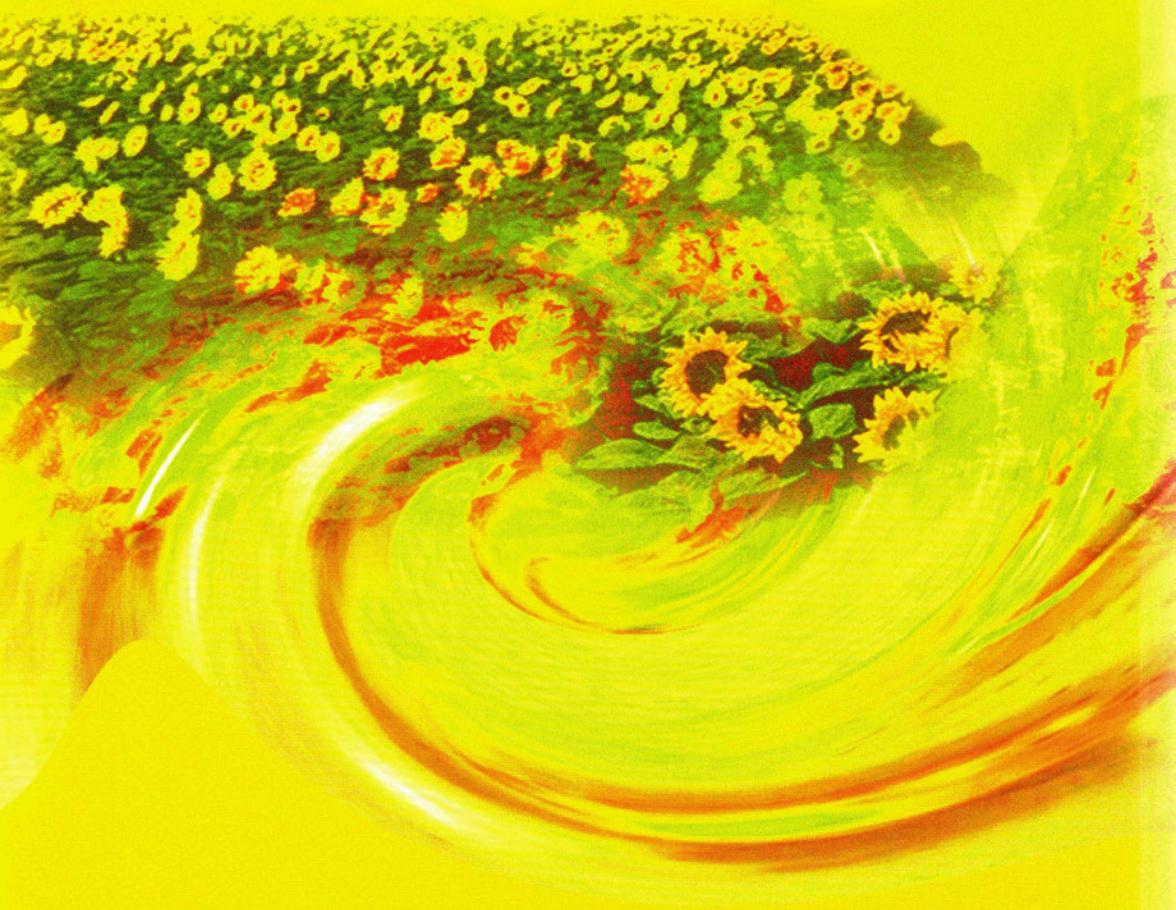


Paul Colonna
coordonnateur

La chimie verte



Editions
TEC
& **DOC**

Lavoisier

La chimie verte

coordonnateur

Paul Colonna

docteur ès sciences

directeur de recherches

chef du département « Caractérisation et élaboration des produits
issus de l'agriculture »

Institut national de la recherche agronomique



11, rue Lavoisier
75008 Paris

LONDRES - PARIS - NEW YORK

Chez le même éditeur

Enjeux phytosanitaires pour l'agriculture et l'environnement

C. Regnault-Roger, coord., 2005

Substances naturelles d'origine marine – Chimiodiversité, pharmacodiversité, biotechnologie

J.-M. Kornprobst, 2005

Indicateurs pour évaluer les risques liés à l'utilisation des pesticides

J. Deviller, R. Farret, Ph. Girardin, J.-L. Rivière, G. Soulas, 2005

Gestion des problèmes environnementaux dans les industries agroalimentaires

collection « Sciences et techniques agroalimentaires »

R. Moletta, 2^e édition, 2005

Les polyphénols en agroalimentaire

collection « Sciences et techniques agroalimentaires »

P. Sarni-Manchado, V. Cheynier, coord., 2005

OGM et santé

Rapport bi-académique

Académie nationale de médecine / Académie nationale de pharmacie

A. Rérat, coord., 2003

Agriculture biologique – Éthique, pratique et résultats

collection « Synthèse agricole »

ÉNITA Bordeaux, 2003

Biopesticides d'origine végétale

C. Regnault-Roger, B.J.R. Philogène, Ch. Vincent, coord., 2002

Biotechnologies végétales : techniques de laboratoire

collection « Universités francophones »

R. Haïcour, coord., 2002

Le monde végétal : du génome à la plante entière

« Rapport sur la science et la technologie », n° 10

R. Douce, F. Gros, coordonnateurs / Académie des sciences, 2000



© LAVOISIER, 2006

ISBN 10 : 2-7430-0834-2

ISBN 13 : 978-2-7430-0834-5

Toute reproduction ou représentation intégrale ou partielle, par quelque procédé que ce soit, des pages publiées dans le présent ouvrage, faite sans l'autorisation de l'éditeur ou du Centre Français d'Exploitation du droit de copie (20, rue des-Grands-Augustins - 75006 Paris), est illicite et constitue une contrefaçon. Seules sont autorisées, d'une part, les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective, et, d'autre part, les analyses et courtes citations justifiées par le caractère scientifique ou d'information de l'œuvre dans laquelle elles sont incorporées (Loi du 1^{er}-juillet 1992 - art. L 122-4 et L 122-5 et Code Pénal art. 425).

