



AU REVOIR LE PÉTROLE, BONJOUR LES PLANTES

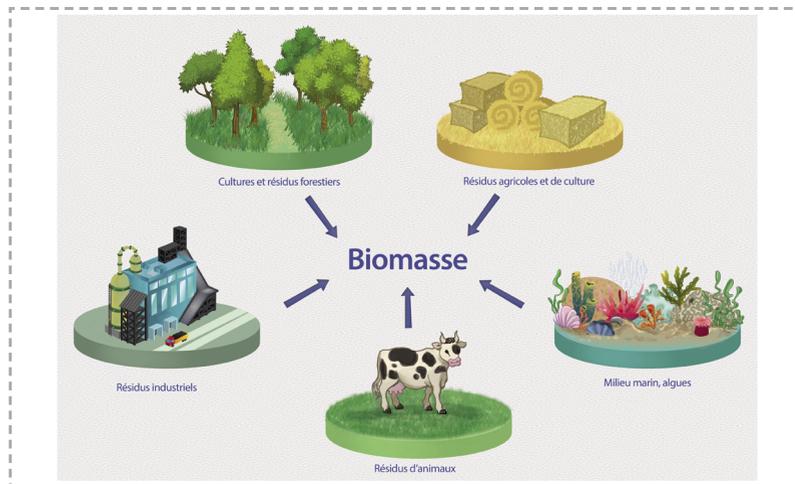
Tous les produits dont nous avons besoin ou presque – les textiles, les voitures, les jouets, les ordinateurs, etc. – viennent de l'industrie chimique. Elle transforme le pétrole ou le charbon en matériaux – les fameuses matières plastiques dont on ne peut plus se passer.

Cependant, le pétrole est si utilisé comme carburant qu'il s'épuise ! Il est toujours extrait des sous-sols, mais une grande partie en a déjà été consommée. C'est pourquoi, il faut trouver d'autres solutions.

Les plantes – les arbres, les buissons, les forêts, mais aussi toutes les « mauvaises herbes », tous les déchets végétaux et toutes les plantes agricoles, etc. – vont y contribuer. Elles pourront remplacer le pétrole grâce à la chimie qui peut prélever les molécules nécessaires à la fabrication des matières plastiques. On appelle « biomasse » ces quantités de végétaux (Fig. 1).

Figure 1

Une grande diversité de matières premières renouvelables.





Première approche : les produits végétaux comme matière première pour « chimie classique »

On a réalisé l'intérêt de la chimie à partir des végétaux dès le début du xx^e siècle. En 1902, une raffinerie à base de bois, en Allemagne, a produit de l'acide acétique, du méthanol et de l'acétone.

Les premiers biocarburants ont été fabriqués vers 1920-1930. C'est une improbable collaboration entre le roi de l'automobile – Henry Ford – et un fils d'esclaves, Washington Carver, qui a réussi cette performance (Encart « Des pionniers de la chimie végétale : Carver et Ford »). La stratégie consiste en la scission des molécules, issues de la nature, en monoxyde de carbone et hydrogène, suivie de leur recombinaison pour aboutir aux hydrocarbures par les procédés classiques. On poursuit ensuite par les mêmes transformations chimiques que celles qu'on applique au charbon ou au pétrole.



Biocarburants :
essence
synthétique faite
à partir de plantes.

Des pionniers de la chimie du végétal : Carver et Ford

Carver, prénommé Georges Washington, était fils d'esclaves du Missouri. Il réussit un cursus classique dans un lycée du Kansas et devient le premier étudiant noir de l'Iowa State Agricultural College. Dirigeant le département d'agriculture de l'Institut de Tuskegee à partir de 1896, il a convaincu des fermiers du Sud d'abandonner la culture du coton pour celle de l'arachide. Ses succès en ont fait l'un des scientifiques américains les plus respectés de l'époque. Il a marqué de nombreuses inventions dans le domaine défini, aujourd'hui, comme « celui des biotechnologies alimentaires ».

Comme Carver, Ford était passionné par le potentiel de nouvelles cultures, comme l'arachide ou le soja pour la production de matière plastique, de peinture ou de carburant. Il était convaincu que le monde aurait besoin, un jour, d'un substitut au pétrole et soutenait la production d'éthanol à cette fin. En 1942, il exposera une voiture à carrosserie légère faite à partir de soja.

Ford et Carver entretenirent une correspondance depuis 1934 et conçurent une grande admiration l'un pour l'autre, qui les conduisit à collaborer. Carver installa, en 1942, un laboratoire pour étudier la fabrication de substituts de caoutchouc à partir de patates douces, de fleurs ou de mauvaises herbes. Carver mourut en 1943 et Ford en 1947 mais la collaboration entre l'entreprise Ford et l'Institut de Tuskegee continuait encore en l'an 2000 !



