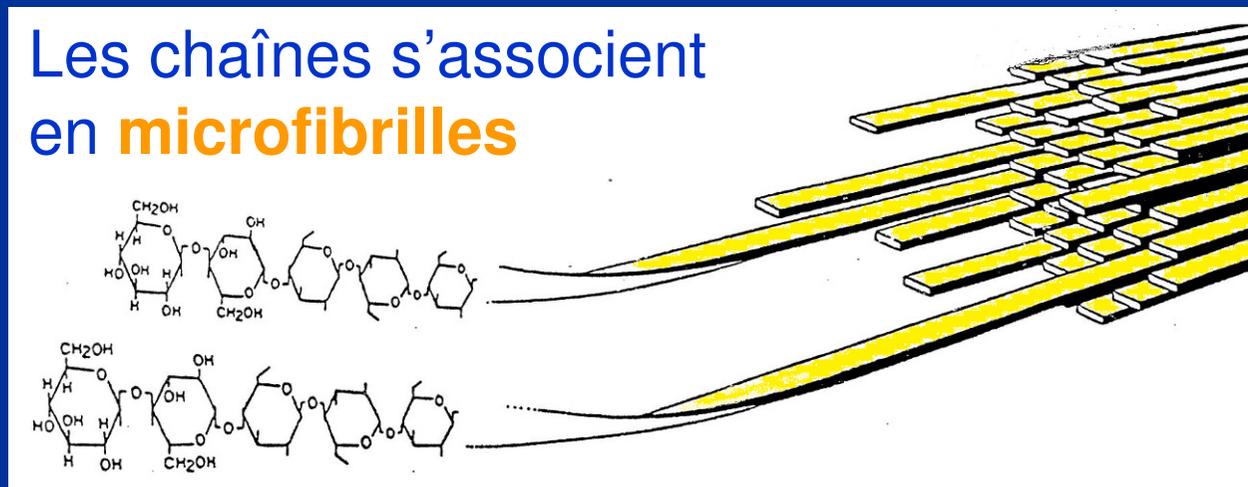
- **50% du carbone** de la biosphère
- **50 à 100 milliards de tonnes/an** synthétisés
- Stockage **stable** et à grande échelle de l'énergie solaire
- Nourriture de base de 2 milliards de ruminants domestiques
- Accompagne l'homme depuis des millénaires (bois, papier)

# La cellulose : 1<sup>er</sup> molécule du monde vivant

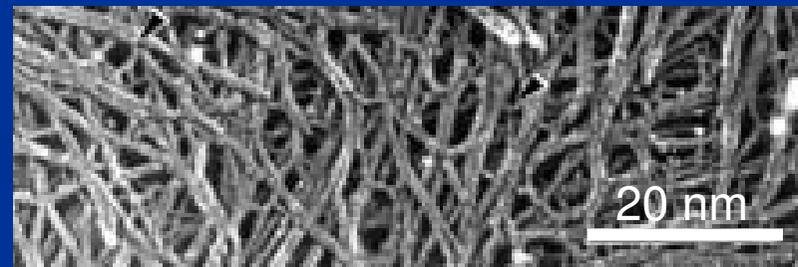
Une molécule de cellulose =  
1 **ruban étiré** (chaîne) fait de 8000 à  
15000 maillons de glucose par chaîne.



Les chaînes s'associent  
en **microfibrilles**



Les microfibrilles constituent  
**l'armature** des parois

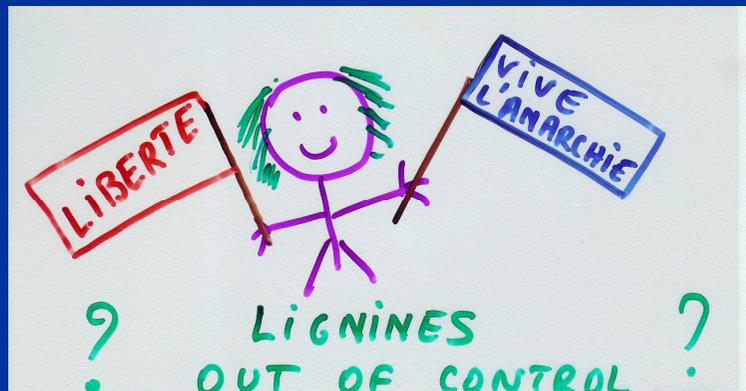
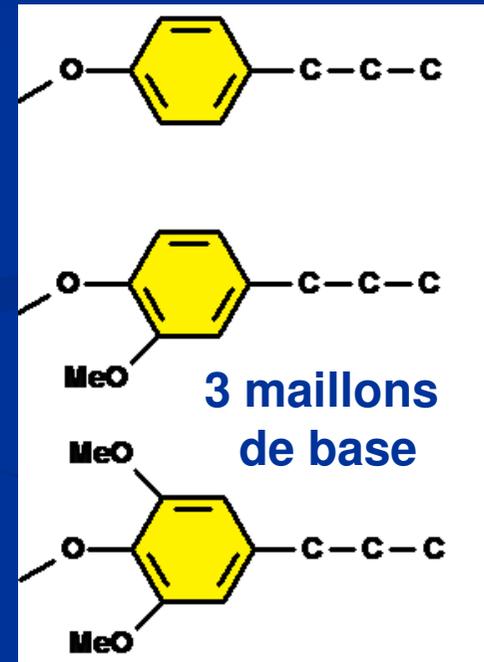


# Les lignines, des polymères uniques dans le monde vivant

1] Abondance : 2<sup>ème</sup> place au monde derrière la cellulose, taux de C : 65%, faites de **cycles aromatiques** (benzène)



2] leurs cycles portent :  
Un groupe phénol OH ,  
une chaîne propane C-C-C  
0, 1 ou 2 groupes méthoxyles OMe