Liste des auteurs

Dominique Arrouays

ingénieur de recherche

INRA

Unité INFOSOL

Avenue de la Pomme de Pin

BP 20619

45166 Olivet cedex

Marcel Asther

directeur de recherche

UMR INRA – Université de Provence

Biotechnologie des champignons
filamenteux

163, avenue de Luminy

13288 Marseille cedex 9

Monique Axelos

directeur de recherche

INRA

UR Biopolymères, interactions
et assemblages

Rue de la Géraudière

BP 71627

44316 Nantes cedex 03

Jérôme Balesdent

CEA Cadarache

Département Écophysiologie végétale
et de microbiologie

UMR 6191

13108 Saint Paul Lez Durance

Véronique Bellon-Maurel

professeur

UMR CEMAGREF – AGRO.M – CIRAD

Information et technologies

pour les agroprocédés

BP 5095

34196 Montpellier cedex 1

Serge Bérot

ingénieur de recherche

Inra

UR Biopolymères, interactions
et assemblages

Rue de la Géraudière

BP 71627

44316 Nantes cedex 03

Hervé Bichat

ingénieur général du GREF

Europol'Agro

Boulevard de la Paix

51100 Reims

Philippe Blanc

ingénieur de recherche

UMR INRA – INSA – CNRS

Biotechnologies bioprocédés

135, avenue de Rangueil

31077 Toulouse cedex 04

Frédéric Bonfils

CIRAD

Département Cultures Perennes

Programme Hévéa

Boulevard de la Lironde

34398 Montpellier cedex 5

Estelle Bonnin

ingénieur de recherche
INRA
UR Polysaccharides, leurs organisations
et interactions
Rue de la Géraudière
44316 Nantes cedex 03

Christine Cecutti

maître de conférences
UMR INRA – INPT - ENSIACET Chimie
agro-industrielle
118, route de Narbonne
31077 Toulouse cedex 4

Brigitte Chabbert

chargée de recherche
UMR INRA – URCA Fractionnement
des agroressources et emballages
2, esplanade Roland Garros
51686 Reims

Paul Colonna

directeur de recherche
INRA
Département Caractérisation
et élaboration des produits issus
de l'agriculture
Rue de la Géraudière
BP 71627
44316 Nantes cedex 03

Bernard Cuq

professeur
UMR INRA – Agro.M – UM2 – CIRAD
Ingénierie des agro-polymères et
technologies émergentes
2, place Pierre Viala
34060 Montpellier cedex

Philippe Debeire

directeur de recherche
UMR INRA – URCA Fractionnement
des agroressources et emballages
8, rue Gabriel Voisin
BP 316
51688 Reims cedex 02

Jean-Luc Dupouey

directeur de recherche
UMR INRA – Université Nancy I
Écologie et écophysologie forestières
54280 Champenoux

Valérie Eychenne

Société COGNIS
Usine d'Estarac
31360 Boussens

Pierre Feuilloley

ingénieur de recherche
UMR CEMAGREF – AGRO.M – CIRAD
Information et technologies
pour les agroprocédés
BP 5095
34196 Montpellier cedex 1

Juliette Fitremann

chargée de recherche
Laboratoire des IMRCP, CNRS UMR 5623
Bat 2r1
Université Paul Sabatier
118, route de Narbonne
31062 Toulouse cedex 4

Benoit Gabrielle

chargé de recherche
UMR INRA – INA P-G Environnement
et grandes cultures
78850 Thiverval-Grignon

Gérard Goma

professeur
UMR INRA – INSA – CNRS
Biotechnologies bioprocédés
135, avenue de Ranguéil
31077 Toulouse cedex 04

Ghislain Gosse

directeur de recherche
INRA
2, Chaussée Brunehaut
80200 Estrées-Mons

Jacques Guéguen

directeur de recherche
INRA
UR Biopolymères, interactions
et assemblages
Rue de la Géraudière
BP 71627
44316 Nantes cedex 03

Stéphane Guilbert

professeur
UMR INRA – Agro.M – UM2 – CIRAD
Ingénierie des agro-polymères
et technologies émergentes
2, place Pierre Viala
34060 Montpellier cedex

Marion Guillou

présidente directrice générale de l'INRA
INRA
147, rue de l'Université
75338 Paris cedex 07

Dominique Job

directeur de recherche
Bayer CropScience
Laboratoire mixte CNRS Bayer
CropScience
14-20, rue Pierre Baizet
69009 Lyon cedex

Catherine Joly

maître de conférences
UMR INRA – URCA Fractionnement
des agroressources et emballage
2, esplanade Roland Garros
51686 Reims

Lise Jouanin

directeur de recherche
INRA
Laboratoire de biologie cellulaire
RD 10 – Route de Saint Cyr
78026 Versailles cedex

Bernard Kurek

directeur de recherche
UMR INRA – URCA Fractionnement
des agroressources et emballage
2, esplanade Roland Garros
51686 Reims

Catherine Lapiere

professeur
UMR INRA – INA.PG
Chimie biologique
BP 1
78850 Thiverval-Grignon

Laurence Lesage-Meessen

chargée de recherche de l'INRA
UMR INRA - Université de Provence
Biotechnologie des champignons
filamenteux
163, avenue de Luminy
13288 Marseille cedex 09

Anne Lomascolo

maître de conférences
École supérieure des ingénieurs
de Luminy, filière génie biologique
et microbiologie appliquée
163, avenue de Luminy
13288 Marseille cedex 09

Denis Lourdin

chargé de recherche
UR Biopolymères, interactions
et assemblages
INRA
Rue de la Géraudière
BP 71627
44316 Nantes cedex 03

Sandrine Mateo

CHRYSO
7, rue de l'Europe
45300 Sermaises du Loiret

Xavier Montagne

directeur de recherche associé
Institut français du pétrole
chef du département Carburants,
lubrifiants, émissions
1 et 4, avenue de Bois Préau
92852 Rueil-Malmaison cedex

Marie-Hélène Morel

chargée de recherche
UMR INRA – Agro.M – UM2 – CIRAD
Ingénierie des agro-polymères
et technologies émergentes
2, place Pierre Viala
34060 Montpellier cedex

Jean-François Morot-Gaudry

directeur de recherche
INRA
UR Nutrition azotée des plantes
RD 10 – Route de Saint Cyr
78026 Versailles cedex

Gregory Mouille

chargé de recherche
INRA
Laboratoire de biologie cellulaire
RD 10 – Route de Saint Cyr
78026 Versailles cedex

Zéphirin Mouloungui

directeur de recherche
UMR INRA – INPT – ENSIACET
Chimie agro-industrielle
118, route de Narbonne
31077 Toulouse cedex 4

Michael O'Donohue

chargé de recherche
UMR INRA – URCA Fractionnement
des agroressources et emballage
8, rue Gabriel Voisin
BP 316
51688 Reims cedex 02

Sandrine Pelet

UMR INRA – INPT – ENSIACET
Chimie agro-industrielle
118, route de Narbonne
31077 Toulouse cedex 4