Toutes les plantes, bien entendu, ne sont pas équivalentes. La chimie doit faire son choix (voir Encart « Que veut dire "biosourcé" »).



Figure 2

La filière de première génération

Une équation complexe !

La filière classique (dite filière de première génération) part des plantes cultivées, comme les oléagineux (qui font l'huile de colza, de tournesol, de palme ou de soja), les plantes sucrières comme la betterave, la canne à sucre, les céréales (blé, maïs) ou encore les féculents comme la pomme de terre. Ces plantes sont riches et contiennent des substances chimiques que la chimie sait transformer. Cependant, du fait que nous les consommons, il y a le problème de concurrence pour l'approvisionnement.



Les filières 1^{re} génération



Huile de colza
Huile de tournesol



Betterave
Canne à sucre



Blé, Maïs
Pomme de terre



Plus qu'une source
d'énergie, ces plantes sont
des aliments, de la
nourriture.

Les filières 2^e génération



Résidus agricoles (pailles)
et forestiers



Cultures dédiées (taillis à
croissance rapide)



Utilisation de plantes, de
résidus agricoles et
forestiers non comestibles
pour l'homme.

La filière de deuxième génération

La tendance aujourd'hui, la filière de deuxième génération, consiste à réserver pour l'exploitation chimique, les plantes forestières, les résidus agricoles (pailles) ou les taillis à croissance rapide sur des terres moins favorables à l'agriculture.

Figure 3

Choix entre les deux filières.



Remarque

Une usine fabriquant du Rilsan a été ouverte près de Marseille en 1955 mais elle a fermé dans les années 1970 ; elle n'a pas résisté à la concurrence du Nylon.

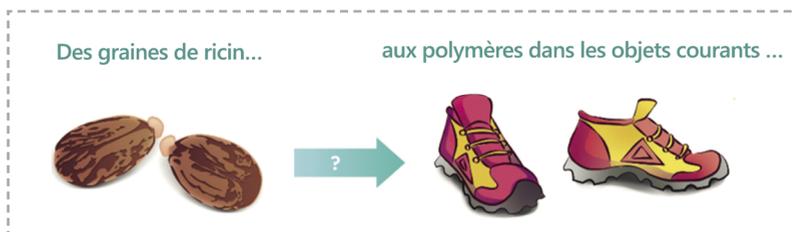
L'exemple de l'huile de ricin

L'huile de ricin est connue depuis l'Antiquité comme un produit cosmétique efficace. Elle est aujourd'hui produite en abondance au Brésil et en Inde par pressage des graines de l'arbre du même nom.

Après quelques opérations chimiques habituelles (craquage, distillation, hydrolyse, etc.), on a pu isoler de cette huile l'« acide 11-aminoundécanoïque ». Ce produit donne le polymère (Encart « Polymère ») polyamide 11 (dont le nom commercial est Rilsan). Le Rilsan donne des fibres textiles légères et confortables.

Figure 4

Le Rilsan.



Il a depuis été utilisé comme plastique technique (matériau) et est, aujourd'hui, produit par le chimiste Arkema. La production mondiale est de 500 000 t/an. Il est transformé en intermédiaires chimiques (esters, acides ou alcools gras, glycérine) et sert à la fabrication de produits d'usage – des « tensio-actifs » (pour produits détergents), des lubrifiants (pour la mécanique), des résines (pour les peintures), etc.

Que veut dire « biosourcé » ?

Les produits chimiques que nous fournit l'industrie sont fabriqués à partir des matières fossiles (en général le pétrole). On découvre aujourd'hui que l'on peut aussi les fabriquer en transformant de la matière organique (des plantes) – c'est-à-dire des composants du monde de la biologie. On qualifie ces objets de « biosourcés ».

Les recherches actuelles dans les laboratoires ou chez les industriels veulent développer les produits biosourcés en étudiant de nouveaux procédés de transformation chimique de la matière.

Polymère

Les polymères comptent parmi les objets chimiques les plus intéressants. Ce sont des enchaînements de molécules organiques (en général) qui forment un assemblage géant, communément sous forme de chaîne mais il peut avoir des structures plus complexes.

Les polymères sont souvent naturels – à la base de la matière vivante, constituant par exemple le bois, les enveloppes des organes des êtres vivants ou encore les protéines ou l'ADN. Depuis le xx^e siècle, ils sont aussi produits en laboratoire et sont indispensables dans nos objets quotidiens : textile (le nylon était une des premières applications), les matériaux pour les voitures ou les habitations, pour les coques de téléphones ou ordinateurs, les emballages, etc.