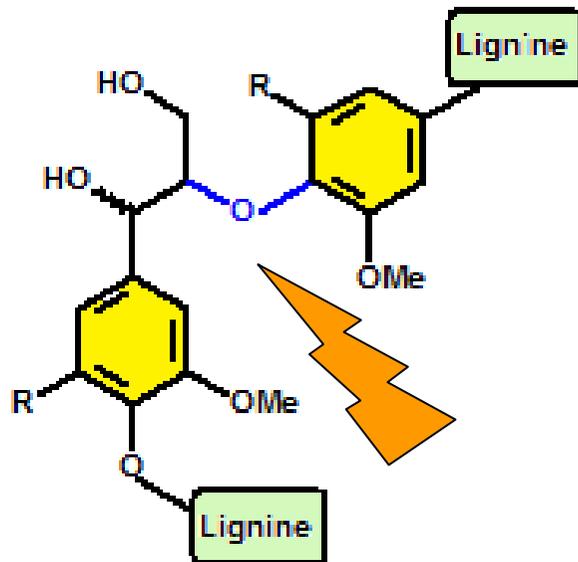


3] formées dans la paroi, par **polymérisation radicalaire!**

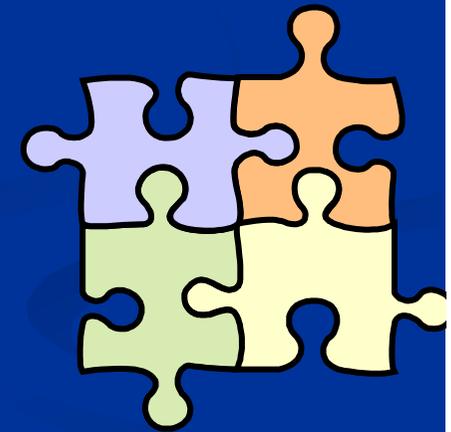
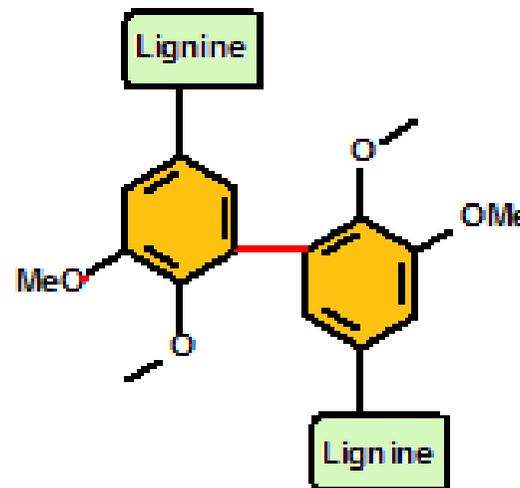
# Les lignines, des polymères uniques dans le monde vivant (suite)

4] comment ces unités sont-elles liées entre elles?

Par des liaisons qui peuvent être rompues



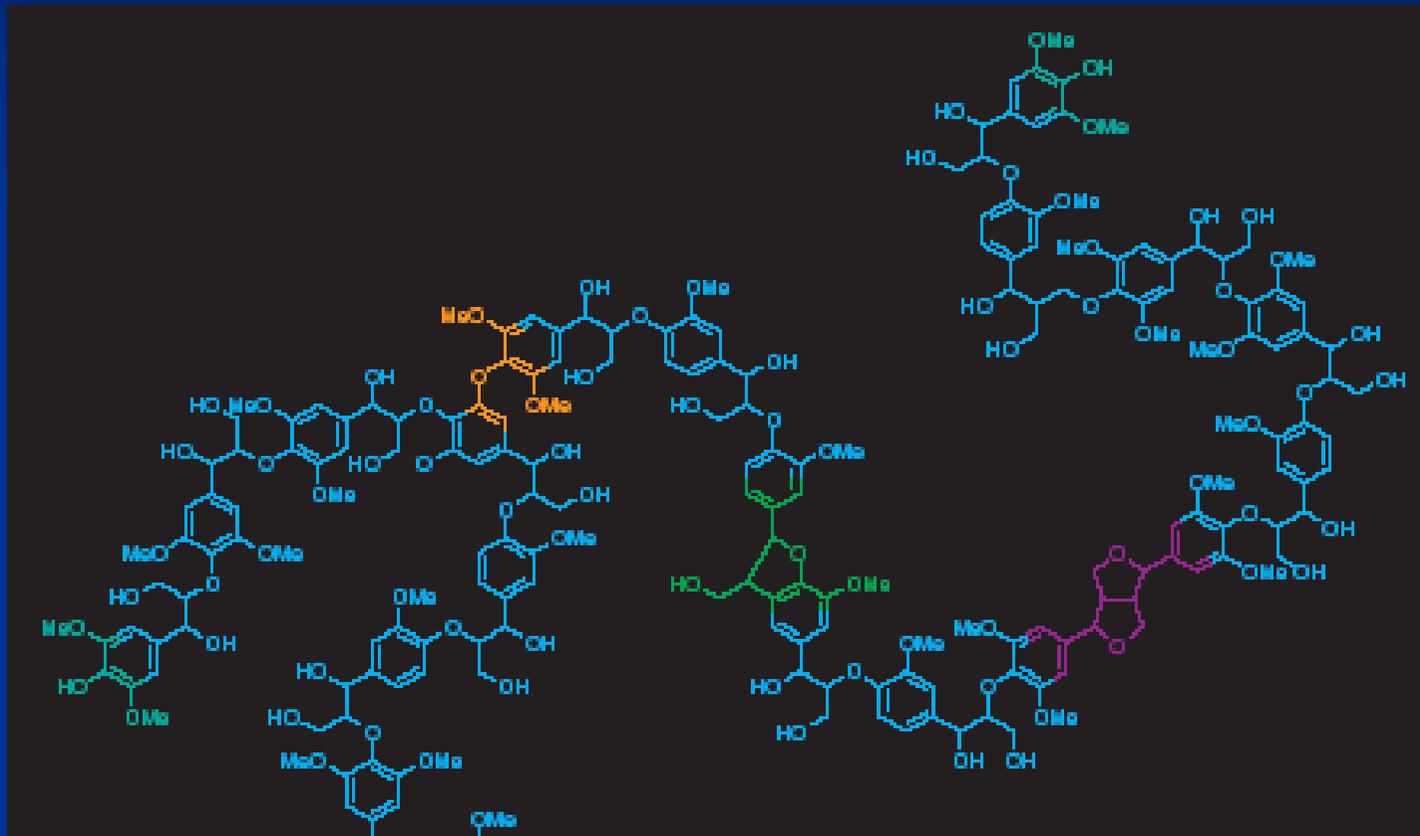
et par des liaisons très **résistantes**...