Gérôme Pignard

ingénieur du GREF
chargé de mission SIG
DDAF de l'Hérault
Maison de l'agriculture, place Chaptal
CS 69506
34960 Montpellier cedex 2

Jacques Pourquoié

professeur
Institut national agronomique Paris-
Grignon
Département SIAB
BP 1
78850 Thiverval-Grignon

Yves Queneau

directeur de recherche
UMR CNRS- UCBL Méthodologies
de synthèse et molécules bioactives
INSA, Bâtiment Jules Verne
20, avenue A. Einstein
69621 Villeurbanne cedex

Stélios Rozakis

professeur assistant
Département d'économie agricole
et du développement rural
Université agronomique d'Athènes
Iera ados 75, TK 11855, Grèce

Jérôme Sainte-Beuve

chef du programme Hévéa
CIRAD
département cultures pérennes
programme Hévéa
Boulevard de la Lironde
34398 Montpellier cedex 5

Isabelle Schmidt

INRA
UR Biopolymères, interactions
et assemblages
Rue de la Géraudière
BP 71627
44316 Nantes cedex 03

Bernard Seguin

directeur de recherche
INRA
Unité expérimentale AGROCLIM
Domaine Saint Paul
Site Agroparc
84814 Avignon cedex 9

Françoise Silvestre

maître de conférences
UMR INRA – INPT – ENSIACET
Chimie agro-industrielle
118, route de Narbonne
31077 Toulouse cedex 4

Jean-Claude Sourie

directeur de recherche
UMR INRA – INA.PG Économie
publique
78850 Thiverval-Grignon

Jean-François Soussana

directeur de recherche
INRA
UR Agronomie
214, avenue du Brézet
63039 Clermont-Ferrand cedex 2

Jean-François Thibault

directeur de recherche
INRA
UR Biopolymères, interactions
et assemblages
Rue de la Géraudière
44316 Nantes cedex 03

Michel Vert

directeur de recherche
CRBA – UMR CNRS 5473
Faculté de pharmacie
Université Montpellier I
15, avenue Charles Flahault
34093 Montpellier cedex 5

Laurent Vaysse

programme Hevéa
CIRAD
Rubber Technology Laboratory
Agro-Industry Building 3, 8th floor
Kasetsart University
Chatuchak
Bangkok 10900
Thaïlande

Préface

Le choix d'intituler cet ouvrage *La chimie verte* reflète la problématique :

Quelles sont les meilleures utilisations pour le carbone renouvelable ?

La « chimie verte » (*green chemistry*) a été proposée par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) comme une orientation de la recherche académique en sciences chimiques pour promouvoir le développement durable avec les trois aspects sociétal, environnemental et économique. C'est à la satisfaction de ces trois conditions que le succès d'un développement durable sera obtenu. Depuis, le discours de l'IUPAC s'est enrichi par une appellation plus large : *green/sustainable chemistry*.

Par définition, la chimie verte signifie la conception, le développement et l'élaboration des produits et procédés chimiques pour réduire ou éliminer l'usage et la génération des substances dangereuses pour la santé et l'environnement.

L'introduction de Marion Guillou pose les enjeux de cette problématique interdisciplinaire. L'Inra s'est investi depuis longtemps et a été un précurseur dans ce domaine. En 1994 nous avons organisé un premier *Colloque national sur les valorisations non alimentaires des grandes productions agricoles* à Nantes.

La chimie verte illustre la double détermination qui pèse aujourd'hui sur la recherche scientifique : la détermination à partir des enjeux globaux et le poids des fronts de science. Certes les besoins sociétaux, ou ce que nous imaginons chacun avec notre compétence, déterminent en partie les orientations de la recherche à travers les politiques scientifiques et leur financement, mais les applications qui en découlent représentent bien plus que des applications envahissant notre vie quotidienne. En fait elles entraînent la recherche aussi bien en termes de développements technologiques que d'effets retour sur les besoins de connaissances. La complexité des applications ne permet plus d'optimiser chaque application par des plans d'expériences. Comprendre est une nécessité manifeste pour ces recherches finalisées pour atteindre la rationalité technique et être acceptées.

Tous ces programmes lourds engagent des choix scientifiques et aussi des intérêts sociaux et nécessitent des arbitrages entre disciplines scientifiques quand ne s'y ajoutent pas des incidences d'emploi et de retombées économiques globales. Ce domaine est par essence interdisciplinaire mais hélas, ici comme ailleurs, la transversalité ou l'approche intégrative serait en l'état actuel des connaissances quelque peu prématurée.

Dans les domaines des usages du carbone renouvelable, quatre axes de recherche se dégagent :

- utiliser les matières premières renouvelables à la place des fossiles, en développant une gamme d'intermédiaires de synthèses ou synthons ;
- utiliser des réactifs non dangereux et remplacer les systèmes stœchiométriques par des procédés catalytiques, ouvrant ainsi un rôle privilégié aux biotechnologies ;
- développer des produits moins toxiques, dont les solvants, en conservant la même fonctionnalité ;
- développer des procédés plus sélectifs, ce qui renforce l'appel aux biotechnologies.

Cette approche représente un renouvellement complet par rapport au thème ancien des usages non alimentaires des produits agricoles, avec une attente de biotechnologies enzymatiques, fermentaires, végétales pour des gains de compétitivité, comparativement aux procédés chimiques « classiques ».

Quelques remarques sont utiles pour appréhender le plan de cet ouvrage, ses orientations et replacer les 18 contributions réunies.

L'originalité et l'intérêt de cet ouvrage est de rassembler les applications au-delà des filières en mettant à la disposition de tous les éléments des principaux débats qui traversent chacun de ces domaines. Plusieurs auteurs ont mis l'accent sur le plan méthodologique tant les visions sur chaque thème sont parfois contradictoires dans les débats actuels.

L'ouvrage comprend cinq parties représentant chacune une approche singulière d'auteurs.

La première partie est consacrée à la diversité des molécules issues du Carbone renouvelable. Le potentiel agricole de production globale de biomasse est présenté dans une perspective historique (« Disponibilité des terres agricoles françaises pour des usages énergétiques » chapitre 1). Les chapitres suivants présentent la diversité des molécules et les moyens pour les obtenir à partir de la lignocellulose (« Fractionnement de la biomasse lignocellulosique : production de produits chimiques de base » chapitre 2). Les procédés biotechnologiques sont présents dans cet ensemble : les progrès de la génomique et de la biologie structurale ouvrent des opportunités directement sur la matière végétale (« Manipulation des voies de synthèse des synthons dédiés à la chimie verte » chapitre 3) ou par voie fermentaire (« Valorisations non alimentaires de productions agricoles par voie biologique » chapitre 4). L'importance de la bioraffinerie est telle en amidonnerie que des livres entiers lui sont consacrés : il n'a pas paru opportun d'inclure une présentation dédiée.