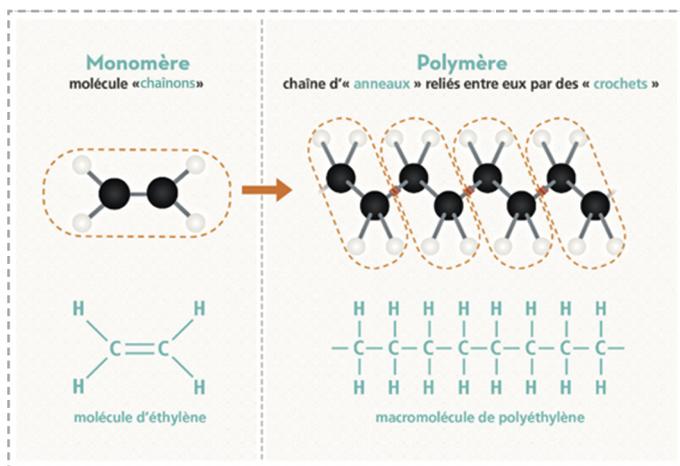


Figure 5

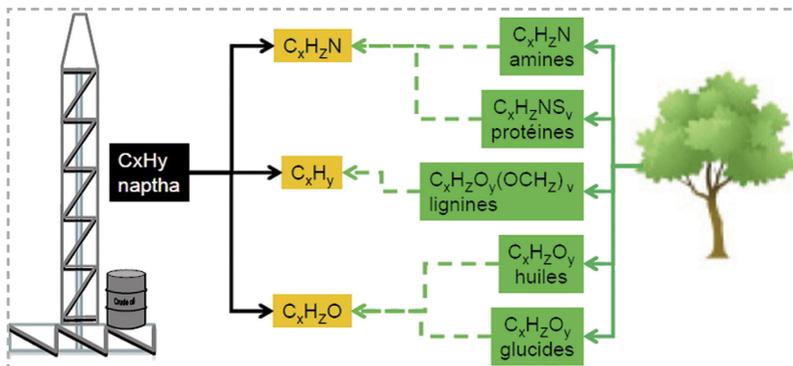
Du monomère au polymère.

Le Rilsan n'est qu'un exemple de produit qui vient de l'application des procédés bien connus de l'industrie chimique aux produits extraits des plantes. Sa synthèse repose sur les connaissances chimiques maîtrisées et donne d'excellents résultats (Fig. 6).



Figure 6

La biomasse peut fournir la base des filières de la chimie associée aujourd'hui au pétrole.



D'autres procédés que les procédés chimiques classiques peuvent être performants. La nature, qui transforme naturellement la biomasse (qui à la base est de la matière vivante) nous donne des idées en ce sens – comme la fermentation.

La fermentation, un procédé traditionnel toujours d'actualité

Les plantes sont constituées chimiquement de molécules formées des mêmes atomes que les matières fossiles – et souvent aussi des mêmes molécules (combinaisons d'atomes). En revanche, contrairement à celles-ci, elles sont très proches du vivant et se transforment par réactions avec d'autres organismes vivants – en particulier avec des microorganismes, bactéries, champignons, levures...

Un exemple typique est celui de la **fermentation** (Encart « Où sont les ferments ») que les hommes, depuis l'Antiquité ont cherché – avec succès – à utiliser.

Où sont les ferments ?

Ils sont partout, dans l'air, les sols et les eaux.

Une pomme délaissée se transforme rapidement. Surtout si elle est mûre, elle sera recouverte de ferments pour conduire à une pourriture ou à une maturation alcoolique.

Ces ferments se multiplient vite et dépendent du milieu sur lequel ils croissent.

Pour faire lever une pâte, on lui rajoute un peu de pâte de la veille... les ferments contiennent les « bonnes » enzymes (leurs composants actifs). Aujourd'hui, on sait aussi, grâce à la biologie, cultiver des ferments pour un usage particulier.



Figure 7

La fermentation, une transformation pour le meilleur ou pour le pire !

La fermentation est connue comme responsable de transformations – heureuses ou malheureuses – des aliments. C'est la fabrication du vin à partir des jus sucrés du raisin mais aussi sa transformation en vinaigre si la conservation n'est pas adaptée.

Les ferments sont des microorganismes naturels – bactéries, levures ou champignons – dont les enzymes transforment la matière vivante.



Il y a un grand nombre de réactions de fermentation. La **transformation alcoolique**, qui donne le vin, est la plus connue et donne un bel exemple de ce qui est possible. Elle effectue la transformation du sucre en alcool dans des conditions où la « chimie classique » ne saurait pas le faire.

Depuis Pasteur (il y a 150 ans), on a compris cette transformation qui a permis un développement considérable des techniques de fermentation par la culture et la sélection des levures.