5] elles sont aussi liées aux hémicelluloses



# Vision actuelle d'un fragment de lignines (modèle de J. Ralph, 2003)



Ce modèle simplifié ne peut illustrer la complexité et la variabilité des lignines

# Rôles des lignines : Où et quand?

Polymères apparus il y a 400 millions d'années  
chez les plantes terrestres vasculaires

La lignification des parois celluloseuses survient principalement:

- 1] dans les **tissus de soutien et conducteurs**
- 2] après la croissance en longueur
- 3] lors de la croissance **en épaisseur** (parois 2<sup>aires</sup>)

Elle rend les parois **hydrophobes** et empêche tout échange entre la cellule et l'extérieur

→ la cellule meurt, mais joue son rôle (soutien, protection, conduction de la sève).

La lignification a un coût élevé

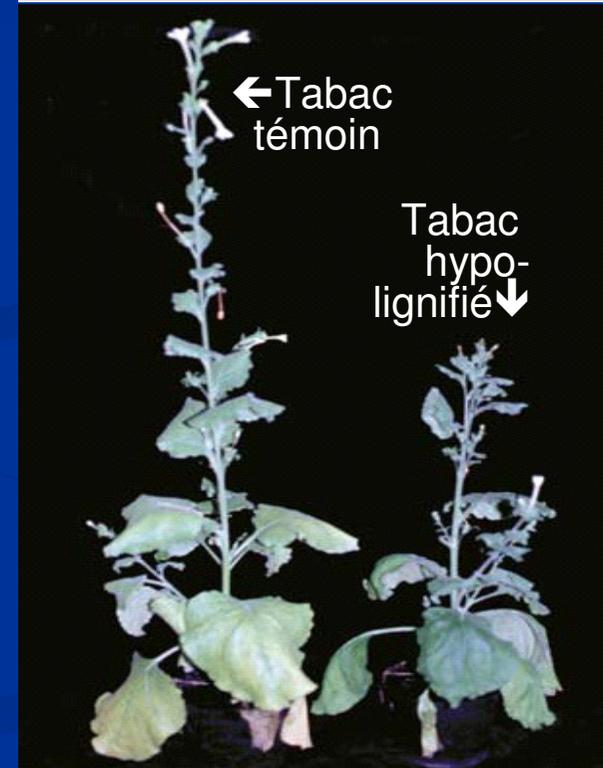


# Les lignines assurent la résistance des plantes terrestres vasculaires, pérennes ou annuelles

Résistance mécanique durable (des siècles...)



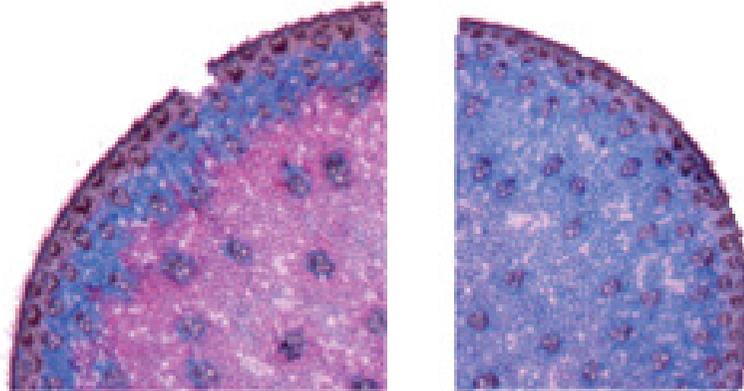
Un défaut de lignification perturbe la croissance



*Hoffmann et al., 2004, Plant Cell*

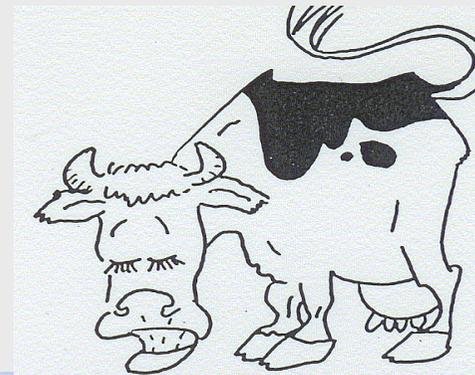
# Les lignines protègent les parois cellululosiques contre les agressions par les êtres vivants (microbes et leurs enzymes, herbivores...)