La deuxième partie concerne les matériaux en abordant la diversité des solutions technologiques pour les fibres végétales (« Fibres végétales : retour vers le futur ? » chapitre 5), les matériaux à base d'amidons et dérivés (« Matériaux à base d'amidon et dérivés » chapitre 6), les protéines (« Matériaux à base de protéines et dérivés » chapitre 7), la famille de l'acide polylactique (« Polymères du type poly-acide lactique » chapitre 8), et le caoutchouc (« Caoutchouc naturel : maîtrise de la variabilité » chapitre 9). Cette description des familles permet d'illustrer les démarches génériques en science des polymères et de souligner les attentes convergeant vers les biotechnologies végétales et fermentaires.

La troisième partie est axée sur les molécules fonctionnelles, dont les intermédiaires chimiques ou synthons. Un enjeu fort existe dans ces domaines sensibles exigeant des matières premières renouvelables. La sucrochimie est la voie la plus ancienne (« Sucrochimie » chapitre 10). Les polymères amphiphiles (« Propriétés tensioactives et détergentes de biopolymères amphiphiles : protéines, dérivés de protéines, polysaccharides modifiés » chapitre 11) et la lipochimie (« Lipochimie » chapitre 12) ouvrent chaque jour de nouvelles applications compétitives. La fonctionnalisation des composés végétaux féruloylés en vanilline (« Basidiomycètes comme outil de fonctionnalisation des composés végétaux féruloylés en vanilline » chapitre 13) a été choisie pour illustrer le développement d'applications biotechnologiques à haute valeur ajoutée.

La quatrième partie aborde les biocarburants, tant sous l'angle de la production (« Bioéthanol : comparaison des sources amidon, saccharose et lignocellulose » chapitre 14) que de l'utilisation de ces produits dans les technologies actuelles (« Biocarburants. Les carburants liquides : mode d'incorporation, impact, adaptations des moteurs » chapitre 15). Au niveau français et européen, les préoccupations en matière d'indépendance énergétique et de sécurité des approvisionnements joints aux préoccupations liées à l'environnement sont des enjeux forts, occultant souvent des avancées significatives dans les parties précédentes.

La cinquième et dernière partie traite des approches globales aux niveaux environnemental et agricole, qui constituent les chapitres les plus intégratifs de l'ouvrage. Les technologies exposées dans les chapitres précédents sont ainsi replacées dans un contexte plus large. Le rôle de l'agriculture et des forêts dans l'effet de serre (« Rôle de l'agriculture et des forêts dans l'effet de serre » chapitre 16) est à mettre en regard de la biodégradabilité, un atout pour la préservation des milieux biotiques (« Biodégradabilité : un atout pour la préservation des milieux biotiques » chapitre 17). Enfin une analyse économique des filières biocarburants (« Analyse économique des filières biocarburants ; éléments de méthodologie et résultats » chapitre 18) dans un contexte très évolutif donne essentiellement des éléments de méthodologie.

Ce choix a fait omettre des pans importants du sujet, par exemple le bois et ses utilisations, domaine très large qui aurait mérité un tome à lui seul.

Cette édition actualisée et couvrant un grand nombre de thèmes résume les travaux les plus récents. Elle vise à la fois des chercheurs et des ingénieurs ainsi que des étudiants en master ou en thèse. Cet ouvrage a bénéficié de la généreuse collaboration de 54 collègues qui ont accepté au cours de cette œuvre collective de faire partager au lecteur leur compétence et leur expérience.

Qu'ils soient vivement remerciés d'avoir apporté une très utile synthèse des connaissances les plus récentes.

Ma dernière attention sera pour Patricia Lefer qui, faisant preuve d'une remarquable efficacité, a effectué le travail d'édition avec patience, persévérance et attention.

D^r Paul Colonna
directeur de recherches
chef du département « Caractérisation et élaboration
des produits issus de l'agriculture »

Inra

Table des matières

Introduction

(Marion Guillou)	1
Évolution de la chimie	1
Demandes sociétales	2
Place de la biomasse végétale	4
Quels domaines pour les utilisations non alimentaires des ressources végétales ?	5
Quelles nouvelles recherches ?	7
Quelles politiques de recherche ?	7
Conclusion	8

Chapitre 1

La disponibilité des terres agricoles françaises pour des usages énergétiques

(Hervé Bichat)	9
Introduction	9
1. Évolution des superficies agricoles affectées aux usages non alimentaires de 1860 à 2000	10
2. Usages de la SAU au cours des années 1990	13
2.1. Usages non alimentaires	15
2.2. Exportations des productions agricoles	16
3. Choix politique fondamental	18
Conclusions	20
Références bibliographiques	20

Chapitre 2

Fractionnement de la biomasse lignocellulosique en synthons

(Michael J. O'Donohue et Philippe Debeire)	21
Introduction	21
1. Structure et composition générique des lignocelluloses	22
1.1. Cellulose	22
1.2. Hémicelluloses	23
1.3. Lignine	24

2. Technologies de l'hydrolyse et du fractionnement	24
2.1. Hydrolyse acide	24
2.1.1. Hydrolyse acide dilué	25
2.1.2. Hydrolyse à l'acide concentré	30
2.2. Méthodes enzymatiques	31
2.2.1. Prétraitement	31
2.2.2. Enzymes hydrolysant les parois végétales : cellulases et hémicellulases	32
2.3. Nouvelles technologies et perspectives	37
Références bibliographiques	38

Chapitre 3

Manipulation des voies de synthèse des synthons dédiés à la chimie verte

(Gregory Mouille, Catherine Lapiere, Lise Jouanin, Dominique Job et Jean-François Morot-Gaudry)