On a pu appliquer ces méthodes à d'autres situations. Le domaine de l'alimentation dans un premier temps (le vin, la bière mais aussi la choucroute !), puis par la suite, d'autres domaines l'ont systématiquement utilisée comme le traitement des déchets par méthanisation (production de gaz méthane à partir des déchets).

Les biotechnologies

La fermentation est un procédé pionnier. Autrefois, la fermentation alcoolique était mise en œuvre au moyen d'alambic (appareil destiné à transformer les fruits en alcool) dans les villes et villages. Aujourd'hui, ce sont des industries qui l'utilisent, et pas seulement pour faire des aliments ou des boissons.

Toute une industrie chimique lourde s'appuie sur la fermentation et sur d'autres procédés biologiques qui comme elle, mettent des bactéries en œuvre. On appelle ces procédés **les biotechnologies**.

L'acide succinique

La **filière de l'acide succinique** illustre cette stratégie. Produit grâce à la fermentation du glucose (un composant des plantes sucrières comme la betterave) par une levure résistante en milieu acide, l'acide succinique est à l'origine de très nombreuses applications (*Fig. 8*).

Après transformations chimiques, on le trouve à l'origine de toutes sortes de produits à savoir des arômes alimentaires aux plastiques, à des solvants industriels et même à des produits pharmaceutiques (*Fig. 9*).

Figure 8
Biosynthèse et utilisation
de l'acide succinique.

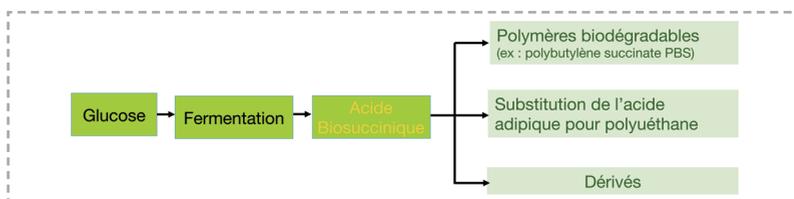




Figure 9

Les plastiques végétaux Gaialene®, faits de résines végétales thermoplastiques.

Bactéries et levures

Les agents responsables des fermentations sont des enzymes. Mais celles-ci sont portées, selon les applications, soit par des bactéries soit par des levures. Une levure possède un noyau cellulaire qui contient ses chromosomes et donc son ADN. C'est un organisme vivant. Elle ne doit pas être confondue avec la levure chimique, qui n'est qu'un mélange de produits chimiques simples et ne permet pas la fermentation. Cependant, la levure chimique fait « lever » la pâte pour le pain – propriété qui est à l'origine de son nom.

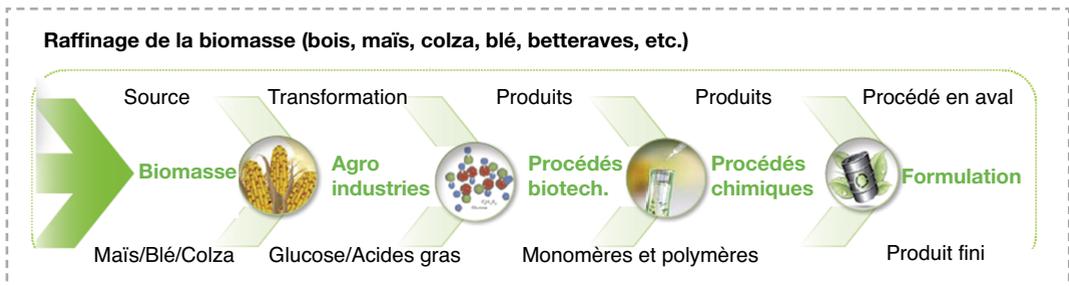
La bioraffinerie

Pour que l'industrie transforme les végétaux, il faut d'abord qu'elle les choisisse et les récolte. Ensuite elle leur applique les opérations chimiques « classiques » d'où sortent les « produits intermédiaires » (glucose, acides gras).

La biotechnologie (comme la fermentation) intervient après dans l'élaboration de produits plus sophistiqués. En fin de parcours, ces produits sont transformés par des opérations chimiques et formulés pour la fabrication des produits finaux. Toutes les opérations chimiques et biotechnologiques sont effectuées sur un même site : c'est le concept de bioraffinerie (Fig. 10).

Figure 10

Raffinage de la biomasse.





Le développement moderne des biotechnologies

La fermentation est un procédé naturel : des enzymes naturelles catalysent des réactions naturelles, et on en utilise les produits. Au xx^e siècle, on a généralisé ceci en utilisant des **enzymes nouvelles spécialement conçues** pour les transformations chimiques qu'on souhaite leur faire réaliser.

L'industrie sait maintenant, les modifier et les ajuster : c'est le point de départ des biotechnologies.