Dégradabilité enzymatique DE de tiges de maïs

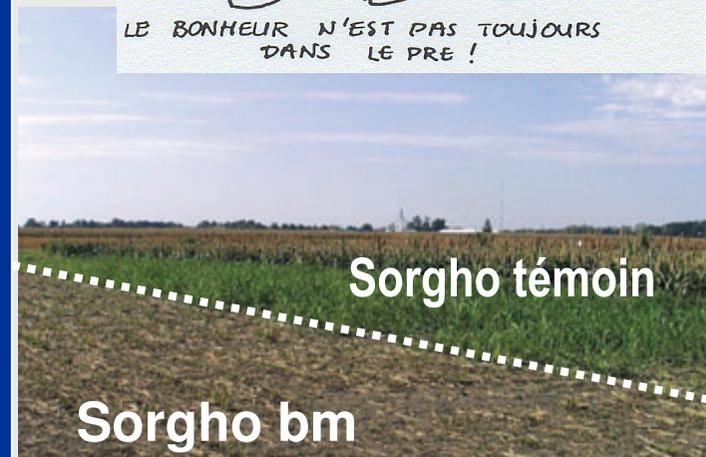


	F271	F271 bm3
%lignine	16.6	12.1
%DE	25.7	41.5

Méchin et al. JAFC, 2005

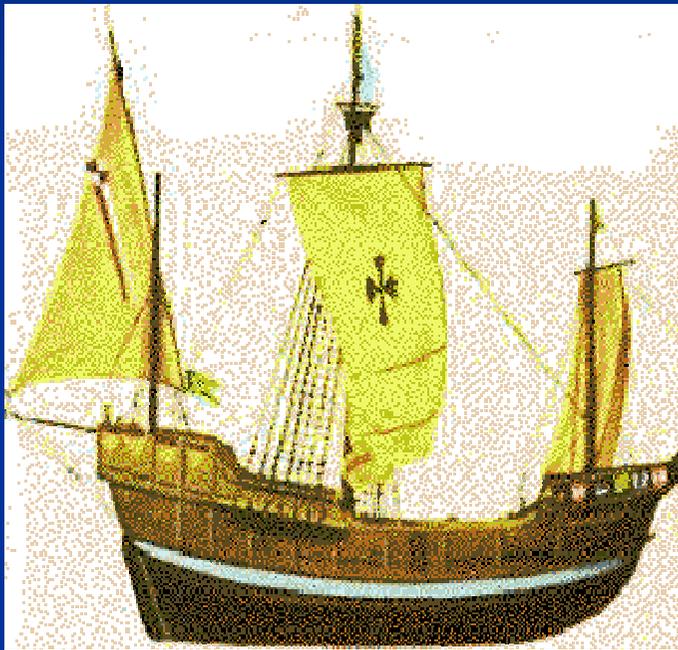


LE BONHEUR N'EST PAS TOUJOURS DANS LE PRE !



L'herbe plus lignifiée est délaissée (Li et al. Plant Cell, 2008)

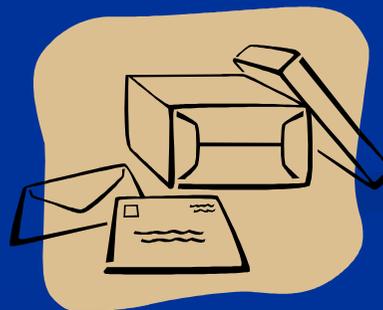
... et du bois matériaux !



Paroi végétale ligno-cellulosique  
= armure et armature de la plante !