Introduction – La transgénèse	41
1. Optimisation des plantes oléagineuses : synthèse d'acides gras d'intérêt	43
1.1. Acides gras	43
1.2. Voie de synthèse des acides gras	44
1.3. Plantes transformées pour la synthèse des acides gras	46
1.4. Plantes transformées pour la synthèse de triglycérides	49
1.5. Ingénierie de la synthèse des acides gras	50
1.6. Rôle de l'acétyl-CoA carboxylase cytosolique de plante	51
1.7. Conséquences de la transgénèse	51
2. Synthèse de l'amidon	52
2.1. Structure de l'amidon	53
2.2. Voie de biosynthèse de l'amidon	53
2.3. Modification de la voie de biosynthèse de l'amidon par transgénèse	55
2.3.1. Augmentation de la quantité d'amidon	55
2.3.2. Modification de la composition et de la structure de l'amidon	56
2.4. Amyloplaste : une bio-usine pour la synthèse de polymères à façon	57
2.5. Perspectives	58
3. Modification des lignines par génie génétique	58
3.1. Biosynthèse des lignines	61
3.1.1. Biosynthèse des monolignols précurseurs des lignines	61
3.1.2. Polymérisation des monolignols en lignines au sein d'une matrice polysaccharidique	62
3.2. Modification de la voie de biosynthèse des lignines	63
3.2.1. Mutants	63
3.2.2. Plantes transgéniques	64
3.2.3. Pilotage génétique de la lignification : vers des plantes aux lignines sur mesure ?	64
3.3. Perspectives	67
4. Modification du métabolisme des acides aminés par transgénèse	68
4.1. Facteurs limitant la synthèse de lysine chez les plantes	68
4.2. Facteurs régulant la biosynthèse de méthionine chez les plantes et conséquences sur l'accumulation de S- adénylméthionine	71

Conclusion	72
Références bibliographiques	74

Chapitre 4

Valorisations non alimentaires de productions agricoles par voie biologique

(Philippe Blanc, Gérard Goma)	79
Introduction	79
1. Produits potentiels	79
2. Environnement nécessaire	87
2.1. Environnement agro-industriel	87
2.2. Sous-utilisation des agroressources sous-utilisé	87
2.3. Perspective de valorisation des agroressources	88
2.4. Besoins d'une culture « VANA/White biotechnology » en Europe	88
2.4.1. Retard de l'Europe par rapport aux États-Unis	88
2.4.2. Retard de la France par rapport à ses voisins européens	89
2.4.3. Besoin d'une culture scientifique spécifique	89
2.5. Exigence d'un environnement scientifique et technologique	91
2.5.1. Système agro-industriel	91
2.5.2. Couple système microbien/système de productions	91
3. Quelques exemples concrets	92
3.1. Biocarburants	92
3.1.1. Éthanol et ETBE	92
3.1.2. Esters d'huiles végétales (EMHV)	94
3.1.3. Vers de nouveaux biodiesels obtenus à partir d'huiles microbiennes (HOU)	96
3.2. Biomatériaux	97
3.2.1. Polyhydroxyalkanoates	97
3.2.2. Polythioesters (PTE)	97
3.2.3. 1,3-propanediol	97
3.2.4. Acide lactique et acide polylactique	98
3.3. Acide succinique	98
Références bibliographiques	98

Chapitre 5

Fibres végétales – Retour vers le futur ?

(Brigitte Chabbert, Catherine Joly et Bernard Kurek)	99
Introduction	99
1. Fibres dans la plante	100
1.1. Origine botanique	101
1.2. Fibres végétales : différents types tissulaires et cellulaires	101
1.2.1. Principaux tissus végétaux	101
1.2.2. Origine et organisation des tissus végétaux	102
1.2.3. Principaux types cellulaires des fibres industrielles	104
1.3. Parois végétales : constituants majeurs des fibres industrielles	108
1.3.1. Architecture des parois	108

1.3.2. Constituants pariétaux	109
1.3.3. Réseau pariétal : dynamique d'assemblage	112
1.4. Modulation des caractéristiques des fibres : facteurs génétiques et écophysiologiques	113
1.5. Conclusion	114
2. Fractionnement	115
2.1. Objectifs et problématique du fractionnement	115
2.2. Méthodes de fractionnement et de préparation des fibres	116
2.2.1. Procédés industriels mécaniques et chimiques	116
2.2.2. Procédés plus spécifiques aux plantes à fibres	121
2.2.3. Fibres recyclées – Un aspect particulier du fractionnement	124
3. Propriétés physicochimiques et mécaniques des fibres	125
3.1. Morphologie	126
3.1.1. Fibre isolée et faisceau de fibres	126
3.1.2. Défauts structuraux des fibres industrielles	126
3.2. Mécanique et organisation supramoléculaire	129
3.2.1. Fibres unitaires	129
3.2.2. Faisceaux de fibres	130
3.3. Influence de l'eau	130
3.3.1. Propriétés mécaniques quasi-statiques	131
3.3.2. Propriétés viscoélastiques	131
3.4. Propriétés de surface	133
3.5. Propriétés et biochimie structurale des fibres	134
4. Applications et spécifications techniques	134
4.1. Papier	134
4.2. Panneaux de fibres	136
4.3. Composites	137
4.3.1. Mise en œuvre	137
4.3.2. Interface fibres/matrice	138
4.3.3. Avantages/inconvénients	138
4.3.4. Caractéristiques techniques	139
4.3.5. Conclusion	139
Conclusions	140
Références bibliographiques	141

Chapitre 6

Matériaux à base d'amidons et de leurs dérivés

<i>(Denis Lourdin et Paul Colonna)</i>	145
Introduction	145
1. Amidon	146
1.1. Niveaux de structures	146
1.2. États de l'amidon	148
2. Méthodes d'investigations des propriétés physiques des matériaux	149
2.1. Propriétés mécaniques	149
2.2. Calorimétrie	150
2.3. Analyse thermomécanique dynamique	150

3. Matériaux à base exclusive d'amidon	151
3.1. Amidon à l'état amorphe	151
3.2. Mise en forme du matériau	151
3.3. Propriétés mécaniques des amidons thermoplastiques	155
3.4. Modifications chimiques de l'amidon	159
4. Matériaux associant d'autres polymères	160
4.1. Amidon en élément de charge	161
4.1.1. Mélanges polyéthylène/amidon natif	161
4.1.2. Mélanges polyesters microbiens/amidon natif	162
4.2. Mélanges de polymères	166
4.2.1. Principes	166
4.2.2. Mise en œuvre en solution	167
4.2.3. Mise en œuvre en phases condensées	168
4.3. Composites amidon/fibres	172
4.3.1. Principes	172
4.3.2. Développements	172
Conclusion	173
Références bibliographiques	173

Chapitre 7

Protéines matériaux

<i>(Stéphane Guilbert, Marie-Hélène Morel et Bernard Cuq)</i>	179
Introduction	179
1. Structure des protéines	181
2. Technologies de fabrication et de mise en œuvre des matériaux à base de protéines	184
3. Modifications physiques et chimiques	189
4. Principaux matériaux à base de protéines et leurs applications	191
5. Propriétés des matériaux à base de protéines	193
6. Aspects environnementaux : biodégradabilité et analyse du cycle de vie	198
Conclusion	200
Références bibliographiques	201