Un exemple : la filière de l'isosorbitol

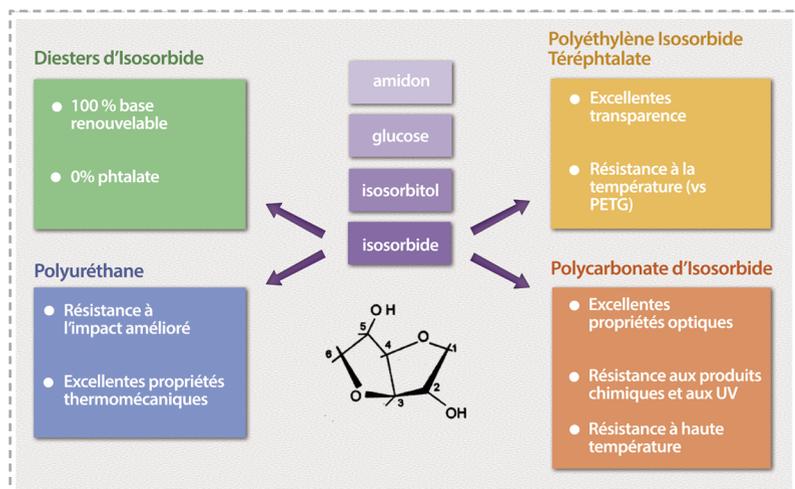
Cette molécule est un dérivé du glucose (obtenu par hydrogénation). Ce dernier peut être produit à partir de maïs ou de blé, des céréales qui sont constituées à 70 % d'amidon – un polymère naturel bien connu. Des enzymes sont utilisées pour le couper, le transformer et fournir du glucose qui lui-même (il faut le faire réagir avec de l'hydrogène) donne du sorbitol, transformable en isosorbitol puis en isosorbide (Fig. 11). Cette molécule est produite maintenant à 1 000 tonnes/jour.

Et dans quel but ?



Remarque

C'est depuis la découverte de la manipulation du génome (ADN) que l'on sait fabriquer des enzymes nouvelles (deuxième moitié du xx^e siècle).



Synthèse du sorbitol et de ses utilisations industrielles.



Grâce à l'isosorbitol, on peut par exemple modifier les polymères et leur donner une propriété qui leur manque :

- introduit dans le polyéthylène téréphtalate, il en fait un matériau résistant à la température et commode à employer ;
- en le faisant réagir avec des acides gras, il donne un produit que l'on peut substituer au bisphénol A, plastifiant (additif qui permet l'utilisation des polymères) que l'on veut interdire pour raisons de mauvais effets possibles sur la santé.

La *figure 11* résume en partie les applications de ce produit intéressant.

Les biocarburants

On utilise presque tout le pétrole (90 %) que l'on extrait de la terre pour faire fonctionner les voitures ou autres moteurs et produire de l'électricité, c'est-à-dire comme carburant. On utilise le reste, par transformations chimiques, pour fabriquer les matériaux des objets de la vie quotidienne.

Mais comment répondre à ces besoins essentiels de carburant et de matériaux dans les années qui viennent, puisque le pétrole s'épuise ?

La chimie du végétal pourrait bien être la solution (*Tab. 1*). Les recherches sur les biocarburants, menées activement, donnent déjà des résultats.



Biocarburant :

carburants produits à partir de la matière végétale.

Tableau 1 Les principales options de biocarburants possibles.

Les biocarburants liquides	Éthanol/ETBE (éthyle <i>t</i> -butyléther), huile végétale pure. Biodiesel : esters d'acides gras. Huile végétale hydrogénée (NexBtl...) Biodiesel à partir de la biomasse transformée en liquide, autres produits (bio butanol, DES...).
Les biocarburants gazeux	Biogaz. DME (diméthyléther) H ₂ .

La filière de génération 1

On décompose la biomasse en gaz carbonique et hydrogène en utilisant la température et de bons catalyseurs comme on le fait pour traiter le pétrole. Cela a permis de fabriquer de l'éthanol, que l'on utilise dans les moteurs à essence, et du biodiesel. Cependant, cette voie est pratiquement abandonnée parce qu'elle est en concurrence avec les besoins alimentaires (elle utilise les mêmes surfaces agricoles) et elle est coûteuse car fortement consommatrice d'énergie.



Catalyseur :

substance qui facilite une réaction chimique et qui n'est pas détruite par celle-ci.



La filière de génération 2

Elle exploite, plutôt que les productions agricoles nobles, les déchets végétaux ou les plantes non intéressantes pour l'alimentation.