Molécules et produits d'usage courant





# Les ligno-celluloses

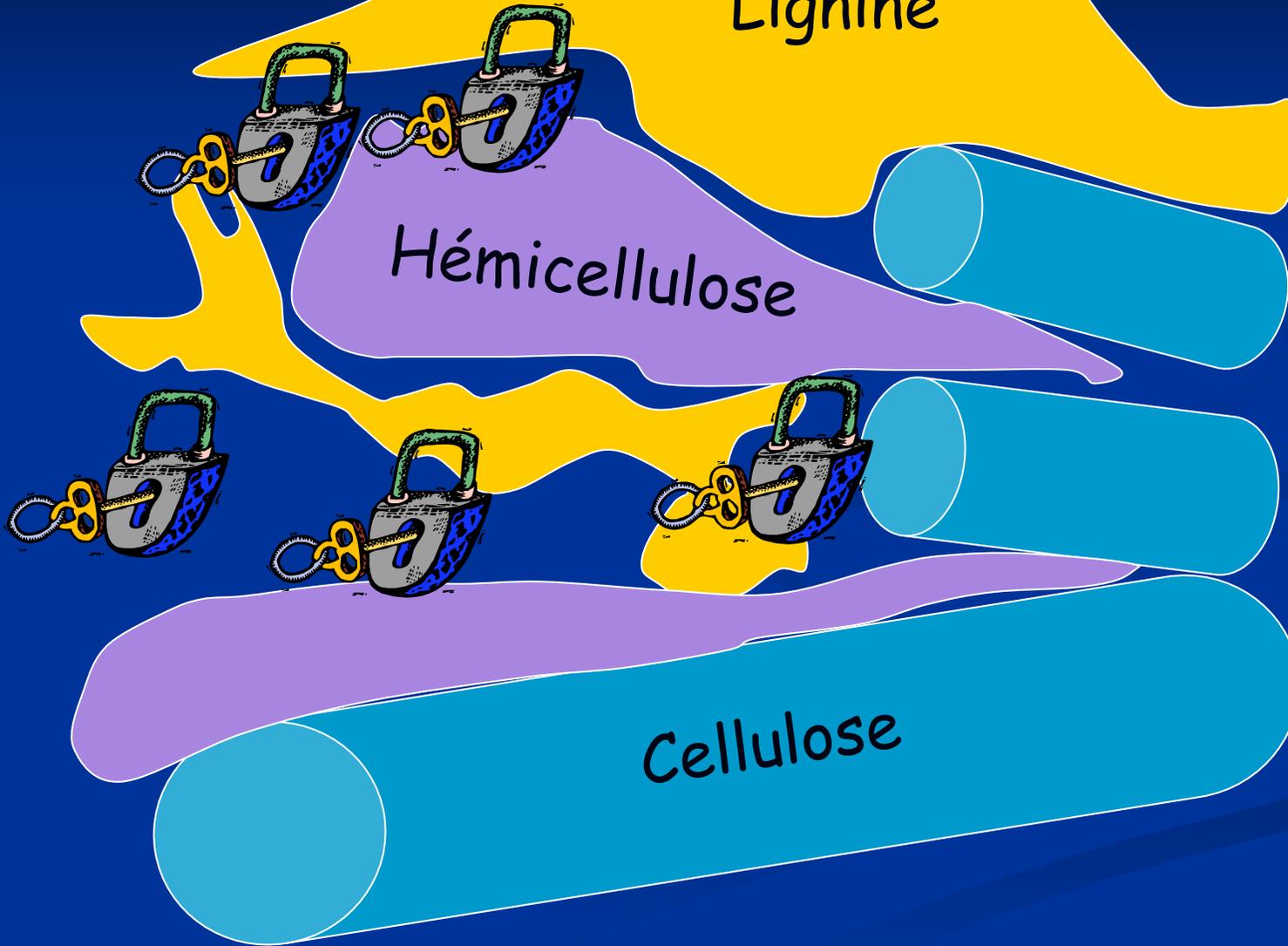
- Le fractionnement -

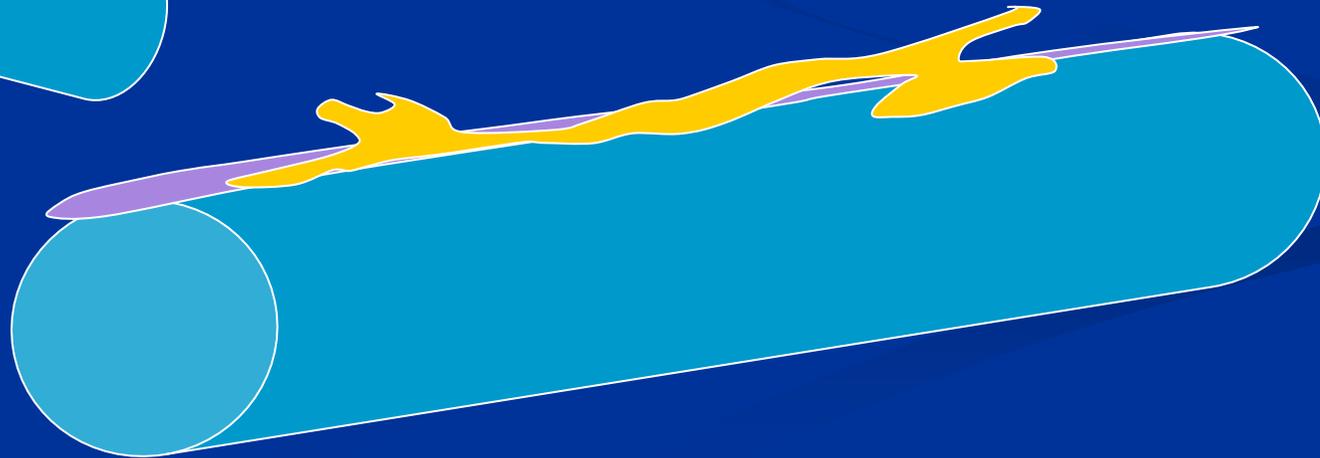
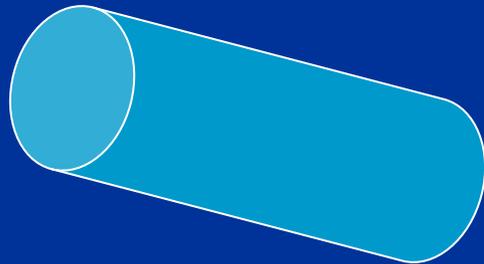
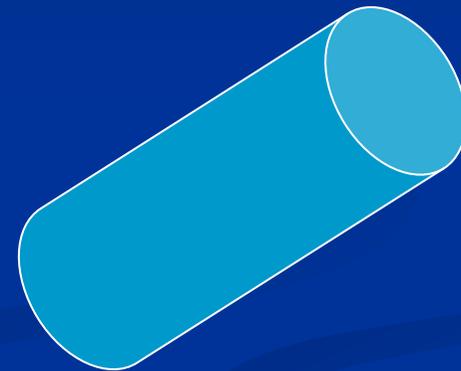
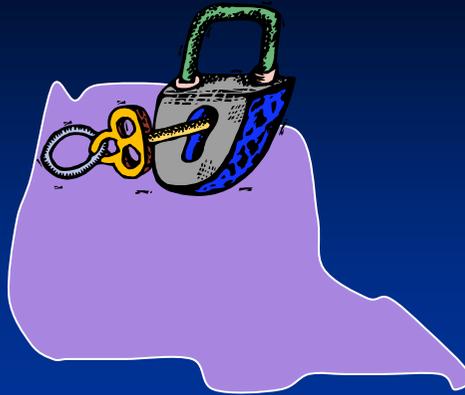