Chapitre 8

Polymères du type poly(acide lactique)

<i>(Michel Vert)</i>	205
Introduction	205
1. Acides lactiques	206
2. Poly(acide lactique)s	207
3. Principales propriétés des poly(acide lactique)s	209
4. Dégradation et bioassimilation des poly(acide lactique)s	210
5. Applications	211
Références bibliographiques	213

Chapitre 9

Caoutchouc naturel – Maîtrise de la variabilité

<i>(Jérôme Sainte Beuve, Laurent Vaysse et Frédéric Bonfils)</i>	215
Introduction – Les enjeux de la filière.	215
1. Caoutchouc naturel : un polymère industriel d'origine végétale	216
1.1. Biosynthèse	216
1.2. Composition	218
1.3. Production : saignée et récolte	219
1.4. Transformation	220
1.4.1. Première transformation et principaux produits de base	220
1.4.2. Deuxième transformation et principaux produits finis	222
1.5. Ses propriétés spécifiques.	223
1.6. Variabilité de la qualité du caoutchouc naturel.	223
1.6.1. La qualité vue par les industriels (consommateurs)	223
1.6.2. Indicateurs pertinents de la qualité	224
1.7. Facteurs d'influence	229
1.7.1. Facteurs édaphoclimatiques	229
1.7.2. Facteurs agronomiques.	229
1.7.3. Facteurs d'usinage	232
2. Substitution : une des conséquences de la variabilité.	234
Conclusions et perspectives	234
Références bibliographiques	235

Chapitre 10

Sucrochimie

<i>(Yves Queneau et Juliette Fitremann)</i>	239
Introduction – Le saccharose comme matière première	239
1. Saccharose : réactivité, sélectivité	240
1.1. Introduction	240
1.2. Éthérification.	242
1.3. Estérification	243
1.4. Acétalation	246
1.5. Oxydation	247
1.6. Conclusion.	247
2. Milieux réactionnels et méthodes d'activation	248
2.1. Procédés hétérogènes sans solvant	248
2.2. Utilisation de ressources brutes, non raffinées.	249
2.3. Solvants et réactifs « atypiques » : CO ₂ sc, liquides ioniques, fluorure d'hydrogène.	249
2.4. Méthodes d'activations physiques : micro-ondes et ultrasons	249
2.5. Hautes pressions et hautes températures.	250
3. Applications	250
3.1. Métabolites obtenus par bioconversion.	250
3.2. Oligosaccharides et polysaccharides obtenus par bioconversion	252
3.3. Isomérisations, réductions et oxydations des sucres.	253
3.4. Tensioactifs	255

3.5. Additifs alimentaires et pharmaceutiques	257
3.6. Additifs de matériaux	258
3.7. Polymères à résidus sucres	258
3.7.1. Polymères vinyliques à résidus sucres	258
3.7.2. Autres polymères	259
3.8. Intermédiaires de synthèse : furfural, hydroxyméthylfurfural et hétérocycles divers	260
Conclusion	261
Références bibliographiques	262

Chapitre 11

Propriétés tensioactives et détergentes de biopolymères amphiphiles

(*Monique Axelos, Serge Bérot, Isabelle Schmidt et Jacques Guéguen*) 271

Introduction 271

1. Paramètres clés de la formation et de la stabilisation des mousses et des émulsions et de l'aptitude à la détergence	273
1.1. Formation et stabilisation des mousses	273
1.2. Formation et stabilisation des émulsions	275
1.3. Détergence	276
2. Différents types de fonctionnalisation applicables aux biopolymères	278
2.1. Fonctionnalisation des protéines	278
2.1.1. Modification de la structure tridimensionnelle et démasquage de régions hydrophobes	282
2.1.2. Augmentation du caractère apolaire par greffage chimique ou enzymatique	282
2.1.3. Augmentation de la polarité par succinylation, désamidation, glycosylation et phosphorylation	284
2.2. Fonctionnalisation des polysaccharides	286
2.2.1. Greffage de chaînes pendantes fortement hydrophobes	286
2.2.2. Greffage covalent de protéines sur des polysaccharides	288
3. Propriétés des biopolymères fonctionnalisés	289
3.1. Propriétés tensioactives des protéines modifiées : formation et caractéristiques du film interfacial	289
3.2. Protéines modifiées dans les systèmes	291
3.2.1. Émulsions	291
3.2.2. Mousses	293
3.2.3. Détergence	294
3.3. Propriétés tensioactives des polysaccharides modifiés	295
4. Assemblages non covalents : une alternative intéressante	296
Conclusions	298
Références bibliographiques	298

Chapitre 12

Lipochimie

(Zéphirin Mouloungui, Sandrine Pelet, Valérie Eychenne et Sandrine Mateo) 305

Introduction	305
1. Bases oléochimiques en détergence	305
1.1. Introduction	305
1.2. Contribution de l'élément hydrophobe	306
1.3. Fonctionnalité des chaînes hydrophobes	309
1.3.1. Tensio-actifs à bases d'acides gras	309
1.3.2. Tensio-actifs à base d'esters gras et d'alcools gras	311
1.4. Tensio-actifs non ioniques à caractère hydrophile	313
1.4.1. Alcools et esters gras alcoylés	313
1.4.2. Tensio-actifs non ioniques totalement naturels	314
1.5. Conclusions et perspectives	316
2. Lubrifiants végétaux écocompatibles	318
2.1. Introduction	318
2.2. Structures chimiques des huiles minérales et propriétés des fluides fonctionnels	319
2.3. Structure des huiles végétales et propriétés fonctionnelles des huiles et dérivés	321
2.4. Performances lubrifiantes des esters oléochimiques	322
2.5. Étude structures-propriétés – Performance des esters totaux de néopentylpolyols	323
2.5.1. Indice de non-polarité	323
2.5.2. Viscosité – Esters totaux	325
2.5.3. Indice de viscosité	326
2.5.4. Point d'éclair	327
2.5.5. Point d'écoulement des esters totaux	328
2.5.6. Corrélations et exploitation	329
2.6. Esters lubrifiants encombrés et multipolaires	330
2.6.1. Propriétés physicochimiques et performances des esters encombrés et multipolaires	330
2.6.2. Principe de la mesure de la stabilité chimique par ATG/ATD/SM	332
2.6.3. Comparaison des valeurs de stabilité thermique par les températures de point d'éclair et d'analyse par ATG/ATD/SM	333
2.6.4. Résistance à l'oxydation de l'octanoate de carbonate de glycérol	334
2.6.5. Capacité de charge et performances anti-usure des esters de carbonate de glycérol	335
2.6.6. Propriétés tensio-actives des esters de CG	336
2.7. Remarques – Perspective	338
3. Solvants et technologie de remplacement	339
3.1. Introduction	339
3.2. Aspects réglementaires en matière de solvants organiques	340
3.3. Remplacement de solvant à problèmes	341
3.3.1. Solvants de remplacement dans les procédés d'extraction des huiles alimentaires résiduelles dans les tourteaux	341
3.3.2. Solvants de remplacement dans les procédés de nettoyage/dégraissage industriels	343