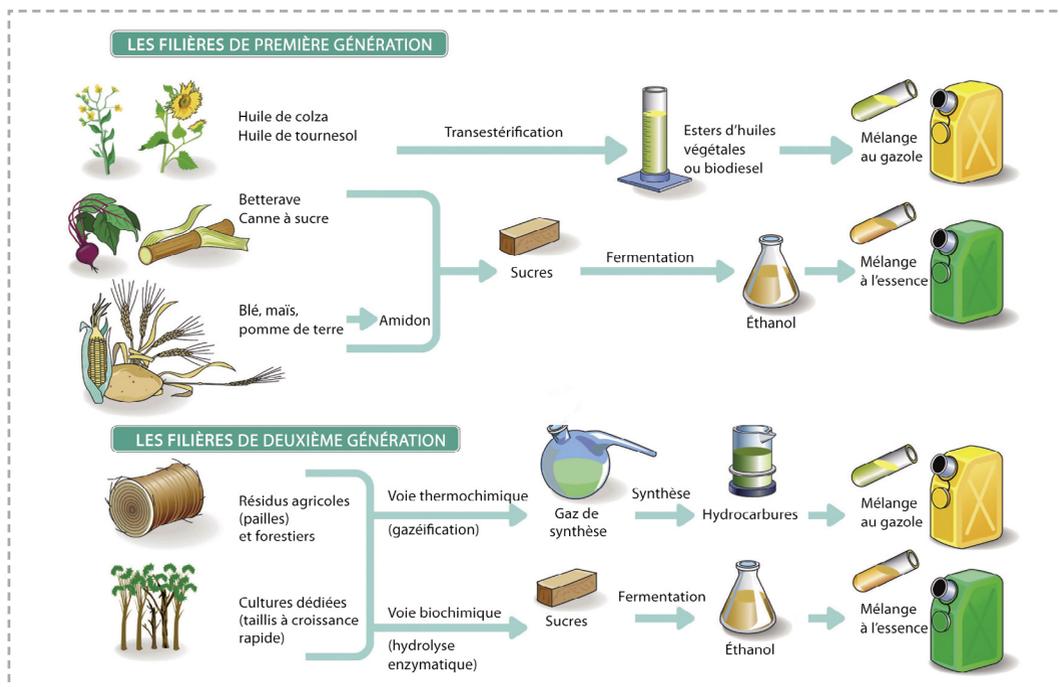
Deux voies sont possibles :

- la **voie thermochimique**, même procédé que la filière 1 mais avec de nouveaux catalyseurs ;
- la **voie biochimique**, beaucoup plus prometteuse, transforme d'abord la biomasse en sucres à l'aide d'enzymes puis, par fermentation, en éthanol – le carburant recherché.

Figure 12

Les stratégies de production de biocarburants.

Ces productions sont mises en œuvre dans des **bioraffineries**. Le diagramme des opérations est représenté sur la *figure 12*.



L'ingénierie métabolique

La biologie a fait récemment des progrès qui changent tout pour la chimie du végétal. Par l'utilisation simultanée de la génétique et de l'informatique – on peut concevoir et mettre en œuvre des modifications

des microorganismes pour leur faire produire de nouvelles enzymes. On fait en sorte que ces enzymes effectuent les transformations chimiques dont on a besoin.

Des voies nouvelles sont ainsi ouvertes aux chimistes pour transformer la matière végétale et l'utiliser à la place du pétrole. Ces techniques sont déjà en exploitation. De nouvelles variantes sont en développement (Fig. 13).

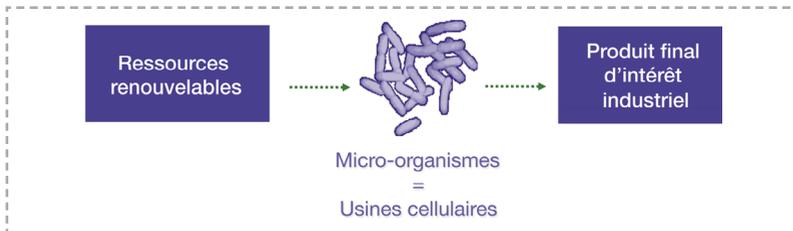


Figure 13

L'ingénierie métabolique conçoit les microorganismes qu'il lui faut et les synthétise.

Mais quels sont ces progrès de la biologie qui changent la chimie du végétal ?

Il s'agit de l'**ingénierie métabolique**, la démarche par laquelle on met au point des microorganismes spécifiques au produit que l'on veut fabriquer.

Le système à considérer est :

- la matière végétale choisie (la ressource de départ) ;
- des catalyseurs enzymatiques ;
- des nutriments (les aliments pour les microorganismes) – oxygène, gaz carbonique, etc.