Lignine

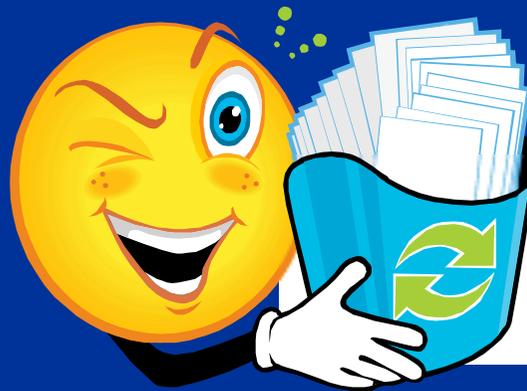
Hémicellulose

Cellulose

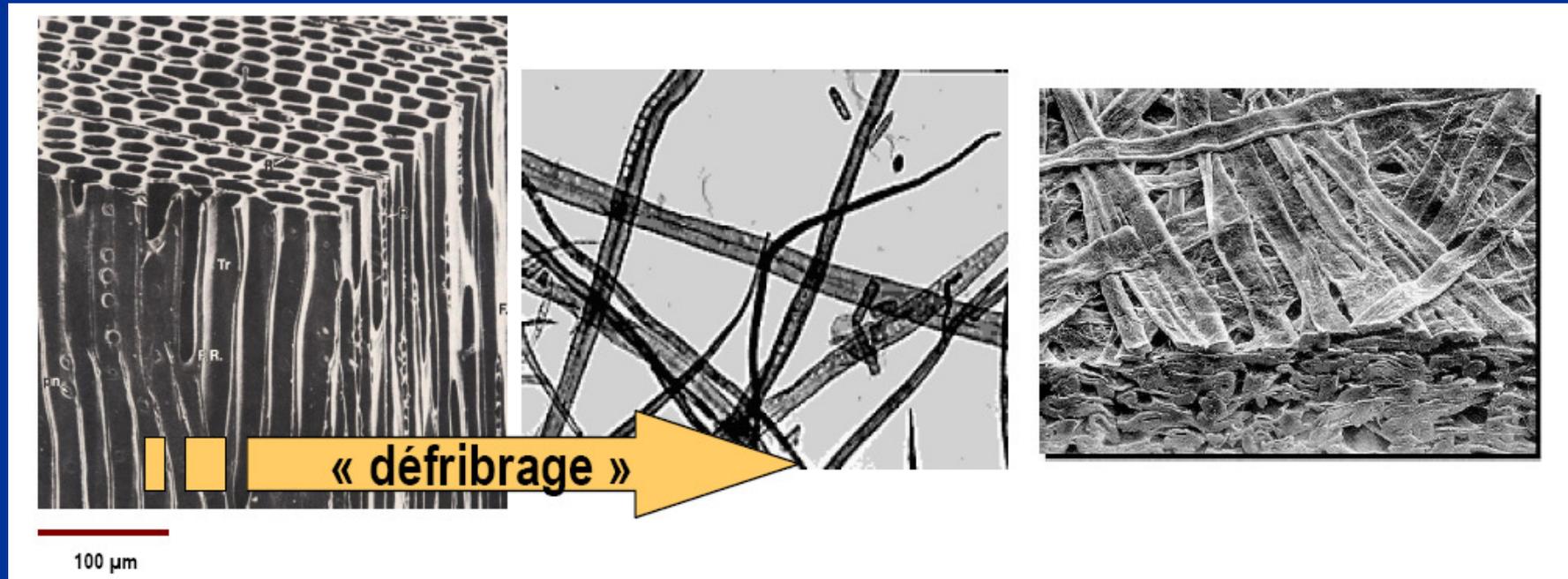




⇒ Du bois (ou de la paille)  
à la pâte à papier



⇒ Du bois (ou de la paille)  
à la **pâte à papier**



# 2 voies d'obtention de la pâte

Défibrage par cisaillement  
(meule, disques)



[cerig.efpg.inpg.fr](http://cerig.efpg.inpg.fr)

**Pâte mécanique**

- Papier journal
- Papier à usages sanitaire

Délicignification

(ex. Cuisson Kraft)

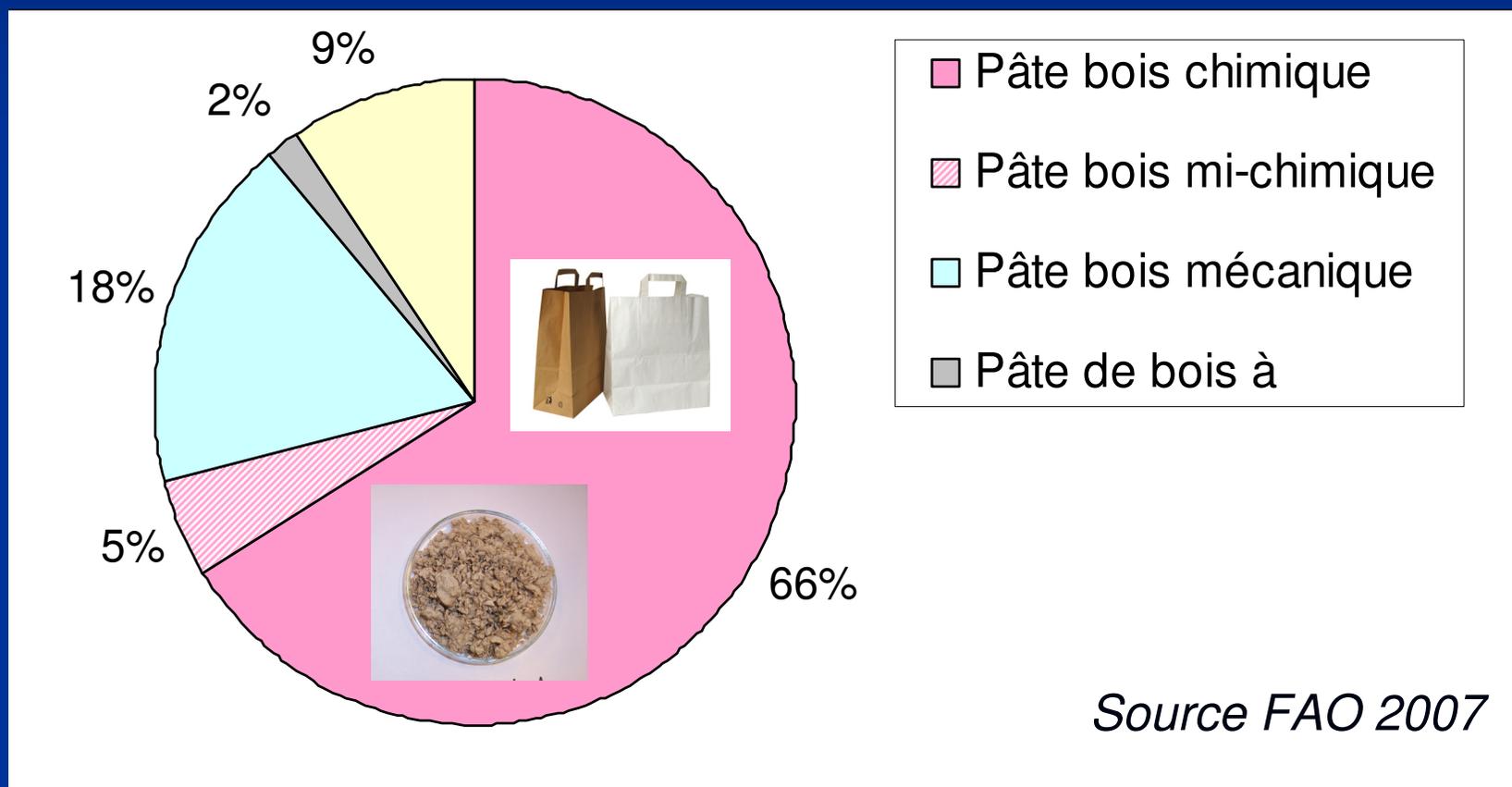


[www.novibond.com](http://www.novibond.com)

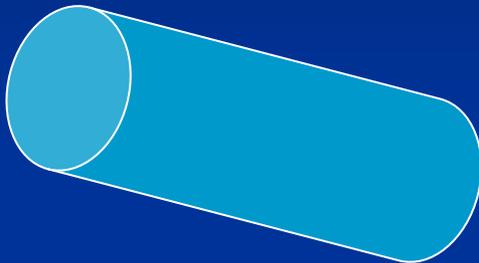
**Pâte chimique**

- Emballage / carton
- Papier à impression
- Papier à écriture

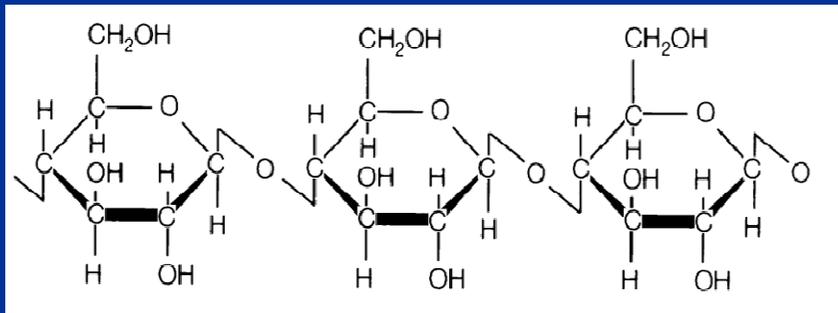
# Production mondiale de pâtes à papier : majorité de pâte de bois chimique