3.3.3. Alternatives « agrosolvants pour le remplacement de solvants pétrochimiques »	344
3.4. Technologies alternatives	350
3.4.1. Alternatives aux solvants hydrocarbonés dans les peintures alkyles.	350
3.4.2. CO ₂ supercritique : CO ₂ -SC solvant de remplacement de nombreux solvants organiques	351
Conclusion	352
Références bibliographiques	352

Chapitre 13

Fonctionnalisation des composés végétaux féruloylés en vanilline par les basidiomycètes

(Laurence Lesage-Meessen, Estelle Bonnin, Anne Lomascolo, Jean-François Thibault et Marcel Asther)	357
Introduction	357
1. Champignons filamenteux : un nouvel outil pour la production d'arômes naturels	358
1.1. Atouts des biotechnologies pour l'obtention d'arômes naturels	358
1.2. Potentialités des basidiomycètes	359
1.2.1. Arômes de type benzoate	366
1.2.2. Arômes de type phénylacétate	366
1.2.3. Arômes de type cinnamate.	367
1.2.4. Arômes de type butanone.	367
2. Vanilline : arôme du millénaire	367
2.1. Arôme naturel de vanille.	368
2.1.1. Origine et culture du vanillier	368
2.1.2. Traitement des gousses vertes	368
2.1.3. Extrait de vanille	370
2.2. Vanilline de synthèse : arôme vanille identique au naturel	371
2.2.1. Synthèse de vanilline à partir de coniférine et d'eugénol	371
2.2.2. Synthèse de vanilline à partir de liqueurs sulfiteuses	372
2.2.3. Synthèse de vanilline à partir de gaïacol	372
2.3. Production de vanilline par voie biotechnologique	373
2.3.1. Cultures végétales.	373
2.3.2. Biotransformations microbiennes	373
3. L'espèce <i>Pycnoporus</i> comme outil de transformation des coproduits agro-industriels féruloylés en vanilline	375
3.1. Mise en évidence et contrôle des voies métaboliques impliquées dans la transformation de l'acide férulique par <i>Pycnoporus cinnabarinus</i>	375
3.1.1. Identification d'un modèle de basidiomycètes d'intérêt technologique et mise en évidence des voies métaboliques de transformation.	375
3.1.2. Construction de lignées performantes par une approche non OGM	377
3.1.2. Association de champignons filamenteux aux propriétés de transformation complémentaires.	378
3.2. Production de vanilline naturelle à partir de coproduits agro-industriels	380
3.2.1. Des coproduits agro-industriels européens riches en acide férulique	380
3.2.2. Fractionnement enzymatique de coproduits agro-industriels européens pour la libération d'acide férulique	381

3.2.3. Production de vanilline naturelle ex-betterave	384
3.2.4. Production de vanilline naturelle ex-maïs	384
4. Réglementation et contrôle	386
4.1. Spectrométrie de masse isotopique	388
4.2. Résonance magnétique nucléaire	388
Conclusion	389
Références bibliographiques	389

Chapitre 14

Bioéthanol : comparaison des sources amidon, saccharose et lignocellulose

<i>(Jacques Pourquié)</i>	395
Introduction	395
1. Caractéristiques communes des procédés de production de bioéthanol	396
1.1. Préparation du moût	397
1.2. Fermentation	397
1.3. Distillation déshydratation	399
1.4. Traitement des coproduits	399
2. Production de bioéthanol à partir de ressources saccharifères	400
3. Production de bioéthanol à partir de ressources amylacées	401
3.1. Préparation des moûts	401
3.2. Traitement des coproduits	402
4. Production de bioéthanol à partir de ressources lignocellulosiques	404
4.1. Préparation des moûts	405
4.1.1. Prétraitement	405
4.1.2. Hydrolyse enzymatique	407
4.1.3. Cellulases	408
4.2. Fermentation distillation	408
4.3. Traitement des coproduits	409
4.3.1. Traitement des hémicelluloses	409
4.4. Traitement du coproduit lignine	411
Conclusion	412
Références bibliographiques	416

Chapitre 15

Biocarburants – Les carburants liquides

<i>(Xavier Montagne)</i>	419
Introduction	419
1. Éthanol et ETBE	420
1.1. Éthanol	420
1.1.1. Utilisation de l'éthanol dans le monde	420
1.1.2. Équilibre entre énergie et gaz à effet de serre	421
1.1.3. Caractéristiques de l'éthanol	424
1.1.4. Éthanol et utilisations sur moteur	429
1.2. ETBE	431
1.3. Forces et faiblesses environnementales de la filière éthanol	433

2. Filière Biodiesel	433
2.1. Biodiesel de première génération : les esters d'huiles végétales	433
2.1.1. Préambule : huiles végétales pures	433
2.1.2. Esters méthyliques d'huiles végétales	436
2.1.3. EMHV : propriétés, performances et impact sur l'environnement	436
2.1.4. EMHV et spécifications	439
2.1.5. EMHV et performances sur moteurs	441
2.1.6. EMHV et impact sur l'environnement	442
2.2. Biodiesel de seconde génération : les carburants de synthèse de type BtL	444
Conclusion	445
Références bibliographiques	445