Les différentes étapes de l'ingénierie métabolique

1. À l'aide de logiciels appropriés, on modélise les molécules nécessaires aux réactions chimiques à mettre en œuvre entre les différents composants du système.
2. On définit les meilleurs catalyseurs (enzymes) pour orienter ces réactions chimiques dans le sens souhaité.
3. On construit, par génie génétique, ces nouveaux catalyseurs enzymatiques.
4. La phase expérimentale peut alors commencer : les nouveaux microorganismes munis des catalyseurs voulus peuvent être développés et le procédé peut être testé expérimentalement.



Génie génétique : processus qui modifie la constitution génétique d'un organisme en supprimant ou en introduisant de l'ADN.



À chaque étape, on modélise les flux – ce qui est consommé par le système, ce qui est produit. Ceci permet d'ajuster les concentrations des composants chimiques ou la nature des catalyseurs. La phase expérimentale teste le système dans sa nouvelle composition en fermenteur. En répétant l'opération, on met au point le microorganisme final. C'est lui qui joue le rôle d'usine cellulaire pour remplir la tâche assignée.

Dans son état actuel, l'ingénierie métabolique présente déjà beaucoup d'applications et fournit des matières biosourcées. Cela concerne la **fabrication industrielle d'intermédiaires chimiques** ou de polymères à partir de matières premières végétales. Il s'agit par exemple de polymères rencontrés dans la vie quotidienne comme des fibres textiles modernes (acide polylactique par Cargill, isobutanol et 1–3 propane diol par Dupont, etc.).

Ce sont d'importants tonnages et enjeux pour une nouvelle industrie qui sont concernés. Et cette approche n'en est encore qu'à ses débuts !

Pourquoi l'expression « ingénierie métabolique » ?

Le métabolisme d'un organisme, c'est l'ensemble des molécules qu'il contient et des réactions chimiques qui les transforment et les font évoluer. Le réacteur biotechnologique, par ce terme « métabolique », est assimilé à un organe vivant : il contient les microorganismes, avec leur matériel membranaire, et leur machinerie de protéines et d'acides nucléiques.

Le mot ingénierie renvoie à la capacité des ingénieurs de construire quelque chose. Or produire les enzymes voulus, définir les concentrations des nutriments, ajuster le microorganisme lui-même par la génétique... c'est bien « construire le système ».

Les microalgues : pourquoi faire ?

La biomasse « aqueuse » – celle des eaux marines ou celle des eaux douces, circulantes ou stagnantes (*Fig. 14*) est souvent négligée. Pourtant elle présente une biologie originale que l'on doit pouvoir mettre à profit et, actuellement, fait l'objet de travaux et d'installations de pilotes industriels optimistes.



Figure 14

Exemples d'algues développées dans les eaux stagnantes.

Il existe un très grand nombre – peut être 30 000 – d'espèces de microalgues. Leur biodiversité est quasiment inconnue et seule une trentaine d'espèces sont actuellement étudiées.

Ce sont des **organismes « photosynthétiques »** – c'est-à-dire qu'ils tirent l'énergie utile à leur existence du rayonnement solaire capté et apprivoisé par leur nature biologique. Des nutriments sont de plus essentiels. Le CO₂ atmosphérique est absorbé par les algues et produit la biomasse que nous allons vouloir utiliser. La quantité de lumière détermine la productivité (Fig. 15).

Figure 15

Principe des transformations chimiques réalisées par les microalgues.

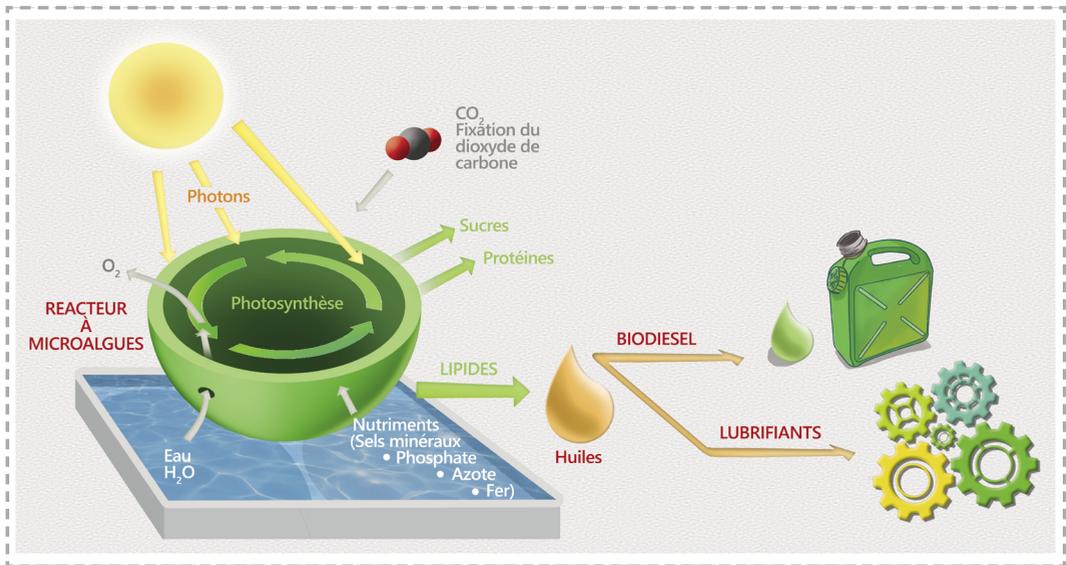




Figure 16

Exemple de réacteurs de production de substances par les microalgues.