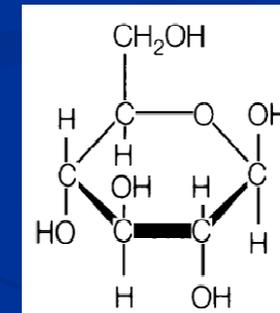
# ⇒ De la paille à l'éthanol



Hydrolyse enzymatique



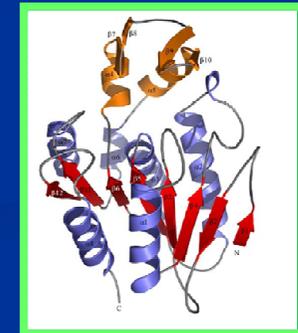
Cellulose = polymère de glucose



Glucose



Les champignons qui dégradent le bois sécrètent  
les enzymes nécessaires à la cellulolyse.

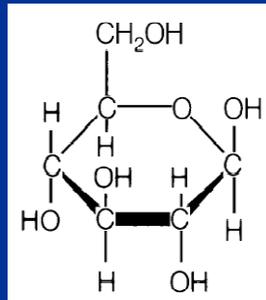


Ces enzymes sont produites par l'industrie

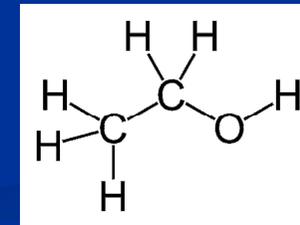
# ⇒ De la paille à l'éthanol

Fermentation par

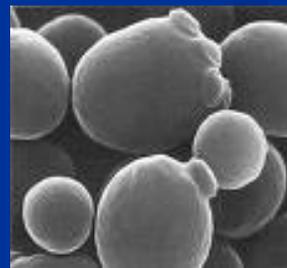
des levures



Glucose



Ethanol

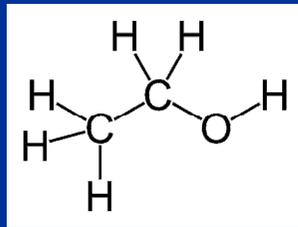


*Saccharomyces cerevisiae*

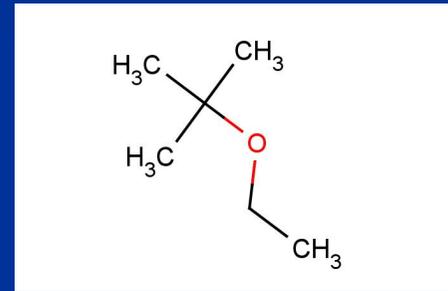
# ⇒ De l'éthanol au biocarburant

Modification

chimique



Ethanol



ETBE



Incorporation à l'essence  
SP-95 E10 (10% ETBE)

# Les sources de bioéthanol

Pour aujourd'hui :

Grains de céréales

(maïs, blé)

3000 l EtOH / ha

Sucre

(betterave, canne)

6000 l EtOH / ha



Usine Cristanol

Site de Bazancourt (Champagne-Ardennes)

... et pour demain : les **ligno-celluloses** !



*Rendement  
théorique potentiel  
en éthanol 2000 à  
4000 l/ha et / an*

Pour un meilleur rendement de production d'éthanol :

- Sélection du matériel végétal
- Pré-traitements du matériel végétal  
(fractionnement physique, chimique ou enzymatique)
- Conception de cocktails enzymatiques performants

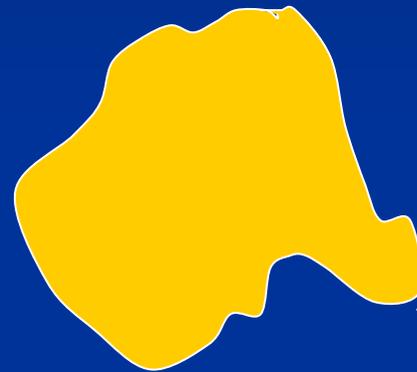
# ⇒ Résidu riche en lignine à valoriser

50 millions de  
tonnes / an



[electrosepinc.com/energy.html](http://electrosepinc.com/energy.html)

Additifs pour béton,  
boues de forage,  
pesticides ...