Chapitre 16

Rôle de l'agriculture et des forêts dans l'effet de serre

<i>(Jean-Luc Dupouey, Dominique Arrouays, Jérôme Balesdent, Benoit Gabrielle, Ghislain Gosse, Gérôme Pignard, Bernard Seguin et Jean-François Soussana) . . .</i>	447
Introduction : le contexte de l'effet de serre	447
1. Effet de serre et changement climatique	448
1.1. Concentration atmosphérique des gaz à effet de serre	448
1.2. Changement climatique	451
1.2.1. Détection du changement climatique	451
1.2.2. Attribution des causes du changement climatique	452
1.2.3. Prévision de l'augmentation du CO ₂ atmosphérique et du réchauffement global	452
1.2.4. Pluviométrie et événements climatiques extrêmes	452
1.3. La convention cadre des Nations unies sur le changement climatique (CCNUCC) et le protocole de Kyoto	453
1.4. Bilan des émissions françaises de gaz à effet de serre	454
2. Cycle du carbone	455
2.1. Stocks et flux planétaires	455
2.2. Biotransformation du carbone	458
2.3. Stockage de carbone dans les sols agricoles	461
2.4. Stockage de carbone dans la biomasse forestière	464
3. La biomasse comme source d'énergie	470
3.1. Gisement de biomasse	471
3.2. Différentes filières de conversion	472
3.2.1. Thermochimie	472
3.2.2. Digestion anaérobie	473
3.2.3. Conversions biologiques et chimiques	474
3.3. Biomasse et effet de serre	474
3.4. Perspectives et enjeux futurs	475
4. Écobilans	477
4.1. Cycle de vie et bilan environnemental d'une production agricole	477
4.2. Définition du système, choix des échelles de temps et d'espace	479
4.3. Calcul des émissions du système	480
Références bibliographiques	483

Chapitre 17

Biodégradabilité : un atout pour la préservation des milieux biotiques*(Pierre Feuilloley, Véronique Bellon-Maurel, Françoise Silvestre**et Christine Cecutti)*..... 487

Introduction 487

1. Biodégradation et produits biodégradables..... 488

1.1. Processus de biodégradation..... 488

1.2. Polymères et produits biodégradables..... 489

2. Enjeux environnementaux et économiques 490

2.1. Avantages environnementaux des matériaux et produits biodégradables 490

2.2. Risques environnementaux potentiels des matériaux/produits
biodégradables 491

2.3. Enjeux économiques 492

3. Méthodes d'évaluation 494

3.1. Évaluation de la biodégradabilité en milieu liquide 494

3.2. Évaluation de la biodégradabilité en milieu solide 496

3.2.1. Évaluation de la biodégradabilité de matériaux sur sol en laboratoire ... 496

3.2.2. Évaluation de la dégradation des produits liquides sur sol 497

3.2.3. Évaluation de la dégradation des produits solides *in situ* 499

3.3. Évaluation de l'écotoxicité 502

3.3.1. Écotoxicité aquatique 502

3.3.2. Écotoxicité terrestre 502

4. Législation, normalisation et labellisation, européennes et françaises..... 503

4.1. Législation européenne 503

4.1.1. Déchets 503

4.1.2. Produits liquides 503

4.2. Législation et réglementation française 504

4.2.1. Législation et réglementation applicables aux matériaux
biodégradables 504

4.2.2. Législation et réglementation applicables aux produits liquides 506

4.3. Normalisation 506

4.3.1. Normalisation européenne 506

4.3.2. Normalisation ISO 508

4.3.3. Normalisation française 508

4.4. Labellisation 508

4.4.1. Matériaux biodégradables 509

4.4.2. Produits liquides biodégradables 509

Conclusion 509

Références bibliographiques 510

Chapitre 18

Analyse économique des filières biocarburants*(Jean-Claude Sourie et Stélios Rozakis)*..... 511

Introduction 511

1. Éléments de méthodologie, des modèles économiques d'exploitations agricoles
à un modèle d'équilibre partiel multifilières et multi-agents 512

1.1. Filières biocarburants, différents niveaux d'analyse.	512
1.1.1. Analyse du coût des matières premières	512
1.1.2. Approche systémique multifilières	512
1.1.3. Analyse de l'intérêt public (ou social) des filières	512
1.2. Approche méthodologique systémique : un assemblage de modèles microéconomiques constituant un modèle d'équilibre partiel	513
2. Résultats	513
2.1. Économie des ressources agricoles non alimentaires, coût d'opportunité et offre	513
2.1.1. Coût et offre de paille de céréales	514
2.1.2. Coûts et offres de cultures énergétiques.	516
2.2. De l'offre agricole, à l'analyse microéconomique des filières et aux coûts des biocarburants	518
2.3. Du coût privé des biocarburants au coût social	520
Conclusions	522
Références bibliographiques	524
Index	525

L'appauvrissement des réserves mondiales d'énergies fossiles et l'implication dans le réchauffement climatique des gaz à effet de serre que leur combustion induit ont infléchi la politique industrielle et énergétique des principaux pays développés. Il s'agit aujourd'hui de réserver le pétrole aux usages pour lesquels il est irremplaçable, de mettre en œuvre des matières premières renouvelables obtenues à partir de cultures de végétaux, et de rechercher la biodégradabilité des molécules et des objets créés industriellement en intégrant le concept de durée de vie dans leur cycle d'usage souhaité.

La chimie verte englobe donc la conception, le développement et l'élaboration des produits et procédés chimiques pour réduire ou éliminer l'usage et la génération des substances dangereuses pour la santé et l'environnement, en inscrivant les modes de fonctionnement actuels de l'industrie chimique dans le cadre plus large du développement durable.

Loin de se limiter aux biocarburants, cet ouvrage passe en revue les applications de la chimie verte dans les **multiples filières industrielles** concernées.

L'articulation de ses cinq parties contribue à dépassionner le débat :

- la 1^{re} partie est consacrée à la **diversité des molécules issues du carbone renouvelable**, en insistant notamment sur la lignocellulose et sur les procédés biotechnologiques ;
- la 2^e partie, consacrée aux matériaux, aborde **l'ensemble des solutions technologiques** disponibles ;
- la 3^e partie est axée sur les **molécules fonctionnelles** et les **intermédiaires chimiques** (synthons), notamment en sucrochimie et en lipochimie ;
- la 4^e partie aborde **les biocarburants**, sous l'angle de leur production et de leur utilisation dans les technologies actuelles ;
- la 5^e et dernière partie traite **des approches globales aux niveaux environnemental et agricole**, qui constituent les chapitres les plus intégratifs de l'ouvrage.

La chimie verte s'adresse aux ingénieurs, en activité ou en formation, de toutes les industries transformant les produits agricoles et forestiers à des fins non alimentaires (énergie, lubrifiants, tensioactifs, solvants, traitements de surface, matériaux de conditionnement et de stockage...).

Paul Colonna, docteur ès sciences, est directeur de recherches à l'Institut national de la recherche agronomique, dont il dirige le département Caractérisation et élaboration des produits issus de l'agriculture. Il coordonne ici une équipe de 54 spécialistes reconnus, issus de l'enseignement et de la recherche.