On peut modéliser le fonctionnement des transformations chimiques en variant les paramètres définissant :

- les propriétés du milieu réactif ;
- les quantité des nutriments ;
- l'intensité lumineuse.

Ceci permet de concevoir et de construire ensuite des réacteurs industriels, dont un exemple est présenté sur la *figure 16*.

Certains des produits élaborés à partir des microalgues sont déjà employés – en cosmétologie et en pharmacie.

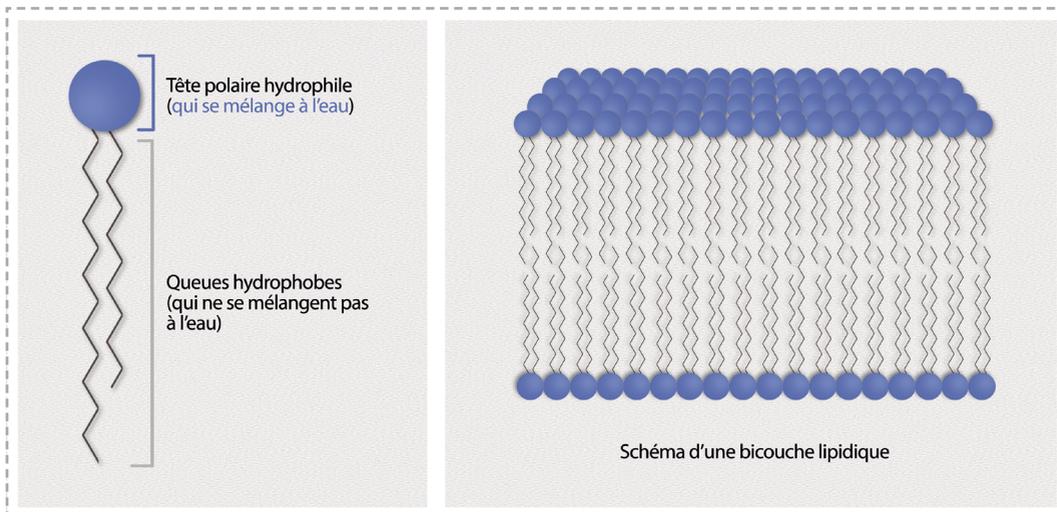
On a également fabriqué des lipides (*Fig. 17*). Ce sont les constituants des membranes cellulaires et les composants de certaines huiles. Ils présentent un intérêt industriel important dans les produits de la vie quotidienne et dans les biocarburants.

On a aussi recueilli de l'hydrogène et des hydrocarbures qui après transformation peuvent être utilisés comme carburants.

L'exploration des possibilités des microalgues ne fait que commencer et les réalisations ne s'arrêteront sûrement pas là !

Figure 17

Les lipides sont des molécules à longue chaîne et tête polaire.



Conclusion

La chimie du végétal est jeune, pleine d'avenir et se base sur deux idées de bon sens.

1. La première est que la matière végétale n'est pas chimiquement fondamentalement différente du pétrole – puisque celui-ci en est issu, même si c'est après des centaines de millions d'années.

2. La deuxième est que les transformations naturelles dont la biologie nous montre tant d'exemples doivent nous inspirer ; le plus significatif est celui de la fermentation.

Les perspectives d'applications à moyen terme vont dans de nombreuses directions (biocarburants, chimie « biosourcée ») et sont de bonnes réponses aux questions que l'on se pose sur la lutte contre la pollution et sur la préservation des ressources naturelles.

Les perspectives à long terme de la chimie du végétal sont directement impliquées par les formidables progrès de la biologie – biologie moléculaire et génie génétique. On sait déjà, actuellement, construire des microorganismes adaptés à la tâche chimique qu'on leur demande. Ces capacités vont considérablement s'améliorer avec le développement de la biologie de synthèse, appuyée sur les progrès de la génétique mais aussi sur ceux de l'informatique.

Les « usines cellulaires » que constituent nos réacteurs biotechnologiques d'aujourd'hui vont devenir de plus en plus spécifiques et performantes.