95 %



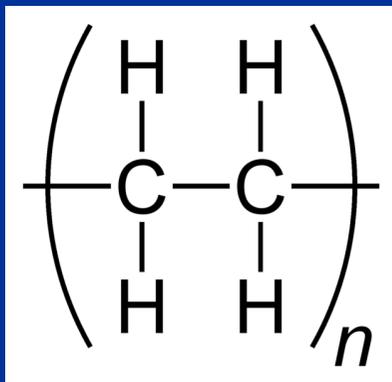
Energie

Molécules pour  
les biomatériaux  
et adhésifs

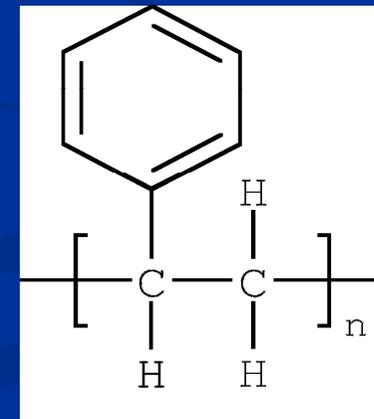
Molécules pour les  
cosmétiques

# Les biomatériaux : alternative aux plastiques dérivés du pétrole

Polyéthylène



Polystyrène



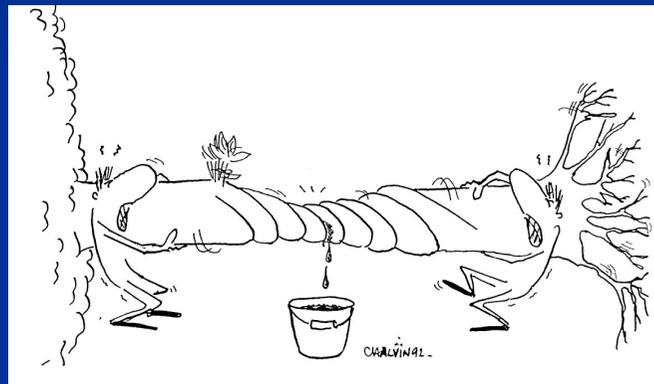
Bois

Energie

Fibres

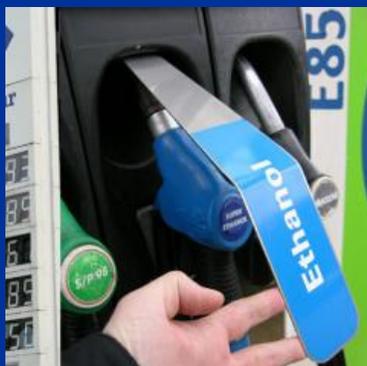
Papier

Composites

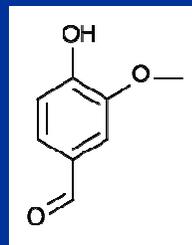


Rouilly et al., *Bioresource Technology*, 2006

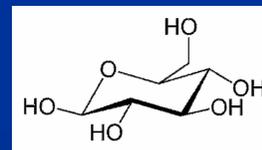
Ethanol



Phénols



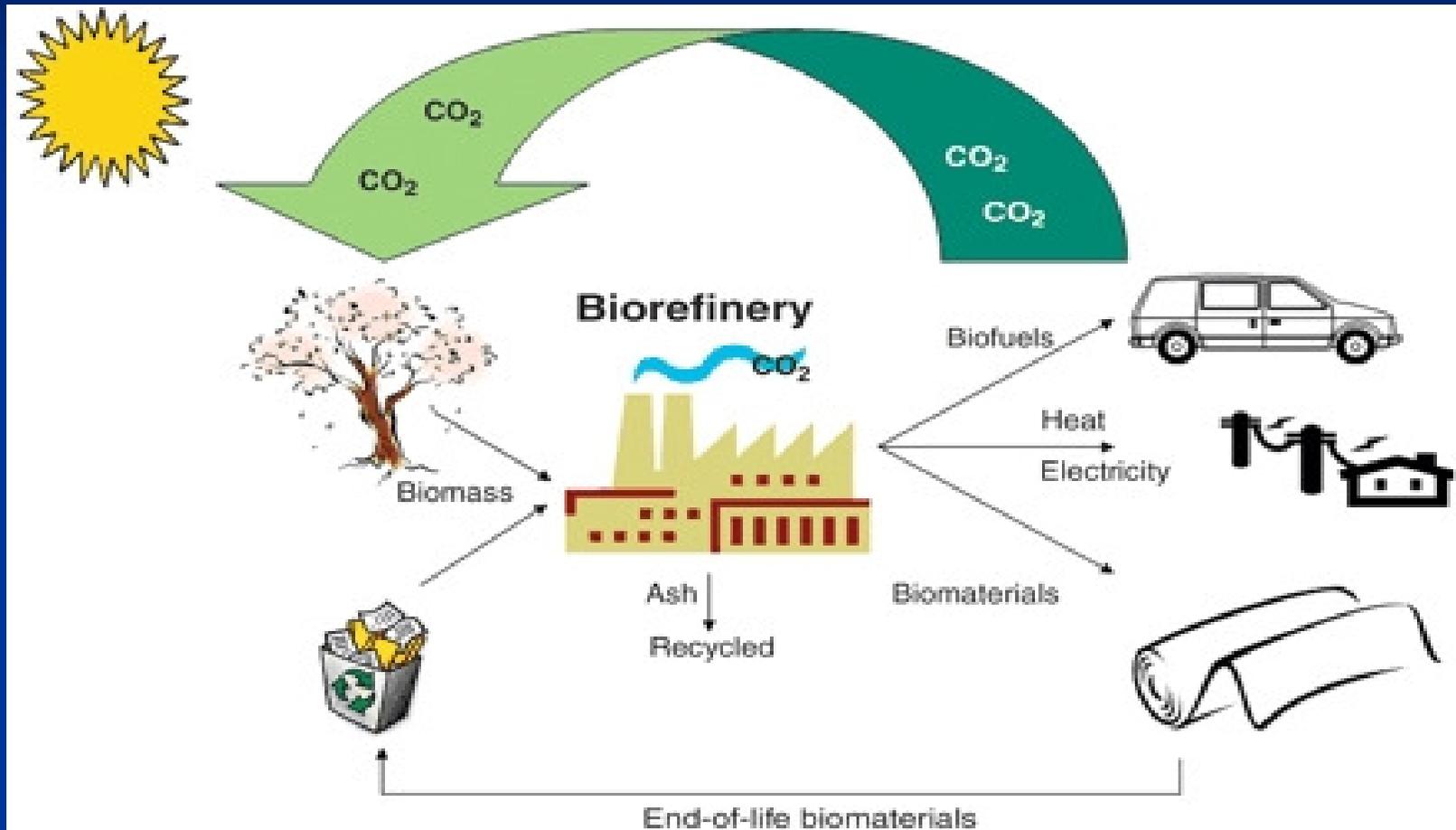
Sucres



Résines



# La bioraffinerie



A. Ragauskas et al., Science, Vol. 311, Janvier 2006 - 484-489.

# Des biomolécules végétales pour les matériaux et l'énergie : une démarche initiée en 1876 par Frémy...

» Ce n'est pas devant l'Académie qu'il est utile de faire ressortir l'importance de cette question d'analyse chimique qui intéresse à la fois l'anatomie végétale, la chimie pure et ses applications industrielles : lorsque, en effet, la composition du squelette des végétaux sera bien connue, on pourra suivre l'apparition et le développement des principes qui le constituent ; il sera facile alors d'apprécier leurs transformations ou le rôle qu'ils jouent dans la végétation et de guider les différentes industries qui cherchent aujourd'hui à préparer l'alcool et la pâte à papier avec le bois ou la paille.